

**Tesis doctoral**

**UNIVERSIDAD DE GRANADA  
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA CIVIL**



**APLICABILIDAD DE PROCESOS DE COAGULACIÓN-  
FLOCULACIÓN Y DE SISTEMA DE BIOPELÍCULA EN EL  
TRATAMIENTO DE LIXIVIADOS DE VERTEDEROS DE  
RESÍDUOS URBANOS**

**APPLICABILITY OF THE COAGULATION-FLOCULATION  
PROCESS AND BIOFILM SYSTEMS FOR THE TREATMENT  
OF LANDFILL LEACHATES**

**Antonia Gálvez Pérez**

Granada, 2008

Editor: Editorial de la Universidad de Granada  
Autor: Antonia Gálvez Pérez  
D.L.: Gr. 947-2008  
ISBN: 978-84-691-4577-7

**UNIVERSIDAD DE GRANADA**  
**DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA CIVIL**



**APLICABILIDAD DE PROCESOS DE COAGULACIÓN-  
FLOCULACIÓN Y DE SISTEMA DE BIOPELÍCULA EN EL  
TRATAMIENTO DE LIXIVIADOS DE VERTEDEROS DE RESÍDUOS  
URBANOS**

**APPLICABILITY OF THE COAGULATION-FLOCULATION  
PROCESS AND BIOFILM SYSTEMS FOR THE TREATMENT OF  
LANDFILL LEACHATES**

**ANTONIA GÁLVEZ PÉREZ**

**TESIS DOCTORAL**

Para la obtención del

**GRADO DE DOCTOR EUROPEO DE LA LICENCIATURA EN  
CIENCIAS AMBIENTALES POR LA UNIVERSIDAD DE  
GRANADA**

**Directores:**

**ÁNGEL RAMOS RIDAO  
MONTSERRAT ZAMORANO TORO**

**GRANADA, 2008**





**UNIVERSIDAD DE GRANADA**

**DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA CIVIL**

**APLICABILIDAD DE PROCESOS DE  
COAGULACIÓN-FLOCULACIÓN Y DE SISTEMA DE  
BIOPELÍCULA EN EL TRATAMIENTO DE  
LIXIVIADOS DE VERTEDEROS DE RESIDUOS  
URBANOS**

**Memoria presentada por Dña. Antonia Gálvez Pérez para  
aspirar al grado de Doctor Europeo en la Licenciatura de Ciencias Ambientales  
por la Universidad de Granada.**

**Fdo. Dña. Antonia Gálvez Pérez**

**Directores:**

**Fdo. D. Ángel Ramos Rídao**  
Doctor en Ciencias Ambientales  
Departamento de Ingeniería Civil  
Universidad de Granada

**Fdo. Montserrat Zamorano Toro**  
Dra. en Ingeniería de Caminos Canales y Puertos  
Departamento de Ingeniería Civil  
Universidad de Granada

**Granada, 2008**





Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Ciencia y Tecnología a cargo del proyecto PROFIT del Plan Nacional de I+D+I, FIT-050000-2002-74 y la empresa Fomento de Construcciones y Contratas S.A. (FCC), en colaboración con el Departamento de Ingeniería Civil de la Universidad de Granada, así como por el Programa Nacional de Formación de Profesorado Universitario, a través de una beca de postgrado (referencia AP2002-3527).



## AGRADECIMIENTOS

Desde el principio fue una tesis compleja y llena de problemas. A lo largo de los cuatro años de investigación tuve que hacer frente con paciencia a numerosas roturas de equipos de todo tipo y experimentos fallidos, además de soportar las interminables obras del laboratorio. Pero a pesar de todas las adversidades y de llegar cada día a casa con el olor del lixiviado impregnado en la ropa, nunca me rendí porque tuve la suerte de rodearme de gente que siempre estuvo dispuesta a ayudarme. Por eso querría dedicar unas líneas a todas estas personas que estuvieron conmigo todos estos años.

En primer lugar querría agradecer a mis directores de tesis Ángel Ramos Ridao y Montserrat Zamorano Toro el soportar con paciencia los múltiples problemas de la planta y hacer posible que esta tesis llegara a realizarse.

También agradecer a Emasagra y a los jefes de planta José Luis Martín y Gustavo el que se me permitiese ubicar mis experimentos en la EDAR del Puente de los Vados, así como realizar análisis en el laboratorio de la depuradora. Al resto de personal de los Vados, Gerardo, Manuel, Antonio, Pepi y demás personal de los turnos (Elías, Miguel, José Padilla, Paco, Juanma, Francis, Ramón,...), a Mari Carmen la limpiadora y Rafael de Potables por su compañía y su ayuda en todo lo que necesité, a pesar de crearles malos olores en el laboratorio durante todos estos años.

A la empresa FCC y a Óscar Acosta y Gabriel por permitirme tomar muestras de lixiviado del vertedero de Alhendín. También al resto de personal de la Planta de recuperación y compostaje Loma de Manzanares de Alhendín, entre ellos a Javier, Juan y en especial a José Ruiz y a los demás operarios que me acompañaron a las balsas de lixiviados a recoger las muestras sin importarle los malos olores, por hacerme amena tan ardua tarea. También a Francisco Peula de Resur Granada por facilitarme información acerca del vertedero de Alhendín.

A mis compañeros de laboratorio de la Escuela de Caminos, Almudena de la Rúa, José Manuel Poyatos, Juan Carlos Rojas y Juan Arévalo y a nuestro técnico de laboratorio, Bernabé Rodríguez que siempre me ayudaron en todo en cuanto necesité y me hicieron un hueco en el laboratorio. También a Ernesto Hontoria por atenderme y resolverme múltiples problemas, a los profesores del Departamento Miguel Ángel Gómez por animarme a hacer esta tesis, a Begoña Moreno y Paco Osorio y también a Manuel Prados.

También a Marisa Molina, Mar Sánchez, Ramiro Vílchez, Ana Quirante, Belén Rodelas, Clementina Pozo, Paqui y demás gente del Instituto del Agua que siempre estuvieron dispuestos a prestarme el material que necesité y a resolverme todas las dudas y problemas.

A Inma por acompañarme en mis inicios. A Manuel Sánchez Polo por ayudarme en el cálculo de la superficie específica del material de relleno. A José Luis Vílchez

de Chemipol y Jordi Batlle de Kemira, por proporcionarme los reactivos de coagulación-floculación de forma gratuita.

También agradecer a Lorenzo Giusti que hiciese posible mi estancia en Bristol (Inglaterra) y fuese mi supervisor durante más de 3 meses ayudándome en todo. También a John Greenman por acogerme en su laboratorio, prestarme todo su material, enseñarme todo cuanto necesité e iniciarme en el mundo de las MFCs.

A Mark Garret y Phil Adams por facilitarme las muestras de lixiviado del vertedero de Harnhill en Bristol. A los técnicos de laboratorio de Bristol, Dave Molesworth, Rhiannon Davies, y Enma Brown por su ayuda en la recopilación de todo el material y reactivos necesarios para poner en marcha los experimentos. A Arthur por prestarme sus herramientas y ayudarme en todo lo necesario para fabricar a partir de simples probetas toda una planta experimental. También a Roger por facilitarme todo el material que necesité del almacén.

A mis compañeros del laboratorio 2K6, Robin, Saliha Saad y Colin Mckenzie por su ayuda en todo lo que necesité y a Ioannis Ieropoulos por su inestimable ayuda en los experimentos con MFCs tanto en la parte experimental como en la escritura de los resultados. A Andy Taylor por ayudarme en el análisis de metales pesados y de cromatografía iónica y demás análisis sin importarle los malos olores y también por hacer ameno el trabajo en el laboratorio con su compañía y su música heavy de los años 80. A Andy Tubb por ayudarme en los análisis de microscopía de infrarrojo y posibilitar que visitara una planta de tratamiento de lixiviado. A David Patton y Kieran O'Malley por su ayuda con los análisis de microscopía electrónica. A Karen por autoclavar los residuos de lixiviado de salida de la planta.

A mis compañeros de oficina Daniel Tome, Kris Jeremy y Michelle Folan así como a Mouath Al-Shaweesh, Su Lee y Edita Morkunaite por su amistad. A mis amigas españolas en Bristol Nines, Patricia, Débora, Raquel y Amaya, por hacerme sentir como en España. También a Elvira y Nuria y demás amigas de Montefrío.

A Juana Lumbreras por acogerme en su piso durante cuatro años como a una más de la familia y compartir conmigo una infusión cada día. A Conchi y a Susana por ser buenas compañeras de piso. A Susan Roe por haber sido mi familia junto con Millen durante mi estancia en Inglaterra y haberme ayudado en todo. Siempre seré su “hermanita española”. También por su ayuda con el inglés en la escritura de la tesis. A Mari Carmen del Centro Guadalinfo de Huétor Tájar por facilitarme la conexión a Internet durante la escritura final de la tesis.

Y por último agradecer a mi familia: A mis padres, por luchar siempre por darme los estudios que ellos nunca pudieron tener y a mis hermanos Rosa y Virgilio por apoyarme siempre en todo. Y en especial a Juan por ayudarme siempre todos estos años dándome la ilusión y fuerza que necesitaba y por aguantar la tesis con paciencia y comprensión.

Espero no haberme olvidado de nadie. Gracias a todos. Sin vuestra ayuda esta tesis no hubiese sido posible.

A Juan  
A mis padres





## ÍNDICE

---



## **ÍNDICE**

<b>1. INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>1</b>
<b>2. LA PROBLEMÁTICA DE LOS LIXIVIADOS PROCEDENTES DE VERTEDEROS DE RESIDUOS URBANOS.....</b>	<b>3</b>
<b>2.1. Origen de los lixiviados.....</b>	<b>6</b>
<b>2.2. Características de los lixiviados.....</b>	<b>12</b>
<b>2.3. Efectos en el medio ambiente.....</b>	<b>38</b>
2.3.1. Contaminación de aguas subterráneas.....	38
2.3.2. Contaminación de aguas superficiales.....	41
2.3.3. Contaminación de suelos.....	42
2.3.4. Efectos en los seres vivos.....	43
<b>3. LEGISLACIÓN APLICABLE.....</b>	<b>45</b>
<b>3.1. Legislación relativa a vertederos.....</b>	<b>46</b>
<b>3.2. Legislación relativa a vertidos.....</b>	<b>49</b>
<b>4. GESTIÓN DE LIXIVIADOS.....</b>	<b>54</b>
<b>4.1. Recirculación del lixiviado sobre el vaso de vertido.....</b>	<b>57</b>
<b>4.2. Depuración conjunta con las aguas residuales urbanas.....</b>	<b>62</b>
<b>4.3. Sistemas de tratamiento físico-químico.....</b>	<b>65</b>
4.3.1. Evaporación.....	65
4.3.2. Intercambio iónico.....	67
4.3.3. Electrolisis.....	68
4.3.4. Electrodiálisis.....	69
4.3.5. Oxidación.....	69
4.3.6. Precipitación química.....	73
4.3.7. Adsorción.....	75
4.3.8. Lavado con aire (air stripping).....	77

4.3.9. Separación por membranas: Microfiltración, ultrafiltración, nanofiltración y ósmosis inversa.....	81
4.3.10. Coagulación- floculación.....	85
<b>4.4. Sistemas de tratamiento biológico.....</b>	<b>93</b>
4.4.1. Sistemas de cultivo en suspensión.....	95
4.4.2. Sistemas de biopelícula fija.....	104
4.4.3. Sistemas de bajo coste.....	123
<b>4.5. Sistemas de tratamiento combinado.....</b>	<b>129</b>
<b>5. OBJETIVOS.....</b>	<b>136</b>
5.1. Objetivo principal.....	136
5.2. Objetivos secundarios.....	136
<b>6. VARIABLES Y PARÁMETROS.....</b>	<b>138</b>
<b>6.1. Variables.....</b>	<b>138</b>
6.1.1. Variables del proceso de coagulación-floculación.....	138
6.1.2. Variables del proceso de depuración mediante lechos inundados.....	140
6.1.3. Variables del proceso de depuración mediante un sistema de MFCs (Microbial Fuel Cells).....	143
<b>6.2. Parámetros.....</b>	<b>144</b>
6.2.1. Parámetros del proceso de coagulación-floculación.....	144
6.2.2. Parámetros del proceso de depuración mediante lechos inundados.....	145
6.3.3. Parámetros del proceso de depuración mediante un sistema de MFCs (Microbial Fuel Cells).....	146
<b>7. MATERIALES Y MÉTODOS.....</b>	<b>151</b>
<b>7.1. Procedencia de los lixiviados y recogida de muestras.....</b>	<b>151</b>
7.1.1. Vertedero de Alhendín (Granada).....	151
7.1.2. Vertedero de Harnhill (Bristol).....	154

<b>7.2. Ensayos de coagulación floculación.....</b>	<b>157</b>
7.2.1. Reactivos empleados.....	157
7.2.2. Técnica del jar test o ensayo del vaso.....	158
<b>7.3. Métodos analíticos.....</b>	<b>161</b>
7.3.1. Demanda química de oxígeno (DQO) (Método de oxidación a reflujo cerrado, colorimétrico).....	161
7.3.2. Demanda Biológica de Oxígeno (DBO <sub>5</sub> ).....	167
7.3.3. Sólidos.....	178
7.3.3.1. Sólidos totales.....	178
7.3.3.2. Sólidos totales en suspensión.....	180
7.3.3.3. Sólidos totales disueltos.....	183
7.3.3.4. Sólidos volátiles y fijos.....	184
7.3.4. pH.....	185
7.3.5. Potencial redox.....	187
7.3.6. Conductividad.....	187
7.3.7. Oxígeno disuelto.....	188
7.3.8. Temperatura.....	189
7.3.9. Metales pesados.....	189
7.3.10. Aniones (F <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ).....	193
7.3.11. Cationes (Na <sup>+</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> ).....	198
7.3.12. Nitrógeno Total Kjeldahl.....	200
7.3.13. Análisis con espectroscopia de infrarrojo.....	203
7.3.14. Análisis microbiológicos.....	205
7.3.15. Tinción de Gram.....	209
7.3.16. Fotografiado de la biopelícula mediante microscopía electrónica barrido ambiental (ESEM).....	211
7.3.17. Análisis elemental por energía dispersiva de rayos-X (EDAX).....	213
7.3.18. Análisis realizados al material de relleno del lecho inundado.....	214
<b>7.4. Análisis estadístico.....</b>	<b>217</b>
<b>8. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>221</b>

<b>8.1. Caracterización de los lixiviados.....</b>	<b>221</b>
8.1.1. Plan de trabajo.....	222
8.1.2. Lixiviado del vertedero de Alhendín (Granada).....	223
8.1.3. Lixiviado del vertedero de Harnhill (Bristol).....	264
8.1.4. Comparación entre los lixiviados analizados.....	284
8.1.5. Conclusiones previas.....	286
<b>8.2. Ensayos de coagulación-floculación.....</b>	<b>303</b>
8.2.1. Plan de trabajo.....	290
8.2.2. Ensayos con floculantes catiónicos de distinto peso molecular y cationicidad.....	291
8.2.3. Ensayos con coagulantes.....	298
8.2.4. Ensayos con coagulantes combinados con floculantes.....	309
8.2.5. Selección de la dosis de coagulante y floculante óptima.....	322
8.2.6. Influencia de la carga contaminante del lixiviado en las combinaciones seleccionadas.....	331
8.2.7. Efecto del ajuste de pH en las combinaciones seleccionadas.....	335
8.2.8. Consideraciones finales.....	347
8.2.9. Conclusiones previas.....	350
<b>8.3. Ensayos con plantas de lechos inundados a escala de laboratorio.....</b>	<b>353</b>
8.3.1. Planta de lechos inundados a escala de laboratorio de Granada.....	353
8.3.1.1. Plan de trabajo.....	353
8.3.1.2. Descripción de la planta de lechos inundados a escala de laboratorio utilizada en la investigación realizada en Granada.....	354
8.3.1.3. Material de relleno.....	357
8.3.1.4. Puesta en marcha. Formación de la biopelícula.....	361
8.3.1.5. Consideraciones previas.....	365
8.3.1.6. Ensayos preliminares en pre- y post-desnitrificación.....	369
8.3.1.7. Comparación de los rendimientos de eliminación de contaminantes en condiciones aireadas y no aireadas.....	389

8.3.1.8. Efecto de la carga volúmica y de la recirculación aplicada en los rendimientos del proceso condiciones aireadas.....	408
8.3.1.9. Efecto de la carga hidráulica aplicada en los rendimientos del proceso en condiciones aireadas.....	414
8.3.1.10. Consideraciones finales.....	437
8.3.1.11. Conclusiones previas.....	438
8.3.2. Planta de lechos inundados a escala de laboratorio de Bristol.....	440
8.3.2.1. Plan de trabajo.....	440
8.3.2.2. Descripción de la planta de lechos inundados a escala de laboratorio utilizada en la investigación realizada en Bristol.....	441
8.3.2.3. Material de relleno.....	443
8.3.2.4. Puesta en marcha. Formación de la biopelícula.....	446
8.3.2.5. Consideraciones previas.....	454
8.3.2.6. Efecto de la temperatura en los rendimientos del proceso en condiciones aireadas.....	458
8.3.2.7. Consideraciones finales.....	474
8.3.2.8. Conclusiones previas.....	475
<b>8.4. Landfill leachate treatment and electricity generation using microbial fuel cells and comparison with a biological aerated filter.....</b>	<b>477</b>
8.4.1. Laboratory scale plant description.....	477
8.4.2. Operating conditions.....	480
8.4.3. System start-up.....	482
8.4.4. Internal resistance.....	486
8.4.5. Flow rate influence.....	488
8.4.6. Leachate strength influence.....	496
8.4.7. Effect of the addition of sulphate.....	505
8.4.8. Three columns connected in series.....	509
8.4.9. Effect of an increase in the electrode surface area.....	510
8.4.10. Three columns connected in a loop.....	515
8.4.11. Microbiology analysis of the inlet leachate, perfusate and the biofilm joined to the electrode.....	518

8.4.12. General comments and recommendations.....	524
8.4.13. Conclusions.....	526
<b>9. CONCLUSIONES FINALES.....</b>	<b>528</b>
<b>9. FINAL CONCLUSIONS.....</b>	<b>531</b>
<b>10. LÍNEAS FUTURAS DE INVESTIGACIÓN.....</b>	<b>534</b>
<b>11. BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>536</b>
<b>ANEXO I: ENGLISH SUMMARY</b>	
<b>ANEXO II: FIGURAS</b>	
<b>ANEXO III: TABLAS</b>	
<b>ANEXO IV: ABREVIATURAS</b>	



# INTRODUCCIÓN

---



## 1. INTRODUCCIÓN

Desde su origen, el hombre ha utilizado la naturaleza para sobrevivir y como lugar de depósito de los residuos procedentes de su actividad. Al principio, los residuos no eran un problema significativo ya que la población era pequeña y el medio ambiente podía asimilar los desechos producidos (Hontoria *et al.*, 2000). Así, antes del Neolítico (10.000 a.C), los seres humanos que se dedicaban a la caza y la recolección, no permanecían en un mismo lugar el tiempo suficiente como para agotar irremediablemente las reservas de materias primas de la zona y ni mucho menos producían cantidades de residuos que les crearan problemas a ellos o al medio en el que eran vertidos.

Los problemas comenzaron cuando la población fue aumentando y comenzó a congregarse en aldeas, pueblos o ciudades. Los primeros asentamientos de seres humanos en núcleos más o menos estables se produjeron en el Neolítico, tras la llamada revolución agrícola. En las ciudades el consumo de recursos naturales se incrementa y por lo tanto la producción de residuos, lo que crea algunos problemas de salud ambiental e incluso de espacio. Hay constancia de que ya en la Roma Imperial existían graves problemas con los residuos que debieron ser gestionados para que no alteraran la vida de la ciudad. A medida que la sociedad se desarrollaba, los residuos que se producían eran cada vez más difíciles de eliminar, tanto por la cantidad que se generaba, como por la composición de los mismos (Tchobanoglous *et al.*, 1994).

El hito histórico que marcó una verdadera explosión en la producción de los residuos fue la revolución industrial. El desarrollo de la sociedad tecnológica trajo consigo un gran incremento en la producción de residuos así como cambios importantes en su composición. El uso a gran escala de las energías no renovables y de una industria muy compleja, para la satisfacción de unas necesidades exorbitadas de una pequeña parte de la humanidad, y el excesivo crecimiento de la población humana han creado una sociedad netamente productora de residuos. Todo ello ha provocado que hoy día la generación de residuos se haya convertido en un grave

problema para nuestra sociedad enormemente industrializada y en uno de los principales problemas ambientales urbanos (Tränkler *et al.*, 2005).

Desde el momento en que los residuos se convirtieron en un problema, fue necesario buscar soluciones para su gestión. Probablemente, el primer método que se utilizó para tratar residuos sólidos consistió en arrojarlos al suelo o al mar, tal vez porque resultaba ser el más cómodo. Al progresar la civilización, la práctica de tirar indiscriminadamente residuos al suelo fue haciéndose cada vez más incómoda y nociva para el medio y fue necesario buscar otras soluciones (Hontoria *et al.*, 2000). Fue en 1904 cuando la ciudad de Champlain (Illionis) comenzó a enterrar a diario sus basuras. Rápidamente, otras ciudades como Columbus, Ohio (1906) y Davenport, Iowa (1916) adoptaron este sistema. Pero no fue hasta el año 1930, cuando el término relleno sanitario o vertedero controlado se usó por primera vez en la ciudad de Fresno (California) (Baldasano *et al.*, 2000).

En la actualidad, entre las posibles alternativas de gestión de los residuos se encuentran la valorización (que incluye operaciones como la reutilización, el reciclado y la incineración con recuperación de energía) y la eliminación (que incluye el vertido y la incineración sin recuperación de energía).

Históricamente los vertederos han sido el método más ampliamente utilizado en todo el mundo para la evacuación de los residuos y continúa siéndolo hoy día. Las principales razones para la amplia aceptación y uso de los vertederos sanitarios en muchas partes del mundo se atribuyen a que es la opción más económica de entre las distintas alternativas de tratamiento de los residuos urbanos (El Fadel *et al.*, 2002; Tatsi *et al.*, 2002) y a que permiten que la mayoría de residuos sólidos se descompongan bajo condiciones más o menos controladas, hasta su eventual transformación en materiales estabilizados relativamente inertes (Tatsi *et al.*, 2002).

Sin embargo, asociado a los vertederos controlados surgió un nuevo problema, la generación de lixiviados. En un principio esto no supuso problemas en la gestión de los vertederos debido a la falta de conocimiento de casos de contaminación por estos efluentes. Hasta 1965, apenas se era consciente del hecho de que el agua que

pasaba a través de los residuos sólidos podría volverse altamente contaminada. En la actualidad, la producción de lixiviado y su gestión está reconocida como uno de los mayores problemas asociados a la eliminación de residuos en vertederos. El problema del lixiviado se agrava por el hecho de que muchos vertederos están aun operando sin una barrera impermeable o un sistema efectivo de recogida y de tratamiento del lixiviado (Tatsi *et al.*, 2002). Esto ha provocado numerosos casos de contaminación de suelos y de aguas superficiales y subterráneas en países de todo el mundo. Por todo ello, el establecimiento de soluciones adecuadas al problema de los lixiviados se convierte en una acción prioritaria.

## 2. LA PROBLEMÁTICA DE LOS LIXIVIADOS PROCEDENTES DE VERTEDEROS DE RESIDUOS URBANOS

En materia de política de gestión de residuos, la estrategia comunitaria recogida en el Sexto Programa Comunitario de Acción en Materia de Medio Ambiente (2001-2010) se basa en el principio de distinción jerárquica de los residuos: (i) preferencia a la prevención; (ii) recuperación de los residuos (incluido su reutilización, reciclado y la recuperación de energía) y (iii) eliminación de los residuos (que incluye la incineración sin recuperación de energía y el vertido).

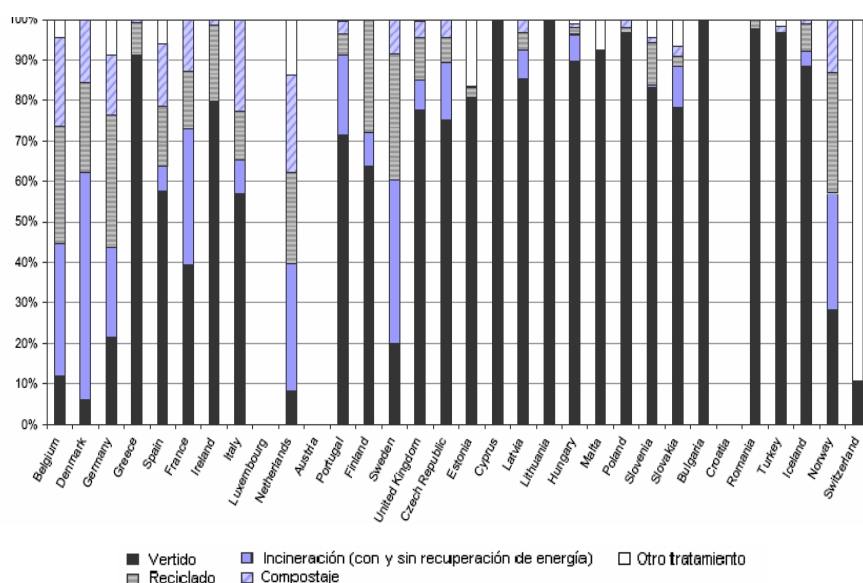


Figura 2.1. Destino de los residuos municipales por países en 2002 (%) (Eurostat, 2005).

En la figura 2.1 se muestra el porcentaje de residuos municipales destinados a cada una de las opciones de gestión para los países de la Europa de los 25, junto a otros países europeos (Bulgaria, Croacia, Rumania, Turquía, Islandia, Noruega, Suiza) para el año 2002. Como se puede ver en la gráfica, a pesar de encontrarse el vertido en el último lugar de la jerarquía de opciones de gestión, los vertederos continúan siendo la opción dominante en la mayoría de países (Eurostat, 2005).

La figura 2.2 muestra la tendencia de la generación de residuos municipales y su tratamiento para la Europa de los 25 desde 1995 a 2003. La gráfica muestra que la generación de residuos en este período ha estado creciendo constantemente y vuelve a confirmar que la disposición de los residuos en vertederos continúa siendo la principal opción para la gestión de los residuos.

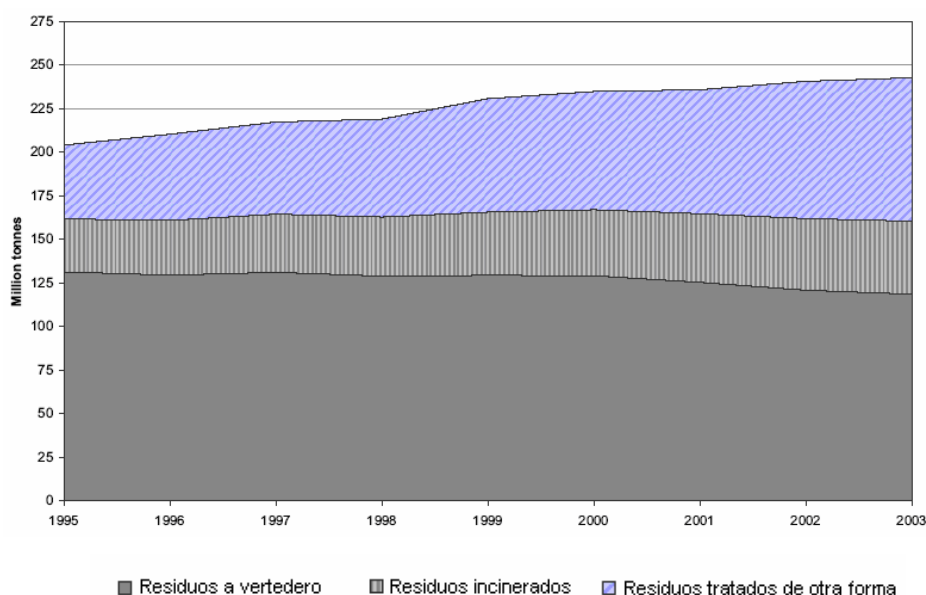


Figura 2.2. Generación y tratamiento de los residuos municipales de la Europa de los 25 desde 1995 a 2003 (Millones de Toneladas) (Eurostat, 2005).

En 2003, casi la mitad de los residuos totales generados (48.8%) iban a vertedero. El total de vertederos, sin embargo ha mostrado un ligero pero constante descenso en los años recientes. Los residuos que van a vertedero se han reducido en 12.9 millones de toneladas (9.8%), desde 131.4 millones de toneladas en 1995 a 118.5 millones de toneladas en 2003. Esto es resultado del aumento de la recogida selectiva y el reciclado, y del aumento de la incineración (Eurostat, 2005).

Sin embargo, las alternativas a los vertederos (incineración, reciclado, compostaje) son consideradas como procesos de reducción de volumen ya que producen fracciones de residuos (cenizas, rechazos) que tienen que ser depositadas en vertederos (El Fadel *et al.*, 2002). Por este motivo, se espera que este método continúe siendo aplicado, al menos para el vertido de materiales no reciclables de los residuos o para los residuos de incineración. Es por ejemplo el caso de los vertederos de rechazo que se encuentran asociados a las plantas de recuperación y compostaje y que reciben el residuo que no es susceptible de ser reciclado, reutilizado o compostado.

Unido a los vertederos aparece el problema de la generación de lixiviados. En la bibliografía se encuentran múltiples definiciones de lixiviados de vertederos de residuos urbanos, de distinta complejidad. La mayoría incluyen su origen y formación, características y efectos en el medio ambiente. Una definición de lixiviado podría ser: “el líquido que se produce como resultado de la degradación de los residuos urbanos y de la infiltración de agua de distinta procedencia en el vertedero, que al exceder su capacidad de campo pasa a través de los residuos, extrayendo sustancias disueltas y en suspensión y aumentando su concentración en contaminantes hasta convertirse en una amenaza para el suelo y las aguas superficiales y subterráneas” (Tchobanoglous, 1994; Fontanet, 1999; Martínez *et al.*, 2001). En la figura 2.3 se muestra el aspecto del lixiviado generado en un vertedero.



Figura 2.3. Lixiviado de vertedero.

La búsqueda de soluciones al problema de los lixiviados requiere conocer previamente todos los aspectos que los definen, es decir, su origen, características y efectos que producen. Sólo tras conocer su problemática y tomar conciencia del alcance del problema se podrá diseñar una estrategia de gestión adecuada.

## 2.1. ORIGEN DE LOS LIXIVIADOS

El origen del lixiviado producido en un vertedero de residuos urbanos se atribuye a muchos factores, incluyendo desde cualquier fuente de entrada de agua (precipitación, escorrentía, agua superficial o subterránea, etc.) hasta el líquido producido en la descomposición de los residuos. En un vertedero, como en todo sistema, se producen tanto entradas o aportes de agua como salidas o pérdidas. El balance resultante tras considerar los aportes menos las pérdidas se va añadiendo a la humedad almacenada en el material de cubrición de los residuos; cuando esta humedad excede la capacidad de campo (la máxima cantidad de humedad que puede retener sin que se produzca percolación continua por gravedad), comienza a percolar hacia los residuos. Los residuos van reteniendo esa humedad hasta que se saturan, alcanzando su capacidad de campo. Es entonces cuando la humedad procedente de los residuos comienza a emerger como lixiviado (Qasim *et al.*, 1994).

La capacidad de campo de los residuos es altamente dependiente del contenido inicial de humedad de los residuos sólidos depositados (Chu *et al.*, 1994) y va descendiendo progresivamente a medida que se produce una descomposición y compactación del residuo en el vertedero. Qasim (1965), Remson *et al.* (1968), Qasim *et al.* (1970a, 1970b) y Korfiatis *et al.* (1984) determinaron la capacidad de campo de los residuos, que varió entre el 20 al 35% en volumen; es decir un metro de residuos podría absorber de 200 a 350 mm de agua antes de que el lixiviado comenzase a producirse. La capacidad de campo es alcanzada generalmente después de 1 a 2 años, dependiendo del contenido de humedad de los residuos (Al-Yaqout *et al.*, 2003). Sin embargo, un vertedero puede comenzar a liberar lixiviado antes de que se alcance la capacidad de campo en todo el vertedero debido a la existencia de ciertas zonas no interconectadas con una menor capacidad de campo (Christensen *et al.*, 1994).

Las principales entradas y salidas de agua en un vertedero son las que se incluyen a continuación (Bueno *et al.*, 1997; Tchobanoglous *et al.*, 1994):

### **Entradas o aportes de agua:**



- **Precipitación (P).** En la mayoría de las ocasiones, representa la principal fuente de lixiviados. Influye la cantidad, intensidad, frecuencia y duración de la misma.
- **Agua Superficial (AS).** Representa el agua que puede aportarse a través de la superficie teniendo su origen en la escorrentía superficial de las zonas adyacentes. En la misma influyen distintos factores como la topografía de la superficie, el material de cubrición, la vegetación, permeabilidad y humedad del suelo, siendo la pendiente superficial el factor predominante.
- **Penetración de agua subterránea (PA).** Cuando el vertedero se encuentra situado a una cota inferior a la del nivel freático del terreno circundante se puede producir la entrada de aguas subterráneas al vertedero.
- **Irrigación (I).** Se tiene en cuenta si sobre la superficie del depósito se extienden aguas, generalmente lixiviados con el fin de reducir el volumen de los mismos.
- **Agua aportada por los residuos.** Los propios residuos aportan cierta cantidad de agua debido al agua intrínseca de los mismos y en ocasiones a la humedad que absorban de la atmósfera o de la lluvia. Los residuos domésticos y comerciales contienen aproximadamente un 20% de humedad. Este aporte es mayor si se depositan en el vertedero residuos líquidos o fangosos como es el caso de los fangos procedentes de una estación depuradora de aguas residuales. Además, al descomponerse, los residuos generan cierto volumen de agua.
- **Agua aportada por el material de cubrición.** La cantidad de agua que entra con el material de cubrición dependerá del tipo y del origen del material de cubrición y de la estación del año. Su capacidad de campo varía del 6 al 12% para arena y del 23 al 31% para marga arcillosa.

**Salidas o pérdidas de agua:**

- **Evaporación (E) y Evapotranspiración (ET).** Tiene en cuenta la liberación de agua a la atmósfera por dos procesos: evaporación y transpiración. Dependen de factores físicos como las presiones de vapor de agua y del aire

circundante (afectados por la temperatura del aire y del agua, intensidad del viento, humedad, presión atmosférica, naturaleza y pendiente de la superficie) y de factores fisiológicos, característicos de la vegetación. En la evapotranspiración hay que distinguir entre la potencial, es decir la que tendría lugar si el suelo suministrase en todo momento el agua suficiente y la real, la pérdida de agua teniendo en cuenta la cantidad real de agua disponible para las plantas.

- **Escorrentía superficial.** Representa la porción del agua de precipitación que escurre fuera del vertedero y que se pierde antes de que tenga la oportunidad de infiltrarse en los residuos. Depende de una serie de factores como la intensidad y duración de la precipitación, la pendiente superficial, la permeabilidad del material de cubrición y de la cantidad y tipo de vegetación.
- **Agua consumida en la formación del gas de vertedero.** Se consume agua durante la descomposición anaerobia de los constituyentes orgánicos de los residuos.

Todos estos factores se esquematizan en la figura 2.4.

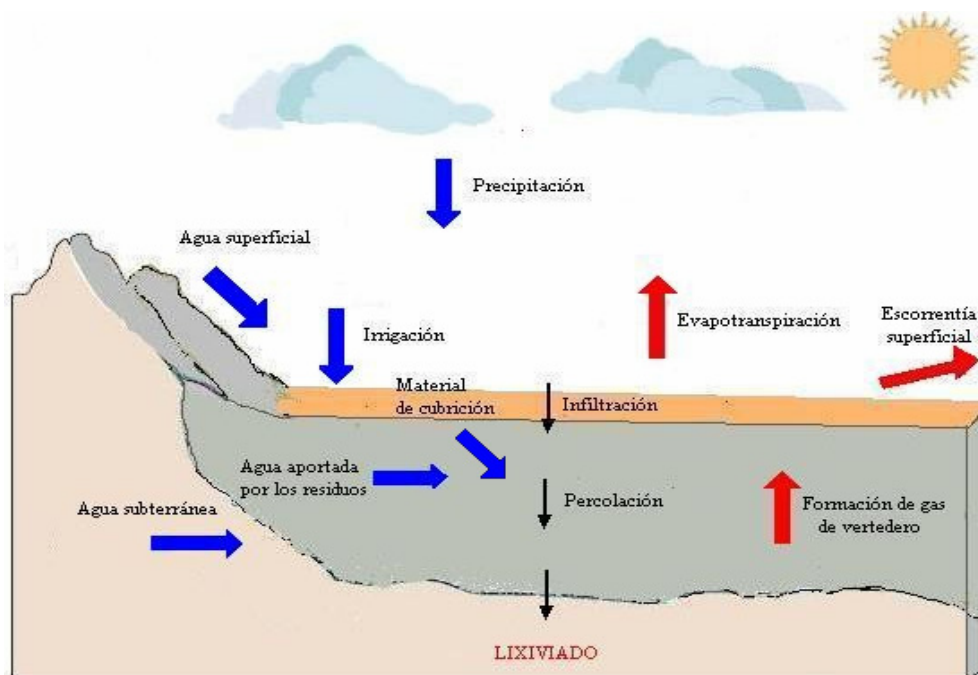


Figura 2.4. Factores de un balance hídrico en un vertedero (En color azul las entradas y en rojo las salidas) (Adaptado de Bueno *et al.*, 1997).

La cantidad de lixiviado que se genera en un vertedero se puede calcular mediante una ecuación que recoja todos estos factores en un balance hídrico. En la bibliografía se encuentran numerosas ecuaciones para ello (Tchobanoglous, 1994; Bueno *et al.*, 1997; Fontanet *et al.*, 1999; Tatsi *et al.*, 2002; Al-Yaqout *et al.*, 2003). Cada una varía en complejidad en cuanto al número de factores considerados en el balance, adaptándose a la zona en que se aplica y al tipo de vertedero. Así se pueden encontrar ecuaciones para vertederos activos y para vertederos clausurados, difiriendo en factores como la irrigación y el agua aportada por la descomposición de los residuos, entre otros, que son factores no considerados en un vertedero clausurado (Bueno *et al.*, 1997). En regiones de clima árido, los factores esenciales que afectan a la generación de lixiviado son la codisposición de residuos líquidos o fangosos y la evapotranspiración, siendo la escorrentía y precipitación muy poco significativos (Al-Yaqout *et al.*, 2003).

Debido al tedioso procedimiento involucrado en el cálculo de los factores de la generación del lixiviado se han desarrollado numerosos modelos de simulación mediante programas de ordenador que estiman la generación de lixiviado. El primer programa usado fue una adaptación del modelo del Departamento Estadounidense del Laboratorio de Hidrografía Agrícola (USDHL), aplicado a las condiciones reales de los vertederos (Lutton *et al.*, 1979). Un modelo más completo, diseñado específicamente para vertederos es el modelo HSSWDS (Hydrologic Simulation on Solid Waste Disposal Sites), desarrollado por Perrier y Gibson (1980). El modelo más aceptado y contrastado es el HELP (Hydrologic Evaluation of Landfill Performance) del cuerpo de ingenieros del ejército estadounidense (Schoroeder *et al.*, 1984). Utiliza un modelo hidrológico cuasi-bidimensional que considera tanto el flujo vertical unidimensional como el drenaje lateral del agua en el vertedero. Se basa en series históricas de lluvias y un conocimiento amplio sobre el suelo y la vegetación, pudiendo ser utilizado para modelar depósitos de hasta nueve capas diferentes. Su única limitación es que es un modelo elaborado para las características climáticas y edáficas y para las prácticas operativas y constructivas de Estados Unidos. Sin embargo, se ha evaluado este modelo en varias investigaciones y los resultados indican que el modelo HELP puede ser una herramienta muy útil para el diseño y evaluación de vertederos también en otros

países. Se ha aplicado por ejemplo a vertederos de España (Gómez Martín *et al.*, 1997) o de El Líbano (Bou-Zeid *et al.*, 2004). Jang *et al.* (2002) evaluaron y calibraron este modelo con datos de campo para un vertedero de Seúl (Corea) y la simulación resultó acorde con los datos medidos, con un error relativo del 0.4% (el modelo predijo que se producirían 139600 m<sup>3</sup>/año de lixiviado y la cantidad real medida fue de 140160 m<sup>3</sup>/año).

Más recientemente, han aparecido modelos integrados que consideran tanto el volumen de lixiviado como su composición así como la generación de gas, simulando de forma conjunta los modelos hidrológicos y de degradación. Varios grupos de investigación de todo el mundo están trabajando en el desarrollo de este tipo de software (Demirekler *et al.*, 2004; Kindlein *et al.*, 2003; White *et al.*, 2004; Zacharof *et al.*, 2004). Un ejemplo de este tipo de modelos es el caso de Moduelo, desarrollado por la Universidad de Cantabria (España) (Lobo *et al.*, 2002a,b; Lobo *et al.*, 2007). Empleando información climatológica, de producción de residuos y datos del diseño del vertedero este modelo estima el lixiviado producido a través de un período dado así como su contaminación orgánica y el gas generado en el proceso de biodegradación. Desde que se creó en 1998, Moduelo ha sido usado para la simulación de casos teóricos (Lobo *et al.*, 2001), experimentos de laboratorio (Dupuy, 2000) e instalaciones reales (Lobo *et al.*, 2002a,b, 2003), obteniéndose resultados satisfactorios.

Los valores obtenidos tras la aplicación de estos balances hídricos o tras la medición real del lixiviado producido son muy variables tanto en distintos vertederos como dentro un mismo vertedero. Esto es debido principalmente a factores climáticos e hidrogeológicos, al tipo de operación y gestión del vertedero, a las características de los residuos depositados y a procesos internos del vertedero (El Fadel *et al.*, 2002).

El clima, sobre todo en relación a la cantidad de precipitación que se produce a lo largo del año, es uno de los factores que más influyen en la generación de lixiviados. En un estudio realizado por Pavelka *et al.* (1993) en el que se evaluó el lixiviado de 18 vertederos distintos, se obtuvo que los vertederos de climas áridos

producían menos lixiviado que los de climas templados y subtropicales. Según Blight (1996) en climas áridos, la diferencia entre el balance neto de agua y el agua almacenada en los residuos es negativa durante un año completo o estacionalmente y el vertedero produciría lixiviado sólo como resultado de la compresión de los residuos húmedos iniciales. Sin embargo, en estudios realizados en un vertedero de Kuwait se observó la formación de considerables cantidades de lixiviados debido a la disposición de residuos líquidos y fangosos y a la elevación del nivel del agua subterránea (Al-Yaqout *et al.*, 2003). En Europa los valores de generación de lixiviado medidos varían desde menos de 50 mm/año en ciertas áreas hasta más de 400 mm/año en otras, dependiendo principalmente de las condiciones climáticas locales. Por ejemplo, en un vertedero de Madrid, la producción de lixiviado se calculó en un valor de 7 mm/año, en un vertedero de Pavia (Italia) 82 mm/año y en un vertedero de Atenas (Grecia), 40-60 mm/año (Hjelmar *et al.*, 1995).

Por otro lado, dentro de un mismo clima hay también una variación estacional en la producción de lixiviado. Por ejemplo, en un estudio realizado en un vertedero de Grecia, donde se calculó la producción anual total de lixiviado en aproximadamente 107 mm/año, un 24.2% de la lluvia total, se observaron los picos máximos de producción de lixiviado durante la estación húmeda mientras que durante la estación seca, la producción de lixiviado disminuía gradualmente debido a la reducción de la percolación (Tatsi *et al.*, 2002). Otros investigadores han medido la variación temporal de la producción de lixiviado en 2-45 l/s, dependiendo de la precipitación sobre el vertedero (Martin *et al.*, 1995). Sin embargo, aunque se produzcan volúmenes menores de lixiviado durante ciertas épocas del año, las concentraciones de contaminantes son más altas (Tatsi *et al.*, 2002).

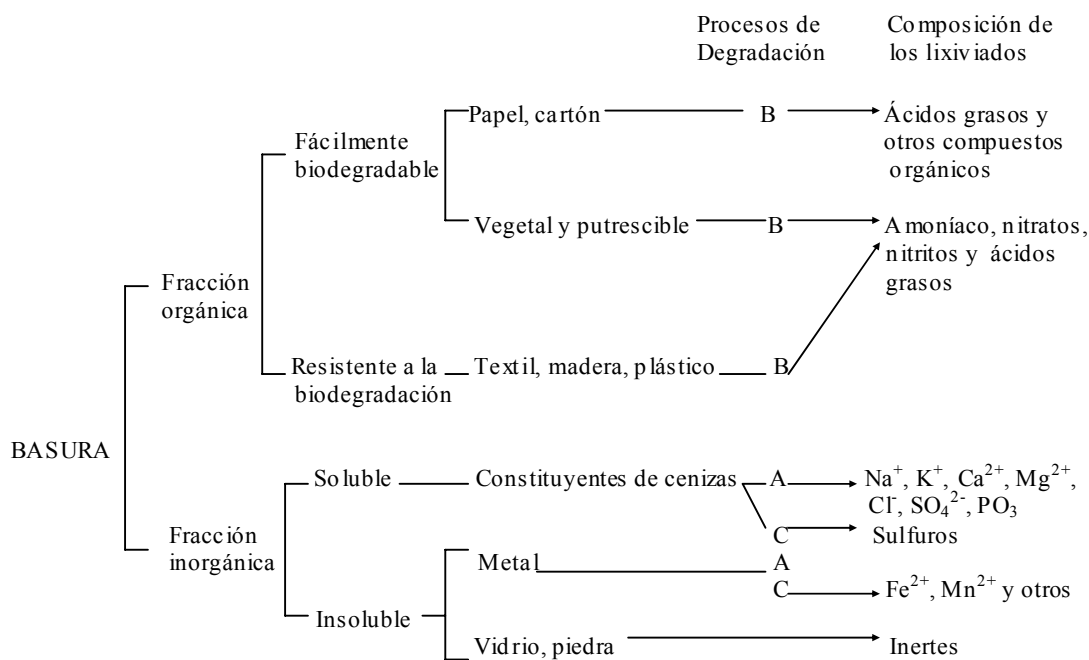
También influye la forma de explotación del vertedero en relación a aspectos como la compactación de los residuos y el tipo de cobertura final. A medida que aumenta el grado de compactación de los residuos desciende la porosidad, la capacidad de campo y la conductividad hidráulica, lo que disminuye el movimiento del lixiviado y causa un aumento del nivel del mismo (Jang *et al.*, 2002). Como norma general, se puede considerar que con densidades de basura menores de 800 kg/m<sup>3</sup>, entre el 25 y 40% de la precipitación anual se transforma en lixiviado,

mientras que con densidades mayores al valor anterior, se considera que entre el 15 y 25% de la precipitación anual se transforma en lixiviado (Ramos *et al.*, 2000). Por otro lado, un depósito aerobio, de alta densidad y sin cobertura, genera un 11% de la precipitación media, mientras que uno anaerobio, de media densidad y con cobertura, genera valores del orden del 40-50% de la precipitación media (Lutfi, 2003).

La cantidad de lixiviado generada difiere también en vertederos en explotación en relación a los clausurados. Se ha demostrado que los vertederos sellados o con una cobertura tienen menor producción de lixiviado que los vertederos activos (Pavelka *et al.*, 1993). Sin embargo, si bien es cierto que la cantidad de lixiviados que se generan se reduce considerablemente a partir del momento en que se dispone de una cubierta final (sellado), debido a su escasa permeabilidad y la disminución en la infiltración por evapotranspiración (Fontanet *et al.*, 1999), la producción de lixiviado no cesa cuando se clausura el vertedero. El lixiviado puede seguir formándose durante cientos e incluso miles de años (Lee *et al.*, 1996). Freeze and Cherry (1979) afirmaron que todavía al final de la década de los setenta vertederos construidos por los romanos hace más de 2000 años estaban aún produciendo lixiviado.

## **2.2. CARACTERÍSTICAS DE LOS LIXIVIADOS**

Las características y composición del lixiviado están muy relacionadas con su origen y formación. Como se ha explicado en el apartado anterior, el lixiviado se genera por descomposición de los residuos y por el agua que se infiltra a través de los mismos, disolviendo y arrastrando a su paso diversos elementos contaminantes. En el recorrido del agua a través de los residuos se producen una combinación de procesos físicos, químicos y microbiológicos que van transfiriendo contaminantes desde el material de los residuos al agua que va percolando (Kjeldsen *et al.*, 2002). Estos mecanismos pueden ser divididos en tres categorías (Christensen *et al.*, 1994): hidrólisis de los residuos y degradación biológica; solubilización de sales solubles contenidas en los residuos y arrastre de materia particulada. En la figura 2.5 se muestra el origen de algunos compuestos presentes en los lixiviados.



A: Disolución directa de sustancias solubles.

B: Disolución de compuestos solubles formados por biodegradación.

C: Disolución ácida por reducción química de la forma insoluble a la forma soluble.

Figura 2.5. Origen de algunos de los compuestos presentes en el lixiviados (Bueno *et al.*, 1997).

La composición de los lixiviados vendrá dada fundamentalmente por los contaminantes que el residuo contiene y su concentración (Bueno *et al.*, 1997). Cuando los residuos son enterrados en un vertedero, se producen una compleja serie de reacciones biológicas y químicas a medida que el residuo se descompone, las cuales afectan a la composición final del lixiviado generado. Generalmente se acepta que los vertederos desarrollan al menos 4 fases de descomposición (Kjeldsen *et al.*, 2002): (I) fase aerobia inicial, (II) fase ácida anaerobia, (III) fase metanogénica inicial y (IV) fase metanogénica estable.

Aunque no hay datos de vertederos que hayan progresado más allá de la fase metanogénica estable, en teoría los residuos continuarán descomponiéndose hasta que no haya más degradación y el vertedero se vuelva aerobio. Algunos autores han propuesto una fase adicional aerobia o húmica de la descomposición (Christensen and Kjeldsen, 1995; Bozkurt *et al.*, 2000), que se estaría compuesta por otras 4 fases: (V) Fase de oxidación del metano, (VI) fase de intrusión de aire, (VII) fase de dióxido de carbono y (VIII) fase del aire del suelo (Christensen and Kjeldsen, 1995).

A continuación se describen los procesos que tienen lugar en cada una de estas fases, relacionándolos con la composición del lixiviado.

**(I) Fase aerobia inicial** (Christensen *et al.*, 1994; Kjeldsen *et al.*, 2002). La primera fase de degradación aerobia suele afectar sólo a la capa más externa del vertedero y es generalmente de limitada duración (generalmente menor de un mes), debido a la alta demanda de oxígeno de los residuos en relación a la cantidad de oxígeno presente dentro del vertedero (Lo, 1996). En esta fase los compuestos presentes en los residuos como proteínas, carbohidratos y lípidos son degradados a catabolitos más simples por medio de microorganismos. Normalmente, la fase aerobia es corta y no tiene lugar una generación sustancial de lixiviado. El residuo no se encuentra generalmente en su capacidad de campo y la mayoría del lixiviado producido durante esta fase resulta de la liberación de humedad durante la compactación así como de percolación de agua de precipitación a través de los residuos enterrados.

Las **fases II, III, IV** se corresponden con una descomposición anaerobia durante la cual los materiales orgánicos son convertidos a metano y dióxido de carbono. Estas fases son altamente interdependientes e incluyen hidrólisis, acidogénesis, acetogénesis y metanogénesis (El-Fadel *et al.*, 1997; El-Fadel *et al.*, 2000).

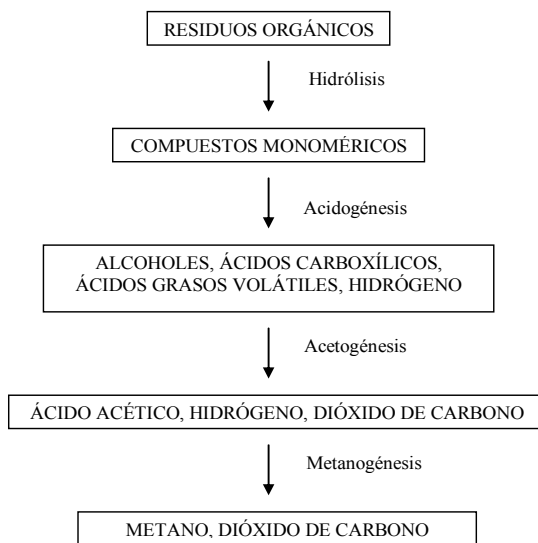


Figura 2.6. Principales etapas degradativas que describen la descomposición anaerobia (El-Fadel *et al.*, 1997).



En la mayoría de vertederos de residuos domésticos estas fases se producen normalmente en un período de tiempo de 15 años (Lo, 1996). En la figura 2.6 se esquematizan estas etapas de la degradación anaerobia.

**(II) Fase ácida anaerobia** (Christensen *et al.*, 1994; Reinhart *et al.*, 1996; Lo, 1996; Kjeldsen *et al.*, 2002). A medida que se agotan las fuentes de oxígeno, los residuos se vuelven anaerobios y comienzan a producirse reacciones de fermentación. Esta fase es una fermentación ácida, durante la cual organismos anaerobios y facultativos (bacterias hidrolíticas, fermentativas y acetogénicas) hidrolizan y fermentan celulosa y otros materiales putrescibles, produciendo ácidos orgánicos volátiles intermediarios a altas concentraciones. Esta producción de ácidos junto a la alta presión parcial de CO<sub>2</sub> provoca un descenso en los valores de pH, lo que hace que el lixiviado producido sea químicamente agresivo, aumentando la solubilidad de muchos compuestos y la movilización de las especies metálicas. El lixiviado de esta fase ácida de la descomposición presentará un pH ácido (típicamente 5-6) y altas concentraciones de DBO<sub>5</sub> (comúnmente >10 g/l), COT, DQO y de amoníaco (a menudo 500-1000 mg/l) y considerables concentraciones de iones inorgánicos (por ejemplo, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, Fe, Mn) y metales pesados y altas relaciones DBO<sub>5</sub>/DQO (comúnmente >0.7). En esta fase es cuando se miden en el lixiviado las concentraciones más altas de DBO<sub>5</sub> y DQO debido a los ácidos grasos volátiles formados.

**(III) Fase metanogénica inicial** (Ehrig *et al.*, 1983; Christensen *et al.*, 1994; Reinhart *et al.*, 1996; Lo, 1996; Kjeldsen *et al.*, 2002). El paso a la fase inicial metanogénica tiene lugar cuando comienzan a producirse cantidades medibles de metano debido al inicio del crecimiento de bacterias metanogénicas. Durante esta fase los ácidos que se acumularon en la fase ácida son convertidos a metano y dióxido de carbono por las bacterias metanogénicas, los sulfatos son reducidos a sulfuros y los nitratos a amoníaco. Los valores de pH se elevan, siendo controlados por el sistema tampón del bicarbonato. En esta etapa, es cuando el vertedero es más activo biológicamente con bacterias acetogénicas en una simbiosis bioenergética con bacterias metanógenas u otras especies que utilizan H<sub>2</sub>. En esta fase el lixiviado presentará un pH entre 6.5 y 7.5 y los valores de concentración de DBO<sub>5</sub>, COT,

DQO y de los nutrientes serán significativamente más bajos. El amoníaco es liberado pero no es convertido en un ambiente anaerobio por lo que las concentraciones se mantienen altas. Las relaciones  $DBO_5/DQO$  también descenderán al consumirse ácidos carboxílicos. De la misma forma, las concentraciones de metales pesados serán más bajas ya que la mayoría de los metales son menos solubles para valores de pH neutros y son eliminados mediante formación de complejos y precipitación. El aumento en los valores de pH y de alcalinidad provoca también un descenso en la solubilidad de calcio, hierro y manganeso. La precipitación de sulfuros de hierro reduce las concentraciones de hierro y de sulfato significativamente en el lixiviado.

**(IV) Fase metanogénica estable** (Christensen *et al.*, 1994; Reinhart *et al.*, 1996; Kjeldsen *et al.*, 2002). Esta fase está caracterizada por una fermentación metanogénica. En la fase metanogénica estable, la tasa de producción de metano alcanzará su máximo, y descenderá posteriormente al descender los sustratos solubles (ácidos carboxílicos). En esta etapa, la composición del lixiviado está caracterizada por valores de pH próximos al neutro y por bajas concentraciones de ácidos volátiles y de sólidos totales disueltos. Los valores de DBO son relativamente bajos y hay bajas concentraciones de DQO, siendo en su mayoría compuestos recalcitrantes tales como ácidos húmicos y fúlvicos, y bajas relaciones  $DBO/DQO$ , generalmente por debajo de 0.1. La concentración de amoníaco parece no seguir la misma tendencia descendente y puede constituir uno de los mayores contaminantes a largo plazo en el lixiviado.

Las últimas fases del vertedero vuelven a ser aerobias. En la **fase V (Oxidación del metano)**, cuando sólo queda en los residuos carbono orgánico refractario, se produce un descenso de la producción de metano, lo que permite la difusión de aire desde la atmósfera hacia los residuos de las capas más superficiales y una consiguiente oxidación del metano formado. En la **fase VI (Intrusión de aire)** la producción de metano continúa descendiendo hasta tasas muy bajas, llevando a la intrusión de aire en la masa de residuos. Ya en la **fase VII (dióxido de carbono)** la producción de metano es insignificante y el oxígeno que entra en el vertedero es consumido en la oxidación de cualquier metano residual, materiales orgánicos y

especies inorgánicas reducidas (azufre, nitrógeno, y especies que contengan hierro) enterradas en el vertedero y se produce dióxido de carbono (Kjeldsen *et al.*, 2002). Durante estas fases aerobias (V-VIII), la concentración de carbono orgánico disuelto y de macrocomponentes inorgánicos del lixiviado muestran una lenta tendencia descendente con el tiempo. Se esperan relaciones DBO/DQO por debajo de 0.1 y las concentraciones de DBO y DQO probablemente descenderán lentamente a través de la fase V-VII hasta una DBO próxima a cero y una DQO formada por materia húmica recalcitrante. El nitrógeno amoniacal será convertido a nitrato a medida que el vertedero se vuelve aerobio. En cuanto a los metales pesados las reacciones biológicas y químicas que se producen al volverse aerobia la masa de residuos pueden afectar a su movilización (Kjeldsen *et al.*, 2002).

En la figura 2.7 se representa la evolución de la composición del lixiviado (DQO, DBO,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Cl}^-$  y metales pesados) en función de la etapa de degradación de los residuos.

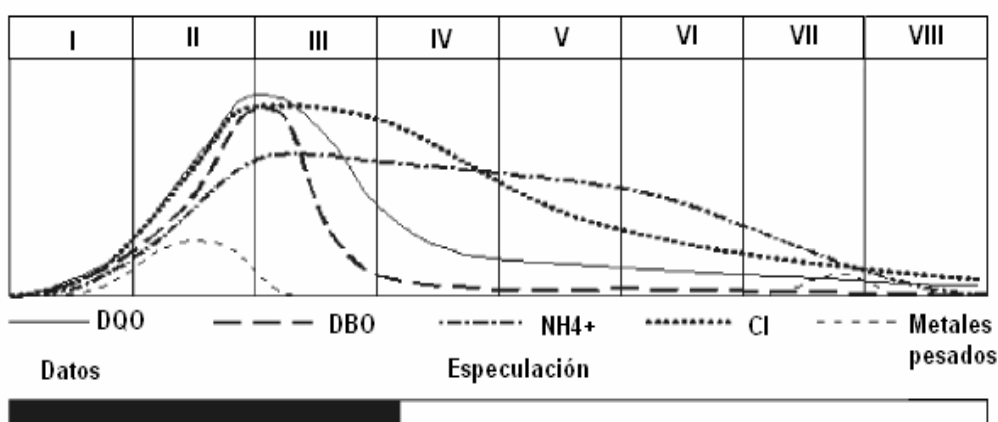


Figura 2.7. Evolución de la composición del lixiviado en función de la etapa de degradación de los residuos (Kjeldsen *et al.*, 2002).

Todos estos procesos de degradación de los residuos dan como resultado un lixiviado con una composición muy compleja, con una gran variedad de compuestos. En el tipo de vertedero más común que recibe una mezcla de residuos municipales, comerciales e industriales, el lixiviado puede ser caracterizado como una solución acuosa de 4 grupos de contaminantes: materia orgánica disuelta, macrocomponentes inorgánicos, metales pesados y compuestos orgánicos

xenobióticos (Christensen *et al.*, 1994; Christensen *et al.*, 2001; Ahel *et al.*, 1998; Kjeldsen *et al.*, 2002). Otra característica típica de los lixiviados es su fuerte coloración e intenso mal olor. A continuación se describen los principales grupos de contaminantes comúnmente presentes en los lixiviados:

**1) Materia orgánica disuelta.** La materia orgánica disuelta es un amplio parámetro que cubre una variedad de productos orgánicos de degradación desde pequeños ácidos grasos volátiles a compuestos refractarios como ácidos fúlvicos y húmicos (Kjeldsen *et al.*, 2002). La materia orgánica, medida como carbono orgánico total (COT), demanda biológica de oxígeno (DBO<sub>5</sub>) y demanda química de oxígeno (DQO), comprende los productos orgánicos de degradación primarios (Christensen *et al.*, 2001; Kjeldsen *et al.*, 2002). Sin embargo los contaminantes orgánicos prioritarios, aquellos orgánicos que son definidos y cuantificados, representan una fracción muy pequeña de la materia orgánica total presente en lixiviados medida por estos parámetros. Se estima que del 90 a 95% de los materiales orgánicos en lixiviados de vertederos municipales son de composición desconocida (Jones-Lee *et al.*, 1993).

El lixiviado de vertederos municipales típicamente contiene carbono orgánico disuelto en concentraciones por encima de varios cientos o incluso varios miles de mg C/l. La mayoría de los compuestos orgánicos son componentes residuales solubles derivados de productos de descomposición de la fracción biodegradable de los residuos (Reinhart, 1993). Los compuestos orgánicos en mayor concentración suelen ser ácidos grasos volátiles (Albaiges *et al.*, 1986). Además de una fracción de volátiles contiene una mezcla altamente heterogénea de componentes orgánicos no volátiles y fragmentos de proteínas, lignina, celulosa, hemicelulosa, polisacáridos, lípidos y ceras (Nanny *et al.*, 2002). Chian *et al.* (1977) determinaron los principales tipos de compuestos orgánicos solubles presentes en distintas muestras de lixiviado y obtuvieron que la mayor parte estaba presente como ácidos grasos volátiles libres, seguido de material fúlvico y una pequeña fracción consistente en un complejo húmico carbohidrato.

**2) Macrocomponentes inorgánicos:** Los principales son calcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ), magnesio ( $\text{Mg}^{2+}$ ), sodio ( $\text{Na}^+$ ), potasio ( $\text{K}^+$ ), amonio, ( $\text{NH}_4^+$ ), hierro ( $\text{Fe}^{2+}$ ), manganeso ( $\text{Mn}^{2+}$ ), cloruro ( $\text{Cl}^-$ ), sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) y bicarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ ) (Kjeldsen *et al.*, 2002). Suelen contener bajas concentraciones de fósforo (Amokrane *et al.*, 1997).

El amoníaco suele proceder de la descomposición anaerobia de proteínas contenidas en residuos vegetales y animales y de residuos industriales que contienen compuestos de amoníaco o de amonio (fertilizantes, gomas artificiales, plásticos, conservantes alimentarios, etc.) (Pivato *et al.*, 2006). El tejido de las plantas es también una fuente significativa de los principales iones inorgánicos encontrados en lixiviados. Los principales componentes de los tejidos de las plantas encontrados tras calcinación incluyen silicio, aluminio, hierro, calcio, potasio, sodio, magnesio, nitrógeno, fósforo, azufre y cloro. Muchos de estos iones son liberados tras la lisis de las células de la planta (Reinhart, 1993). El magnesio puede proceder también de residuos industriales como cosméticos, cemento y textiles y el hierro de materiales férreos o de acero (Al-Yaqout *et al.*, 2003). El sulfato puede proceder también del yeso contenido en escombros y residuos de la construcción y demolición (Suflita *et al.*, 1992).

**3) Metales pesados.** Los principales metales pesados detectados en lixiviados son cadmio ( $\text{Cd}^{2+}$ ), cromo ( $\text{Cr}^{3+}$ ), cobre ( $\text{Cu}^{2+}$ ), plomo ( $\text{Pb}^{2+}$ ), níquel ( $\text{Ni}^{2+}$ ) y cinc ( $\text{Zn}^{2+}$ ) (Kjeldsen *et al.*, 2002).

Muchos de los productos utilizados normalmente en los domicilios contienen metales pesados, que tras convertirse en residuos, pueden ser una fuente potencial de liberación de metales pesados al lixiviado. Por ejemplo, el plomo procede principalmente de baterías de coches, vidrios, plásticos, cerámica, pigmentos, fotografías, viejas pinturas a base de plomo y tuberías de plomo (Kjeldsen *et al.*, 2002; Reinhart, 1993; Al-Yaqout *et al.*, 2003). El cadmio se encuentra en las pilas recargables de níquel-cadmio, plásticos, consumibles electrónicos, electrodomésticos, pigmentos, vidrios y cerámicas (Al-Yaqout *et al.*, 2003), mientras que el cinc procede de baterías y tubos fluorescentes (Al-Yaqout *et al.*, 2003). El mercurio se encuentra en pilas, termómetros de mercurio, pinturas,

amalgama dental, recipientes de clínicas médicas o dentales (Reinhart, 1993; Slack *et al.*, 2004). La disposición en el vertedero de tubos fluorescentes empleados en la iluminación de casas o comercios también añade mercurio al vertedero (Jones-Lee *et al.*, 1993; Slack *et al.*, 2004). El cromo se ha detectado principalmente en pinturas. Plata, cromo, plomo, estaño y cinc son también utilizados en revestimientos de superficies, galvanizado, soldaduras y otras aplicaciones de superficie. Los residuos electrónicos (televisiones, ordenadores personales, ordenadores portátiles, radios, videos, teléfonos, etc.) son otra fuente de metales pesados, pudiendo contener metales como arsénico, cadmio, cromo, cobre, plomo y mercurio. Los tubos de rayos catódicos de los monitores de ordenadores y televisiones pueden contener bario, cadmio, cobre, plomo, cinc y varios metales raros (Jang *et al.*, 2002).

La movilización de los metales pesados desde los residuos hasta el lixiviado se puede realizar por varios procesos, incluyendo complejación con ligandos inorgánicos y orgánicos y sorción a coloides (Kjeldsen *et al.*, 2002). En bibliografía se encuentran publicados diversos estudios sobre especiación de metales pesados en lixiviados (Bolton *et al.*, 1991; Majone *et al.*, 1996; Becker *et al.*, 1997; Jensen *et al.*, 1999; Park *et al.*, 1999; Baun and Christensen 2004). Estos estudios demuestran que existe una amplia variedad de especies metálicas en los lixiviados y que predominan las especies asociadas a fracciones coloidales o formando complejos, constituyendo los iones metálicos libres sólo una pequeña fracción del contenido total de metales en el lixiviado. Los coloides asociados con los metales son con frecuencia material orgánico, aunque también han sido identificados coloides inorgánicos, formados generalmente por ligandos inorgánicos como sulfuros (principalmente con Cu y Zn), hidróxidos, carbonatos y cloruros (Jensen *et al.*, 1999).

Las concentraciones de metales pesados encontradas en lixiviados suelen ser bajas, en el nivel de microgramos por litro a unos miligramos por litro, sobre todo en lixiviados de fase metanogénica (Christensen *et al.*, 1994; Kjeldsen *et al.*, 2002; Baun and Christensen 2004). La razón estas bajas concentraciones no es la carencia de metales pesados en los residuos, sino a su inmovilización mediante sorción o

precipitación (Kjeldsen *et al.*, 2002). Los residuos contienen suelo y materia orgánica que especialmente al pH de neutro a altos valores prevalecientes en el lixiviado metanogénico tienen una significativa capacidad de sorción (Bozkurt, 1999). Además, las solubilidades de muchos metales con sulfuros y carbonatos son bajas. Balances de metales pesados para vertederos han mostrado que menos del 0.02% de los metales pesados recibidos en vertederos son lixiviados del vertedero después de 30 años (Belevi and Baccini, 1989).

**4) Compuestos orgánicos xenobióticos.** Estos compuestos están presentes en relativamente bajas concentraciones (normalmente menos de 1 mg/l) e incluyen entre otros una variedad de hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos halogenados, pesticidas, fenoles, ftalatos, sulfonatos, compuestos procedentes de productos farmacéuticos y dioxinas y furanos. Paxeus (2000) identificó más de 200 compuestos individuales o clases de compuestos orgánicos xenobióticos en lixiviados de tres vertederos suecos. En la tabla 2.1 se presentan los principales compuestos orgánicos xenobióticos detectados en lixiviados y su rango de concentración.

Los compuestos orgánicos xenobióticos encontrados más frecuentemente en lixiviados y a mayores concentraciones son los **hidrocarburos aromáticos** (benceno, tolueno, etilbenceno y xilenos), reflejando su uso común en una variedad de productos y de procesos generadores de residuos (Reinhart, 1993; Riediker *et al.*, 2000; Christensen *et al.*, 2001; Kjeldsen *et al.*, 2002; Jiménez *et al.*, 2002; Slack *et al.*, 2005). Los bencenos son compuestos químicos xenobióticos altamente solubles usados para la producción de numerosos productos de consumo como tintes, colorantes, plastificantes o detergentes y en una variedad de procesos en industrias textiles, del papel o del metal como agentes humectantes, solubilizadores, catalizadores u oxidantes (Riediker *et al.*, 2000). Hidrocarburos poliaromáticos se han encontrado en el carbón negro usado en la tinta de periódicos (Slack *et al.*, 2004).

Tabla 2.1. Compuestos orgánicos xenobióticos observados en lixiviados (Adaptado de Kjeldsen *et al.*, 2002).

COMPUESTO	RANGO (µg/l)	COMPUESTO	RANGO (µg/l)
<b>Hidrocarburos aromáticos</b>		<b>Fenoles</b>	
Benceno	0.2-1630	Fenol	0.6-1200
Tolueno	1-12300	Etilfenoles	<300
Xilenos	0.8-3500	Cresoles	1-2100
Etilbenceno	0.22329	Bisfenol A	200-240
Trimetilbenceno	0.3-250	3,5-Dimetilfenol	0.7-27.3
n-Propilbenceno	0.3-16	2,5-Dimetilfenol	0.4-4.5
t-Butilbenceno	2.1-21	2,4-Dimetilfenol	0.1-12.5
o-Etiltolueno	0.5-46	3,4-Dimetilfenol	0.03-10.4
m-Etiltolueno	0.3-21	2,6-Dimetilfenol	0.3-1.9
p-Etiltolueno	0.2-10	2/3-Clorofenol	0.03-1.6
Naftaleno	0.1-260	4-Clorofenol	0.2-1.3
<b>Hidrocarburos halogenados</b>		4-cloro-m-cresol	1.2-10.2
Clorobenceno	0.1-110	3,5-Di-clorofenol	0.08-0.63
1,2-Diclorobenceno	0.1-32	2,3,4,6-Tetraclorofenol	0.079-3
1,3-Diclorobenceno	5.4-19	<b>Alquilfenoles</b>	
1,4-Diclorobenceno	0.1-16	Nonilfenol	6.3-7
1,2,3-Triclorobenceno	1	Nonilfenolmonocarboxilato	0.5-3
1,2,4-Triclorobenceno	4.3	<b>Pesticidas</b>	
Hexaclorobenceno	0.025-10	Atracina	0.16
1,2-Dicloroetano	<6	Bentazon	0.3-40
1,1,1-Tricloroetano	0.01-3810	Glifosato	1.7-2.7
1,1,2-Tricloroetano	2.5-16	Lindano	0.025-0.95
1,1,1,2-Tetracloroetano	1	Mecoprop	0.38-150
Trans-1,2-Dicloroetileno	1.6-6582	MCPA	0.2-9.1
Cis-1,2-Dicloroetileno	1.4-470	Simazina	2.3
Tricloroetileno	0.05-750	<b>Sulfonatos aromáticos</b>	
Tetracloroetileno	0.01-250	Naftaleno-1-sulfonato	506-616
Diclorometano	1.0-827	Naftaleno-2-sulfonato	1143-1188
Triclorometano	1.0-7	Naftaleno-1,5-disulfonato	<2.5-51
<b>Ftalatos</b>		Naftaleno-1,6-disulfonato	366-397
Monometil ftalato	1	Naftaleno-2,7-disulfonato	129-145
Dimetil ftalato	0.1-7.7	2-aminonaftaleno-4,8-disulfonato	73-109
Dietil ftalato	0.1-660	p-toluenosulfonato	704-1084
Metil-etil ftalato	2-340	<b>Otros</b>	
Mono-(2-etilhexil) ftalato	4-14	Acetona	6-4400
Di-(2-etilhexil) ftalato	0.6-235.9	Metiletilquetona	110-6600
Mono-butilftalato	4-16	Metil-isobutilquetona	1.1-176
Di-n-butilftalato	0.1-70	MTBE	0.8-35
Di-isobutilftalato	3-6		
Mono-bencilftalato	6-16		
Butilbencil ftalato	0.2-8		
Diocilftalato	1-6		
Ácido ftálico	2-14000		

Otro grupo de compuestos frecuentemente encontrados en lixiviados a altas concentraciones son los **hidrocarburos halogenados** como el tetracloroetileno y tricloroetileno (Kjeldsen *et al.*, 2002). Los hidrocarburos clorados volátiles están constituidos por una de las clases de contaminantes químicos presentes en el lixiviado más ampliamente distribuidas (Jiménez *et al.*, 2002). Otros compuestos significativamente representativos incluyen orgánicos clorados tales como ácido 2,4-Diclorobenzoico y otros aromáticos clorados (Slack *et al.*, 2005), así como metanos y etanos clorados, clorobencenos, bis(2-cloroetil)eter y fluoroclorometanos etanos (Gron *et al.*, 2000). Tricloroetano, un solvente halogenado, se encuentra en



limpiadores de desagües y tuberías, abrillantadores de zapatos, quitamanchas y limpiadores de tapicerías. La fuente de fluoroclorocarbonos (CFCs) son equipos desechados que contienen CFCs. Aunque los nuevos frigoríficos/congeladores usan HFC-134 como sustituto del CFC-12 (Diclorodifluorometano), debido a que tienen una vida media de 8-12 años, el vertido de unidades que contienen CFCs sigue produciéndose. Otros residuos domésticos que contienen CFCs son algunos extintores de fuego portátiles (Slack *et al.*, 2004).

Los **pesticidas y herbicidas** son asimismo frecuentemente encontrados en lixiviados de vertederos de residuos domésticos. Baun *et al.* (2004) identificaron 21 pesticidas diferentes en 10 vertederos daneses, mientras que Christensen *et al.* (2001) y Kjeldsen *et al.* (2002) citaron el descubrimiento de al menos otros 40 pesticidas diferentes en lixiviados de vertederos, incluyendo a los contaminantes atracina y simazina. Son comunes también N,N-dietiltoluidina (DEET), bentazon, MCPA y particularmente mecoprop (ácido 2-(4-cloro-2-metilfenoxi)propiónico) (Slack *et al.*, 2005). Los herbicidas fenoxiacidos pueden ser también abundantes en lixiviados (Jiménez *et al.*, 2002). Metil paratión ha sido también un constituyente frecuente en algunos estudios (Pavelka *et al.*, 1993).

**Fenoles y cresoles** son otra importante clase de contaminantes en lixiviados que pueden ser encontrados en altas concentraciones. Su ocurrencia está asociada con la degradación de la materia orgánica y de polímeros (Jiménez *et al.*, 2002). Algunos compuestos fenólicos son subproductos de degradación de la lignina, un componente del tejido de las plantas (Reinhart, 1993; Slack *et al.*, 2004). Bisfenol A es usado como antioxidante o material estabilizador para plásticos y monómero para la producción de policarbonato o resinas epoxi (Yamamoto *et al.*, 2001; Slack *et al.*, 2005). Su principal fuente son los residuos plásticos depositados en el vertedero. Yamamoto *et al.* (2001) encontraron Bisfenol A en 7 de los 10 lixiviados analizados procedentes de distintos vertederos, mientras que Asakura *et al.* (2004) detectaron Bisfenol A en todas las muestras de lixiviados procedentes de dos vertederos distintos en diferentes épocas del año y alquilfenoles en el 80% de los lixiviados analizados. También se han detectado clorofenoles en muestras de lixiviados, los

cuales son ampliamente usados como conservantes de maderas, en papel, herbicidas y en industrias de pesticidas (Ribeiro *et al.*, 2002).

También es frecuente encontrar **ftalatos y ésteres del ácido ftálico**. La presencia de ftalatos en lixiviados ha sido ampliamente demostrada (Jiménez *et al.*, 2002; Nascimento Filho, *et al.*, 2003; Jonsson, *et al.*, 2003; Asakura *et al.*, 2004, Slack *et al.*, 2005). Principalmente, los más frecuentes son di-(2-etilhexil)ftalato (DEHP), dietil ftalato (DEP), diisononil ftalato (DINP) y dibutil ftalato (DBP) (Jiménez *et al.*, 2002; Slack *et al.*, 2005). Los ésteres de ftalato son usados como plastificantes, especialmente en la producción de cloruro de polivinilo (PVC), por lo que su uso está ampliamente extendido en embalajes, ropa, films, pinturas, adhesivos, cosméticos, tintas de impresora, cartones, lubricantes y muchos otros productos y también otras resinas como acetatos de polivinilo, celulósicos y poliuretanos (Nascimento Filho *et al.*, 2003; Jonsson *et al.*, 2003).

Los **sulfonatos** incluyen algunos de los surfactantes usados en detergentes de lavado y productos de higiene personal (Riediker *et al.*, 2000; Kjeldsen *et al.*, 2002; Slack *et al.*, 2005). Los sulfonatos aromáticos tales como tolueno y naftaleno sulfonatos han sido también detectados en lixiviados (Riediker *et al.*, 2000; Jiménez *et al.*, 2002).

Además, una variedad de **compuestos farmacéuticos** (reguladores de lípidos, antipiréticos, vasodilatadores, antiepilépticos y repelentes) han sido identificados en lixiviados mostrando que la degradación de productos farmacéuticos es incompleta en vertederos (Jiménez *et al.*, 2002; Slack *et al.*, 2005).

También se han detectado **dioxinas y furanos** como por ejemplo dibenzo-p-dioxinas policloradas y dibenzo furanos (PCDD/PCDFs), aunque normalmente se encuentran a bajas concentraciones, generalmente en el nivel de ng/l (Jiménez *et al.*, 2002; Pavelka *et al.*, 1993).

De todos los componentes del lixiviado, los compuestos orgánicos xenobióticos y los metales pesados son generalmente clasificados como las sustancias peligrosas presentes en el lixiviado (Slack *et al.*, 2005).

Aparte de todos estos compuestos comentados anteriormente, el lixiviado suele contener además una alta diversidad de **microorganismos**, ya que debido a que se encuentran en el vertedero degradando los residuos, éstos pueden pasar al lixiviado. Diversos estudios demuestran la presencia de distintos tipos de bacterias en lixiviados procedentes tanto de vertederos activos operando con recirculación del lixiviado (Huang *et al.*, 2004), como en vertederos sellados (Huang *et al.*, 2005), así como en agua subterránea contaminada con lixiviado (Tian *et al.*, 2005).

Un ejemplo son las bacterias metanógenas, las cuales son uno de los grupos presentes en el proceso de descomposición anaerobia de los residuos. Huang *et al.* (2003) obtuvieron que las metanógenas en el lixiviado sumaban sólo una pequeña fracción de la comunidad total (aproximadamente un 2%) y que los géneros *Methanomicrobiales* y *Methanosarcinales* constituían la mayoría de la población total de metanógenas. Huang *et al.* (2002) detectaron los géneros de metanógenas *Methanoculleus*, *Methanosarcina*, *Methanocorpusculum*, *Methanospirillum* y *Methanogenium*.

Otros microorganismos identificados en lixiviados son las bacterias sulfatorreductoras. En un estudio realizado por Daly *et al.* (2000) en muestras de lixiviados se detectaron los géneros de sulfatorreductoras *Desulfotomaculum*, *Desulfobulbus*, *Desulfobacter*, *Desulfococcus*, *Desulfonema*, *Desulfosarcina* y *Desulfovibrio*.

Asimismo, se han detectado especies celulolíticas responsables de la degradación anaerobia de celulosa en vertederos, como las especies de Clostridios *Clostridium leptum* y *Clostridium thermocellum* (Van Dyke *et al.*, 2002). Esta última especie también se detectó en un estudio realizado por Burrell *et al.* (2004) junto con otras especies como *Clostridium stercorarium* y *Bacteroides cellulosolvens*.

También es frecuente encontrar bacterias aerobias (presentes en el vertedero durante la fase de degradación aerobia de los residuos) y anaerobias facultativas. Hale Boothe *et al.* (2001) realizaron un estudio sobre los microorganismos presentes en el lixiviado manteniendo condiciones aerobias en el vertedero e identificaron

bacterias aerobias del género *Pseudomonas* y anaerobias facultativas de los géneros *Pasteurella*, *Actinobacillus* y *Enterobacter*. Se detectaron asimismo 2 especies de *Bacillus* (*B. brevis* y *B. megaterium*), una especie de *Cellulomonas* (*cellulans*) y una especie de *Staphylococcus* (*delphini*).

Muchos de estos microorganismos pueden ser útiles en el proceso de depuración de lixiviado, en caso de optarse por un sistema de tratamiento biológico. Es por ejemplo, el caso de las bacterias nitrificantes-desnitrificantes. Calli *et al.* (2003) detectaron como bacterias oxidantes de amoníaco los géneros *Nitrosomonas* y *Nitrosococcus* y como bacterias oxidantes de nitritos bacterias del género *Nitrobacter*. Las bacterias desnitrificantes dominantes pertenecieron al género *Paracoccus* como *Paracoccus alcaliphilus*, *Paracoccus solventivorans*, *Paracoccus denitrificans* y *Paracoccus alkenifer*. También se identificaron desnitrificantes aerobios como especies de *Thauera* (*Thauera terpenica* y *Thauera mechernichii*). Especies desnitrificantes pertenecientes a este último género también fueron identificadas por Etchebehere *et al.* (2001) junto a otros géneros como *Acidovorax* y *Alcaligenes*. Se ha demostrado además que muchas de estas especies son capaces de degradar compuestos aromáticos acompañado de una reducción de nitratos (Song *et al.*, 2000). Etchebehere *et al.* (2002) identificaron especies de desnitrificantes pertenecientes a los géneros *Ralstonia*, *Thauera*, *Comamonas* (*Comamonas nitratorans*), *Azoarcus*, *Paracoccus* y *Bradyrhizobium*.

Por otro lado, cabe la posibilidad también de que el lixiviado contenga microorganismos patógenos, ya que los residuos a menudo contienen excrementos de animales, animales muertos, pañales, lodos de depuradora y a veces residuos hospitalarios (en los países en donde aún está permitido) (Christensen *et al.*, 1994).

Sin embargo, las comunidades bacterianas de los lixiviados aún permanecen ampliamente inexploradas. La inmensa mayoría de la diversidad microbiana no está aún caracterizada. Muchos autores han encontrado secuencias no coincidentes con ninguna otra secuencia analizada hasta el momento (Etchebehere *et al.*, 2002; Huang *et al.*, 2004; Huang *et al.*, 2005; Tian *et al.*, 2005). Schmid *et al.* (2003) descubrieron dos especies nuevas de bacterias relacionadas con el proceso

Anammox (oxidación de amonio con nitrito como aceptor de electrones y N<sub>2</sub> gas como producto) en una planta de tratamiento de lixiviado a las que llamaron provisionalmente *Candidatus* “*Scalindua brodae*” y “*Scalindua wagneri*”.

En cuanto a los hongos, hay poca información disponible en la literatura sobre su presencia en el lixiviado. Las especies observadas por varios investigadores son principalmente saprofitos tales como *Aspergillus*, *Penicillium* y *Fusarium* (Christensen *et al.*, 1994).

Debido a que existen numerosos compuestos que pueden estar presentes en los lixiviados, a la hora de analizar un lixiviado hay que seleccionar una serie de parámetros que sean representativos de su caracterización. En la tabla 2.2 se resumen los principales parámetros físicos, químicos y biológicos que se usan para la caracterización de un lixiviado.

Tabla 2.2. Parámetros de muestreo de los lixiviados (Tchobanoglous *et al.*, 1994).

FÍSICOS	QUÍMICOS	BIOLÓGICOS
	CONSTITUYENTES ORGÁNICOS	CONSTITUYENTES INORGÁNICOS
pH	DQO	Sólidos: totales, en suspensión, disueltos, volátiles y fijos
Conductividad	Carbono Orgánico Total	Alcalinidad
Potencial redox	Químicos orgánicos	N-Amoníaco
Color	Nitrógeno Orgánico	N-Nitrato
Turbidez	Fenoles	N-Nitrito
Temperatura	Ácidos volátiles	Fosfatos
Olor	Taninos, ligninas	Sulfatos
	Grupos funcionales orgánicos	Cloruros
	Hidrocarburos clorados	Sodio
		Potasio
		Calcio
		Magnesio
		Dureza
		Metales pesados (Pb, Mg, Cu, Ni, Cr, Zn, Cd, Fe, Mn, Hg, Ba, Ag)
		Arsenio
		Cianuro
		Flúor
		Selenio

En las tablas 2.3 y 2.4 se recoge una comparativa de la composición del lixiviado en cuanto a los principales componentes entre vertederos de diferentes países de todo el mundo.

Tabla 2.3. Características de distintos lixiviados procedentes de diferentes vertederos europeos.

	(1)	(2)	(3)	(4a)	(4b)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)
DQO (mg/l)	0.4-8	237-3025	2300	44000-115000	685-15000	161-316	5295	10450	-	-	1500-6210	1264
DBO <sub>5</sub> (mg/l)	-	2-1192	700	9500-80795	50-4200	-	2600	2300	-	-	-	60
Fb	-	-	0.3	-	-	-	0.4-0.5	0.22	-	-	-	0.05
COT (mg/l)	-	-	78	-	-	50-90	2500	3900	-	223-245	-	-
ST (mg/l)	-	-	580	32.1-77	3100-18000	2.3-5.9	-	20255	-	-	-	-
STV (mg/l)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SST (mg/l)	-	-	-	400-1900	10-5900	-	-	1666	-	-	-	400
SDT (mg/l)	-	-	4360	31200-7600	3800-21800	-	-	-	-	-	-	-
NTKjeldahl (mg/l)	14-231	-	-	2023-10558	370-1800	-	899	-	-	-	-	-
N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/l)	103-1231	63-415	12.6	10.0-840	2.5-300	36-150	-	5210	820	218-260	-	-
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/l)	-	-	6	-	-	0.09-7.4	0.2	-	-	-	9-11	-
Ptotal (mg/l)	-	-	4.2	-	-	0.01375-0.3	-	-	6	-	-	-
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/l)	0-148	-	230	-	-	-	14700	-	11	753-820	-	-
Cl <sup>-</sup> (mg/l)	750-2185	-	1400	-	-	1398-4195	11700	4900	1300	3480-4030	390-2480	-
pH	7.8-8.6	6.65-8.5	7.25	4.9-6.7	7.3-8.8	7.02-7.51	9.1	8.2	7.5	7.02-7.15	7.6-8.9	-
Conductividad (mS/cm)	5-18.2	-	-	23.0-35.5	6.2-34.0	4.1-10.52	-	45.35	12	11.19-12.33	3.6-13.5	-
Ni (mg/l)	-	-	0.24	0.2-7.8	0.08-5.1	0.0044-0.0102	2.2	0.31	0,062	-	-	-
Cr (mg/l)	-	-	0.64	0.01-3.7	0.02-0.20	0.00312-0.00866	0.193	2.21	0.188	-	-	-
Cu (mg/l)	ND-65	-	0.079	0.18-6.0	0.10-0.53	-	0.09	-	0.002	-	0.046-0.747	-
Zn (mg/l)	0.1-0.7	-	0.74	1.2-36.0	0.07-0.20	0.0109-0.183	-	0.16	5.31	-	0.169-2.145	-
Cd (mg/l)	-	-	0.014	0.02-6.5	-	-	0.19	<0.02	0.0036	-	0.0004-0.048	-

- (1) FRANCIA. Vertedero de residuos domésticos (Clément *et al.*, 1997).
- (2) IRLANDA. Vertedero de Kyletalesha en el centro de Irlanda en activo desde 1959 (Heavey, 2003).
- (3) POLONIA. Vertedero de Lubna, en activo desde hace más de 20 años (Piatkiewicz *et al.*, 2001).
- (4) GRECIA. Vertedero de Thessaloniki (Grecia), activo desde 1982. (a) Lixiviados frescos, (b) Lixiviados parcialmente estabilizados mediante recirculación (Tatsi *et al.*, 2002).
- (5) SUECIA. Vertedero de Åskya (mitad residuos municipales y mitad residuos peligrosos) (Kylefors, 2003).
- (6) ALEMANIA. Vertedero de residuos peligrosos (Dollerer *et al.*, 1996).
- (7) ITALIA. Lixiviado maduro y no biodegradable de un vertedero del sur de Italia (Lopez *et al.*, 2004).
- (8) DINAMARCA. Vertedero de Hojer (Jensen *et al.*, 1999).
- (9) SUIZA. Vertedero de residuos peligrosos de Köllikon (Siegrist *et al.*, 1998).
- (10) CROACIA. Vertedero de Jakusevec (Zagreb) (Mikac *et al.*, 1998).
- (11) ESLOVENIA. Vertedero de Dragonja en la costa Adriática (Bulc *et al.*, 1997).

La problemática de los lixiviados procedentes de vertederos de residuos urbanos

Tabla 2.4. Características de distintos lixiviados procedentes de diferentes vertederos de América y Asia.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
DQO (mg/l)	3050-3450	15000	37000	3460-3470	3400-36500	3720	86-221	21300-26940	4800-7200	14900-19980	158-9440	1000
DBO <sub>5</sub> (mg/l)	1505-1710	-	13800	150	3400-16800	910	1--26	9250-11650	-	6900-11000	30-600	3000
Fb	-	0.9	2.68	0.04	0.37-0.76	-	<0.1	-	-	0.46-0.68	-	0.3
COT (mg/l)	905-965	-	-	820-1000	-	-	-	-	1562-2250	4550-6000	-	1000
ST (mg/l)	-	-	-	-	10500-36400	-	-	-	-	-	-	-
STV (mg/l)	-	-	-	-	5400-22000	-	-	-	-	-	-	-
SST (mg/l)	460-565	1200	1036	-	-	444	-	1860-2520	-	-	104-1460	-
SDT (mg/l)	5800-6250	-	-	-	-	8648	-	-	-	15590-22570	600-8430	-
NTKjeldahl (mg/l)	75-84	-	-	-	770-2650	-	-	1708-1932	-	1350-3276	-	2000
N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/l)	-	-	3696	750-800	525-1835	2750-2900	104-332	1635-1810	-	1120-2780	-	-
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/l)	-	-	17	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ptotal (mg/l)	-	8.96	-	-	6-51	32	0-3.4	29.5-32.7	-	-	-	-
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/l)	-	160	-	-	46-125	-	-	105-182	-	142-352	300-3650	-
Cl <sup>-</sup> (mg/l)	-	-	-	4130-5140	1540-4360	-	-	2600-4200	-	5620-6330	-	-
pH	-	5.7-6.4	-	8.2-8.5	7.4-8.7	8.5	7.6-9	7.2-7.6	8.2-8.5	-	6.9-8.2	8
Conductividad (mS/cm)	-	-	-	-	-	26,8	-	-	-	-	1.2-16.9	-
Ni (mg/l)	0.1-0.25	-	-	0.10-0.25	0.39-0.75	0.129	-	0.04-0.41	-	-	-	-
Cr (mg/l)	-	-	-	0.1-0.2	1.3-5.0	0.254	-	0.44-5.3	-	-	-	-
Cu (mg/l)	0.03-0.08	-	-	0.08-0.1	-	0.066	-	0.51-0.95	-	-	-	-
Zn (mg/l)	0.10-0.15	-	-	0.25-0.35	1.5-10.1	0.048	-	1.3-3.8	-	-	0-0.2	-
Cd (mg/l)	0.016-0.020	-	-	<0.01	0.03-0.22	-	-	0.018-0.023	-	-	-	-

- (A) EEUU. Vertedero al este de los Ángeles (California) (Pirbazari *et al.*, 1996).  
 (B) CANADÁ. Vertedero de Keele Valley (Norte de Toronto) (Henry *et al.*, 2000).  
 (C) MÉXICO. Vertedero Prados de la Montaña (Santa Fe) (México) (1987-1994) (González Martínez *et al.*, 2003).  
 (D) BRASIL. Vertedero de Gramacho de Río de Janeiro en operación desde hace más de 20 años (Silva *et al.*, 2004).  
 (E) URUGUAY. Vertedero de la ciudad de Montevideo (Borzacconi *et al.*, 1996).  
 (F) CHINA. Vertedero de Hong Kong (Li *et al.*, 2003).  
 (G) JAPÓN. Vertedero de codisposición de residuos municipales e industriales (Imai *et al.*, 1993).  
 (H) COREA. Vertedero de la ciudad de Kyungjoo (Im *et al.*, 2001).  
 (I) TAIWÁN. Vertedero de Taichung (centro de Taiwan) (Tsai *et al.*, 1997).  
 (J) TURQUÍA. Vertedero de Harmandali (Izmir) (1993) (Timur *et al.*, 1997).  
 (K) KUWAIT. Vertedero de Al-Sulaybiya (1980) (Al-Yaqout *et al.*, 2003).  
 (L) LÍBANO. Vertedero de Beirut (El-Fadel *et al.*, 2002).

Como se refleja en ambas tablas, es difícil encontrar dos lixiviados con las mismas características, ya sea en distintos países, dentro del mismo país o en vertederos próximos. Incluso en el mismo vertedero, la composición del lixiviado va cambiando, ya que debido a que los residuos son enterrados en el vertedero durante muchos años en series de celdas y capas, es bastante común que distintas partes del

vertedero estén en diferentes fases de descomposición (Kjeldsen *et al.*, 2002). Algunos autores han afirmado que el lixiviado de cada vertedero tiene su propia composición de contaminantes, teniendo menos de 10 compuestos orgánicos convencionales en común (Benfenati *et al.*, 1996). Esto se debe a una serie de factores que hacen que su composición varíe.

De entre todos los factores que afectan a la composición del lixiviado, la edad del vertedero es uno de los más influyentes. A medida que un vertedero va aumentando de edad, los constituyentes del lixiviado van disminuyendo su concentración a consecuencia de los procesos de estabilización de los residuos que tienen lugar dentro del vertedero. La carga contaminante del lixiviado generalmente alcanza los máximos valores durante los primeros años de operación del vertedero (2-3 años) y después decrece gradualmente durante los años siguientes (Christensen *et al.*, 1994). Esta tendencia es aplicable generalmente a los componentes orgánicos, principales indicadores de la contaminación orgánica (DQO, DBO, COT), población microbiana y a los principales iones inorgánicos (metales pesados, Cl, SO<sub>4</sub>, etc.). En la tabla 2.5 se reflejan estos cambios en la composición del lixiviado con la edad del vertedero.

Tabla 2.5. Cambios en las características del lixiviado en función de la edad (El-Fadel *et al.*, 2002).

Parámetro (mg/l) (excepto pH)	Edad del lixiviado (años)			
	0-5	5-10	10-20	>20
DBO	10000-25000	1000-4000	50-1000	<50
DQO	15000-40000	10000-20000	1000-5000	<1000
STD	10000-25000	5000-10000	2000-5000	<1000
pH	3-6	6-7	7-7.5	7.5
Calcio	2000-4000	500-2000	300-500	<300
Sodio y potasio	2000-4000	500-1500	100-500	<100
Magnesio y hierro	500-1500	500-1000	100-500	<100
Cinc	100-200	50-100	10-50	<10
Cloruros	1000-3000	500-2000	100-500	<100
Sulfatos	500-2000	200-1000	50-200	<50
Fósforo	100-300	10-100		<10

Las tendencias con respecto al tiempo de las concentraciones de compuestos orgánicos (DBO<sub>5</sub>, DQO) son descendentes mientras que el pH muestra una tendencia al aumento (Christensen *et al.*, 1994). Esto mismo fue observado por Kang *et al.* (2002) en un estudio en distintos vertederos de Korea de diferentes edades y por Tatsi *et al.* (2002) en lixiviados de distintas etapas de estabilización de



un vertedero de Grecia. En la figura 2.8 se ilustran estos cambios de composición con la edad en relación a DQO y DBO<sub>5</sub>.

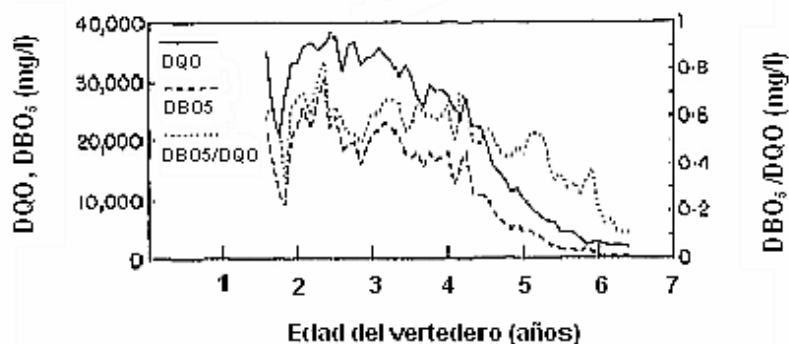


Figura 2.8. Cambio en la concentración de DQO y de DBO<sub>5</sub> en función de la edad del vertedero (Ehrig *et al.*, 1983).

En cuanto al amoníaco, muchos autores han detectado altas concentraciones tanto en lixiviados jóvenes como antiguos, en el rango de 500 a 2000 mg/l y no se ha observado ninguna tendencia descendente de la concentración con el tiempo (Kjeldsen *et al.*, 2002; Tatsi *et al.*, 2002). Se ha indicado que después de un período de 3-8 años, las concentraciones de nitrógeno amoniacal alcanzan valores medios entre 500 y 1500 mg/l y permanecen a este nivel por al menos 50 años (Chu *et al.*, 1994). En un estudio realizado por Krumpelbeck and Ehrig (1999) no se detectó ningún descenso significativo en las concentraciones de amoníaco del lixiviado incluso 30 años después de la clausura del vertedero. El único mecanismo mediante el cual puede descender la concentración de amoníaco durante la descomposición de los residuos es la lixiviación, ya que no hay ningún mecanismo para su degradación bajo condiciones metanogénicas (Robinson, 1995; Burton and Watson-Craik, 1998). Sin embargo, se estima que sólo un 10% del total de amoníaco contenido en el cuerpo de los residuos es rápidamente liberado al lixiviado. La cantidad restante es adsorbido en partículas de los residuos cargadas negativamente (Pivato *et al.*, 2006). Esta es la razón por la que el amoníaco en el lixiviado puede ser liberado por un largo período de tiempo. Por este motivo, varios investigadores han identificado el amoníaco como el componente más significativo del lixiviado a largo plazo (Robinson, 1995; Krumpelbeck and Ehrig, 1999; Christensen *et al.*, 1994).

Las concentraciones de sulfatos descienden con el tiempo por su conversión a sulfuros en un ambiente anaerobio. La alta concentración inicial de cloruros desciende con la edad del vertedero debido a un fenómeno de lavado (Christensen *et al.*, 1994). Las concentraciones de cationes como calcio, magnesio, hierro y manganeso disminuyen debido a un mayor pH (mayor sorción y precipitación) y a un menor contenido en materia orgánica disuelta susceptible de formar complejos con los cationes (Kjeldsen *et al.*, 2002).

En relación a los metales pesados, diversos estudios han demostrado que las concentraciones de metales pesados son mayores en lixiviados jóvenes que en lixiviados más antiguos. Esto es debido, por un lado, al aumento del pH, que disminuye su solubilización y, por otro, a reacciones de adsorción y precipitación, favorecidas por el gradual aumento en el potencial de óxido reducción con la edad del vertedero (Lo, 1996; Tatsi *et al.*, 2002; Abduli *et al.*, 2003).

Fan *et al.* (2006) analizaron los lixiviados de 3 vertederos de Taiwán, uno de ellos ya clausurado. Los resultados indicaron que la edad del vertedero estaba correlacionada negativamente con DQO, SS, SSV, ST, color, COT, DBO y conductividad. El contenido orgánico del vertedero clausurado era significativamente menor que la de los vertederos activos. Al-Yaqout *et al.* (2003) también obtuvieron que el lixiviado del vertedero activo tenía un alto contenido orgánico y concentraciones de metales pesados mientras que el lixiviado del vertedero clausurado presentaba un bajo contenido orgánico y altos niveles de sólidos totales disueltos.

Ehrig *et al.* (1983) analizaron la composición de lixiviados de 20 vertederos de Alemania a lo largo de un período de 3 años y concluyeron que los parámetros analizados podían ser divididos en 3 grupos:

- (i) Parámetros cuyas concentraciones cambian con la edad del vertedero, por ejemplo pH, DQO, DBO<sub>5</sub>, Fe y Ca.
- (ii) Parámetros con un bajo aumento de concentración con la edad del vertedero, por ejemplo Cl, N-NH<sub>4</sub>, K y Na.

- (iii) Parámetros en bajas concentraciones con una variación aleatoria, como por ejemplo P, Pb, Ni, As, Cu, Cr and Co.

Estos cambios en la composición del lixiviado con la edad están relacionados con los procesos de degradación y estabilización de los residuos que tienen lugar dentro del vertedero. En la tabla 2.6 se muestra el rango de concentración en que se suelen encontrar algunos de los constituyentes del lixiviado en función de la fase de estabilización en la que se encuentren los residuos del vertedero.

Tabla 2.6. Composición del lixiviado en términos de valores medios y rangos para parámetros con diferencias entre fase ácida y metanogénica (Ehrig, 1988) y valores medios para parámetros sin diferencias entre fase ácida y fase metanogénica (Ehrig, 1983) (Todos los valores en mg/l excepto pH y DBO<sub>5</sub>/DQO).

Parámetro	Fase ácida		Fase metanogénica		Media
	Media	Rango	Media	Rango	
pH	6.1	4.5-7.5	8	7.5-9	
DBO <sub>5</sub>	13000	4000-40000	180	20-550	
DQO	22000	6000-60000	3000	500-4500	
DBO <sub>5</sub> /DQO	0.58		0.06		
Sulfato	500	70-1750	80	10-420	
Calcio	1200	10-2500	60	20-600	
Magnesio	470	50-1150	180	40-350	
Hierro	780	20-2100	1.5	3-280	
Manganeso	25	0.3-65	0.7	0.03-45	
N-amoniaco					740
Cloruro					2120
Potasio					1085
Sodio					1340
Fósforo total					6
Cadmio					0.005
Cromo					0.28
Cobalto					0.05
Cobre					0.065
Plomo					0.09
Níquel					0.17
Cinc	5	0.1-120	0.6	0.03-4	

En la fase ácida del vertedero, la materia orgánica disuelta del lixiviado está constituida en gran parte por ácidos grasos que son fácilmente degradables, mientras que durante la fase metanogénica el contenido en materia orgánica disuelta del lixiviado es más recalcitrante (Persson *et al.*, 2006). También se han detectado significativos descensos de ácidos grasos volátiles libres, aminas volátiles y alcoholes en lixiviados metanogénicos en comparación con lixiviados acidogénicos (Nanny *et al.*, 2002). Harmsen (1983) analizó un lixiviado en fase ácida y otro en fase metanogénica. En el lixiviado de la fase ácida, más del 95% del contenido de carbono orgánico disuelto consistía en ácidos grasos volátiles y sólo un 1.3%

consistía en compuestos de alto peso molecular (1000). Además se detectaron aminas volátiles y alcoholes. En el lixiviado de la fase metanogénica, sin embargo, no se detectaron ningún ácido volátil, aminas o alcoholes y el 32 % del carbono orgánico disuelto consistía en compuestos de mayor peso molecular ( $MW > 1000$ ). También en lixiviado de fase metanogénica, Artiola-Fortuny and Fuller (1982) describieron más del 60% del contenido de carbono orgánico disuelto como material húmico.

Debido a que las concentraciones de los contaminantes varía ampliamente, a veces incluso en una base diaria, sería más descriptivo usar apropiadas relaciones entre los diferentes parámetros, en lugar de valores absolutos (Clement, 1995). Muchas relaciones entre los principales parámetros físico químicos de contaminación como  $DBO_5/DQO$ ,  $SV/ST$  y  $SO_4^{2-}/Cl^-$ , pueden reflejar la composición de materia orgánica en las muestras de lixiviado y están a sus vez relacionadas con la edad del lixiviado y con el grado de estabilización. Hay una serie de ratios que permiten observar el cambio de composición del lixiviado con la edad:

- **Relación  $DBO_5/DQO$**  (Factor de biodegradabilidad). La relación  $DBO_5/DQO$  puede ser considerada como una medida de la biodegradabilidad de la materia orgánica y por tanto de la madurez del lixiviado (El-Fadel *et al.*, 2002; Lo, 1996; Tatsi *et al.*, 2002). Esta relación tiende a descender a medida que la edad del vertedero aumenta, variando de 0.5 de lixiviado relativamente joven a 0.05-0.2 para un lixiviado más antiguo (más estabilizado) (Tchobanoglous *et al.*, 1996; Tatsi *et al.*, 2002). Este hecho sugiere que en lixiviados frescos existe una mayor proporción de material orgánico biodegradable que en lixiviados antiguos. Se ha demostrado que en lixiviados frescos aproximadamente 2/3 del carbono orgánico total consiste de ácidos grasos de cadena corta, mientras que en lixiviados antiguos, los principales compuestos orgánicos son refractarios, y por tanto no biodegradables, tales como ácidos húmicos y fúlvicos (Kjeldsen *et al.*, 2002; Tatsi *et al.*, 2002). Chen and Bowerman (1974) observaron un descenso en la relación  $DBO_5/DQO$  de 0.47 a 0.07 en un período de 23 años, mientras que

en un estudio realizado por Lo (1996) sobre lixiviados de vertederos de Hong Kong fue de 0.24 a 0.04. Se puede clasificar el lixiviado en tres categorías según su factor de biodegradabilidad (Lutfi, 2003):

I.  $F_b > 0.3$ : Lixiviado joven.

II.  $F_b$  entre 0.1 y 0.3: Lixiviado medio.

III.  $F_b < 0.1$  Lixiviado viejo.

- **Relación DQO/COT.** La relación DQO a carbono orgánico total representa una medida de la disponibilidad de carbono orgánico como fuente de energía. Una baja relación DQO/COT representa un estado más oxidado del carbono orgánico en el que el carbono está menos disponible como fuente de energía para el crecimiento microbiano (El-Fadel *et al.*, 2002). Esta relación también disminuye con el aumento de la edad del vertedero, ya que estos compuestos orgánicos oxidados son generalmente productos de degradación de la actividad microbiana y su cantidad aumenta a medida que la edad del vertedero aumenta (Cameron and McDonald, 1982). Esta relación varía desde 4.0 para lixiviados relativamente jóvenes hasta 1.16 para un lixiviado maduro. Lo (1996) observó un descenso de esta relación a medida que la edad de los diferentes vertederos aumentaba, variando de 4.1 para un vertedero joven a 2.7 para un vertedero antiguo.
- **Relación AGV/COT.** La relación ácidos grasos volátiles libres/COT también muestra un descenso con la edad del vertedero, desde 0.49 a 0.05. Debido a que los ácidos grasos volátiles son biodegradables un descenso en esta relación se corresponde con un descenso en la relación  $DBO_5/DQO$  (Chian and DeWalle, 1977).
- **Relación STV/STF.** De la misma forma, la relación Sólidos Totales Volátiles/Sólidos Totales Fijos (STV/STF) también disminuye con la edad, desde un valor de 2.0 para vertederos jóvenes hasta 0.2 para vertederos maduros. Esto es debido a que los compuestos orgánicos en el lixiviado disminuyen más rápidamente que los inorgánicos ya que los orgánicos disminuyen por descomposición y lavado, mientras que los inorgánicos sólo por lavado (Chian and DeWalle, 1977). Tatsi *et al.* (2002) observaron que

esta relación descendía gradualmente de 0.48 para lixiviados frescos a 0.28 para los antiguos.

- **Relación  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ .** La relación  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$  también desciende con el tiempo. Esto se ha atribuido al descenso en la concentración de sulfato como resultado de las condiciones anaerobias prevalecientes en el vertedero durante las cuales los sulfatos son reducidos a sulfuros. El sulfuro es precipitado con hierro y otros metales pesados. Esta relación está inversamente relacionada con el potencial de óxido-reducción. El descenso de este potencial con el tiempo refleja el grado de estabilización del lixiviado (Chian and DeWalle, 1977; Tatsi *et al.*, 2002; Lo, 1996).

Otros factores que también influyen en la composición del lixiviado son los siguientes (Qasim *et al.*, 1994; Christensen *et al.*, 1994):

- **Naturaleza de los residuos del vertedero.** La composición de los residuos influirá en la composición del lixiviado producido, ya que todos los contaminantes presentes en el lixiviado proceden, de una u otra forma de los residuos depositados. Por otro lado, la presencia de sustancias en los residuos que son tóxicas para la flora bacteriana puede retardar o inhibir los procesos de degradación biológicos con consecuencias en el lixiviado producido.
- **Forma de explotación del vertedero.** La tecnología empleada, grado de compactación, frecuencia y forma de la cubrición entre otros, condicionan significativamente tanto el lixiviado producido como su composición. El procesamiento de los residuos es un factor importante. Por ejemplo, los residuos depositados en balas producen un lixiviado con menores concentraciones de contaminantes, ya que se retarda la biodegradación al reducir el flujo de humedad e impedir el intercambio de nutrientes y de biomasa (El-Fadel *et al.*, 2002). También influye el pretratamiento mecánico y biológico de los residuos, es decir si se separa la fracción orgánica para ser compostada o determinados componentes para ser reciclados o reutilizados. El compostaje de la fracción orgánica de los residuos reduce las concentraciones de orgánicos del lixiviado, que pueden ser de 2 a 4 veces menos concentrado

que lixiviados de vertederos normales. Sin embargo, los niveles de la DQO no biodegradable no varían (Robinson *et al.*, 2005; Mostbauer *et al.*, 2005).

- **Profundidad de los residuos.** Bajo similares condiciones de precipitación y percolación, los lixiviados de vertederos más profundos adquieren mayores concentraciones de constituyentes debido a que hay un mayor tiempo de contacto y una mayor distancia a recorrer por el lixiviado (Qasim and Burchinal, 1970a,b). Karnchanawong *et al.* (1995) realizaron un estudio de la composición del lixiviado en lisímetros y obtuvieron que cuanto más profunda era la capa de residuos más altas eran las concentraciones de contaminantes producidas.
- **Clima y estación del año.** En climas más lluviosos el lixiviado tiende a estar más diluido que en climas áridos (Al-Yaqout *et al.*, 2003). Además dentro de un mismo clima se producen variaciones estacionales en la composición del lixiviado. Como se ha observado en diversos estudios (Tatsi *et al.*, 2002; Kjeldsen *et al.*, 2002; Akesson and Nilsson, 1997; Chu *et al.*, 1994) durante la estación húmeda se producen lixiviados con menores concentraciones de contaminantes que en la estación seca. Vadillo *et al.* (1999) estudiaron la influencia del clima en las características de los compuestos de lixiviados, observándose tres tipos distintos de lixiviados: 1) lixiviados producidos durante sequías muy fuertes, 2) lixiviados producidos durante lluvias fuertes y 3) lixiviados producidos en períodos normales. El primer tipo de lixiviados fue el que más mineralización obtuvo, mientras que el segundo alcanzó una baja mineralización y concentración química, lo que quiere decir que fueron los lixiviados más diluidos, y en último lugar, se encontraron los lixiviados de la tercera categoría que son los que se producen en condiciones normales de lluvia.

Debido a la amplia variabilidad de la composición del lixiviado es difícil predecir su concentración de contaminantes. A pesar de ello, se han desarrollado modelos para predecir la concentración de DQO del lixiviado (Gau *et al.*, 1998; Kouzeli-Katsiri *et al.*, 1999) o de nitrógeno (Mostbauer *et al.*, 2005), aunque como

se comentó en el apartado anterior, muchos modelos son integrados e incluyen la predicción tanto de volúmenes como de composición.

### **2.3. EFECTOS EN EL MEDIO AMBIENTE**

Los lixiviados representan el principal impacto ambiental de un vertedero a largo plazo, ya que otros impactos como la producción intensiva de gas son característicos sólo de la primera etapa de degradación de los residuos (sobre 10 años) (Ahel *et al.*, 1998). Aunque la vida media de contaminación de un vertedero se considera menor de 30 años, el mínimo período post-clausura, la vida de contaminación de los vertederos es más frecuente que sea al menos de varios cientos de años y más probablemente de miles de años o más (Lee *et al.*, 1996).

Considerando la composición de los lixiviados comentada anteriormente, se puede afirmar que se trata de efluentes líquidos altamente contaminantes que, por tanto, pueden llevar a serios problemas medioambientales en caso de no ser gestionados adecuadamente.

En condiciones normales, el lixiviado formado se acumula en el fondo de los vertederos. Desde ahí, si no existe un sistema de impermeabilización y aislamiento adecuado, o si éste falla (en caso de alguna rotura) puede producirse una filtración vertical o algún movimiento lateral, de forma que los constituyentes del lixiviado pueden migrar fuera del vertedero (Islam *et al.*, 2002). Las relativamente altas temperaturas alcanzadas durante la biotransformación de la materia orgánica pueden deteriorar el sistema de aislamiento (Jiménez *et al.*, 2002). Incluso hay algunos solventes orgánicos que pueden penetrar a través de las membranas de impermeabilización intactas (Lee *et al.*, 1996). Una vez liberados los lixiviados al medio ambiente, éstos se convierten en fuentes potenciales de contaminación de suelos, aguas superficiales y subterráneas y, suponen además una amenaza para los seres vivos debido a su toxicidad.

#### **2.3.1. Contaminación de aguas subterráneas**

Hay numerosos casos de contaminación de agua subterránea por lixiviados en vertederos con insuficiente recogida de lixiviado y en especial en vertederos



antiguos en donde no se tomó ninguna medida para prevenir su infiltración. Un ejemplo es el caso del vertedero de El Jadida, uno de los muchos vertederos incontrolados de Marruecos, sin sistema de impermeabilización del fondo ni sistema de recogida del lixiviado. El agua subterránea asciende en varias partes del vertedero y, por tanto, el contacto permanente del lixiviado con el agua subterránea lleva a una contaminación significativa del agua, con concentraciones de contaminantes que exceden ampliamente los valores estándares para agua potable (Chofqi *et al.*, 2004). En el vertedero de Jakusevec en Zagreb (Croacia) los residuos se depositaron directamente en los sedimentos aluviales altamente permeables sólo a unos kilómetros aguas arriba de una zona protegida de agua subterránea y sin ninguna barrera de protección. El lixiviado estaba contaminando los principales recursos de agua subterránea de la zona (Mikac *et al.*, 1998; Ahel *et al.*, 1998).

Ya en 1993, la EPA (Agencia de Protección Ambiental Americana) estimó que había alrededor de 55.000 vertederos en los Estados Unidos y que de ellos, un 75% estaban contaminando aguas subterráneas (Jones-Lee *et al.*, 1993). En la mayoría de estos vertederos no se tuvo en cuenta el potencial impacto del lixiviado generado en la calidad del agua subterránea ni al considerar su ubicación, ni durante su construcción, operación y clausura.

En la bibliografía se encuentran numerosos ejemplos de contaminación de aguas subterráneas en países de todo el mundo como Canadá (Liu *et al.*, 2004); Finlandia (Niiningen *et al.*, 1994); Turquía (Karaguzel *et al.*, 1998); Argentina (Bocanegra *et al.*, 2001); India (Haq, 2003); Dinamarca (vertedero de Vejen (Christensen *et al.*, 1996; Christensen, *et al.*, 1998; Jensen *et al.*, 1999b) y vertedero de Grindsted (Heron *et al.*, 1998)); los Países Bajos (vertedero de Banisveld) (Van Breukelen *et al.*, 2003); y Taiwán (vertedero de Taichung) (Chen *et al.*, 1997). En nuestro país se pueden mencionar por ejemplo los casos del vertedero de Barcelona (Albaiges *et al.*, 1986) y del vertedero de La Mina, Marbella (Málaga) (Vadillo *et al.*, 1998).

Se han desarrollado diversos modelos para predecir el riesgo de contaminación de aguas subterráneas por lixiviado (Liu *et al.*, 2004), así como de transporte de materia orgánica de la pluma contaminante del lixiviado (Chen *et al.*, 1997). El

alcance de las plumas contaminantes suele ser relativamente corto; la mayoría son relativamente estrechas y no exceden la anchura del vertedero (unos cientos de metros en anchura y menos de 1000 m en longitud) (Christensen, *et al.*, 2001). En la mayor parte de los casos se producen procesos de atenuación natural (dilución, procesos redox, volatilización, complejación, sorción, precipitación, intercambio iónico y degradación microbiana) que tratan muchos de los contaminantes en su migración desde el vertedero hacia la zona saturada del acuífero (Mikac *et al.*, 1998; Van Breukelen *et al.*, 2003; Christensen *et al.*, 2001).

Sin embargo, pequeñas cantidades de lixiviado pueden contaminar grandes cantidades de agua subterránea, convirtiéndola en no apta para el uso doméstico y otros muchos propósitos (Lee *et al.*, 1996). Fatta *et al.* (1999) analizaron la calidad del agua subterránea cercana al vertedero de Ano Liosia (Grecia) y concluyeron que era no potable y no adecuada para el riego debido a que la mayoría de los parámetros superaban los límites permisibles establecidos por la legislación. Un estudio realizado por Haq (2003) en un vertedero de la India, reveló que el agua subterránea estaba siendo afectada por la percolación de lixiviado, convirtiéndola en no apta para bebida debido a los altos valores de DQO, DBO<sub>5</sub>, COT, bacterias coliformes así como problemas de color y de olores.

El agua subterránea contaminada con lixiviado contiene una serie de contaminantes que, si se encuentran presentes en suficientes cantidades, pueden causar una degradación severa de la calidad del agua subterránea e impedir su uso para suministro de agua potable (Jones-Lee *et al.*, 1993). Por ejemplo, los orgánicos medidos como DBO, DQO o COT pueden causar problemas de olor y de sabor y agotamiento del oxígeno presente en el agua. Algunos de estos orgánicos pueden servir como co-sustratos para microorganismos que pueden facilitar la conversión de compuestos químicos peligrosos en formas incluso más peligrosas. El aumento en las concentraciones de sólidos totales disueltos, dureza y otros muchos constituyentes de este tipo convierten al agua en más corrosiva para las instalaciones de fontanería y tienden a formar revestimientos en calentadores de agua, etc., requieren el uso de mayores cantidades de jabón y detergentes para el lavado y acortan la vida de ropas, lavadoras, lavavajillas, etc. El hierro y manganeso causan

coloraciones en instalaciones, ropa y otros materiales. El sulfuro de hidrógeno provoca mal olor además de aumentar la corrosión de las tuberías. También contienen amoníaco y una variedad de compuestos orgánicos nitrogenados. Los nitratos por encima de 10 mg N/l son un peligro para la salud pública en el agua subterránea ya que pueden causar metahemoglobinemia (Jones-Lee *et al.*, 1993).

El agua subterránea contaminada con lixiviado es difícil de limpiar y el coste es enorme (Jones-Lee *et al.*, 1993; Chen *et al.*, 1997). Además, no se puede confiar en que el agua subterránea tratada y el acuífero asociado, proporcionen un suministro seguro de agua de bebida debido a que se desconoce la capacidad de eliminación de contaminantes no convencionales presentes en el lixiviado. Los altos costes asociados a la depuración de aguas subterráneas contaminadas por lixiviados llevó a la EPA estadounidense, US EPA (1991) a concluir que una vez que un pozo de suministro de agua había sido contaminado con lixiviado, éste debía ser abandonado para suministro de agua (Jones-Lee *et al.*, 1993).

### **2.3.2. Contaminación de aguas superficiales**

Otro problema es la contaminación de aguas superficiales, bien por contacto directo con el lixiviado o por descarga a las mismas de acuíferos contaminados con lixiviados (Assmuth *et al.*, 1993; Ritter *et al.*, 2002). Un ejemplo de contaminación de aguas superficiales es el caso del río Jaboatao en Brasil (De lima *et al.*, 2002) o del vertedero de Kampala (Uganda) que está contaminando al arroyo Kitetikka (Mwiganga *et al.*, 2005). Este arroyo es usado por las comunidades locales para extracción de agua para consumo humano y animal en puntos tanto aguas arriba como aguas abajo del vertedero. El problema se agrava por la disposición en el vertedero de residuos peligrosos de industrias y de hospitales sin ningún pre-tratamiento, de forma que se ha llegado a detectar un elevado número de coliformes en el agua contaminada, lo puede dar lugar a enfermedades como el cólera, la disentería o el tífus.

En la figura 2.9 se muestran dos ejemplos de ríos contaminados con lixiviados.



Figura 2.9. Ríos contaminados con lixiviados.

Por otro lado, la descarga en un río de lixiviados con alto contenido en orgánicos aumenta su demanda bioquímica de oxígeno, lo que reduce la concentración de oxígeno disponible para los organismos vivos existentes (peces, macroinvertebrados, etc.). El lixiviado además contiene nutrientes como nitrógeno y fósforo, que cuando son liberados al agua pueden causar eutrofización (Clément *et al.*, 1995; Mwiganga *et al.*, 2005).

### **2.3.3. Contaminación de suelos**

De la misma forma, los suelos también pueden verse afectados, no sólo el suelo bajo el vertedero sino cualquier zona que entre en contacto con lixiviado, directamente o a través de aguas superficiales o subterráneas contaminadas con lixiviado. La infiltración de lixiviado en el suelo bajo el vertedero produce una reducción de la conductividad hidráulica principalmente debido a la precipitación de metales pesados y al taponamiento de los espacios vacíos del suelo como resultado del crecimiento microbiano. Esta reducción de la conductividad hidráulica se ha demostrado ser de 3 órdenes de magnitud, llevando a un atoramiento del suelo a reducirse la porosidad (Islam *et al.*, 2002).

Por otro lado, el riego del suelo con lixiviado aumenta significativamente su salinidad, lo que además de producir un descenso de su calidad, produce una perturbación de la cobertura vegetal y de los organismos del suelo debido a sus efectos ecotoxicológicos. Esto afecta a la actividad microbiana del suelo y el ciclo de importantes nutrientes como P, N y C (Hernández *et al.*, 1999).

### 2.3.4. Efectos en los seres vivos

Asimismo, a todos estos efectos ambientales hay que añadir el riesgo de afección a los seres vivos, incluyendo al hombre, si éstos entran en contacto con lixiviado directamente o por cualquier otra vía (suelo, aguas subterráneas o superficiales contaminadas). Se ha demostrado la toxicidad del lixiviado en diversos organismos como las bacterias luminiscentes *Vibrio fischeri* (Isidoro *et al.*, 2003; Silva *et al.*, 2004; Pivato *et al.*, 2006) y *Photobacterium phosphoreum* (Devare *et al.*, 1994); distintas especies de algas verdes (Cheung *et al.*, 1993); macroinvertebrados (Cingolani *et al.*, 1992; Bloor *et al.*, 2005); microcrustáceos (Millemann *et al.*, 1980; Assmuth, *et al.*, 1995; Isidoro *et al.*, 2003; Silva *et al.*, 2004) como *Daphnia magna* y *Artemia salina* o peces (Ernst *et al.*, 1994; Silva *et al.*, 2004). En un estudio realizado por Haarstad *et al.* (2004) se detectaron desórdenes en la reproducción de peces por estar expuestos a sustancias específicas endocrinas activas procedentes de la contaminación con lixiviados. También se ha observado toxicidad en plantas acuáticas como la lenteja de agua o *Lemna minor* (Clément *et al.*, 1995) o plantas terrestres como *Brassica rapa* y *Lepidium sativum* (Devare *et al.*, 1994) o el sauce (*Salix sp.*) (Dimitriou *et al.*, 2006). El riego de los sauces con lixiviado produce daño en las hojas y envejecimiento prematuro y reducción en la producción de biomasa (Dimitriou *et al.*, 2006). También se ha observado toxicidad en agua subterránea contaminada con lixiviado (Baun *et al.*, 2000).

Esta toxicidad del lixiviado viene determinada por su composición. Se ha llegado a encontrar una relación entre los componentes del lixiviado y los datos de toxicidad mediante análisis de regresión, de forma que las muestras más contaminadas resultan ser las más tóxicas (Clément *et al.*, 1997). La toxicidad viene dada por compuestos como nitrógeno orgánico, amoníaco, alcalinidad, conductividad, DQO y otros compuestos adicionales como fenoles, hidrocarburos, sulfuros, cianuros, ácidos grasos y metales pesados (como Ag, Hg, Pb, Cd, Mn, Zn, Cu) (Clément *et al.*, 1993, 1995 y 1997). Para el caso del amoníaco, el mayor tóxico para la mayoría de vertederos que reciben residuos domésticos, su forma tóxica son las especies no ionizadas, las cuales se encuentran en mayor proporción a pH alto de

forma que la alcalinidad aumenta su toxicidad. También se ha demostrado la toxicidad de un lixiviado antes de un tratamiento biológico está dominada por el amoníaco mientras que tras el tratamiento está dominado por la toxicidad del nitrito formado por nitrificación (Göran *et al.*, 2005). Los metales pesados son bioacumulativos, es decir, se acumulan en los tejidos de los organismos sin poder ser eliminados, aumentando su concentración en los niveles tróficos superiores. En consecuencia se vuelven tóxicos cuando alcanzan concentraciones críticas e inducen a enfermedades serias como anomalías genéticas y riesgo de cáncer (cadmio, arsénico), efectos neurotóxicos, fallos renales (plomo, mercurio...), complicaciones cardíacas y respiratorias (níquel), etc. (Chofqi *et al.*, 2004).

Otros compuestos presentes en los lixiviados como el cloruro de metilo, el tetracloruro de carbono, clorobencenos y arsénico son sustancias cancerígenas. Algunos compuestos como el bisfenol A, los alquifenoles o ésteres del ácido ftálico son disruptores endocrinos, es decir, son capaces de alterar el sistema hormonal, pudiendo asociarse esta alteración incluso con la generación de cáncer (Yamamoto *et al.*, 2001; Asakura *et al.*, 2004). Krishnan *et al.* (1993) observaron que Bisfenol A que había migrado de frascos de policarbonato aumentaba la proliferación de cáncer de pecho. Behnisch *et al.* (2001) detectaron en lixiviados 29 disruptores endocrinos incluyendo desde bajas concentraciones de pesticidas a altas concentraciones de aditivos plásticos (ftalatos, bisfenol A, etc.), así como compuestos similares a las dioxinas. También se ha demostrado una mutagenicidad/genotoxicidad del lixiviado en numerosos estudios (Omura *et al.*, 1992; Schrab *et al.*, 1993; Helma *et al.*, 1996; Beg *et al.*, 1997; Cabrera *et al.*, 1999). Compuestos lipofílicos asociados con el lixiviado (Ej PCBs) podrían ser acumulados por la biota acuática y finalmente pasar a la cadena alimentaria (Ritter *et al.*, 2002).

En algunos estudios de toxicidad de determinados tipos de lixiviados se ha llegado a la conclusión de que en muchos de los casos los lixiviados tendrían que ser diluidos más de 10000 veces para hacerlos inocuos para la biota medioambiental (Clément *et al.*, 1996).

### **3. LEGISLACIÓN APLICABLE**

La problemática de los lixiviados ha llevado a la necesidad de establecer una legislación adecuada que exija una serie de requisitos en los vertederos con objeto de prevenir posibles problemas causados por los lixiviados.

Los lixiviados de vertedero aparecen catalogados como residuo (CER 1907) en el Catálogo Europeo de Residuos (Decisión 2000/532/CE), dentro del apartado 19 relativo a residuos de las instalaciones para el tratamiento de residuos.

El lixiviado se ve afectado, por un lado, por la normativa relativa a vertederos ya que es ahí en donde se genera y, por otro lado, por la normativa relativa a vertidos por tratarse de un efluente líquido contaminante susceptible de ser vertido al dominio público hidráulico.

En cuanto a la normativa relativa a vertederos, existe una legislación tanto a nivel europeo, como estatal y autonómico. La Directiva 1999/31/CE del Consejo, relativa al Vertido de Residuos fue la primera normativa aprobada a nivel europeo en materia de vertederos controlados. Posteriormente, el artículo 16 y el anexo II de dicha directiva, relativo a los criterios y procedimientos de admisión de residuos en los vertederos fue desarrollado por la Decisión 2003/33/CE. Esta Directiva ha sido transpuesta a nuestro derecho interno mediante el Real Decreto 1481/2001 por el que se regula la eliminación de residuos mediante depósito en vertedero. En Inglaterra se ha hecho mediante la Regulación de Vertederos de 2002 (The Landfill (England and Wales) Regulations 2002) de 13 de junio de 2002. En España, en relación a la legislación autonómica, pocas son las Comunidades Autónomas que han desarrollado normas adicionales de protección en materia de vertederos en el ámbito de sus competencias. Destaca Cataluña, que aprobó en el año 1997 una norma más estricta, el Decreto 1/1997, sobre la disposición del rechazo de los residuos en depósitos controlados, previo incluso a la aprobación de la Directiva Europea, cuya aprobación así como la del RD 1481/2001 no supuso modificaciones importantes.

Por lo que respecta a la normativa relativa a vertidos tenemos a nivel europeo la Directiva Marco del Agua (Directiva 2000/60/CE), por la que se establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas y la Directiva IPPC (Directiva 96/61/CE), relativa a la prevención y al control integrados de la contaminación y que regula la concesión de autorizaciones ambientales integradas, incluyéndose los aspectos relativos a vertidos. A nivel estatal, en España tenemos el Real Decreto Legislativo 1/2001, por el que se aprueba el texto refundido de la Ley de Aguas y el Real Decreto 849/1986, por el que se aprueba el Reglamento de Dominio Público Hidráulico y su modificación mediante el Real Decreto 606/2003, de 23 de mayo. La Directiva IPPC ha sido transpuesta a nuestro derecho interno mediante la Ley 16/2002 de Prevención y Control integrados de la Contaminación. En Inglaterra se dispone del Acto de Recursos del Agua de 1991 (Water Resources Act 1991), modificado por el Acto Ambiental de 1995 (Environment Act 1995) y el Acto del Agua de 2003 (Water Act 2003).

### **3.1. LEGISLACIÓN RELATIVA A VERTEDEROS**

La Directiva 1999/31/CE del Consejo, relativa al Vertido de Residuos fue transpuesta a la legislación española mediante el Real Decreto 1481/2001, por el que se regula la eliminación de residuos mediante depósito en vertedero y a la legislación inglesa mediante la Regulación de Vertederos de 2002 (The Landfill (England and Wales) Regulations 2002). El contenido de todas estas normas es muy similar al de la Directiva al ser transposiciones de ésta. Por tanto se comentará sólo la Directiva.

En la Directiva se define lixiviado como “cualquier líquido que percole a través de los residuos depositados y que sea emitido o esté contenido en un vertedero”.

En relación a los lixiviados destaca lo recogido en los anexos en cuanto a los requisitos generales que deben cumplir los vertederos (Anexo I), los criterios de admisión de residuos (Anexo II) y los procedimientos de control y vigilancia en las fases de explotación y de mantenimiento posterior (Anexo III).



En el punto 2 del Anexo I, en relación al control de aguas y gestión de lixiviados se establece que **“se tomarán las medidas oportunas** con respecto a las características del vertedero y a las condiciones meteorológicas, con objeto de:

- Controlar el agua de las precipitaciones que penetre en el vaso del vertedero.
- Impedir que las aguas superficiales o subterráneas penetren en los residuos vertidos.
- Recoger y controlar las aguas contaminadas y los lixiviados.
- **Tratar las aguas contaminadas y los lixiviados recogidos del vertedero de forma que se cumpla la norma adecuada requerida para su vertido”.**

El punto 3 del mismo anexo, relativo a la protección del suelo y de las aguas establece cómo debe estar diseñado el vertedero en cuanto al sistema de impermeabilización y de **recogida de lixiviados** con objeto de evitar la contaminación del suelo y de las aguas superficiales y subterráneas con lixiviados.

En el Anexo II se recogen los criterios y procedimientos para la admisión de residuos. Este anexo ha sido desarrollado por la Decisión 2003/33/CE del Consejo de 19 de diciembre de 2002, por la que se establecen los criterios y procedimientos de admisión de residuos en los vertederos con arreglo al artículo 16 y al anexo II de la Directiva 1999/31/CEE. La regulación de los residuos que van al vertedero es un aspecto importante, ya que la composición del lixiviado dependerá principalmente del tipo de residuos depositados. El procedimiento de admisión de residuos en los vertederos incluye **ensayos de lixiviación de los residuos que se van a depositar**, estableciéndose unos valores límite de lixiviación distintos según el tipo de vertedero. Los componentes para los que establece unos valores límite de lixiviación son: As, Ba, Cd, Cr total, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Zn, Cloruro, Fluoruro, Sulfato, Índice de fenol, Carbono orgánico disuelto (CODi) y Sólidos totales disueltos (STD). También establece, en determinados casos, valores límite para otros parámetros como carbono orgánico total, benceno, tolueno, etilbenceno y xilenos, bifenilos policlorados, aceite mineral, hidrocarburos policíclicos aromáticos, pH y capacidad de neutralización de ácidos.

En el anexo III se recogen los procedimientos de control y vigilancia en las fases de explotación y de mantenimiento posterior. En cuanto a los datos meteorológicos, establece que si la autoridad competente decide que el balance hidrológico constituye un instrumento eficaz para evaluar si se acumula lixiviado en el vaso de vertido o si el emplazamiento presenta filtraciones, se recomienda recoger los datos de la vigilancia que aparecen en la tabla 3.1, en el vertedero o de la estación meteorológica más próxima.

Tabla 3.1. Datos meteorológicos a recoger (Directiva 1999/31/CE).

	Fase de explotación	Fase de mantenimiento posterior
Volumen de precipitación	A diario	Diariamente, más los valores mensuales
Temperatura (mín., máx., 14.00 h. HCE)	A diario	Media mensual
Dirección y fuerza del viento dominante	A diario	No se exige
Evaporación (lisímetro o mediante otros métodos adecuados)	A diario	Diariamente, más los valores mensuales
Humedad atmosférica (14.00 h HCE)	A diario	Media mensual

En lo referente a los datos de emisión y control de aguas y lixiviados y protección de aguas subterráneas establece qué muestras deben recogerse de lixiviados y de aguas superficiales y subterráneas si las hay, cómo debe realizarse la toma de muestras, así como las mediciones que hay que realizar. Los parámetros que deban medirse y las sustancias que deban analizarse varían conforme a la composición de los residuos depositados y deberán indicarse en el documento de autorización y reflejar las características de lixiviación de los residuos. La frecuencia de la toma de muestras y análisis que figura en la Directiva aparece en la tabla 3.2.

Tabla 3.2. Frecuencia de la toma de muestras y análisis (Directiva 1999/31/CE).

	Fase de explotación	Fase de mantenimiento posterior
Volumen de los lixiviados	Mensualmente	Cada seis meses
Composición de los lixiviados	Trimestralmente	Cada seis meses
Volumen y composición de las aguas superficiales	Trimestralmente	Cada seis meses
Nivel de las aguas subterráneas	Cada seis meses	Cada seis meses
Composición de las aguas subterráneas	Frecuencia específica del lugar	Frecuencia específica del lugar

En España, a nivel autonómico, Cataluña ha sido la Comunidad Autónoma más avanzada, desarrollando una legislación más estricta y adelantándose a la Directiva 31/99/CEE y al RD 1481/2001, mediante el **Decreto 1/1997**, de 7 de enero, sobre la disposición del rechazo de los residuos en depósitos controlados. En relación al lixiviado, recoge por un lado aspectos preventivos como los criterios de aceptación de los residuos (Anexo I) similares a los que establece la Decisión 2003/33/CE, la ubicación del vertedero (anexo II), cómo debe de realizarse la impermeabilización del vaso y el drenaje de los lixiviados (anexo III) y, en relación a las balsas de almacenamiento del lixiviado (Anexo IV), cómo han de ser evacuados los lixiviados hasta ellas, cómo han de ser impermeabilizadas y qué volumen deberán tener, así como los sistemas de protección para prevención de accidentes como caídas a las balsas. Por otro lado, hace referencia también a aspectos relativos a la explotación del vertedero así como los procedimientos de mantenimiento y control postclusura, en donde se incluyen entre otros aspectos, los análisis que se le deben de realizar a los lixiviados y a las aguas subterráneas y su periodicidad. Un aspecto novedoso de esta legislación es el establecimiento de la **prohibición de regar con lixiviados** la masa de residuos depositada u otras zonas de la instalación o caminos de acceso (punto IV.11 del anexo IV).

### **3.2. LEGISLACIÓN RELATIVA A VERTIDOS**

A nivel europeo las aguas y en concreto los vertidos a las aguas se encuentran regulados por la Directiva 2000/60/CE, por la que se establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas. A nivel estatal, en España los vertidos se encuentran regulados por Real Decreto Legislativo 1/2001, de 20 de julio, por el que se aprueba el texto refundido de la Ley de Aguas y por el Real Decreto 849/1986, por el que se aprueba el Reglamento de Dominio Público Hidráulico, modificado por el Real Decreto 606/2003.

Se establece en el Capítulo II, del Título V del texto refundido de la Ley de Aguas y en el Capítulo II del Título III del Real Decreto 606/2003, relativo a los vertidos, que queda prohibido, con carácter general el vertido directo o indirecto de aguas y productos residuales susceptibles de contaminar las aguas continentales o

cualquier otro elemento del dominio público hidráulico, salvo que se cuente con la previa autorización. Ahí queda incluido el vertido de lixiviados.



Figura 3.1. Vertido de lixiviados.

Las autorizaciones de vertido deberán especificar las instalaciones de depuración necesarias y los elementos de control de su funcionamiento, así como los límites cuantitativos y cualitativos (valores límite de emisión) que se impongan a la composición del efluente, las condiciones en que éstos deben realizarse y el importe del canon de control de vertido. Los valores límite de emisión del vertido se impondrán para los parámetros característicos de la actividad causante del vertido, deberán ser adecuados para el cumplimiento de las normas de calidad ambiental del medio receptor y no podrán alcanzarse mediante técnicas de dilución.

Por otro lado, la concesión de permisos y autorizaciones de vertidos se encuentra también regulada, a nivel europeo, por la Directiva 96/61/CE relativa a la prevención y al control integrados de la contaminación (IPPC) y a nivel estatal por su transposición en la Ley 16/2002 de Prevención y Control integrados de la Contaminación (IPPC). En el Anexo 1 de ambas normativas aparecen las actividades que se encuentran afectadas por esta normativa, en la que se incluyen dentro del apartado 5, relativo a gestión de residuos: “5.4. Vertederos de todo tipo de residuos que reciban más de 10 toneladas por día o que tengan una capacidad total de más de 25.000 toneladas con exclusión de los vertederos de residuos inertes”. Por tanto, las licencias de vertido de los vertederos que cumplan con las características descritas en dicho apartado se encontrarán reguladas por la ley IPPC.

Además, la ley IPPC deroga las prescripciones establecidas en la legislación sectorial que se cita a continuación, en relación con los procedimientos de solicitud, concesión, revisión y cumplimiento de las siguientes autorizaciones ambientales:

- Autorizaciones de vertidos a las aguas continentales de cuencas intracomunitarias, reguladas en el Texto Refundido de la Ley de Aguas, aprobado mediante Real Decreto Legislativo 1/2001, de 20 de julio (RCL 2001, 1824, 2906)
- Autorizaciones de vertidos al dominio público marítimo terrestre, desde tierra al mar, reguladas en la Ley 22/1988, de 28 de julio (RCL 1988, 1642), de Costas.

En la autorización ambiental integrada se fijarán las condiciones ambientales que se exigirán para la explotación de las instalaciones y, entre otros aspectos, se especificarán los valores límite de emisión de sustancias contaminantes. En el anexo 3 de la Directiva y Ley IPPC aparece la Lista de las principales sustancias contaminantes que se tomarán obligatoriamente en consideración si son pertinentes para fijar valores límite de emisiones al agua, coincidente con la lista indicativa de los principales contaminantes recogida en el anexo VIII de la Directiva Marco del Agua (2000/60/CE) y con el Anexo II del Reglamento de Dominio Público Hidráulico modificado por el Real Decreto 606/2003:

1. Compuestos organohalogenados y sustancias que puedan dar origen a compuestos de esta clase en el medio acuático.
2. Compuestos organofosforados.
3. Compuestos organoestánicos.
4. Sustancias y preparados cuyas propiedades cancerígenas, mutágenas o que puedan afectar a la reproducción en el medio acuático o vía el medio acuático estén demostradas.
5. Hidrocarburos persistentes y sustancias orgánicas tóxicas persistentes y bioacumulables.
6. Cianuros.
7. Metales y sus compuestos.
8. Arsénico y sus compuestos.
9. Biocidas y productos fitosanitarios.
10. Materias en suspensión.

## Legislación aplicable

11. Sustancias que contribuyen a la eutrofización (en particular nitratos y fosfatos).
12. Sustancias que ejercen una influencia desfavorable sobre el balance de oxígeno (y computables mediante parámetros tales como DBO, DQO).

Las autorizaciones de vertido además limitarán las sustancias peligrosas propias de la actividad causante del vertido. En relación a las sustancias peligrosas, en el Real Decreto 606/2003 se hace referencia a las sustancias que se muestran en la tabla 3.3.

Tabla 3.3. Sustancias peligrosas (Real Decreto 606/2003).

LISTA I	LISTA II	LISTA PRIORITARIA
Mercurio	Atrazina	Alacloro
Cadmio	Benceno	Antraceno
Hexaclorociclohexano (HCH)	Clorobenceno	Atrazina
Tetracloruro de carbono	Diclorobenceno (isómeros orto, meta y para)	Benceno
Diclorodifeniltricloroetano (DDT)	Etilbenceno	Difeniléteres bromados
Pentaclorofenol	Metoalacloro	Cadmio y sus compuestos
Aldrín, dieldrín, Endrín, Isodrín	Naftaleno	C <sub>10-13</sub> -cloroalcanos
Hexaclorobenceno	Simazina	Clorofeninfos
Hexaclorobutadieno	Terbutilazina	Cloropirifos
Cloroformo	Tolueno	1,2-dicloroetano
1,2 dicloroetano	Tributilestaño (compuestos de butilestaño)	Diclorometano
Tricloroetileno	1,1,1,-Tricloroetano	Di(2-etilhexil)ftalato (DEHP)
Percloroetileno	Xileno (isómeros orto, meta, para)	Diurón
Triclorobenceno	Cianuros totales	Endosulfán
	Fluoruros	Fluoranteno
	Arsénico total	Hexaclorobenceno
	Cobre disuelto	Hexaclorobutadieno
	Cromo total disuelto	Hexaclorociclohexano (gamma-isómero, lindano)
	Níquel disuelto	Isoproturón
	Plomo disuelto	Plomo y sus compuestos
	Selenio disuelto	Mercurio y sus compuestos
	Cinc total	Naftaleno
		Níquel y sus compuestos
		Nonilfenoles (4-(para)-nonilfenol)
		Octilfenoles (para-ter-octilfenol)
		Pentaclorobenceno
		Pentaclorofenol
		Hidrocarburos poliaromáticos:
		(Benzo(a)pireno),
		(Benzo(b)fluoranteno),
		(Benzo(g,h,i)perileno),
		(Benzo(k)fluoroanteno),
		(Indeno(1,2,3-cd)pireno)
		Simazina
		Compuestos del tributiltín
		(Tributiltín catión)
		Triclorobencenos (1,2,4-triclorobenceno)
		Triclorometano (cloroformo)
		Trifluralina

La lista I de dicha tabla está integrada por las sustancias contenidas en la Orden de 12 de noviembre de 1987, sobre normas de emisión, objetivos de calidad y métodos de medición de referencia relativos a determinadas sustancias nocivas o peligrosas contenidas en los vertidos de aguas residuales, modificada por las Órdenes de 13 de marzo de 1989, de 27 de febrero de 1991, de 28 de junio de 1991 y de 25 de mayo de 1992. La Lista II está integrada por las sustancias contenidas en el Real Decreto 995/2000, de 2 de junio, por el que se fijan objetivos de calidad para determinadas sustancias contaminantes y se modifica el Reglamento de Dominio Público Hidráulico, aprobado por el Real Decreto 849/1986. La Lista prioritaria está integrada por las sustancias contenidas en la Decisión n.º. 2455/2001/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 20 de noviembre de 2001 por la que se aprueba la lista de sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas, y por la que se modifica la Directiva 2000/60/CE. El lixiviado de vertedero contiene muchos de los contaminantes incluidos en dichas listas.

En Inglaterra los vertidos se encuentran regulados por el Acto sobre Recursos de agua de 1991 (Water Resources Act 1991), modificado por el Acto Ambiental de 1995 (Environment Act 1995) y por el Acto del Agua de 2003 (Water Act 2003). El vertedero de Harnhill en Bristol (Inglaterra) posee una licencia de vertido de la Agencia Medioambiental, cuyas condiciones de vertido son las siguientes (Marcus Hodges Environment Ltd, 2004):

1. El vertido no debe contener ninguna materia nociva, peligrosa o contaminante ni ningún residuo sólido.
2. La descarga estará formada sólo por efluente del vertedero, incluyendo agua subterránea, lixiviado y drenaje del vertedero.
3. El vertido se debe de realizar de la forma indicada y en el lugar indicado.
4. El volumen de efluente vertido no debe de exceder los 2500 m<sup>3</sup> en ningún período de 24 horas consecutivas. La descarga no excederá los 30 l/s.
5. Composición del vertido:
  - Ninguna muestra deberá contener más de:

- (a) 20 mg/l de DBO (medida después de 5 días a 20°C con nitrificación inhibida mediante alil tiourea).
  - (b) 70 mg/l de nitrógeno amoniacal (expresado como N).
  - (c) 100 mg/l de sólidos en suspensión (medidos tras secar a 105 °C).
  - (d) 5 mg/l de hierro total (como Fe).
- El pH no deberá ser menor de 6 ni mayor de 9.
  - El vertido no deberá contener aceites o grasas en suficiente cantidad para producir una película visible en la superficie del agua receptora.

Además, en caso de que se produzca un cambio en la composición del vertido se deberá de notificar a la Agencia de Medio Ambiente cualquier aumento o introducción en el efluente de una serie de sustancias peligrosas fijadas.

Para cumplir todos los requisitos marcados por la legislación se hace necesaria una gestión adecuada de los lixiviados generados en un vertedero.

## **4. GESTIÓN DE LIXIVIADOS**

Una gestión adecuada de los lixiviados generados en un vertedero es un aspecto de vital importancia para evitar su potencial impacto ambiental. Ello requiere disponer de un correcto sistema de aislamiento y de recogida y tratamiento del lixiviado. Asimismo es necesario tomar medidas preventivas destinadas a minimizar la generación de lixiviado y reducir su concentración de contaminantes. Entre estas medidas se encuentran por ejemplo la imposición de restricciones en el tipo de residuos depositados, el desvío de aguas superficiales y el uso de coberturas impermeables diarias y finales para minimizar la infiltración de la precipitación (Pavelka *et al.*, 1993). También se está requiriendo el que los vertederos estén ubicados por encima del nivel freático para evitar la contaminación de aguas subterráneas (Jones-Lee *et al.*, 1993).

El sistema de aislamiento es imprescindible para minimizar o eliminar la filtración y movimiento del lixiviado fuera del vertedero, tanto por el fondo como



por los laterales. Hasta 1992, el material de aislamiento más usado ha sido arcilla por su resistencia al flujo del lixiviado y por su facilidad para absorber y retener muchos de los constituyentes químicos encontrados en el mismo. Sin embargo, está ganando en popularidad el uso de aislantes formados por una combinación mixta de geomembrana y arcilla, especialmente por la resistencia proporcionada por las geomembranas al movimiento del lixiviado (Tchobanoglous *et al.*, 1994; Jiménez *et al.*, 2002).

Los vertederos suelen disponer de un sistema de captación de los lixiviados que pretende evitar la acumulación del lixiviado en el fondo del vertedero. La configuración más es una red en “espina de pescado”, formada por un colector principal al que vierten ramales transversales que cubren prácticamente toda la superficie de acopio de residuos (Fontanet *et al.*, 1999).

Los lixiviados captados normalmente son almacenados en balsas diseñadas para gestionarlos posteriormente, aunque también hay vertederos que disponen de pozos de bombeo de donde se extraen los lixiviados directamente del fondo del vertedero. Estas balsas de almacenamiento de lixiviados deberán estar situadas preferentemente en lugares donde por gravedad sea posible el drenaje de los líquidos y deberán estar impermeabilizadas y diseñadas para tener capacidad suficiente para albergar todos los lixiviados generados (Fontanet *et al.*, 1999). En la figura 4.1 se muestra el aspecto de una balsa de recogida de lixiviados.



Figura 4.1. Balsa de recogida de lixiviados.

Una vez que el lixiviado ha sido captado y almacenado en balsas, en su caso, es necesario darle un tratamiento adecuado. La selección y diseño de un proceso de

tratamiento de lixiviado no es simple. Requiere el conocimiento del diseño del vertedero, los volúmenes de lixiviado generados y su composición, los requerimientos impuestos por la legislación, el grado de tratamiento necesario, las alternativas tecnológicas y los costes (Qasim *et al.*, 1994). Además debe estar diseñado para proporcionar un servicio adecuado a lo largo de toda la vida del vertedero (30 años o más). Durante este tiempo, la composición del lixiviado cambiará, la tecnología puede mejorar, puede haber nuevas leyes y regulaciones y los factores económicos pueden cambiar. Por tanto se deben considerar estas posibilidades y favorecerse los procesos de tratamiento que sean suficientemente flexibles como para permanecer útiles incluso con los cambios tecnológicos, en las regulaciones, en las características del lixiviados y los económicos.

Los principales problemas inherentes al tratamiento de los lixiviados son su alta carga contaminante y su fluctuación en cantidad y composición. Así por ejemplo, una planta de tratamiento de lixiviado de Taiwán funcionó adecuadamente al principio cuando se trató lixiviado fresco, pero sin embargo, fue incapaz de tratar el lixiviado a los valores deseados a medida que aumentó la edad del vertedero al cambiar su composición. En consecuencia, fue necesario añadir nuevas unidades de tratamiento al sistema para alcanzar los estándares exigidos (Fan *et al.*, 2006).

Por otro lado, hay que tener en cuenta la variación estacional de los lixiviados en volumen y en composición. Si las plantas de tratamiento fuesen diseñadas para tratar sólo la carga contaminante media del lixiviado, se verían ocasionalmente sobrecargados en la práctica, debido a altos picos contaminantes durante ciertos períodos de tiempo. Por tanto, la planta de tratamiento debe ser diseñada para tener en consideración las máximas concentraciones de contaminantes (Tatsi *et al.*, 2002). Además debe ser diseñada específicamente para el tratamiento de un lixiviado concreto ya que los cambios en las características del lixiviado de un vertedero a otro son tales que las técnicas de tratamiento aplicables en un lugar pueden no ser directamente transferibles a otras localizaciones.

Entre las alternativas de tratamiento se encuentran la recirculación sobre el vaso de vertido, la depuración conjunta con las aguas residuales urbanas y el tratamiento

físico-químico, biológico o combinado. El tratamiento adecuado será distinto según el tipo de lixiviado del que se trate. A continuación se describen las distintas alternativas de tratamiento de los lixiviados.

#### 4.1. RECIRCULACIÓN DEL LIXIVIADO SOBRE EL VASO DE VERTIDO

La recirculación del lixiviado sobre el vaso de vertido es una alternativa de gestión practicada en muchos vertederos actualmente. La alta capacidad de retención de líquidos que posee un vertedero (ver tabla 4.1) hace que esta técnica se use al menos durante las épocas del año en las que la generación de lixiviado es alta (Koerner *et al.*, 2000).

Tabla 4.1. Capacidad de almacenamiento de lixiviado (en litros) en vertederos de residuos urbanos típicos por hectárea superficial (basado en una porosidad del 50%) (Koerner *et al.*, 2000).

Altura del vertedero	Saturación inicial de los residuos		
	10%	30%	50%
25 m	113 x 10 <sup>6</sup>	87.5 x 10 <sup>6</sup>	62.5 x 10 <sup>6</sup>
50 m	225 x 10 <sup>6</sup>	175 x 10 <sup>6</sup>	125 x 10 <sup>6</sup>
100 m	450 x 10 <sup>6</sup>	350 x 10 <sup>6</sup>	250 x 10 <sup>6</sup>

En muchos casos se suele disponer de una balsa de almacenamiento de lixiviado para la recirculación. En caso contrario, sería necesaria una mayor frecuencia de recirculación lo que puede llevar a la creación de encharcamientos locales e infiltraciones laterales. La capacidad de almacenamiento recomendada para la balsa es variable. El Departamento de conservación medioambiental de Nueva York requiere una capacidad de almacenamiento para 3 meses de generación de lixiviado, mientras que otros autores consideran volúmenes de almacenamiento de 1500-2000 m<sup>3</sup>ha<sup>-1</sup> (Doedens *et al.*, 1989).

Los principales sistemas de recirculación del lixiviado utilizados habitualmente en vertederos incluyen una prehumectación de los residuos (riego con lixiviados durante la colocación y compactación), riego con lixiviados en la línea de vertido, riego con lixiviados mediante difusores, lagunas sobre la superficie, e inyección directa del lixiviado mediante tuberías horizontales o pozos verticales o un sistema mixto (Reinhart, 1996). La prehumectación del residuo y riego con lixiviados en la línea de vertido sólo pueden ser utilizados durante las etapas de explotación del

vertedero mientras que el riego con lixiviados mediante difusores y lagunas sobre la superficie no son compatibles con la aplicación de una cobertura impermeable en la clausura. El sistema de inyección mediante pozos verticales es el más utilizado en la actualidad para la recirculación, pudiendo utilizarse como sistema de inyección o extracción de lixiviados en el interior del vertedero. No suele utilizarse un único sistema en cada vertedero, sino que lo habitual son los sistemas mixtos formados por los anteriormente señalados según la etapa de funcionamiento, disponibilidad de lixiviados, etc. (Reinhart, 1996).

La aplicación uniforme del lixiviado en toda la masa de residuos se ve dificultada por la heterogeneidad de los residuos depositados, lo que provoca la formación de caminos preferenciales. A pesar de ello, se han diseñado diversos modelos para la determinación de la infiltración horizontal y vertical del lixiviado en el vertedero, que tratan de simular la ruta que sigue el lixiviado recirculado (McCreanor *et al.*, 1996; McCreanor *et al.*, 2000; Okereke, 2002).

Algunos **beneficios** potenciales de la recirculación del lixiviado son los siguientes (Lee *et al.*, 1994; Qasim *et al.*, 1994; Reinhart *et al.*, 1996; Bae *et al.*, 1998; Pohland *et al.*, 1999; Jones-Lee *et al.*, 2000; Šan *et al.*, 2001; Morris *et al.*, 2003):

- Aceleración de la velocidad de estabilización de los residuos. Esto es debido a que las reacciones químicas que se producen en el interior del vertedero durante la estabilización de los residuos son dependientes del contenido en humedad. Mediante la recirculación del lixiviado, el tiempo necesario para descomponer el material orgánico se podría reducir desde alrededor de 15 años hasta sólo unos pocos años (Lee *et al.*, 1994).
- Aumento de la producción de biogás. La recirculación del lixiviado provoca un incremento de la actividad biológica de las poblaciones bacterianas y en consecuencia una aceleración de la fermentación. Esto es debido a que la recirculación produce un aumento del contenido en agua, una uniforme distribución de nutrientes, un efecto tampón sobre el pH, una dilución de compuestos inhibidores, reciclado y distribución de metanógenas y un

retorno al vertedero de material orgánico susceptible de ser convertido a gas. Se ha observado un aumento de 12 veces en la producción de gas en células con recirculación en comparación con las células convencionales sin recirculación (Reinhart *et al.*, 1996). Por otro lado, al aumentar la velocidad de fermentación, la recirculación del lixiviado acorta el período de tiempo de producción de gas de vertedero. En un vertedero sin recirculación la formación de gas tiene lugar durante 30 a 50 años. Mediante recirculación se puede reducir a 5 o 10 años (Jones-Lee *et al.*, 2000). Por tanto, con la recirculación del lixiviado, la producción de metano podría ser maximizada, haciendo la recuperación más viable.

- Reducción del volumen de lixiviados por evaporación.
- Aceleración de la estabilización del lixiviado, reduciendo por tanto los requerimientos de tratamiento del mismo y en consecuencia los costes del tratamiento. La recirculación aumenta la velocidad de eliminación de la materia orgánica del lixiviado y elimina gran parte de los metales pesados del lixiviado mediante precipitación de sulfuros e hidróxidos. La recirculación del lixiviado estimula condiciones reductoras que hacen que se reduzcan sulfuros a sulfatos y las condiciones neutras o ligeramente básicas promovidas por la recirculación aumentan la formación de hidróxidos metálicos. Además las sustancias húmicas de alto peso molecular formadas crean fuertes complejos con metales pesados, aunque éstos pueden volver a ser liberados al progresar la estabilización. En la tabla 4.2 aparece una comparativa entre diversos constituyentes de lixiviado procedentes de vertederos con o sin recirculación.

Tabla 4.2. Comparación de los constituyentes del lixiviado en vertederos con y sin recirculación (Reinhart *et al.*, 1996).

Parámetro (mg/l)	Sin recirculación	Con recirculación
Hierro	20-2100	4-1095
DBO	20-40000	12-28000
DQO	500-60000	20-34560
Amoníaco	30-3000	6-1850
Cloruro	100-5000	9-1884
Cinc	6-370	0.1-66

- Reducción del volumen de los residuos y aumento de la eficiencia de la compactación y la velocidad de subsidencia.
- Reducción de la responsabilidad a largo plazo. Al acelerarse la estabilización del vertedero, se acortaría el período de tiempo de actividad del vertedero, reduciéndose por tanto los requerimientos de vigilancia postclausura, lo que se traduce en significativos ahorros en cuanto a costes de monitoreo. Además el espacio reutilizable del vertedero podría estar disponible más rápidamente.

Sin embargo, la recirculación del lixiviado también presenta una serie de **problemas** (Lee *et al.*, 1994; Qasim *et al.*, 1994; Koerner *et al.*, 1999; Koerner *et al.*, 2000; Jones-Lee *et al.*, 2000; Šan *et al.*, 2001):

- Inhibición de los procesos de degradación de los residuos. El reciclado directo del lixiviado al vertedero puede inhibir el metabolismo de la degradación de la materia orgánica cuando los niveles de ácidos volátiles en el lixiviado son altos (Veeken and Sergey, 2000; Zhang *et al.*, 2004).
- Alto coste de mantenimiento de los sistemas de recirculación de lixiviados, ya que se producen graves problemas de sedimentación, atascamientos, congelación, etc. En el caso de la técnica de recirculación de riego con lixiviados mediante difusores se producen olores y riesgos potenciales para la salud al emitir los lixiviados al aire (se recomienda sólo utilizar este método cuando DQO < 1000 mg/l (Doedens *et al.*, 1989)). Con la inyección directa del lixiviado mediante tuberías horizontales el principal problema que presenta es el efecto de los asientos del vertedero (que pueden llegar a inutilizar los sistemas de tuberías) y la formación de biopelículas en los poros de las conducciones, reduciendo su permeabilidad y por tanto su rendimiento.
- Problemas derivados de la inundación del vertedero y la consiguiente parada de los procesos de degradación de los residuos. La frecuencia de recirculación debe ser seleccionada con cuidado, ya que una recirculación excesiva puede provocar problemas operacionales como inundaciones u

obstrucciones dando lugar a encharcamientos, especialmente en áreas con altas precipitaciones.

- Posibilidad de contaminación de aguas subterráneas. La recirculación del lixiviado aumenta significativamente la amenaza de contaminación de aguas subterráneas debido al aumento en la carga hidráulica en el vertedero. Además, aunque la recirculación del lixiviado acelera la estabilización de los componentes fermentables de los residuos, quedan cantidades significativas de materiales no fermentables así como compuestos peligrosos que pueden ser lixiviados pudiendo contaminar aguas subterráneas.
- Necesidad de un diseño y sistema de control adecuado en el vertedero. Los vertederos con recirculación requerirían un cuidadoso diseño y localización de los sistemas de colección de lixiviado en la célula del vertedero así como un control de la velocidad de recirculación para minimizar el potencial de obstrucción y de migración hacia el exterior. La recirculación del lixiviado no debería ser practicada en un vertedero que no tiene una buena impermeabilización y un buen sistema de drenaje y de detección de fugas.
- Aumento de la inestabilidad del vertedero (Koerner *et al.*, 2000). Los residuos saturados en humedad tienen más probabilidad de deslizarse y provocar un desplazamiento de masas. Aunque no ocurren con frecuencia, sobre todo en la actualidad debido a un mejor diseño de los vertederos, se han producido numerosos casos en el pasado, involucrando grandes volúmenes de residuos. En la tabla 4.3 se muestran algunos ejemplos.

Tabla 4.3. Casos de deslizamientos de vertederos (Koerner *et al.*, 1999).

CASO HISTÓRICO	AÑO	LOCALIZACIÓN	CANTIDAD INVOLUCRADA (m <sup>3</sup> )
Vertederos no impermeabilizados			
U-1	1984	N. América	110000
U-2	1989	N. América	500000
U-3	1993	Europa	470000
U-4	1996	N. América	1100000
U-5	1997	N. América	100000
Vertederos impermeabilizados			
L-1	1988	N. América	490000
L-2	1994	Europa	60000
L-3	1997	N. América	100000
L-4	1997	África	300000
L-5	1997	N. América	1200000

Los residuos saturados de lixiviado en el caso histórico L-5 se deslizaron una distancia de 1500 m en cuestión de minutos. Además de los grandes volúmenes, el caso U-3 provocó la muerte de 27 personas.

- Posible prohibición legislativa. La legislación podría prohibir la adición de cualquier líquido a los vertederos. Estados como New Jersey prohibieron la recirculación del lixiviado a causa del aumento potencial de la contaminación de aguas subterráneas asociado con el aumento de la carga hidráulica en el vertedero (Lee *et al.*, 1994). En España **la normativa catalana (Decreto 1/1997) en el punto IV.11 del anexo IV establece la prohibición de regar con lixiviados la masa de residuos depositada u otras zonas de la instalación o caminos de acceso.**

Esta técnica puede ser útil en vertederos de zonas cálidas de baja pluviosidad y con alta evaporación. Sin embargo, a pesar de las numerosas ventajas de la recirculación del lixiviado, los problemas que plantea y sobre todo la posible prohibición legislativa hacen que se busquen otras alternativas en la gestión del lixiviado.

## **4.2. DEPURACIÓN CONJUNTA CON LAS AGUAS RESIDUALES URBANAS**

Otra forma de gestión del lixiviado practicada en muchos vertederos es el tratamiento conjunto con agua residual urbana. Esta opción será válida en el caso de que se disponga de una estación depuradora de aguas residuales (EDAR) en las cercanías del vertedero o bien un sistema de colectores. En caso contrario, esta solución puede no ser factible debido a los costes de transporte del lixiviado y a la peligrosidad del mismo por posibles derrames de lixiviado durante su traslado a la estación depuradora y su consiguiente riesgo de contaminación (Henry *et al.*, 2000). El coste del transporte del lixiviado en cubas puede llegar a ser superior a 16.8 €/m<sup>3</sup> (Martínez *et al.*, 2001), dependiendo de la distancia del vertedero a la planta de tratamiento. Además, la EDAR debe de tener capacidad para asimilar el lixiviado así como disponer de un proceso compatible con las características del mismo y de instalaciones para manejar la mayor producción de fango.



Los rendimientos de eliminación de contaminantes varían dependiendo del sistema de tratamiento del que disponga la estación depuradora así como de la aportación volumétrica del lixiviado al agua residual. Las eficiencias eliminación logradas se encuentran el 79 y 90% para la DQO, entre el 90 y 95% para DBO<sub>5</sub>, en torno al 67% para los sólidos en suspensión y entre el 80-97% para el amoníaco. Además pueden conseguirse buenas eficiencias de eliminación de metales, sobre todo cinc, hierro, cadmio y manganeso (Pohland *et al.*, 1985; Chian *et al.*, 1985; Diamadopoulos *et al.*, 1997; Lin *et al.*, 2000b; González Martínez *et al.*, 2003).

La principal **ventaja** de esta opción sería el dar una solución a la gestión del lixiviado sin necesidad de construir una planta de tratamiento propia para el lixiviado, con los costes que conlleva tanto de construcción como de mantenimiento y explotación. Además, permitiría el control de las características del influente, ya que el volumen y la carga de contaminantes del lixiviado tienen en general variaciones significativas en el tiempo (Hartmann *et al.*, 1990).

Los principales **inconvenientes** de esta alternativa de gestión de lixiviados se muestran a continuación:

- Posibles efectos adversos en los reactores biológicos. La presencia de metales pesados y otras toxinas, las altas concentraciones de nitrógeno amoniacal y de orgánicos refractarios y cargas orgánicas extremadamente altas en el lixiviado podían causar trastornos severos en los reactores biológicos (Boyle *et al.*, 1979; Lin *et al.*, 2000b).
- Necesidad de realizar altas diluciones del lixiviado. El lixiviado debe ser combinado con el agua residual por debajo del 4-5% (Chian *et al.*, 1977; Henry, 1985; González Martínez *et al.*, 2003). Si se añade lixiviado por encima de este valor, se provoca una producción de sólidos sustancial, lo que aumenta las tasas de absorción de oxígeno (en casos de tratamientos aerobios) y empobrece la sedimentación de la biomasa, reduciéndose por tanto la eficiencia de la planta de tratamiento.

- Aumento de la producción de fango. Según algunos estudios, el volumen de fango generado en el tratamiento de lixiviado solo, es el doble del formado con agua residual (1 kg SST /kg DBO<sub>5</sub>) (Henry, 1985).
- Problemas de operación en planta por deterioro de equipos. La riqueza ácidos grasos volátiles de los lixiviados puede provocar corrosión de tuberías y bombas. También se ha observado precipitación de óxidos de hierro y formación de precipitados calcáreos en el tratamiento biológico aireado, los cuales afectan severamente la operación de aireadores y bombas (Birkbeck, 1984; Robinson, 1985).
- Deterioro de la calidad del agua tratada. La presencia de metales pesados y otros compuestos tóxicos pueden dificultar la reutilización del agua residual tratada. En algunos casos puede ser necesario otro postratamiento como la adición de carbón activo en polvo para eliminar compuestos orgánicos refractarios (Çeçen *et al.*, 2003).
- Deterioro de la calidad del fango. El fango producido puede contener altas concentraciones de metales pesados y orgánicos traza potencialmente tóxicos, lo que llevaría a la necesidad de un tratamiento previo del mismo en caso de ser reutilizado en agricultura (Aralp *et al.*, 2001).
- Posible prohibición legislativa. La eficiencia del tratamiento del lixiviado junto con el agua residual es difícil de determinar debido a la alta dilución necesaria, especialmente cuando contienen compuestos como los orgánicos clorados y compuestos volátiles, los cuales se encuentran en bajas concentraciones en el lixiviado, pero son altamente tóxicos. Por esta razón, esta práctica ha sido prohibida en Alemania (Dollerer *et al.*, 1996).

De acuerdo con los problemas e inconvenientes comentados, en los vertederos en los que la producción de lixiviado sea elevada y no se disponga de una estación depuradora en las cercanías deberá rechazarse esta opción y considerarse otras como las de un sistema de tratamiento propio del lixiviado in situ, ya sea físico-químico, biológico o combinado.

### **4.3. SISTEMAS DE TRATAMIENTO FÍSICO-QUÍMICO**

El lixiviado de vertedero es una de las aguas residuales más difíciles de tratar debido a la compleja naturaleza de los componentes de la DQO (Barratt *et al.*, 1997). Los tratamientos físico-químicos se han usado ampliamente para el tratamiento del lixiviado, sobre todo en lixiviados de baja biodegradabilidad y con presencia de compuestos tóxicos y recalcitrantes (Lopez *et al.*, 2004).

En general, para el tratamiento de lixiviados, los tratamientos físico-químicos presentan una serie de ventajas como una rápida puesta en marcha, simplicidad de equipamiento y materiales, fácil automatización y operación, y menor sensibilidad a los cambios de temperatura (Kurniawan *et al.*, 2006). Sus beneficios, sin embargo, son sopesados por inconvenientes como los altos costes de operación debido a los reactivos químicos empleados, el consumo de energía y los costes de gestión del fango generado (Kurniawan *et al.*, 2006).

En el caso del tratamiento del lixiviado, los sistemas físico-químicos más frecuentemente aplicados son oxidación, precipitación química, adsorción, arrastre con aire (air stripping), separación por membranas y coagulación-floculación. Otros sistemas también empleados, aunque con menor frecuencia son evaporación, intercambio iónico, electrolisis y electrodiálisis. Generalmente, los tratamientos físico-químicos son adecuados para el pre-tratamiento de lixiviados estabilizados para complementar el proceso de degradación biológica (Kargi *et al.*, 2004b).

#### **4.3.1. Evaporación**

Uno de los procesos físicos aplicables al tratamiento de lixiviados es la evaporación. A través de este proceso, mediante la aplicación de calor se obtiene un concentrado y un destilado o condensado (Leonhard *et al.*, 1994). Normalmente es necesario un ajuste de pH para evitar que pasen al destilado contaminantes con una volatilidad dependiente del pH. En la figura 4.2 se muestra el aspecto de un evaporador.



Figura 4.2. Evaporador.

La tabla 4.4 muestra los resultados de la bi-distilación con ajuste de pH de diferentes lixiviados de un estudio realizado por Leonhard *et al.* (1994). Los lixiviados 1 y 2 provenían de vertederos de residuos domésticos, mientras que los lixiviados 3 y 4 procedían de vertederos de residuos peligrosos. Se obtuvo una mejor calidad en los destilados de los lixiviados provenientes de vertederos de residuos domésticos, con menores valores de DQO y de carbono orgánico disuelto.

Tabla 4.4. Resultados de una bi-distilación ácido-alcalina de diferentes lixiviados (Leonhard *et al.*, 1994).

		Lixiviado 1	Lixiviado 2	Lixiviado 3	Lixiviado 4
DQO (mg/l)	E	2900	966	9010	9320
	Destilado	30	33	1190	2080
Carbono Orgánico Disuelto (mg/l)	E	912	270	3300	2130
	Destilado	3	5	297	570
Amonio (mg/l)	E	1340	300	870	2070
	Destilado	No detectable	10	39	1

Es frecuente aplicar este proceso en combinación con otro sistema de tratamiento. Por ejemplo, Di Palma *et al.* (2002) utilizaron evaporación como una etapa previa a un tratamiento de ósmosis inversa. El principal propósito de la etapa de evaporación era concentrar amoníaco, metales pesados y compuestos orgánicos con objeto de reducir el flujo de agua así como la concentración de compuestos que producen un ensuciamiento de las membranas, aumentando de esa forma las eficiencias de la etapa posterior de ósmosis inversa. Tras la evaporación a una temperatura de 40°C y a una presión de 45 mmHg el destilado contenía sólo un 1% del contenido orgánico y un 20% del amonio, siendo el contenido metálico despreciable.

Una de las ventajas de la evaporación de lixiviados es que es un proceso versátil que se adapta a cambios de carga hidráulica, pH, DBO, DQO y sólidos. Entre los inconvenientes de este método destaca el gran gasto energético que conlleva el calentamiento de grandes volúmenes de lixiviado y la generación de un fango o concentrado que deber ser tratado o gestionado. Normalmente es depositado en vertederos aunque en algunos casos puede contener sustancias peligrosas siendo necesaria su inertización (Leonhard *et al.*, 1994).

#### **4.3.2. Intercambio iónico**

Aunque no es muy común la aplicación de intercambio iónico al tratamiento de lixiviado, esta técnica ha recibido un considerable interés para la eliminación de compuestos no biodegradables que contienen sustancias húmicas (Kurniawan *et al.*, 2006). Además, el intercambio iónico puede reducir la concentración de nitrato y de iones  $\text{NH}_4^+$  a los niveles deseados (Lin *et al.*, 1996).

Normalmente debe aplicarse en combinación con otro tratamiento (Kurniawan *et al.*, 2006). Pohland (1975) utilizó una combinación de resinas de intercambio catiónico y aniónico para mejorar la calidad de un lixiviado tratado biológicamente, siendo el proceso efectivo para la eliminación de sales disueltas y nutrientes, aunque la eliminación de orgánicos residuales fue muy pequeña. Rodríguez *et al.* (2004) obtuvieron bajas eliminaciones de DQO con resinas sintéticas (Amberlite XAD-8, XAD-4 y Amberlite IR-120) debido al efecto de competición de sitios de unión con metales pesados del lixiviado.

A diferencia de otros tratamientos físico-químicos, los investigadores de lixiviados raramente emplean la técnica de intercambio iónico para la eliminación de metales pesados del lixiviado (Kurniawan *et al.*, 2006). Esto podría ser debido a que la aplicación de intercambio iónico para tal propósito no es atractiva económicamente debido a los altos costes operacionales. Su eficiencia depende del tipo de materia orgánica presente y de la resina de intercambio iónico empleada. Por ejemplo, con caolinita se han conseguido eliminaciones 99% de Ni (II) y del 90% del Cd (II), con una concentración inicial en el lixiviado de 0.94 y 0.002 mg/l, respectivamente (Kurniawan *et al.*, 2006).

Un inconveniente de este sistema es que requiere la regeneración de las resinas. Además, durante el proceso de regeneración se genera un flujo al que es necesario darle un tratamiento posterior para su recuperación o vertido (Qasim *et al.*, 1994).

### 4.3.3. Electrolisis

Otro de los métodos aplicables al tratamiento del lixiviado es el proceso de electrolisis. Este proceso electroquímico podría ser apropiado para el tratamiento del lixiviado debido a su alta conductividad eléctrica, y a que contiene concentraciones considerables de cloruros que podrían dar lugar a la formación de cloro/hipoclorito durante la electrolisis, dando lugar a un proceso de oxidación indirecto (Chiang *et al.*, 1995; Tsai *et al.*, 1997).

En un estudio realizado por Tsai *et al.* (1997), la eliminación de DQO varió entre el 30-50%, dependiendo de la DQO original, del material del electrodo y del voltaje aplicado, obteniéndose mejores resultados a mayor voltaje. Inicialmente la DQO se redujo en un corto período (2-10 minutos), pero sin embargo posteriormente los rendimientos disminuyeron debido a las menores conductividades específicas a medida que la reacción progresaba y a la formación de espuma en la superficie del electrodo.

Chiang *et al.* (1995) trataron mediante este sistema un lixiviado de baja relación DBO/DQO y tras 240 minutos de electrolisis con una densidad de corriente de 15 A/dm<sup>2</sup>, se eliminó un 92% de la DQO y todo el amoníaco (2600 mg/l). La eliminación se atribuyó principalmente al efecto de oxidación indirecta del cloruro/hipoclorito producido durante la electrolisis. Comparando las eficiencias de eliminación de DQO y amoníaco durante la electrolisis se observó que existía una competición entre la eliminación de DQO y amoníaco, siendo ésta última la dominante. Por tanto, si se eliminase previamente el amonio en un proceso como lavado con aire (stripping) o nitrificación/desnitrificación biológica antes de la electrolisis, la eliminación de DQO se mejoraría, lo que reduciría el consumo de energía.

#### 4.3.4. Electrodialisis

El proceso de electrodiálisis también se ha aplicado al tratamiento de lixiviado, aunque con menor frecuencia (Kurniawan *et al.*, 2006).

Kawanishi *et al.* (1994) confirmaron con sus experimentos que el lixiviado podía ser desalinizado mediante un proceso de electrodiálisis, aunque se requería un pre-tratamiento. El pre-tratamiento suele ser necesario para retirar la materia particulada que pueda atorar los poros de las membranas, así como iones polivalentes como hierro o manganeso, que interfieren en el funcionamiento del proceso (Redondo y Lanari, 1997).

En un estudio realizado por Moraes *et al.* (2005), tras aplicar un caudal constante de 2000 l/h durante 180 min, a una densidad de corriente de 1160 A/m<sup>2</sup>, se consiguió una eliminación de DQO del 73% y un 49% del nitrógeno amoniacal (en lixiviado con una concentración inicial de DQO de 1855 mg/l y 1060 mg/l de N-NH<sub>3</sub>).

Estos resultados sugieren que la electrodegradación es un medio alternativo a la descomposición de compuestos orgánicos recalcitrantes del lixiviado. Además, es una técnica versátil, con alta recuperación de agua y muy flexible y selectiva, ya que tiene la libertad de elección del potencial y material del electrodo (Redondo y Lanari, 1997).

Debido a su alto consumo de energía, sin embargo, esta tecnología es más cara que otros métodos de tratamiento, por lo que su aplicación al tratamiento de lixiviados está menos extendida (Kurniawan *et al.*, 2006).

#### 4.3.5. Oxidación

Uno de los procesos físico-químicos comúnmente aplicado al tratamiento del lixiviado es la oxidación. De entre todos los procesos de oxidación, los más ampliamente utilizados son los llamados procesos avanzados de oxidación, en los que se generan radicales hidroxilo ( $\bullet\text{OH}$ ) (Lopez *et al.*, 2004; Zhang *et al.*, 2005). La mayoría de estos procesos utilizan una combinación de oxidantes fuertes como

ozono, oxígeno y/o peróxido de hidrógeno con catalizadores como metales de transición, hierro, radiación o ultrasonidos, siendo los más típicos: O<sub>3</sub>/UV, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, TiO<sub>2</sub>/UV y TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV (Zhang *et al.*, 2005). También se ha aplicado al tratamiento del lixiviado el llamado reactivo de Fenton (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>) (Bae *et al.*, 1997; Steensen, 1997; Lopez *et al.*, 2004; Zhang *et al.*, 2005), así como el proceso FotoFenton o reactivo de Fenton fotoasistido (Fe<sup>2+</sup>/UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) (Kim *et al.*, 1997).

En la tabla 4.5 se muestran algunos ejemplos de estudios de oxidación aplicados al tratamiento del lixiviado.

Tabla 4.5. Estudios de aplicación de procesos de oxidación al tratamiento de lixiviado.

Tratamiento	Dosis	Tiempo de aplicación (min)	Tipo de lixiviado y DQO (mg/l)	Eliminación (%)	Referencia
O <sub>3</sub>	1.3 mg O <sub>3</sub> /mg DQO	60	Maduro (1610)	DQO: 44 Color: 95	Huang <i>et al.</i> , 1993
O <sub>3</sub>	1.14 mg O <sub>3</sub> /mg DQO	120	Maduro (126)	DQO: 33	Imai <i>et al.</i> , 1998
O <sub>3</sub>	3.5 mg O <sub>3</sub> /mg DQO	30	Tratado biológicamente (330)	DQO: 54	Welander <i>et al.</i> , 1998
O <sub>3</sub>	1.70 mg O <sub>3</sub> /mg DQO	120	Tras coagulación floculación (1058)	DQO: 33	Monje-Ramírez <i>et al.</i> , 2004
O <sub>3</sub>	3 g O <sub>3</sub> /l	-	Tras coagulación floculación (2600)	DQO: 50 Color: 75	Silva <i>et al.</i> , 2004
O <sub>3</sub>	3 g O <sub>3</sub> /l	-	Tras coagulación floculación (2800)	DQO: 25-50	Bila <i>et al.</i> , 2005
O <sub>3</sub>	4.4 mg O <sub>3</sub> /mg DQO	30-120	Joven tras coagulación +tratamiento biológico (1585)	DQO: 94	Baig <i>et al.</i> , 1999
O <sub>3</sub>	1.7 mg O <sub>3</sub> /mg DQO	60	Maduro tras adsorción + Microfiltración (4704)	DQO: 94 Color: 99	Visvanathan <i>et al.</i> , 1994
O <sub>3</sub>	1.6 mg O <sub>3</sub> /mg DQO	15	Maduro tras tratamiento biológico +precipitación (1400)	DQO: 88	Baig <i>et al.</i> , 2001
O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.5/0.3	-	Tratado biológicamente (1740)	DQO: 93	Bigot <i>et al.</i> , 1994
O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1:1	-	Tratado biológicamente (760)	DQO: 97	Shulte <i>et al.</i> , 1995
O <sub>3</sub> +Catalizador	3 mg O <sub>3</sub> /mg DQO	-	Tratado biológicamente (900-1200)	DQO: 80	Steensen, 1997
Radiación UV-VIS	-	240	Maduro tras coagulación floculación (5800)	DQO: 31 Color: 70	Wang <i>et al.</i> , 2002
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	3000 mg/l de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	60	Maduro (5200)	DQO: 29-55	Lopes de Morais <i>et al.</i> , 2005
O <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + luz UV	-	-	Tratado biológicamente (1050)	DQO: 60	Barrat <i>et al.</i> , 1997
Proceso Fenton (Fe <sup>2+</sup> +H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +H <sup>+</sup> )	10000 mg/l H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> y 830 mg/l Fe <sup>2+</sup> .	-	Maduro (10540)	DQO: 60	Lopez <i>et al.</i> , 2004
Proceso FotoFenton (Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV)	2000 mg/l de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> y 10 mg/l de Fe <sup>2+</sup>	60	Maduro (5200)	DQO: 23-49	Lopes de Morais <i>et al.</i> , 2005



Los rendimientos de eliminación, las dosis y los tiempos de aplicación varían según el estudio dependiendo del tipo de proceso y características del lixiviado tratado.

En general, los rendimientos de eliminación de DQO son bajos en caso de aplicarse directamente al lixiviado. Debido a la complejidad de la composición del lixiviado, a menudo se requieren altas dosis y la reacción respectiva puede requerir un largo período de tiempo, provocando que el proceso no sea favorable económicamente (Rivas *et al.*, 2004). Además, los productos intermediarios de oxidación producidos podrían también elevar la toxicidad del efluente resultante (Marttinen *et al.*, 2002; Silva *et al.*, 2004). Por tanto, se requiere una combinación de la oxidación con otro tratamiento para reducir los costes asociados (Karrer *et al.*, 1997).

En lixiviados se ha aplicado, por ejemplo, tras una coagulación-floculación (Wang *et al.*, 2002; Silva *et al.*, 2004; Monje-Ramirez *et al.*, 2004; Bila *et al.*, 2005) o tras un pre-tratamiento biológico (Bigot *et al.*, 1994; Shulte *et al.*, 1995; Echigo *et al.*, 1996; Fettig, 1996; Steensen, 1997; Barrat *et al.*, 1997; Welander *et al.*, 1998; Baig *et al.*, 2001). En algunos casos se ha requerido también un post-tratamiento de lavado con aire (air stripping) para eliminación de amoníaco (Silva *et al.*, 2004), ya que la eliminación de esta forma de nitrógeno es también baja (Cho *et al.*, 2002; Kurniawan *et al.*, 2006).

Otros autores han empleado la oxidación previo a un tratamiento biológico (Lopez *et al.*, 2004; Lopes de Morais *et al.*, 2005; Bila *et al.*, 2005). Ésta es una alternativa prometedora, ya que la oxidación puede aumentar la biodegradabilidad del lixiviado facilitando el posterior tratamiento biológico. Diversos autores han detectado un aumento en la DBO<sub>5</sub> tras la oxidación (Lopez *et al.*, 2004; Lopes de Morais *et al.*, 2005; Bila *et al.*, 2005). Así, por ejemplo, tras una ozonización se han observado aumentos de la relación DBO<sub>5</sub>/DQO desde 0.003 a 0.015 (Monje-Ramirez *et al.*, 2004) y de 0.05 hasta 0.3 (Bila *et al.*, 2005). Wu *et al.* (2004) observaron un incremento significativo en la relación DBO<sub>5</sub>/DQO desde 0.06 a 0.5 aplicando varios procesos avanzados de oxidación basados en ozono (O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y

O<sub>3</sub>/UV), mientras que en el estudio de Lopes de Moraes *et al.* (2005) el aumento fue desde 0.13 a 0.37 o 0.42 aplicando Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV. Con el proceso de Fenton (Fe<sup>2+</sup>+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+H<sup>+</sup>) también se ha demostrado un aumento en esa relación de 0.2 a 0.5 (Lopez *et al.*, 2004).

Por otro lado, también se consiguen reducciones en el color del lixiviado entre el 70-99%, dependiendo del tipo de proceso aplicado y de las características del lixiviado (Huang *et al.*, 1993; Visvanathan *et al.*, 1994; Wang *et al.*, 2002; Silva *et al.*, 2004).

Los procesos avanzados de oxidación son también muy efectivos en la descomposición de compuestos recalcitrantes como los compuestos orgánicos clorados (Echigo *et al.*, 1996). Con la aplicación de UV/O<sub>3</sub> se han obtenido tasas de degradación del 100% para fenoles e hidrocarburos, 23-96% para bifenilos y al menos 74% para dioxinas y furanos (Wenzel *et al.*, 1999). Otros autores obtuvieron que el proceso UV/O<sub>3</sub> era capaz de destruir totalmente los ésteres del ácido ftálico (Bauer *et al.*, 1998).

A pesar de las ventajas de este sistema en términos de eficiencia del proceso, la oxidación también presenta una serie de inconvenientes:

- Necesidad de combinación con otro tratamiento como pre- o post-tratamiento (Echigo *et al.*, 1996; Fettig, 1996; Steensen, 1997; Baig *et al.*, 2001; Wang *et al.*, 2002; Silva *et al.*, 2004; Monje-Ramirez *et al.*, 2004).
- Interferencias en el proceso. La presencia en lixiviados de ciertos compuestos químicos como carbonatos, fosfatos y aniones cloruro, o compuestos alquil alifáticos puede interrumpir la cadena de reacciones de la generación de radicales hidroxilo durante el proceso de oxidación (Steensen, 1997; Wenzel *et al.*, 1999; Cho *et al.*, 2002; Monje-Ramirez *et al.*, 2004; Ntampou *et al.*, 2006).
- Deposición de sales resistentes a la luz en los dispositivos comunes de radiación que provocan un descenso del poder de radiación en la fase de reacción. En consecuencia, son necesarias etapas de limpieza

antieconómicas, tales como el uso de agentes corrosivos como ácido sulfúrico o la instalación de un sistema de purificación mecánica (Wenzel *et al.*, 1999).

- Formación de espuma, observada tras la aplicación de peróxido de hidrógeno y de ozono, requiriéndose la adición de antiespumantes (Wenzel *et al.*, 1999).
- Consumo energético. Con la excepción del proceso Fenton, los procesos avanzados de oxidación generalmente presentan una alta demanda de energía eléctrica para dispositivos como ozonizadores, lámparas ultravioleta o ultrasonidos, lo que lleva a altos costes de tratamiento (Lopez *et al.*, 2004).

#### 4.3.6. Precipitación química

La precipitación química es otro proceso que ha sido empleado en lixiviados para eliminación de compuestos orgánicos no biodegradables, N-NH<sub>3</sub> y metales pesados (Kurniawan *et al.*, 2006). Los precipitantes más utilizados son cal y Estruvita (fosfato amónico de magnesio (MAP)). En la tabla 4.6 se muestran algunos ejemplos de estudios sobre precipitación química en lixiviados.

Tabla 4.6. Estudios sobre precipitación química en lixiviados.

Especies	Precipitante	Concentración inicial lixiviado (mg/l)				pH	Eficiencia de eliminación (%)			Referencia
		DQO	DBO <sub>5</sub>	N-NH <sub>3</sub>	Metal		DQO	N-NH <sub>3</sub>	Metal	
	Estruvita	4024	-	2240	-	9.2	50	90	-	Ozturk <i>et al.</i> , 2003
	Estruvita	47800	28500	3260	-	7.5	20	98	-	Calli <i>et al.</i> , 2005
	Estruvita	7511	1652	5618	-	9.0	53	98	-	Li <i>et al.</i> , 1999
	Estruvita					9.0	40	90	-	Kabdash <i>et al.</i> , 2000
Cu(II)										
Pb(II)										
Fe(II)	Ca(OH) <sub>2</sub>	37026	15550	2430	6.60	11	-	-	78	Çeçen <i>et al.</i> , 2000
Mn(II)					0.36				97	
Ni(II)					2.00				51	

El hidróxido cálcico (cal) es más efectivo para eliminación de metales pesados, con porcentajes de eliminación de entre el 46-97%, dependiendo de la especie metálica (Çeçen *et al.*, 2000). Generalmente se requiere una dosis de 1-15 g/l de cal, consiguiéndose una buena eliminación de metales pesados (90%) y un 70-90% de eliminación de color, turbidez y materia en suspensión, aunque con un bajo porcentaje de reducción de DQO (20-40%) y un aumento del pH y de la dureza

(Amokrane *et al.*, 1997). Cheung *et al.* (1997) demostraron eliminaciones de amoníaco de hasta el 90% con dosis de cal de 10000 mg/l a pH 11.

Para la eliminación de amoníaco del lixiviado mediante precipitación química, en cambio, se usa con mayor frecuencia la precipitación MAP (Fosfato magnésico de amonio,  $MgNH_4PO_4$ ) (Li *et al.*, 1999; Li *et al.*, 2003). El éxito del proceso MAP depende de 2 principales factores: la relación de Mg:N:P y el valor de pH en el reactor (Li *et al.*, 2003). En el tratamiento de lixiviados, la relación estequiométrica suele ser de  $Mg:NH_4:PO_4 = 1:1:1$  (Li *et al.*, 1999; Kabdash *et al.*, 2000; Ozturk *et al.*, 2003; Calli *et al.*, 2005). El pH de aplicación del proceso suele estar en torno a 9, debido a que los valores más bajos para la solubilidad de la precipitación MAP están en el rango de pH de 8-10 (Ozturk *et al.*, 2003).

La precipitación con estruvita es más efectiva para la eliminación de  $N-NH_3$  (con rendimientos del 90-98%) que para la eliminación de compuestos orgánicos (rendimientos de eliminación de DQO del 20-53%) (Li *et al.*, 1999; Kabdash *et al.*, 2000; Ozturk *et al.*, 2003; Calli *et al.*, 2005).

Debido a que los rendimientos de eliminación de DQO no son muy elevados es necesario usar este proceso en combinación con otro sistema (Li *et al.*, 1999). Se ha aplicado este proceso por ejemplo previo a un sistema biológico de fangos activos (Li *et al.*, 2001) o como post-tratamiento tras un sistema biológico anaerobio (Kabdash *et al.*, 2000; Ozturk *et al.*, 2003). Sin embargo, se debe prestar atención a la alta salinidad del lixiviado tratado que puede afectar a la actividad microbiana en el posterior tratamiento biológico (Li *et al.*, 1999; Li *et al.*, 2001).

Durante el proceso se genera una cierta cantidad de fango que deberá ser tratado posteriormente. Li *et al.* (1999) estudiaron el proceso de precipitación MAP y observaron que el fango sedimentaba fácilmente en 10 minutos, obteniéndose un fango bastante sólido y que podía ser directamente depositado en el vertedero incluso sin ningún proceso posterior de deshidratación.

Una de las ventajas del proceso MAP es que el fango producido tras el tratamiento puede ser utilizado como un valioso fertilizante de nitrógeno de

liberación lenta para usos agrícolas si el lixiviado no contiene metales pesados u otros tóxicos (Li *et al.*, 1999; Kabdash *et al.*, 2000; Ozturk *et al.*, 2003; Li *et al.*, 2003; Kurniawan *et al.*, 2006). Li *et al.* (2003) obtuvieron que el precipitado obtenido tenía una composición de 4.9% N, 8.6% Mg y 16% P y que al aplicarlo como fertilizante a 4 vegetales de crecimiento rápido aceleraba la germinación y crecimiento de los vegetales sin aumentar el contenido en metales pesados.

Otra ventaja del proceso es la de operar dentro de un rango de pH en torno al neutro, que evita la necesidad de añadir reactivos para el ajuste y no se requiere una limitación de pH operacional (Kabdash *et al.*, 2000).

Sin embargo, los inconvenientes de la precipitación química incluyen la alta dosis de precipitante requerida, la sensibilidad del proceso empleado al pH, la generación de fango, y la necesidad de una posterior disposición del fango en caso de no ser recuperable (Kurniawan *et al.*, 2006).

Los costes de este proceso son altos debido a los costes de los reactivos utilizados. Sumando los costes de los reactivos a añadir y restando el valor que se obtendría del fertilizante, los costes de este sistema estarían en torno a 4.45 \$/m<sup>3</sup> (Ozturk *et al.*, 2003).

#### **4.3.7. Adsorción**

La adsorción es uno de los métodos más ampliamente utilizados para la eliminación de compuestos orgánicos recalcitrantes del lixiviado (Kurniawan *et al.*, 2006). El carbón activo granular o en polvo es el adsorbente más utilizado, aunque también se usan otros materiales como zeolitas, vermiculitas, ilitas, caolinitas, alúmina activada y cenizas de incineradora de residuos municipales (Amokrane *et al.*, 1997).

En la tabla 4.7 se muestran algunos ejemplos sobre estudios de adsorción de contaminantes en lixiviados. En general, la aplicación de adsorción con carbón activo (granular o en polvo) es efectiva para la eliminación de DQO (porcentajes de eliminación del 87-95%), aunque los rendimientos de eliminación de N-NH<sub>3</sub> son

bajos (en torno al 30-40%) (Diamadopoulos, 1994; Morawe *et al.*, 1995; Aziz *et al.*, 2004; Rodríguez *et al.*, 2004; Kargi *et al.*, 2004).

Tabla 4.7. Estudios sobre aplicación de adsorción en el tratamiento de lixiviados.

Tipo de adsorbente	Dosis (g/l)	Concentración inicial en el lixiviado (mg/l)		Eficiencia de eliminación (%)		Referencia
		DQO	N-NH <sub>3</sub>	DQO	N-NH <sub>3</sub>	
Carbón activo granular	9.1	940	-	91	-	Morawe <i>et al.</i> , 1995
Carbón activo granular	42	3450	1909	-	40	Aziz <i>et al.</i> , 2004
Carbón activo en polvo	20	5108	1876	93	-	Rodríguez <i>et al.</i> , 2004
Carbón activo en polvo	6	5690	2215	95	-	Diamadopoulos, 1994
Carbón activo en polvo	5	7000	700	87	-	Kargi <i>et al.</i> , 2004
Zeolita	5	7000	700	77	-	
Carbón activo en polvo	1	7000	700	-	30	
Zeolita	1	7000	700	-	40	

En relación a la eliminación de metales pesados mediante carbón activo, Wasay *et al.* (1999) lograron eliminar en torno al 80-96% de los metales Cd(II), Cu(II), Cr(III), Mn(II), Pb(II) y Zn(II), mientras que Lee *et al.* (1996) obtuvieron eliminaciones del 97% de Cu (II), 83% de Zn (II), 81% de Pb (II), 76% de Cr (VI), 61% de Cd (II) y 51% de Mn (II).

La adsorción con carbón activo no es un proceso efectivo para los ácidos grasos volátiles (ej. ácido acético) y para algunas moléculas de cadena larga (ej. ácidos húmicos), ya que podrían bloquear los poros y por tanto disminuir la capacidad de adsorción de otras moléculas (Cossu, 1995). Por este motivo, al usar la adsorción en combinación con otro tratamiento que transforme estas moléculas en otras de menor tamaño, se obtienen mayores capacidades de adsorción (Ramírez, 2000). Los mejores resultados de una adsorción se obtienen después de un tratamiento biológico (eliminación de ácidos grasos volátiles) y floculación (reducción de moléculas de cadena larga como las sustancias húmicas) (Cossu *et al.*, 1995).

Diamadopoulos (1994) aplicó adsorción con carbón activo en polvo en el lixiviado bruto y tras coagulación-floculación, necesitándose dosis de carbón mucho más elevadas en el caso del lixiviado no pre-tratado. En otros estudios con lixiviado pre-tratado biológicamente se eliminaron de 114 a 162 g DQO/kg carbón (Fettig, 1996).

También es en muchos casos necesario un post-tratamiento, ya que los valores de DQO tras la adsorción siguen estando por encima de los límites de vertido. Rodríguez *et al.* (2004) obtuvieron que incluso si se aumentaba la dosis de carbón activo no era posible reducir la DQO por debajo de 191 mg/l, lo que indicaba que permanecía materia orgánica residual no biodegradable que debía someterse a tratamiento físico-químico.

Mediante el uso de zeolitas sintéticas se han obtenido eficiencias de eliminación de  $\text{N-NH}_4^+$  de más del 50% y en relación a los metales del 85% de Mn (II), 95% de Zn (II), 95% de Cd (II) y 96% de Pb (II). Otal *et al.* (2002), con este material aplicado tras una coagulación-floculación consiguieron una eliminación del 50% de la DQO, del 50 al 76.5% de amonio y buenas eliminaciones de metales.

El principal inconveniente de este proceso es la necesidad de regenerar o reponer el adsorbente utilizado, debido a que el material se va saturando de contaminantes que producen pérdidas de presión, canalización y obstrucción del flujo y pérdida de la capacidad de adsorción (Kurniawan *et al.*, 2006).

Además, como se ha comentado anteriormente, se requiere normalmente un pre o post-tratamiento del lixiviado, ya que el sistema por sí solo no es capaz de eliminar todos los contaminantes presentes en el lixiviado (Diamadopoulos, 1994; Cossu *et al.*, 1995; Ramírez, 2000; Rodríguez *et al.*, 2004).

El alto coste del carbón activo y la necesidad de una frecuente regeneración puede limitar su aplicación en el tratamiento de lixiviado. La viabilidad económica del proceso dependerá de la existencia de un medio eficaz para su regeneración y recuperación, una vez agotada su capacidad de adsorción (Kurniawan *et al.*, 2006).

#### **4.3.8. Lavado con aire (Air stripping)**

El proceso de lavado con aire o air stripping es el método físico-químico más común para la eliminación de amoníaco, un contaminante que normalmente se encuentra en altas concentraciones en los lixiviados (Martinen *et al.*, 2002). También permite eliminar otros compuestos volátiles como los compuestos

orgánicos volátiles. En la figura 4.3 se muestra el aspecto de una torre de stripping utilizada para el tratamiento del lixiviado.



Figura 4.3. Torre de stripping para tratamiento de lixiviado.

Este sistema se ha aplicado al tratamiento del lixiviado en numerosas investigaciones (Diamadopoulos, 1994; Kabdash *et al.*, 2000; Marttinen *et al.*, 2002; Kargi *et al.*, 2003; Ozturk *et al.*, 2003; Silva *et al.*, 2004). En la tabla 4.8 se muestran algunos ejemplos.

Tabla 4.8. Estudios sobre aplicación de lavado con aire en el tratamiento de lixiviados.

Concentración inicial del lixiviado (mg/l)		pH de operación	Tiempo de operación (h)	Eficiencia de eliminación (%)		Referencia
DQO	N-NH <sub>3</sub>			DQO	N-NH <sub>3</sub>	
5690	2215	11.5	24	-	95	Diamadopoulos, 1994
500	500	11.0	12	47	90	Cheung <i>et al.</i> , 1997
920	220	11.0	24	21	89	Marttinen <i>et al.</i> , 2002
5730	1025	11.0	17	25	85	Ozturk <i>et al.</i> , 2003.
2664	750	11.0	96	-	99	Silva <i>et al.</i> , 2004
47800	3260	11.0	12	<15	94	Calli <i>et al.</i> , 2005

Para favorecer la transferencia agua-aire se requieren pH elevados ya que la proporción de amoníaco volátil del amonio total es dependiente del pH. En los estudios revisados, el pH se encontraba en torno a 11, ya que a este pH la mayor parte del N-NH<sub>3</sub> se encuentra en la forma de NH<sub>3</sub> volátil (Cheung *et al.*, 1997). Ozturk *et al.* (2003) obtuvieron una eliminación de amoníaco mediante lavado con aire del 72% a pH=12, mientras que las eliminaciones fueron en torno al 20% a pH=10 y pH=11.

Los rendimientos de eliminación de amoníaco en los estudios revisados (tabla 4.8) varían entre el 85-99%, dependiendo de factores como la concentración inicial



de amoníaco o el tiempo de operación. La eliminación de DQO, sin embargo, es relativamente baja (menor del 47%). Esto es indicativo de que el lixiviado contiene pocos compuestos orgánicos evaporables, atribuyéndose esta eliminación a la precipitación química a altas dosis de cal o a la degradación química de compuestos orgánicos debido al alto pH (Kabdash *et al.*, 2000; Marttinen *et al.*, 2002; Kurniawan *et al.*, 2006).

Los tiempos de operación son variables, encontrándose normalmente entre 12-24 h. Sin embargo, en un estudio realizado por Silva *et al.* (2004) para reducir las concentraciones de  $\text{N-NH}_4^+$  por debajo de 5 mg/l fue necesario mantener el stripping durante 96 h.

El caudal de aire aplicado varía entre los 7.6 l/min y los 20 y 30 l/minm, lográndose mejores eficiencias a mayor caudal, debido al aumento del transporte de masa entre las dos fases, aunque el coste es mayor (Ozturk *et al.*, 2003).

La eficiencia del proceso también es dependiente de la temperatura del aire. Algunos autores han establecido que el stripping de amoníaco no puede producirse por debajo de 5 °C (Srinath and Oler, 1974). Esto es debido a que un descenso de la temperatura aumenta la solubilidad y descende la presión de vapor del amoníaco dando lugar a bajas concentraciones de amoníaco no disociado, susceptible de ser volatilizado (Marttinen *et al.*, 2002). A mayor temperatura pueden conseguirse mayores eliminaciones de amoníaco con menor tiempo de tratamiento, lo que puede conseguirse mediante un calentamiento del lixiviado o del sistema de stripping. (Collivignarelli *et al.*, 1998).

Por otro lado, la velocidad de transferencia de masa del líquido al gas depende de la concentración inicial de amoníaco, de forma que la eliminación de amoníaco es inferior en lixiviados de baja concentración con respecto a los lixiviados concentrados (Marttinen *et al.*, 2002).

A pesar de eliminar amoníaco, este proceso no es muy efectivo para la eliminación de toxicidad del lixiviado. En algunos casos incluso puede llegar a aumentarla (Marttinen *et al.*, 2002).

Debido a la baja eliminación de contaminantes orgánicos el stripping no puede ser usado por sí solo como sistema de tratamiento de lixiviado, necesitando de la combinación con otro tratamiento (Cheung *et al.*, 1997; Calli *et al.*, 2005). Así por ejemplo, en el tratamiento de lixiviados se ha usado este sistema en combinación con sistemas físico-químicos como coagulación-floculación y ozonización (Silva *et al.*, 2004) o nanofiltración y ozonización (Marttinen *et al.*, 2002) o en combinación con procesos biológicos (Ozturk *et al.*, 2003).

Las torres de lavado son simples de operar y pueden ser muy efectivas en la eliminación de compuestos orgánicos volátiles y amoníaco (Qasim *et al.*, 1994).

Las principales desventajas de este sistema son las siguientes:

- Necesidad de ajuste de pH. Para que esta técnica sea efectiva, se deben trabajar a altos valores de pH (Silva *et al.*, 2004). Debido a que el lixiviado de vertederos maduros contiene una alta alcalinidad el ajuste de pH consume una gran cantidad de álcali (20 g/l de sosa cáustica) (Li *et al.*, 1999).
- Necesidad de ajuste de pH del efluente tratado previo a su descarga (Kurniawan *et al.*, 2006).
- Formación de incrustaciones de carbonato cálcico en la torre debido a la absorción del CO<sub>2</sub> del aire y al uso de cal para ajuste de pH (Li *et al.*, 1999; Silva *et al.*, 2004; Kurniawan *et al.*, 2006). Usualmente se forma en el proceso una gran cantidad de precipitado de carbonato y puede causar problemas severos de operación y mantenimiento.
- Disminución del rendimiento en los períodos fríos debido a la influencia de la temperatura (Silva *et al.*, 2004).
- Elevadas cantidades de aire necesarias (Silva *et al.*, 2004).
- Necesidad de tratar la fase gas contaminada (Silva *et al.*, 2004). Si no se tratase se produciría una liberación de NH<sub>3</sub> a la atmósfera que provocaría una contaminación severa del aire (Li *et al.*, 1999). Por tanto hay una necesidad de un posterior tratamiento del gas con HCl o con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, en

consecuencia aumentando los costes operacionales (Kurniawan *et al.*, 2006).

- Formación de espumas. En diversos estudios se ha observado una formación de espuma durante el proceso (Li *et al.*, 1999; Silva *et al.*, 2004), lo que provoca que se necesite una gran torre de stripping (Li *et al.*, 1999).
- Dificultad en eliminación de amoníaco con concentraciones de menos de 100 mg/l (Kurniawan *et al.*, 2006).

Los costes de este sistema están en torno a 0.52 \$/m<sup>3</sup> (Ozturk *et al.*, 2003). Los mayores costes de explotación y mantenimiento son debidos a la necesidad de añadir reactivos para elevar el pH. No es un sistema caro aunque debido a la baja capacidad de eliminación de DQO y al eliminar principalmente sólo amoníaco, sería necesario aplicarlo en combinación con otro tratamiento.

#### **4.3.9. Separación por membranas: Microfiltración, ultrafiltración, nanofiltración y ósmosis inversa**

En los últimos años, la filtración con membranas (Microfiltración, ultrafiltración, nanofiltración y ósmosis inversa) se ha convertido también en una alternativa atractiva para el tratamiento del lixiviado (Marttinen *et al.*, 2002).

En general, en el tratamiento de lixiviados, microfiltración y ultrafiltración se han ensayado principalmente como pre-tratamiento de ósmosis inversa, mientras que la nanofiltración y la ósmosis inversa se han estudiado para eliminar salinidad y DQO residual del lixiviado (Amokrane *et al.*, 1997). En la tabla 4.9 se muestran algunos ejemplos sobre estudios de aplicación de sistemas de membranas al tratamiento de lixiviado.

Mediante la aplicación de **ultrafiltración** se han obtenido eficiencias de eliminación de DQO del 52% (Bohdziewicz *et al.*, 2001). Otros estudios han demostrado que el lixiviado podía ser purificado eficientemente mediante ultrafiltración (Tabet *et al.*, 2002).

Tabla 4.9. Tratamiento de lixiviados mediante sistemas de membranas.

Tipo de aplicación	Material	Tipo de módulo	Presión (bar)	Temp (°C)	Concentración inicial del lixiviado (mg/l)		Eliminación (%)		Referencia
					DQO	N-NH <sub>3</sub>	DQO	N-NH <sub>3</sub>	
Ultrafiltración	PVC	Tubular	3	25	1780	743	52	-	Bohdziewicz <i>et al.</i> , 2001
Nanofiltración	-	Enrollada en espiral	25	25	3000	950	89	72	Ozturk <i>et al.</i> , 2003.
Nanofiltración	-	Lámina plana	6-8	25	920	220	66	50	Marttinen <i>et al.</i> , 2002
Ósmosis inversa	Poliamida	-	9-11	5-35	97.4	33.7	100	98	Ushikoshi <i>et al.</i> , 2002
Ósmosis inversa	-	Espiral	52	28	3840	-	98	-	Chianese <i>et al.</i> , 1999
Ósmosis inversa	Poliamida	Tubular	40	15	1254	541	95	82	Thörneby <i>et al.</i> , 2003
Ósmosis inversa	Acetato de celulosa	Tubular	27.6	25	1780	743	97	-	Bohdziewicz <i>et al.</i> , 2001

La **nanofiltración** presenta características de separación entre ultrafiltración y ósmosis inversa (Trebouet *et al.*, 2001). Las eficiencias de eliminación de DQO y de N-NH<sub>3</sub> mediante nanofiltración en los estudios revisados son inferiores a las obtenidos mediante ósmosis inversa, variando entre el 66-89% para la DQO y entre el 50-72% para el N-NH<sub>3</sub> (Marttinen *et al.*, 2002; Ozturk *et al.*, 2003). Debido a que la membrana posee grupos cargados negativamente, este sistema es también efectivo en la eliminación de metales pesados (Kurniawan *et al.*, 2006). Urase *et al.* (1997) obtuvieron un rechazo de metales pesados de más del 93% para Cr, Cu y Pb.

La **ósmosis inversa** puede ser empleada para la eliminación de metales pesados, materiales en suspensión/coloidales y sólidos disueltos de lixiviado, con una alta tasa de rechazo para contaminantes orgánicos e inorgánicos (Kurniawan *et al.*, 2006). En la figura 4.4 se muestra el aspecto de una planta de ósmosis inversa.



Figura 4.4. Planta de ósmosis inversa.

Los resultados obtenidos durante la operación de un número en aumento de plantas bajo diferentes condiciones demuestra que la ósmosis inversa es un instrumento muy efectivo para la purificación de lixiviado. Sin embargo, el tratamiento de lixiviado mediante ósmosis inversa requiere el uso de membranas altamente resistentes y de sistemas modulares de canal abierto que puedan ser limpiados con alta eficiencia (Peters *et al.*, 1998).

En los estudios revisados los rendimientos de eliminación de DQO varían desde el 95 al 100% y los de N-NH<sub>3</sub> entre el 82 y 98% (Chianese *et al.*, 1999; Bohdziewicz *et al.*, 2001; Ushikoshi *et al.*, 2002; Thörneby *et al.*, 2003). Bohdziewicz *et al.* (2001) observaron que los compuestos orgánicos refractarios y las sales inorgánicas eran casi totalmente eliminados mediante el proceso de ósmosis inversa. Chianese *et al.* (1999) consiguieron eliminaciones del 97% de Zn(II), 99% de Cu(II) y 100% de Cd(II), con una concentración inicial de 0.5 mg/l. En otros estudios además se ha conseguido una eliminación completa de dioxinas, como las dibenzop-dioxinas policloradas (PCDD), dibenzofuranos policlorados (PCDF) y los bifenilos policlorados (PCB) (Ushikoshi *et al.*, 2002).

Lu *et al.* (1984) sugirieron que la ósmosis inversa sería más efectiva como una etapa de post-tratamiento biológico para la eliminación de la DQO y sólidos disueltos residuales. La nitrificación es muy importante en la eliminación de nitrógeno mediante ósmosis inversa ya que generalmente las membranas cargadas negativamente eliminan nitrato y nitrito mejor que el amonio cargado positivamente o el amoniaco neutro (Ahn *et al.*, 2002).

Las ventajas de la ósmosis inversa son un alto rechazo para casi todos los contaminantes y una alta tasa de recuperación (Meier *et al.*, 2002). A pesar de sus ventajas, los inconvenientes de la ósmosis inversa incluyen:

- Ensuciamiento de la membrana (fouling), que provoca una disminución del flujo y hace necesaria una limpieza química regular (Trebouet *et al.*, 2001; Meier *et al.*, 2002; Kurniawan *et al.*, 2006).

- Necesidad de gestionar el concentrado producido en el proceso (Peters, 1998). Algunas plantas aplican una evaporación y secado seguido de la deposición de los residuos secos en un vertedero especial (Baumgarten *et al.*, 1996).
- Baja retención de algunas moléculas de pequeño tamaño presentes en lixiviados que pasan a través de la membrana (Cossu *et al.*, 1995).
- Tratamiento no adecuado para algunos lixiviados. Linde *et al.* (1995) calificaron de no adecuado este sistema para el tratamiento del lixiviado de la célula de un vertedero que contenía principalmente cenizas, debido a la alta concentración de sales, que requería una presión demasiado elevada.
- Disminución de los rendimientos a temperaturas bajas, al afectar a la permeabilidad de la membrana. Marttinen *et al.* (2002) obtuvieron que el flujo de permeado de la membrana descendía aproximadamente un 30% y 40% con una disminución de temperatura de 25 a 10 °C y de 25 a 5 °C, respectivamente.
- Necesidad de pre-tratamiento para proteger a la membrana. Los pre-tratamientos aplicados son variados: microfiltración para eliminar los sólidos en suspensión (Chianese *et al.*, 1999), pre-filtración y ultrafiltración (Piatkiewicz *et al.*, 2001), evaporación (Di Palma *et al.*, 2002), coagulación-floculación (Amokrane *et al.*, 1997), pre-tratamiento biológico (Baumgarten *et al.*, 1996; Marttinen *et al.*, 2002), biológico+ultrafiltración (Bohdziewicz *et al.*, 2001). En ocasiones es necesario un ajuste de pH (4.0-7.5) y eliminación de dureza y de hierro y manganeso para disminuir la formación de incrustaciones (Qasim *et al.*, 1994).
- Necesidad de post-tratamiento en algunos casos. Ozturk *et al.* (2003) aplicaron ultrafiltración+ósmosis inversa a un lixiviado pretratado biológicamente mediante reactor UASB y el efluente del sistema no alcanzó los estándares de vertido, por lo que se requeriría un tratamiento aerobio adicional.
- Alto consumo de energía debido a la alta presión requerida para el tratamiento del lixiviado, ya que éste contiene una alta concentración de

sales (Urase *et al.*, 1997; Meier *et al.*, 2002; Kurniawan *et al.*, 2006). El coste del consumo energía puede llegar a sumar el 60-80% del tratamiento de ósmosis inversa (Peters, 1998).

- Costes de tratamiento elevados (Meier *et al.*, 2002). Se ha demostrado que el coste de la ósmosis inversa es muy superior a un tratamiento convencional, debido a los costes de inversión y de pre- y post-tratamiento y el alto consumo de energía por las altas presiones (Trebouet *et al.*, 2001). Los costes del tratamiento de lixiviados mediante ósmosis inversa oscilan entre 4.81-7.81 €/m<sup>3</sup>, dependiendo del tipo de lixiviado (Martínez *et al.*, 2001). Para Thörneby *et al.* (2003), los costes globales para el tratamiento de ósmosis inversa estuvieron en torno a 4.25 US\$/m<sup>3</sup>, mientras que para Rudolph *et al.* (1989) fueron de 7-10 US\$/m<sup>3</sup>. En el caso de sistemas combinados, para Ozturk *et al.* (2003) los costes de ultrafiltración+ósmosis inversa en un lixiviado pre-tratado biológicamente mediante reactor UASB oscilaron entre 0.8 y 1.05 \$/m<sup>3</sup>, mientras que para Doedens *et al.* (1992) los costes globales de una ósmosis inversa tras un tratamiento biológico variaron entre 35 y 40 US\$/m<sup>3</sup>.

#### 4.3.10. Coagulación- floculación

Otro de los métodos físico-químicos más comúnmente utilizados en el tratamiento del lixiviado es el proceso de coagulación-floculación. Este proceso ha sido empleado en numerosas investigaciones, bien como tratamiento aislado o bien formando parte de un tratamiento combinado. En la tabla 4.10 se muestran algunos de estos ejemplos.

Los **reactivos** empleados en el tratamiento de lixiviado mediante coagulación-floculación difieren según el estudio. La mayoría utilizan los coagulantes clásicos, FeCl<sub>3</sub> y Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> o una combinación de ambos. También es frecuente el uso de otros agentes como la cal viva (CaO) o apagada (Ca(OH)<sub>2</sub>), o el Policloruro de Aluminio. Incluso se ha llegado a usar coagulantes naturales como, por ejemplo, extracto de semillas de *Moringa oleifera*, el cual actúa como un polielectrolito catiónico (Muyibi *et al.*, 2002).

## Gestión de lixiviados

Tabla 4.10. Ensayos de coagulación floculación en lixiviados encontrados en la bibliografía.

Reactivos		Tratamiento	Lixiviado inicial			Dosis (mg/l)	pH óptimo	Rendimientos elim DQO (%)	Referencia
Coagulantes	Floculantes		DQO (mg/l)	DBO <sub>5</sub> (mg/l)	DBO <sub>5</sub> /DQO				
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> FeCl <sub>3</sub>	Polimeros: No iónicos Aniónicos Catiónicos	C.-F.+ ósmosis inversa	4100	200	0.05	FeCl <sub>3</sub> : 2000 Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> : 900 Floculantes 40	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> : 5.5 FeCl <sub>3</sub> : 4.9	FeCl <sub>3</sub> : 55 (94% turbidez) Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> : 42 (87% turbidez)	Amokrane <i>et al.</i> , 1997
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> FeCl <sub>3</sub> CaO	-	C.-F. + adsorción + stripping	1141	85	0.07	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> : 400 FeCl <sub>3</sub> : 800 CaO: 3100	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> : 5.6 FeCl <sub>3</sub> : 4.75 CaO: 11.5	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> : 39 FeCl <sub>3</sub> : 56 CaO: 18	Diamadopoulou, 1994
FeCl <sub>3</sub>	-	Fango activo +C.-F.	1050-2020	50-270	0.05-0.13	700	4.0	57	Gau <i>et al.</i> , 1996
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> FeCl <sub>3</sub> CaO	-	C.-F.+stripping + T. biológico.	1000-7000	-	-	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> : 1000 FeCl <sub>3</sub> : 3000 CaO: 1000	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> : 6 FeCl <sub>3</sub> : 6 CaO: 12	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> : 45 FeCl <sub>3</sub> : 60 CaO: 45	Kargi <i>et al.</i> , 2003
Policloruro Aluminio (PAC)	Polímero	C.-F.+ método electroFenton+ T. biológico.	2000	-	<0.3	PAC: 200 Polímero/PAC: 100/1	5	55 (65% color)	Lin <i>et al.</i> , 2000
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Actipol A-401	C.-F.+ zeolitas sintéticas	1804 (Diluido al 10% con agua)	-	-	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> : 50 ml/l Actipol A-401: 11.67 ml/l	6.82	25	Otal <i>et al.</i> , 2002
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> FeCl <sub>3</sub>	-	C.-F. + carbón activo en polvo	-	-	0.1	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> : 738 FeCl <sub>3</sub> : 1136	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> : 5.75 FeCl <sub>3</sub> : 5.75	(55-70% color)	Ramirez <i>et al.</i> , 2000
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> x 18 H <sub>2</sub> O FeCl <sub>3</sub> x 6 H <sub>2</sub> O	Polielectrolitos: Neutro (N200) Catiónicos (K1370, K506) Aniónico(A321)	C.-F.	Frescos: 44000- 115000	9500- 80800	0.38	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> : 1500 FeCl <sub>3</sub> : 1500-2000 Coagulante/floculante: 10/1	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> : 6.2 FeCl <sub>3</sub> : 6.2	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> : 38 FeCl <sub>3</sub> : 20-25, 40-54% con floculante (93% color)	Tatsi <i>et al.</i> , 2003
			Estabilizados: 700- 15000	50-4200	0.20	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> : 500 FeCl <sub>3</sub> : 1500-2000 Coagulante/floculante: 10/1	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> : 10 FeCl <sub>3</sub> : 10	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> : 56 FeCl <sub>3</sub> : >75 (100% color) 50-55	
FeCl <sub>3</sub>	-	C.-F.+modificación de pH+ filtración+ nanofiltración.	500-2150	-	0.03-0.1	1000-1500	4	(80-85% SS) (95% turbidez)	Trebouet <i>et al.</i> , 2001
FeCl <sub>3</sub> x6 H <sub>2</sub> O	-	C.-F. + fotooxidación.	5800	430	0.07	500	3-8	20	Wang <i>et al.</i> , 2002
FeCl <sub>3</sub>	-	C.-F.	COT: 282-417 mg/l	-	-	800-1000	5	(38-48%COT)	Yoon <i>et al.</i> , 1998
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Polielectrolito catiónico: Nalco 7128	C.-F.+ ozonización+ stripping	3460	150	0.04	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> : 700 Polielectrolito: 3	4.5	23-27 (15-24%COT) (70% color)	Silva <i>et al.</i> , 2004
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> FeCl <sub>3</sub>	-	C.-F.+ adsorción + fango activo	2800-4200	1300- 1950	-	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> : 3500 FeCl <sub>3</sub> : 1500	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> : 6.0 FeCl <sub>3</sub> : 5.0	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> : 51.4 (88.7% SST) FeCl <sub>3</sub> : 60.6 (95.6% SST)	Ahn <i>et al.</i> , 2002b
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> FeCl <sub>3</sub>	Polielectrolitos catiónicos: Nalco 7128 Nalco 4684	C.-F. + ozonización + fango activo	2422-3945	106-195	0.03-0.05	650-700 Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> + 3.0 Nalco- 7128 700-950 FeCl <sub>3</sub> + 3.0 Nalco-4684	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> : 4.5-5 FeCl <sub>3</sub> : 4.0-5.0	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> : 40 (25% CODi) FeCl <sub>3</sub> : 40 (31% CODi)	Bila <i>et al.</i> , 2005
Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Policloruro de aluminio (PAC)	-	C.-F. + ozonización	4580	-	0.006	Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> : 2400 PAC: 1250	Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> : 4-5 PAC: 5-6	Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> : 67 (96% color) PAC: 58 (96% color)	Monje-Ramirez <i>et al.</i> , 2004



Estos reactivos se aplican tanto aislados como en combinación con distintos polielectrolitos catiónicos, aniónicos, no iónicos y neutros que actúan como floculantes. Zouboulis *et al.* (2004) utilizaron un biofloculante producido por la bacteria *Rhizomonas sp.*

En relación a la dosis, cada coagulante tiene una **dosis óptima** en la que se obtienen los mejores resultados. En general, los porcentajes de eliminación aumentan con el incremento de la dosis hasta alcanzar un valor óptimo tras el cual los rendimientos comienzan a descender. Esto podría ser atribuido a la reestabilización de las partículas coloidales al sobrepasarse la dosis óptima (Aziz *et al.*, 2007). En los estudios revisados (tabla 4.10) las dosis varían entre 700 y 3000 mg/l para cloruro férrico, entre 400 y 3500 mg/l para sulfato de aluminio y entre 1000 y 3100 mg/l para CaO y 7000 mg/l para Ca(OH)<sub>2</sub>, aunque depende del tipo de lixiviado y de sus características. Especialmente en el caso de aguas que contienen una alta cantidad de materia orgánica, hay a menudo una relación estequiométrica entre el contenido orgánico y la dosis requerida de coagulante (Ntampou *et al.*, 2006).

El **pH** es un factor de gran importancia en el proceso de coagulación-floculación. Suele observarse un descenso del pH del sobrenadante con el aumento de la dosis de coagulante si la alcalinidad no es elevada (Ntampou *et al.*, 2006). Esto puede ser explicado por el carácter ácido de los coagulantes (Amokrane *et al.*, 1997). Por ejemplo, 2.5-2.7 g Fe<sup>3+</sup> destruyen 1 g de alcalinidad como CaCO<sub>3</sub> (Cossu *et al.*, 1995). Cada coagulante tiene un rango de pH adecuado. Los valores de pH para la dosis óptima en los estudios mostrados en la tabla 4.10 están en el rango de 4-6 para cloruro férrico y sulfato de aluminio y en torno a 12 para la cal. El control de pH en muchas ocasiones produce mejores eficiencias de eliminación de materia orgánica que en el caso de no ajustar el pH (Tatsi *et al.*, 2003). Algunos autores han demostrado que el control de la alcalinidad del lixiviado mediante condicionamiento del pH, reduce la dosis de coagulante requerida para el proceso de coagulación (Monje-Ramírez *et al.*, 2004).

Monje-Ramirez *et al.* (2004) observaron que el pH y la dosis de coagulante eran las principales variables que afectaban a la eliminación de DQO y de color y llegaron a una ecuación que las relacionaba. Las ecuaciones siguientes representan la eliminación de DQO con policloruro de aluminio (ecuación (1)) y sulfato férrico (ecuación (2)), de acuerdo con un modelo polinómico de primer orden, siendo  $x_1$ ,  $x_2$  y  $x_3$ , la dosis de coagulante, pH y el tiempo de agitación lenta, respectivamente, en unidades codificadas.

$$(1) DQO_{eli} (\%) = 44.8 - 0.12x_1 - 8.2x_2 - 0.64x_3 + 2.5x_1x_2 - 1.6x_1x_3 - 0.43x_2x_3 - 0.38x_1x_2x_3$$

$$(2) DQO_{eli} (\%) = 58.3 + 5.5x_1 - 5.0x_2 + 2.1x_3 + 3.0x_1x_2 - 0.24x_1x_3 + 2.0x_2x_3 - 0.31x_1x_2x_3$$

En relación a los rendimientos de **eliminación de DQO**, generalmente se obtienen mejores resultados empleando cloruro férrico que sulfato de aluminio (Diamadopoulos, 1994; Amokrane *et al.*, 1997; Kargi *et al.*, 2003; Tatsi *et al.*, 2003; Ahn *et al.*, 2002b; Kurniawan *et al.*, 2006; Ntampou *et al.*, 2006). En un estudio realizado por Amokrane *et al.* (1997) en el que se empleó cloruro férrico y sulfato de aluminio, aunque las dosis requeridas fueron idénticas (0.035 mol/l de Fe o Al), cloruro férrico dio mayores eliminaciones de compuestos orgánicos (55%) que sulfato de aluminio (42%). Esos resultados estaban de acuerdo con un estudio previo llevado a cabo por Diamadopoulos (1994), en el que la máxima eliminación de DQO del 56% se logró con 0.8 g/l de  $FeCl_3$ , en comparación con un 39% a una dosis de 0.4 g/l de  $Al_2(SO_4)_3$ . Sin embargo, la combinación de  $FeCl_3 + Al_2(SO_4)_3$  no mejora la eliminación de contaminantes con respecto al uso de los dos coagulantes por separado (Tatsi *et al.*, 2003).

He *et al.* (2006) emplearon polisulfato férrico y policloruro de aluminio y la eliminación de DQO del lixiviado fue del 58.1% para polisulfato férrico y del 22.9% para policloruro de aluminio.

La cal se ha usado tradicionalmente como coagulante en el tratamiento de lixiviado durante muchos años. Sin embargo, requiere mayores dosis, la capacidad de eliminación de DQO es más baja, produce un aumento del pH y de la dureza y

una mayor cantidad de fango (Tatsi *et al.*, 2003). Para Uygur *et al.* (2004), la dosis de cal más adecuada para el tratamiento de lixiviado fue de 1 g CaO/l a pH 12. Para Kargi *et al.* (2003) con una dosis de cal de 1 g/l el porcentaje de eliminación de DQO fue del 45% a pH 12.

Se ha demostrado que la capacidad de eliminación de DQO no es la misma para lixiviados frescos que para lixiviados estabilizados, sino que existe una relación entre el factor de biodegradabilidad (relación DBO<sub>5</sub>/DQO) y el efecto de la coagulación, de forma que la coagulación es efectiva para el tratamiento de lixiviados de vertederos antiguos (con baja relación DBO<sub>5</sub>/DQO), pero inadecuado para la coagulación de lixiviados jóvenes (de mayor relación DBO<sub>5</sub>/DQO) (Amokrane *et al.*, 1997; Tatsi *et al.*, 2003). Según algunos autores, sólo con lixiviados de fase metanogénica (DBO<sub>5</sub>/DQO <<0.1) la eliminación de DQO está en el rango del 40-60% (Cossu *et al.*, 1995). Los menores rendimientos en lixiviados frescos son atribuidos a una mayor presencia de sustancias húmicas y a un mayor contenido en ácidos grasos volátiles con bajo peso molecular que no pueden ser precipitados (Cossu *et al.*, 1995; Tatsi *et al.*, 2003).

También se ha observado que la coagulación elimina más fácilmente los compuestos orgánicos de mayor tamaño, siendo más efectiva en la eliminación de materia orgánica hidrofóbica de alto peso molecular y de alto grado de aromaticidad (He *et al.*, 2006). Yoon *et al.* (1998) observaron que la coagulación eliminaba el 59-73% de los orgánicos con un peso molecular mayor de 500 y sólo el 18% de los menores de 500. En un estudio realizado por Gau *et al.* (1996) se obtuvo también una mayor eliminación de compuestos orgánicos de alto peso molecular. En consecuencia, la materia orgánica presente en el lixiviado tras la coagulación estaría formada principalmente por compuestos de bajo peso molecular. Según Wu *et al.* (2004), la distribución de DQO para el lixiviado coagulado con cloruro férrico fue del 34% >10 kDa, 7% entre 5 y 10 kDa, 22% entre 1 y 5 kDa y 37% <1kDa. Para Trebouet *et al.* (2001), la mayoría de los compuestos responsables de la DQO estaban por debajo de 500 Da. La relación DBO<sub>5</sub>/DQO, sin embargo no cambia significativamente en el lixiviado tratado mediante coagulación-floculación, a pesar

de comprender principalmente fracciones hidrofílicas de bajo peso molecular (Bila *et al.*, 2005; He *et al.*, 2006).

Asimismo, es posible eliminar mediante coagulación-floculación un alto porcentaje de **color** (del 55 al 100%) (tabla 4.10). Según algunos autores, el color en lixiviado estabilizado está estrechamente relacionado con la materia orgánica recalcitrante (sustancias húmicas) (Monje-Ramirez *et al.*, 2004). Para Wang *et al.* (2002) los porcentajes de eliminación de color fueron más altos que los de DQO, concluyéndose que el lixiviado contenía alguna materia ácida o alcalina conjugada, que se convertía en una estructura conjugada sin color que no era capaz de precipitar.

En relación a la **eliminación de nutrientes**, la coagulación-floculación elimina casi completamente el fósforo del lixiviado (Tatsi *et al.*, 2003), mientras que la eliminación de nitrógeno es menos efectiva (Chen, 1996; Silva *et al.*, 2004). La eliminación de nitrógeno es principalmente de tipo albuminoso, es decir nitrógeno en forma de proteínas y está principalmente relacionada con la eliminación de materia coloidal (Tatsi *et al.*, 2003). En un estudio realizado por Chen (1996), tras el tratamiento de coagulación, las concentraciones de  $\text{N-NO}_3^-$  aún estaban en 1500 mgN/l y las concentraciones de  $\text{N-NH}_4^+$  eran de 77.8 mgN/l, por lo que sería necesario un tratamiento adicional. Otros autores obtuvieron que la coagulación no tenía ningún efecto en el amoníaco (Cossu *et al.*, 1995; Silva *et al.*, 2004). En caso de aplicar un tratamiento biológico tras la coagulación-floculación habrá que tener en cuenta esta eliminación de nutrientes para garantizar la relación C:N:P necesaria para el crecimiento bacteriano (Tatsi *et al.*, 2003).

En cuanto a la **eliminación de metales pesados**, la coagulación puede ser efectiva, aunque presenta algunos problemas (Kurniawan *et al.*, 2006). Por un lado, es frecuente en los lixiviados la formación de complejos metálicos solubles difíciles de precipitar, tanto con compuestos orgánicos (presentes en altas concentraciones en lixiviados) como con compuestos inorgánicos como cloruro, carbonato, cianuro o amoníaco. Los metales más susceptibles a complejación son: cadmio, cinc y níquel (Çeçen *et al.*, 2000). Además, la eliminación de metales es muy dependiente del pH

y generalmente se requieren altas dosis de coagulante para lograr una considerable reducción (Çeçen *et al.*, 2000). Urase *et al.* (1997), tras una coagulación con cloruro férrico, detectaron concentraciones de metales pesados del mismo orden que las del lixiviado sin tratar, concluyendo que los metales pesados estarían asociados a materia orgánica y en consecuencia no serían eliminados a menos que se eliminase ésta. En algunos casos, la cal si ha resultado ser muy eficiente en la eliminación de metales pesados como Fe, Cd, Cr, alcanzando valores de más del 90% de eficiencia (Tatsi *et al.*, 2003).

Por otro lado, algunos autores han demostrado que el proceso de coagulación floculación contribuye a reducir la **toxicidad** del efluente para especies como A. salina, B. rerio y D. similis, aunque V. fisheri se ve afectado por el aumento de la concentración de aluminio en caso de utilizar coagulantes que contengan este elemento (Silva *et al.*, 2004).

En relación a la **sedimentación de los flóculos** formados, se observa en muchos estudios que éstos sedimentan muy lentamente. Por ejemplo en los ensayos de Diamadopoulos (1994) después de 1 hora de sedimentación sólo había una sobrenadante claro en los primeros centímetros de la parte superior del vaso y para Amarakne *et al.* (1997) para las dosis de coagulante ensayadas, los flóculos eran menores de 0.1 mm de diámetro y el tiempo de sedimentación requerido era de 2 h. El uso de floculantes en muchos casos produce flóculos de mayor tamaño y menor tiempo de sedimentación, como por ejemplo  $Al_2(SO_4)_3$ + polímero aniónico o  $FeCl_3$ +polímero no iónico (Amokrane *et al.*, 1997).

La coagulación-floculación se combina con frecuencia con otro tipo de tratamientos como pre- o post-tratamiento, ya que, como la mayoría de sistemas, a menudo no es capaz de eliminar por sí sólo todos los contaminantes presentes en el lixiviado. Así por ejemplo, se ha usado como pre-tratamiento de sistemas de membranas como la ósmosis inversa (Amokrane *et al.*, 1997) o la nanofiltración (Trebouet *et al.*, 2001) con objeto de reducir los contaminantes que pueden llevar a una obstrucción de las membranas; o como post-tratamiento de un fango activo (Gau *et al.*, 1996; Chen, 1996). También es común el uso de este sistema en

combinación con otros tratamientos físico-químicos (Diamadopoulos *et al.*, 1994; Ramírez *et al.*, 2000; Otal *et al.*, 2002; Wang *et al.*, 2002; Monje-Ramírez *et al.*, 2004) o como una etapa de un tratamiento en el que se combinan sistemas físico-químicos y biológicos (Lin *et al.*, 2000; Ahn *et al.*, 2002b; Kargi *et al.*, 2003; Bila *et al.*, 2005).

Algunas de las **ventajas** de un proceso de coagulación- floculación son las siguientes (Tatsi *et al.*, 2003):

- Fácil implementación. Se puede poner en marcha en el propio vertedero sin necesidad de grandes instalaciones. Sólo requiere un tanque para la adición y mezcla de reactivos y un sistema para la separación del fango formado.
- Simplicidad de operación.
- Buenas eficiencias en el tratamiento de lixiviados maduros (Amokrane *et al.*, 1997; Silva *et al.*, 2004; Ntampou *et al.*, 2006).

Como todo sistema de tratamiento, este proceso también presenta algunos **inconvenientes** (Tatsi *et al.*, 2003; Silva *et al.*, 2004):

- Aumento de las concentraciones de Al o Fe en el lixiviado tratado, en el caso de usar los coagulantes tradicionales, lo que puede afectar a la calidad del agua tratada (Diamadopoulos, 1994; Trebouet *et al.*, 2001; Silva *et al.*, 2004; Ntampou *et al.*, 2006). Trebouet *et al.* (2001) detectaron un contenido en hierro después de la coagulación de 30 mg/l, mientras que en estudios con coagulantes de aluminio se han llegado a detectar concentraciones de entre 28 y 40 mg/l de aluminio en el lixiviado tratado (Silva *et al.*, 2004).
- Producción de fango que debe ser tratado o gestionado (Diamadopoulos, 1994; Silva *et al.*, 2004; Ntampou *et al.*, 2006; Kurniawan *et al.*, 2006). Existe la posibilidad de recuperar materiales y especialmente el aluminio del fango clarificado, lo que llevaría a la minimización de la cantidad de fango y una reducción del fango superior al 80% (Tatsi *et al.*, 2003).

Además, en los casos en los que la recuperación del coagulante no es un proceso viable, otra alternativa es la reutilización del fango en otras aplicaciones como agricultura después de un post-tratamiento apropiado (Aguilar *et al.*, 2002).

- Sensibilidad del proceso al pH (Kurniawan *et al.*, 2006).
- Considerables costes de operación debido al alto consumo de reactivos (Kurniawan *et al.*, 2006). Los costes dependerán del tipo de reactivo y las dosis empleadas, por lo que debe seleccionarse la dosis óptima para que el consumo de reactivo sea lo menor posible.

A pesar de haberse realizado numerosas investigaciones sobre coagulación-floculación aplicada al tratamiento de lixiviados (Diamadopoulos, 1994; Gau *et al.*, 1996; Amokrane *et al.*, 1997; Yoon *et al.*, 1998; Lin *et al.*, 2000; Ramírez *et al.*, 2000; Trebouet *et al.*, 2001; Ahn *et al.*, 2002b; Otal *et al.*, 2002; Wang *et al.*, 2002; Kargi *et al.*, 2003; Tatsi *et al.*, 2003; Monje-Ramírez *et al.*, 2004; Silva *et al.*, 2004; Bila *et al.*, 2005), los reactivos empleados, dosis y pH óptimos y rendimientos de eliminación de contaminantes varían en cada estudio, en función del tipo y características del lixiviado. De ahí se deduce que no se pueden generalizar los resultados de un estudio a otro lixiviado, sino que el estudio debe realizarse específicamente para cada lixiviado en particular.

#### **4.4. SISTEMAS DE TRATAMIENTO BIOLÓGICO**

Los tratamientos biológicos son más recomendables para lixiviados jóvenes, fácilmente biodegradables. Los lixiviados de vertederos más antiguos y más estabilizados son menos tratables mediante estos sistemas debido a que contienen una mayor proporción de material refractario (Cossu *et al.*, 1995; Kargi *et al.*, 2003).

Además el lixiviado puede contener sustancias tóxicas que pueden limitar la eficacia del tratamiento biológico como metales pesados, compuestos carbonados (clorados, cianuros, fenoles, etc.) o altas concentraciones de nitrógeno amoniacal, cloruros o sulfuros. En ocasiones, las bajas concentraciones de fósforo presentes en

el lixiviado, pueden llevar a deficiencia de nutrientes (Alkalay *et al.*, 1998; Wichitsathian *et al.*, 2004).

El tratamiento biológico puede ser tanto aerobio como anaerobio. Los procesos biológicos anaerobios para el tratamiento de lixiviados tienen varias ventajas sobre los procesos biológicos aerobios como la generación de gas metano, una menor producción de fango, apenas requieren la adición de nutrientes inorgánicos y tienen menores requerimientos de energía al no necesitar un equipo de aireación (Martin, 1991; Cossu *et al.*, 1995). Además, el proceso anaerobio genera de forma natural sulfuro de hidrógeno que produce una precipitación eficiente de la mayoría de metales. Por el contrario, el proceso anaerobio es extremadamente sensible a cambios ambientales (pH, temperatura, etc.) y sustancias tóxicas, especialmente metales pesados, fenoles y compuestos orgánicos clorados (Martin, 1991; Cossu *et al.*, 1995). El efluente de un tratamiento anaerobio presenta además altas concentraciones de amonio, al no ser eliminado este compuesto por procesos anaerobios (Martin, 1991; Alvarez-Vazquez *et al.*, 2004).

El tratamiento aerobio suele ser el más fácil de aplicar y tiene la capacidad de aclimatarse a la presencia de ciertas sustancias tóxicas y de los iones de metales pesados, pero tiene los inconvenientes de una mayor generación de fango y un alto consumo de energía (Cossu *et al.*, 1995).

Los procesos biológicos se pueden dividir por otro lado, en sistemas de cultivo en suspensión y en sistemas de biopelícula fija. El uso cada día más extendido de los sistemas de biopelícula fija para la depuración de aguas es debido a la multitud de ventajas que presenta respecto a los sistemas biológicos en suspensión, como una mayor resistencia frente a agentes tóxicos, una menor sensibilidad a las bajas temperaturas y un mayor rendimiento a igual volumen debido a la mayor cantidad de biomasa activa (Gálvez, 2001).

Por otro lado, también se encuentran los llamados sistemas de bajo coste, especialmente indicados para vertederos de pequeñas dimensiones en los que la producción de lixiviado y su concentración no es elevada (Heavey, 2003).



#### 4.4.1. Sistemas de cultivo en suspensión

Entre los sistemas de cultivo en suspensión destacan los fangos activados, los reactores discontinuos secuenciales (SBR), los biorreactores de membrana sumergida y los reactores anaerobios de manta de fango ascendente (UASB). A continuación se describe la aplicación de estos procesos al tratamiento de lixiviados.

##### a) Fangos activados

Uno de los procesos más utilizados en el tratamiento de lixiviados, dentro de los tratamientos biológicos de cultivo en suspensión, es el sistema de fangos activos.

Este proceso se ha empleado en diversas investigaciones, tratándose el lixiviado con éxito en la mayoría de los casos, aunque con la existencia de algunos problemas operacionales y de puesta en marcha (Chian and DeWalle, 1976; Martienssen *et al.*, 1997; Parra, 1999; Li *et al.*, 2001). Las eficiencias de eliminación varían según el tipo de lixiviado. En lixiviados de alta biodegradabilidad se pueden llegar a conseguir eficiencias de eliminación de DQO y DBO<sub>5</sub> de entre el 90 y 99% y de entre el 80-99% de los metales. También es posible una completa nitrificación (Bae *et al.*, 1997). Chen (1996) consiguió unas eliminaciones medias de N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> y de NTK del 82.5 y 73.3%, respectivamente. Los parámetros de operación son, generalmente, 5000-10000 mg/l de MLVSS, relación comida a microorganismos por día de 0.02 a 0.06, tiempo de retención hidráulica de 1-10 días, tiempo de retención de sólidos de 15-60 días y un requerimiento de nutrientes de DBO<sub>5</sub>:N:P de 100:3.2:0.5 (Cossu *et al.*, 1995). Debido a que las concentraciones de amoníaco en el lixiviado son elevadas, la carga de amoníaco (kg N/kg MLVSS día) debería ser utilizada para propósitos de diseño en lugar de la carga orgánica, sobre todo cuando la relación DBO<sub>5</sub>/DQO es <0.1, con valores en el rango de 0.07-0.1 kg N/kg MLVSS (Cossu *et al.*, 1995).

En la figura 4.5 se muestra el aspecto de un fango activo utilizado para el tratamiento de lixiviado.



Figura 4.5. Tratamiento de lixiviado mediante fangos activos.

Entre los problemas operacionales detectados en los sistemas de fangos activos destacan los siguientes (Cossu *et al.*, 1995):

- Alta producción de espuma (Martin, 1991; Bohdziewicz *et al.*, 2001).
- Fenómeno de bulking y pobre separación sólido/líquido cuando las condiciones de operación no son adecuadas, de forma que los sólidos tienden a flotar en el clarificador secundario (Martin, 1991).
- Afección de la actividad biológica por deficiencias de determinados nutrientes, sobre todo fósforo, siendo con frecuencia esencial la adición suplementaria de fosfato (Cossu *et al.*, 1995).
- Posible presencia de olores desagradables (Martin, 1991).
- Precipitación de hierro y de carbonatos que pueden atorar los difusores de aire, en caso de aplicar un tratamiento aerobio (Martin, 1991).
- Alta producción de fango (0.6 kg fango seco/kg DBO<sub>5</sub> eliminada) (Martin, 1991).
- Descensos en la eficiencia del proceso durante los meses fríos. Es necesario, por tanto en muchos casos, cubrir los tanques y conservar el calor (Martin, 1991).
- Inhibición de la actividad biológica por una excesiva concentración de amoníaco (Martin, 1991; Li *et al.*, 2001; Ahn *et al.*, 2002) y por presencia de otros tóxicos como metales pesados (Chen, 1996).

- Bajos rendimientos en lixiviados de baja biodegradabilidad (Bae *et al.*, 1999; Bohdziewicz *et al.*, 2001). Bila *et al.* (2005) trataron lixiviado de muy baja biodegradabilidad (DBO<sub>5</sub>/DQO de 0.03-0.05) mediante fango activo y el proceso no presentó unos buenos rendimientos debido a la presencia de compuestos recalcitrantes, difíciles de degradar biológicamente.
- Necesidad de un pre- o post-tratamiento para la eliminación de los compuestos recalcitrantes. Se ha utilizado este sistema en combinación con otros sistemas de tratamiento, por ejemplo: Precipitación MAP + fangos activos (Li *et al.*, 2001); fango activo + oxidación (Bae *et al.*, 1999); coagulación-floculación + zeolitas + fango activo (Ahn *et al.*, 2002); filtro anaerobio + 2 etapas de fangos activos + tratamiento Fenton + fangos activos (Bae *et al.*, 1997); fangos activos con ultrafiltración y osmosis inversa (Bohdziewicz *et al.*, 2001); coagulación-floculación + ozonización + fango activo (Bila *et al.*, 2005).

#### **b) Reactor discontinuo secuencial**

El reactor discontinuo secuencial (Sequencing Batch Reactor (SBR)) es otro sistema biológico aplicado con frecuencia al tratamiento de lixiviados (Diamadopoulos *et al.*, 1997; Timur *et al.*, 1997; Lin *et al.*, 2000; Kennedy *et al.*, 2000).

Este sistema puede funcionar tanto en condiciones aerobias como anaerobias (Timur *et al.*, 1997; Timur *et al.*, 1999; Kennedy *et al.*, 2000) o en etapas secuenciales aerobias/anaerobias de forma que se permiten los procesos de nitrificación-desnitrificación (Diamadopoulos *et al.*, 1997; El-Fadel *et al.*, 2003). Con un reactor anaerobio, Timur *et al.* (1997) lograron una eliminación de COT del 73.9%, mientras que para Timur *et al.* (1999), trabajando a 35°C en condiciones anaerobias, la eficiencia de eliminación de DQO estuvo en el rango de 64-85%, dependiendo de las cargas aplicadas. MacClintock *et al.* (1990) utilizaron etapas aerobia/anóxica/aerobia y eliminaron un 72-79% de la DQO y del COT, un 98% de

la DBO<sub>5</sub>, un 72% del nitrógeno total, más del 98% del hierro y más del 82% del manganeso presente en el lixiviado.

En lixiviados de baja biodegradabilidad los rendimientos de eliminación de DQO son mucho más bajos, en torno al 30% (Lopes de Morais *et al.*, 2005), menores del 10% (Bohdziewicz *et al.*, 2001) o incluso del 0% (Robinson, 1999). En la tabla 4.11 se muestran los resultados de algunos estudios sobre tratamiento de lixiviados mediante este sistema. El sistema SBR puede operar también como un reactor de biopelícula, si se le añade cualquier material soporte que sirve de sustrato para el crecimiento de microorganismos (Dollerer *et al.*, 1996; Loukidou *et al.*, 2001). Dollerer *et al.* (1996) con el sistema SBR de biopelícula consiguieron una eliminación del 60-68% del carbono orgánico disuelto.

Tabla 4.11. Estudios sobre tratamiento de lixiviados mediante sistemas SBR.

DQO inicial (mg/l)	DBO <sub>5</sub> /DQO	Eliminación DQO (%)	Referencia
229	0.2	15	
229	0.1	0	Robinson, 1999
1000	0.2	70	
790	0.25	42	
2460	0.14	46	Obbard et al., 1999

El proceso SBR en general ofrece varias **ventajas** en comparación con los procesos continuos (Diamadopoulos *et al.*, 1997; Kennedy *et al.*, 2000):

- Requiere menores volúmenes de reactor (Zaloum *et al.*, 1997).
- No se necesitan clarificadores separados (Timur *et al.*, 1997; Zaloum *et al.*, 1997).
- Minimiza la producción de fango (Zaloum *et al.*, 1997).
- Habilidad de incorporar fases aerobias y anóxicas en un único reactor.
- Alto grado de flexibilidad del proceso. Esto es particularmente importante cuando se considera el tratamiento de lixiviados, los cuales presentan un alto grado de variabilidad en cantidad y composición (Lin *et al.*, 2000).

Sin embargo, a pesar de todas estas ventajas es frecuente observar una serie de **problemas** de funcionamiento en el tratamiento del lixiviado.

El principal problema es a menudo bulking de fango o la formación de flóculos de fango finamente dispersos, que no pueden ser separados por los clarificadores. Este problema se agrava en casos de altas concentraciones de sales. En consecuencia, los organismos de lento crecimiento como los nitrificantes u organismos que son capaces de degradar sustancias lentamente biodegradables son lavados fuera del sistema (Dollerer *et al.*, 1996). Zaloum *et al.* (1997) observaron un fallo en el sistema SBR a un tiempo de retención de aproximadamente 2 días. En este punto el fango presentaba bulking y ocupaba por encima de la mitad del volumen del reactor después de una hora de sedimentación. El tiempo de retención más bajo al que el reactor SBR pudo operar fue de 3 días. También se han observado problemas de funcionamiento a temperaturas mayores de 40 °C (El-Fadel *et al.*, 2003).

Normalmente el sistema SBR no es capaz de eliminar por sí solo todos los contaminantes presentes en el lixiviado, sobre todo en relación a los compuestos recalcitrantes, por lo que es necesario un tratamiento adicional ya sea como pre- o post-tratamiento (Kennedy *et al.*, 2000). Se ha utilizado, por ejemplo, tras una laguna anaerobia (Zaloum *et al.*, 1997), tras una oxidación (Lopes de Morais *et al.*, 2005), tras coagulación (El-Fadel *et al.*, 2003), tras un pre-tratamiento de coagulación-floculación + oxidación (Lin *et al.*, 2000) y tras coagulación-floculación + air stripping (Uygur *et al.*, 2004).

### **c) Biorreactores de membrana sumergida (MBRs)**

Los biorreactores de membrana sumergida, en los que el clarificador, necesario en un sistema de fangos activos, se sustituye por una membrana, presentan un diseño compacto y cerrado, especialmente apropiado para el tratamiento de lixiviados (Alvarez-Vazquez *et al.*, 2004). En la figura 4.6 se ilustra este sistema de tratamiento.



Figura 4.6. Biorreactor de membranas sumergidas.

Los biorreactores de membrana sumergida han sido utilizados para el tratamiento de lixiviados en diversos países de la Europa occidental desde los años 90, aunque son mucho menos comunes que las tecnologías de biotratamiento convencionales (Wichitsathian *et al.*, 2004). En la tabla 4.12 se muestran algunos ejemplos de estudios sobre aplicación de esta tecnología al tratamiento de lixiviado.

Tabla 4.12. Biorreactores de membrana sumergida aplicados al tratamiento de lixiviado.

Sistema MBR	Tipo membranas	Concentración inicial del lixiviado (mg/l)				Eficiencia de eliminación (%)			Sistema completo	Referencia
		DQO	DBO <sub>5</sub>	N-NH <sub>3</sub>	DBO <sub>5</sub> /DQO	DQO	DBO <sub>5</sub>	N-NH <sub>3</sub>		
Anarobio-aerobio	Microfiltración, fibra hueca inmersas	400-1500	100-500	250-1300	0.25-0.33	38	97	-	Precipitación química +MBR+ósmosis inversa.	Ahn <i>et al.</i> , 2002
Anarobio-aerobio	Microfiltración inmersas	136-1980	20-700	70-190	0.15-0.35	65	95	97	Laguna aerobia +MBR+filtro carbón activo en dos etapas	Schwarzenbeck <i>et al.</i> , 2003
Aerobio	Microfiltración, fibra hueca inmersas	7000-9000	2450-4050	1600-1800	0.35-0.45	52-66	-	14-28	Stripping+MBR	Wichitsathian <i>et al.</i> , 2004

Se ha demostrado que los biorreactores de membranas pueden ser efectivos y factibles económicamente para el tratamiento de aguas residuales de alta concentración y con componentes refractarios y/o tóxicos como los lixiviados (Wichitsathian *et al.*, 2004). Los esquemas de tratamiento basados en MBR son capaces de lograr mayores eliminaciones de DQO para aguas menos biotratables ( $DBO_5/DQO = 0.03-0.16$ ), que los tratamientos convencionales (Alvarez-Vazquez *et al.*, 2004). Además lo hacen generalmente a tiempos de retención mucho más bajos y en consecuencia a mayores cargas orgánicas. Es frecuente que el fango producido tras el tratamiento biológico de un lixiviado de alta concentración en

amoníaco sea difícil de sedimentar por lo que este sistema sería apropiado para este tipo de lixiviados de pobre sedimentación y/o con problemas de bajo crecimiento microbiano (Wichitsathian *et al.*, 2004).

Los rendimientos de eliminación de DQO de lixiviados mediante este sistema varían entre el 38 y 97% y los de DBO<sub>5</sub> entre el 95-97% (Ahn *et al.*, 2002; Schwarzenbeck *et al.*, 2003; Wichitsathian *et al.*, 2004). El sistema también es capaz de eliminar completamente los sólidos en suspensión (Ahn *et al.*, 2002) y ha sido utilizado además en procesos de nitrificación-desnitrificación (Ahn *et al.*, 2002; Schwarzenbeck *et al.*, 2003). Sin embargo, Schwarzenbeck *et al.* (2003) observaron problemas en cuanto a eliminación de nitrato, que sólo pudo ser eliminado en un 22%, debido a limitación en el carbono biodegradable, una edad del fango muy alta y la presencia de oxígeno disuelto en el reactor desnitrificante. Wichitsathian *et al.* (2004) observaron que una eliminación previa de amoníaco mediante un proceso de lavado con aire (air stripping) mejoraba la eficiencia del proceso en cuanto a eliminación tanto de DQO como de nitrógeno, debido a que las altas concentraciones de amoníaco producían toxicidad a los microorganismos.

En algunos casos, se han llegado a utilizar biorreactores basados en levaduras en lugar de bacterias, con mejores resultados, en términos de menores requerimientos de energía para la operación de la membrana, mayor tiempo de operación, menor diferencia de presión transmembrana, menor biofouling y mayor eficiencia de eliminación de DBO<sub>5</sub> (Wichitsathian *et al.*, 2004).

Este sistema es un proceso eficiente, seguro y compacto con ventajas como la baja producción de fango en exceso y una construcción modular que da la posibilidad de una fácil y rápida expansión y modificación. Su tiempo de residencia y la alta concentración de biomasa permite una purificación biológica efectiva (Lübbecke *et al.*, 1995). Además hace posible una completa retención de sólidos en suspensión sin los problemas de bulking o lavado (Alvarez-Vazquez *et al.*, 2004).

Sin embargo, los aspectos biocinéticos y relativos a la eliminación de DQO refractaria y al ensuciamiento de las membranas de los procesos MBR no están bien

estudiados, especialmente para el tratamiento del lixiviado (Wichitsathian *et al.*, 2004).

Una de las limitaciones de este sistema es el ensuciamiento de la membrana (fouling), que causa una considerable reducción en el flujo de permeado y acorta la vida de la membrana, lo que aumenta los costes capitales y operacionales del tratamiento MBR (Wichitsathian *et al.*, 2004). Un aumento agudo en la presión transmembrana es indicativo del ensuciamiento de la membrana y en ese caso es necesario proceder a un lavado químico de la misma (Wichitsathian *et al.*, 2004). Schwarzenbeck *et al.* (2003) observaron que las membranas se bloqueaban con frecuencia debido a scaling y biofouling hasta que una mejora en la limpieza mejoró el flujo.

En términos económicos, este sistema es más costoso que otros sistemas de tratamiento biológico convencionales. Por ejemplo, en relación con un sistema de fangos activos convencional los costes de inversión y de operación son mayores comparados con un clarificador (Lübbecke *et al.*, 1995). Además en caso de operar con una estabilización aerobia del fango simultánea se requiere una alta demanda de energía para aireación (Schwarzenbeck *et al.*, 2003).

Además, a pesar de proporcionar mayores eliminaciones de DQO que los sistemas convencionales, las tecnologías MBR demandan un post-tratamiento para eliminar los componentes lentamente degradables y los no biodegradables del lixiviado, en la misma forma que los procesos biológicos convencionales (Alvarez-Vazquez *et al.*, 2004; Wichitsathian *et al.*, 2004).

#### **d) Proceso anaerobio de manto de fango de flujo ascendente (UASB)**

Los procesos anaerobios de manto de fango de flujo ascendente o reactores UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket) han sido aplicados al tratamiento de lixiviado con buenos resultados. En la tabla 4.13 se muestran algunos ejemplos. Los rendimientos de eliminación de DQO varían entre el 47-91%, dependiendo de las características del lixiviado y de las condiciones de operación.



Tabla 4.13. Eficiencias de eliminación de DQO en el tratamiento de lixiviados mediante sistemas UASB.

DQO inicial (mg/l)	DBO <sub>5</sub> /DQO	Eliminación DQO (%)	Referencia
29000	0.5	90	Keenan <i>et al.</i> , 1991
1430-3810	-	47-81	Kalyuzhnyi <i>et al.</i> , 2003
3210-9190	-	77-91	Kennedy <i>et al.</i> , 2000
3100	0.6	63	Kettunen <i>et al.</i> , 1998
1900	0.63	75	
18550	0.6	80	Borzacconi <i>et al.</i> , 1996

Borzacconi *et al.* (1996) consiguieron eficiencias de eliminación de DQO del 80% para cargas de hasta 20 kg DQO/m<sup>3</sup>d y tiempos de retención hidráulica de 2 días. Se ha demostrado además que el sistema es capaz de funcionar también a bajas temperaturas (10°C), aunque los rendimientos de eliminación de DQO son menores (Kettunen *et al.*, 1996). Kettunen *et al.* (1998) obtuvieron eficiencias de eliminación de DQO del 65-75% y de hasta el 95% de la DBO<sub>7</sub> a 18-23°C, mientras que a 13-14°C se eliminó el 50-55% de la DQO y el 72% de la DBO<sub>7</sub>. A temperatura ambiente (15-20°C) se han conseguido eliminaciones medias de DQO de por encima del 82% con tiempos de retención hidráulica menores de un día (García *et al.*, 1996).

Debido a que este sistema por sí solo no es capaz de reducir significativamente las altas concentraciones de amoníaco presentes en el lixiviado, es frecuente su combinación con otros procesos aerobios en procesos de nitrificación-desnitrificación (Kettunen *et al.*, 1996; Calli *et al.*, 2005; Agdag *et al.*, 2005).

Este sistema también es capaz de eliminar metales pesados mediante precipitación en forma de sulfuros insolubles en el fango o mediante precipitación con carbonatos (Kettunen *et al.*, 1996; Kalyuzhnyi *et al.*, 2003).

Algunas **ventajas** de los reactores UASB son la mínima producción de fango y la obtención de energía adicional debido a la producción de biogás. Además requieren menores tamaños de planta en comparación con los sistemas aerobios debido a su alta capacidad de carga y bajos tiempos de retención (Cossu *et al.*, 1995).

Entre las **desventajas**, destaca el alto coste de capital inicial de la planta, aunque puede ser compensado con los bajos costes operacionales y los ahorros de la recuperación del exceso de biogás (Cossu *et al.*, 1995).

Se observan también algunos problemas de funcionamiento como obstrucciones debido a acumulación de sólidos en el fondo del reactor (Borzacconi *et al.*, 1996; Kettunen *et al.*, 1996; Kettunen *et al.*, 1998), inhibiciones por altas concentraciones de amoníaco libre debido un aumento de pH (Borzacconi *et al.*, 1996; Calli *et al.*, 2005) y necesidad de agregar fósforo para mejorar la baja proporción relativa C:P. (Borzacconi *et al.*, 1996).

Como todo sistema biológico este sistema es incapaz de eliminar compuestos refractarios presentes en el lixiviado por lo que a menudo es necesaria la aplicación de un pre o post-tratamiento (Borzacconi *et al.*, 1996; Kennedy *et al.*, 2000; Ozturk *et al.*, 2003; Calli *et al.*, 2005).

#### **4.4.2. Sistemas de biopelícula fija**

##### **a) Consideraciones sobre el concepto de biopelícula**

Aunque en la bibliografía se encuentran múltiples definiciones de biopelícula, ésta se podría definir como “células microbianas, adheridas a un sustrato e inmovilizadas en una matriz tridimensional de polímeros extracelulares, formando un ecosistema funcional independiente homeostáticamente regulado” (Percival *et al.*, 2000).

Las sustancias poliméricas extracelulares (EPS) son polímeros orgánicos producidos y excretados por los microorganismos que componen la biopelícula y son los responsables de la integridad de las biopelículas. El EPS le proporciona a la biopelícula numerosos beneficios como son fuerzas de cohesión; mejor absorción de nutrientes (tanto orgánicos como inorgánicos), productos microbianos, metales pesados del ambiente y material particulado; protege a las células inmovilizadas de cambios rápidos en el ambiente; sirve de medio de comunicación intercelular y permite la transferencia intercelular de material genético (Characklis *et al.*, 1990). En la figura 4.7 se muestra el aspecto de una biopelícula.

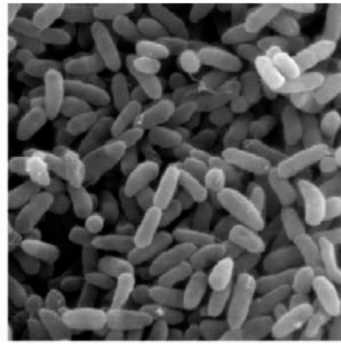


Figura 4.7. Visualización de una biopelícula a través de microscopía electrónica de barrido de superficie (Branda *et al.*, 2005).

La **formación** de una biopelícula se puede dividir en las siguientes etapas (Characklis *et al.*, 1990; Percival *et al.*, 2000):

- a) Acondicionamiento de una película sobre el medio soporte o sustrato. Esta película está formada por macromoléculas procedentes de la fase acuosa circundante (ácidos húmicos, moléculas hidrofóbicas, etc.) que se adsorben sobre el medio soporte y cambian su carga superficial, facilitando la adhesión de los microorganismos. Esas macromoléculas adsorbidas modifican las propiedades físico-químicas del sustrato, actúan como una fuente concentrada de nutrientes, suprimen la liberación de iones metálicos tóxicos, adsorben y detoxifican sustancias inhibitoras disueltas y proporcionan elementos metálicos traza requeridos.
- b) Transporte de células microbianas desde el seno del agua hasta el medio soporte acondicionado. Puede ser activo (desplazamiento del propio organismo) o pasivo (arrastre por el agua).
- c) Adsorción reversible. Parte de las células microbianas que llegan al soporte se adsorben a él. Se trata de una débil adsorción inicial. Las células atrapadas de esa forma aún muestran un movimiento browniano y pueden ser fácilmente desprendidas con un ligero lavado.
- d) Adsorción irreversible. Una parte de las células adsorbidas quedan inmovilizadas permanentemente gracias a la liberación de sustancias poliméricas

extracelulares (EPS), necesitándose tratamientos mecánicos o químicos para retirarlas.

- e) Crecimiento y división de las células sobre la superficie formando microcolonias. Las células adsorbidas irreversiblemente crecen a expensas del sustrato y del agua incrementando así el número de células en la biopelícula. Al mismo tiempo, los polímeros extracelulares se van produciendo y acumulando. A medida que la heterogeneidad de la biopelícula aumenta se van desarrollando microgradientes físicos y químicos de nutrientes, de pH y de oxígeno.
- f) Atrapamiento. Consiste en la adhesión de células microbianas y material particulado a la biopelícula, aumentando la acumulación.
- g) Separación de parte o porciones de la biopelícula que vuelven al agua. Puede ser debida al esfuerzo cortante producido por el movimiento del fluido (erosión), a la acción mecánica de otras partículas que chocan contra la biopelícula (abrasión) y al desprendimiento de capas de biopelícula debido a la pérdida de cohesión o de adherencia.

Estas fases se resumen en la figura 4.8.

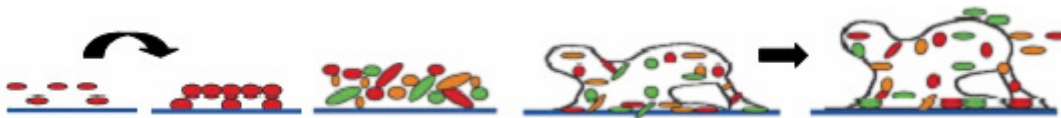


Figura 4.8. Formación de la biopelícula (Adaptado de Singh *et al.* (2006)).

La biopelícula así formada presenta una estructura con 4 compartimentos diferenciados: Soporte o sustrato, biopelícula, capa líquida y gas (Characklis *et al.*, 1990).

Una biopelícula puede estar formada por una única especie bacteriana, aunque también puede consistir de muchas especies de bacterias, hongos, algas y protozoos (Singh *et al.*, 2006). Las regiones más profundas suelen ser anaerobias y proporcionan un ambiente adecuado a bacterias que sean facultativas, fermentadoras o anaerobias. La interfase agua-biopelícula puede representar un nicho aeróbico. Los productos de fermentación y otros metabolitos anaeróbicos excretados en la parte

profunda de la biopelícula sirven de sustratos a las células de la capa aeróbica (Characklis *et al.*, 1990).

El crecimiento de los microorganismos formando biopelículas les aporta una serie de ventajas frente al crecimiento plantónico como son una mayor captación de nutrientes, una mayor protección frente a mecanismos antimicrobianos (biocidas, antibióticos, anticuerpos y depredadores) y la posibilidad de formar asociaciones mutualistas o sinergistas motivadas por la proximidad de las células (Characklis *et al.*, 1990; Shirliff *et al.*, 2002). Además, se ha demostrado que los cultivos fijos son menos afectados que los cultivos en suspensión por cambios en las condiciones ambientales (temperatura, pH, concentraciones de nutrientes, productos metabólicos y sustancias tóxicas) (Lazarova *et al.*, 1995).

Estas características de las biopelículas las convierten en un elemento de gran interés y utilidad en el tratamiento de aguas residuales. Las biopelículas han sido utilizadas con éxito en el tratamiento del agua durante más de un siglo (Lazarova *et al.*, 1995). Las biopelículas son especialmente adecuadas para el tratamiento de compuestos xenobióticos y recalcitrantes o lentamente degradables (como los aromáticos clorados, compuestos nitroaromáticos o los metales pesados) debido a su alta biomasa microbiana y a la capacidad de inmovilizar compuestos mediante bioadsorción, bioacumulación y biomineralización (Singh *et al.*, 2006).

Entre los sistemas de tratamiento de agua residual de biopelícula fija destacan los lechos bacterianos, los contactores biológicos rotatorios, los lechos fluidizados, los lechos inundados o filtros sumergidos y el sistema de células microbianas productoras de energía (Microbial fuel cells, MFCs). A continuación se comenta la aplicación de cada uno de ellos en el tratamiento de lixiviados de vertederos.

#### **b) Lechos bacterianos o filtros percoladores**

Los lechos bacterianos o filtros percoladores son uno de los sistemas de biopelícula que han sido aplicados al tratamiento del lixiviado, aunque con menor frecuencia que otros sistemas biológicos (Cossu *et al.*, 1995). En la figura 4.9 se muestra el aspecto de este sistema.

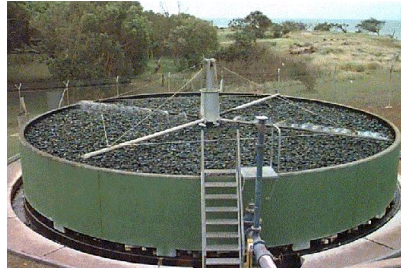


Figura 4.9. Lecho bacteriano o filtro percolador.

Los resultados de algunos estudios muestran que el amonio de un lixiviado estabilizado puede ser completamente nitrificado usando un lecho bacteriano. Knox (1985) trató lixiviado de bajas concentraciones orgánicas ( $DBO_5$  80-250 mg/l, DQO 850-1350 mg/l) y altas concentraciones de amoníaco ( $N-NH_4$  200-600 mg/l) en una planta piloto, con un medio plástico como material de relleno y un volumen de 16.5 m<sup>3</sup>. Obtuvo en el efluente concentraciones de amoníaco menores de 20 mg  $N-NH_4$ /l, aunque a bajas temperaturas, las concentraciones de  $DBO_5$  del efluente excedieron 25 mg/l.

Sin embargo, este sistema no es apropiado para el tratamiento de lixiviados muy concentrados ya que el filtro podría llegar a atorarse por deposiciones inorgánicas en el medio, principalmente debido a oxidación y precipitación de hierro y manganeso y precipitación de carbonato cálcico (Cossu *et al.*, 1995). Este problema se podría evitar usándolo como una parte de un tratamiento combinado. Así por ejemplo, Martienssen *et al.* (1997) utilizaron este sistema para nitrificación junto con otros sistemas biológicos dentro de un sistema combinado.

### **c) Contactores biológicos rotatorios o biodiscos**

Los contactores biológicos rotatorios (biodiscos o biocilindros) pueden ser usados como sistema aerobio de tratamiento de lixiviados (Cossu *et al.*, 1995). En la figura 4.10 se ilustra este sistema.

En el tratamiento de lixiviados, este sistema permite la eliminación de materia orgánica, con eficiencias de eliminación de DQO del 72% para cargas de 15 g DQO/m<sup>2</sup>d, según algunos estudios (Borzacconi *et al.*, 1996) y del 95-97% de la  $DBO_5$  y del 80-90% de la DQO soluble, según otros autores (Lugowski *et al.*, 1989).



Figura 4.10. Contactores biológicos rotatorios.

Se está empezando a considerar este sistema también para la reducción del nitrógeno amoniacal contenido en los lixiviados estabilizados, ya permiten una amplia reducción del consumo de oxígeno y del aporte de carbono orgánico comparado con métodos convencionales de nitrificación-desnitrificación (Cossu *et al.*, 1995). Siegrist *et al.* (1998) consiguieron eficiencias de eliminación de nitrógeno de hasta el 70%, aunque otros autores han observado problemas de toxicidad a cargas superiores a 2 g N/m<sup>2</sup>d (Ehrig, 1983). También es capaz de eliminar metales pesados (Russell *et al.*, 1987).

Entre sus ventajas destacan los bajos requerimientos de mantenimiento, simple instalación, bajo consumo de energía y la producción de fangos de excelentes características de sedimentación (Cossu *et al.*, 1995). Además se trata de un sistema modular, en el cual se puede ajustar el área en función de las características del lixiviado a tratar (Borzacconi *et al.*, 1996).

Puede ser necesaria la adición de fósforo por deficiencia de nutrientes y la instalación de una cobertura en el reactor por problemas de olores (Siegrist *et al.*, 1998). Además, se suele requerir la aplicación de un tratamiento adicional para eliminar los compuestos refractarios. A menudo este sistema se utiliza en combinación con otros sistemas biológicos (Borzacconi *et al.*, 1996) o en combinación con sistemas físico-químicos (Hippen, *et al.*, 1997; Siegrist *et al.*, 1998).

#### **d) Lechos fluidizados**

Los lechos fluidizados, en los que el material soporte se mantiene en suspensión y en movimiento, son un proceso de biopelícula fija que ha ganado gran interés durante los últimos años en el tratamiento de lixiviados (Welander *et al.*, 1997; Loukidou *et al.*, 2001). Este sistema puede ser una opción interesante para la efectiva eliminación biológica de carbono y de nitrógeno contenido en los lixiviados (Loukidou *et al.*, 2001). Pueden ser tanto aerobios como anaerobios o combinaciones de ambos en procesos de nitrificación-desnitrificación.

Welander *et al.* (1997) utilizaron un lecho fluidizado aerobio, aunque la eliminación de DQO fue bastante baja (20-30%) al tratarse de un lixiviado muy estabilizado de baja biodegradabilidad. Gulsen *et al.* (2004) utilizaron un lecho fluidizado anaerobio y el proceso logró una eliminación de DQO del 90%. La producción media específica de biogás fue de 0.52 l biogás/g DQOelim, mientras que el contenido en metano fue del 75%.

Es frecuente el uso de de lechos fluidizados con activo carbón granular como material soporte. De esa forma se combinan procesos físico-químicos y biológicos, ya que el carbón activado granular ofrece un medio que es capaz de adsorber tanto material orgánico como amoníaco, así como proporcionar una superficie a la cual los microorganismos pueden unirse y crecer (Horan *et al.*, 1997).

Mediante la aplicación de un reactor de lecho fluidizado aerobio con carbón activado como material soporte, Imai *et al.* (1995) consiguieron una eliminación de carbono orgánico disuelto del lixiviado del 58% con un tiempo de retención hidráulico de 96 h. Imai *et al.* (1993) obtuvieron una eliminación del 60% de los orgánicos refractarios y un 70% del nitrógeno de un lixiviado de alta concentración de nitrógeno amoniacal y baja biodegradabilidad (relación  $DBO_5/DQO < 0.1$ ), mediante la aplicación de un sistema en serie anaerobio-aerobio de lecho fluidizado de carbón activo granular. Horan *et al.* (1997) emplearon este mismo sistema y consiguieron una eliminación del 70% del amonio, del 60% de la DQO y una completa eliminación de la  $DBO_5$ .



Entre las **ventajas** de este sistema destacan su simple operación, la acumulación de una gran cantidad de biomasa, bajos tiempos de retención, buena estabilidad de funcionamiento y menor sensibilidad a efectos tóxicos, así como a otras condiciones ambientales adversas (Welander *et al.*, 1997; Loukidou *et al.*, 2001; Gulsen *et al.*, 2004). Además, el continuo movimiento elimina los problemas de atoramiento y de espacios vacíos que a menudo descienden la eficiencia de los sistemas de biopelícula fija (Loukidou *et al.*, 2001).

Sin embargo, como todo sistema de tratamiento, este sistema también presenta una serie de **inconvenientes**:

- Problemas de desprendimiento de biomasa y acumulación en el fondo del reactor, lo que provoca un aumento en la concentración de sólidos en suspensión (Loukidou *et al.*, 2001; Gulsen *et al.*, 2004). Horan *et al.* (1997) observaron que el proceso no eliminaba sólidos por lo que sería necesaria una instalación adicional para su eliminación.
- Costes del material soporte, que pueden ser una parte importante del coste de inversión total (Welander *et al.*, 1997).
- Alta cantidad de energía requerida para mantener el material soporte en suspensión (Welander *et al.*, 1997).
- Necesidad de adición de fósforo para mantener un balance de nutrientes necesario para el tratamiento biológico (Iwami *et al.*, 1992; Horan *et al.*, 1997; Gulsen *et al.*, 2004).
- Inhibición por altas concentraciones de amoníaco libre y por bajas temperaturas, sobre todo en procesos de nitrificación (Kim *et al.*, 2006).
- Bajos rendimientos de eliminación en lixiviados de baja biodegradabilidad (Welander *et al.*, 1997).

#### e) **Filtros sumergidos o lechos inundados**

Los filtros sumergidos o lechos inundados son también conocidos como biofiltros, ya que combinan el proceso biológico de depuración llevado a cabo por los microorganismos adheridos al material soporte, y el de la retención de sólidos en

suspensión, unificando dos etapas dentro del mismo reactor (Gálvez, 2001, Osorio, 1998). Sus características le permiten llevar a cabo en una única unidad la eliminación de carbono y de nitrógeno y filtración de sólidos (Mann *et al.*, 1997).

En el caso de que se trabaje con aireación, el sistema puede funcionar en flujo co-corriente (agua residual y aire en flujo ascendente) o en flujo contracorriente (agua residual descendente y aire ascendente) (Tejero, 1998; Fernández-Polanco, 1998).

La combinación de reactores aerobios-anaerobios en serie, permite la eliminación de nitrógeno en procesos de nitrificación-desnitrificación. En ese caso, el proceso de biopelícula en lechos inundados se puede aplicar de dos modos diferentes principalmente: post-desnitrificación y pre-desnitrificación (Gálvez, 2001).

El proceso de post-desnitrificación, básicamente, consiste en dos reactores en serie, uno aireado y otro no aireado. El agua entra en el primer reactor aireado (Nitrificación) para pasar al segundo reactor anóxico (Desnitrificación). Se precisa una previa oxidación de la materia orgánica para que no interfiera en el proceso de la nitrificación (microorganismos autótrofos) y posteriormente se debe dosificar una fuente de carbono fácilmente asimilable que facilite la actividad desnitrificante (microorganismos heterótrofos). Son sistemas indicados para influentes pobres en donadores de electrones. Para influentes ricos en fuente de carbono sería un sistema poco rentable, pues se consumiría la fuente de carbono propia del influente en la columna óxica necesiándose después adicionarle una fuente externa a la columna anóxica donde se encontraría la microbiota desnitrificante en su mayoría heterótrofos, lo que implicaría un aumento en los costes de explotación.

En el proceso de pre-desnitrificación inicialmente se elimina la materia orgánica en un filtro anóxico y posteriormente se nitrifica en una segunda columna aireada. El efluente obtenido (el cual contendrá el nitrato procedente de la nitrificación) se recirculará al filtro anóxico donde en presencia de fuente de carbono proveniente del influente y nitrato, la microbiota desnitrificante presente en dicha columna transformará nitrato a nitrógeno molecular (Pujol *et al.*, 1995) que pasará a la

atmósfera. Este sistema, por lo general, no precisa de la adición de fuente de carbono, sino que es la propia contenida en el influente. El control de la desnitrificación y consecuentemente del nivel de eliminación de nitrógeno depende del ratio de recirculaciones (relación entre lo que se vuelve al proceso o recircula y el flujo de entrada) del reactor donde se produce la desnitrificación. Generalmente los valores usados varían del 100 al 600% (Bryers, 2000). Para Karschunke and Sieker (1997) la recirculación interna óptima para procesos de nitrificación-desnitrificación utilizando el sistema de pre-desnitrificación está limitada a 400-500% ya que para estos mismos autores recirculaciones mayores introducen en la fase anóxica concentraciones elevadas de oxígeno que pueden inhibir la desnitrificación.

Las características físicas y químicas del **material soporte** influyen en gran manera sobre la adherencia de la biopelícula y sobre la eficiencia del lecho inundado (Canziani and Bonomo, 1998). Los materiales que pueden ser usados como soporte de la biopelícula son muy variados. Pueden ser de origen natural (arena, piedra, grava, arcilla granulada, cerámica, ladrillo refractario, pizarra, etc.) o sintéticos (PVC, vidrio, polietileno, etc.) (Harendranath, 1996). Su forma también puede ser variada. En la tabla 4.14 se describen las principales características de algunos de los materiales soporte utilizados en la actualidad.

Tabla 4.14. Descripción de algunos materiales soporte utilizados en la actualidad.

MATERIAL	TAMAÑO (mm)	DENSIDAD (g/cm <sup>3</sup> )	POROSIDAD	SUPERFICIE ESPECÍFICA (m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup> )	REFERENCIA
Porcelana	4	1.9	0.48	700	Fernández Polanco <i>et al.</i> , 2000
Cerámica	1.7-6	1.5-1.8	0.49	700-1500	Bouwer <i>et al.</i> , 2000
Anillos de polipropileno	13	-	0.93	340	Oh <i>et al.</i> , 2001
Gránulos de polietileno	3.0-3.5	-	-	1050-1200	Punzava <i>et al.</i> , 2001
Anillos de poliuretano	-	-	-	700	Jou and Huang, 2003
Arcilla vitrificada	3-4	1.5-1.8	-	1200-1500	Pujol <i>et al.</i> , 1998

Hay varias patentes de filtros biológicos inundados, cada una de las cuales tiene su propio material de relleno. Por ejemplo, Biocarbone<sup>®</sup> utiliza un material pizarroso granular; Biostyr<sup>®</sup>, un material poroso de discos de poliestireno

comercializado con el nombre de biostyrene; Biofor<sup>®</sup>, un material arcilloso llamado Biolite<sup>®</sup> y Biopur<sup>®</sup>, unas láminas plásticas corrugadas (Osorio, 1998).

La elección del material soporte dependerá del propósito del tratamiento y de la prioridad de los requisitos que deba cumplir. Generalmente se emplean tamaños de partícula de diámetro pequeño (milímetros o pocos centímetros) y una velocidad superficial baja para evitar que la biopelícula se desprenda (Gálvez, 2001).

Este sistema requiere un **lavado** periódico, ya que se va colmatando por efecto, de una parte, de los sólidos retenidos, y de otra, del crecimiento de la biomasa. A consecuencia de esto, los espacios libres se van ocupando, lo que provoca en el reactor una pérdida de carga que va aumentando con el tiempo. La finalidad del lavado es la de eliminar las partículas que progresivamente van atascando el filtro al ser retenidos al paso del agua, además de controlar el desarrollo de la biomasa que constituye la biopelícula. El lavado se realiza por la parte inferior del lecho con aire y efluente depurado almacenado a tal fin. La estructuración y duración de los ciclos de lavado pueden variar. Las fases normalmente empleadas son (Gálvez, 2001):

1. Fase de esponjamiento, exclusivamente con aire.
2. Fase de lavado, con agua y aire.
3. Fase de aclarado, sólo con agua.

El tiempo transcurrido entre dos lavados (carrera de lavado), suele oscilar entre 20 y 48 horas, en función de la contaminación y caudal del agua de entrada, así como de la existencia de aireación en el filtro (Osorio, 1998).

El Área de Tecnologías del Medio Ambiente del Departamento de Ingeniería Civil perteneciente a la E.T.S. de Caminos Canales y Puertos de la Universidad de Granada comenzó en el año 1990 una ardua labor de investigación relativa a la utilización de los lechos inundados para el tratamiento de distintos tipos de aguas contaminadas. Desde entonces, y ya perteneciendo al Grupo de Investigación Microbiología y Técnicas Ambientales (MITA) y al Instituto del Agua de la Universidad de Granada, se han realizado varias tesis profundizando en el

conocimiento de los lechos inundados, que han dado lugar a diversas publicaciones en revistas internacionales.

Por un lado, se han realizado estudios de la aplicación de los lechos inundados en agua residual. En primer lugar, se estudió el tipo de relleno más adecuado de entre varios materiales reciclados de origen plástico y cerámico (Zamorano, 1996) y posteriormente se hicieron estudios sobre la optimización del sistema con soporte de residuos reciclados (Osorio, 1998; Osorio *et al.*, 2001; Osorio *et al.*, 2002) y sobre la eliminación de materia orgánica y de nitrógeno en el agua residual (Gálvez, 2001; Gálvez *et al.*, 2003), así como la eliminación de metales pesados (Vílchez, 2005).

Por otro lado, también se ha estudiado la aplicación de los lechos inundados en la eliminación de nitratos de aguas subterráneas (Gómez, 1998; Gómez *et al.*, 2000; Gómez *et al.*, 2002; Moreno, 2001; Moreno *et al.*, 2005; Moreno *et al.*, 2005b).

Recientemente, también se ha aplicado para la depuración de un efluente industrial con alta carga en compuestos nitrogenados y fenólicos en medio salino (Ramos, 2003; Ramos *et al.*, 2007).

Partiendo de los conocimientos adquiridos por el grupo de investigación MITA en la depuración de efluentes contaminados mediante lechos inundados, se planteó el reto de su aplicación en el tratamiento de lixiviados, un efluente con una carga contaminante elevada en el que hubiese que eliminar simultáneamente tanto materia orgánica como nitrógeno y metales pesados.

Previo a esta investigación, se comprobó la viabilidad técnica de aplicación de este sistema al tratamiento del lixiviado a través de un reactor aerobio y otro anaerobio tamaño probeta, trabajando de forma separada (Matarán *et al.*, 2002). Se obtuvieron rendimientos de eliminación de DQO entre el 32-88% para el reactor aerobio y entre el 7-38% para el anaerobio. En relación a los sólidos en suspensión, se consiguieron eficiencias de eliminación de sólidos en suspensión del 20% en el reactor aerobio y del 64% en el reactor anaerobio. La eficiencia de eliminación de nitrógeno fue del 5% para el reactor aerobio y del 3% para el anaerobio.

El tratamiento de lixiviados mediante lechos inundados ha sido menos ampliamente investigado, aunque se pueden ver algunos ejemplos en la bibliografía en distintos tipos de configuraciones, en ocasiones en combinación con otros sistemas de tratamiento.

Smith (1995b) utilizó un biofiltro aireado sumergido para tratar lixiviado de residuos peligrosos y logró una eficiencia de eliminación de DQO del 76%, equivalente al 95% de la DQO biodegradable a una carga de de 2.65 kg DQO /m<sup>3</sup>d, aunque a una carga de 14.3 kg DQO /m<sup>3</sup>d el porcentaje de eliminación de DQO fue del 18%.

Los filtros biológicos aireados pueden ser usados también para nitrificar lixiviados. Stephenson *et al.* (2004) aplicaron este sistema para el tratamiento de lixiviado con unas concentraciones de DQO y de N-NH<sub>3</sub> de 765 mg/l y 568 mg/, respectivamente y consiguieron una eliminación de amoníaco del 97%, aunque se requirió una desnitrificación de N-nitrito y eliminación adicional de DQO para alcanzar los estándares de vertido.

Smith (1995) evaluó el tratamiento de lixiviado mediante distintas configuraciones de biofiltros (aerobios, anaerobios y anaerobio/aerobio). Todos los sistemas lograron eliminaciones de DQO estacionarias del 66-82%, siendo el sistema anaerobio/aerobio el más efectivo para alcanzar los estándares de vertido.

Kalyuzhnyi *et al.* (2003) utilizaron un biofiltro aerobio-anóxico a 20 y 10°C tras un reactor UASB para la eliminación de la DBO y nitrógeno. La eliminación media de DQO fue del 73%. Las eficiencias de eliminación de amoníaco y de desnitrificación fueron del 93 y 79%, con una eliminación media de nitrógeno inorgánico del 73%. Gladchenko *et al.* (2003), utilizando este mismo sistema combinado, consiguieron una eliminación del 95% del nitrógeno total en las condiciones óptimas.

La principal desventaja de este sistema es la necesidad de lavado por atoramiento del biofiltro. Entre sus **ventajas** destacan las siguientes (Pujol *et al.*,

1994; Zamorano, 1996; Hamoda y Al-Ghusain, 1998; Tejero, 1998; Séguret y Racault, 1998; Osorio, 1998 y Gómez, 1998):

- Puesta en marcha rápida. Pueden volver a activarse rápidamente, incluso después de varios meses parados.
- Proporcionan buenos resultados, incluso cuando se presentan bajas relaciones DBO<sub>5</sub>/DQO en el efluente, propio de muchos lixiviados.
- Soportan bien las sustancias tóxicas y presentan gran tolerancia hacia muchos inhibidores, presentes con frecuencia en lixiviados.
- Son capaces de soportar variaciones moderadas de caudal ya que la biomasa se encuentra adherida a un soporte y se adaptan con facilidad a aguas residuales diluidas y concentradas. Además el diseño modular permite adaptarse fácilmente a las variaciones estacionales, o de otro tipo, de caudal o carga contaminante, características de los lixiviados.
- Son fáciles de cubrir, permitiendo controlar los efectos negativos de olores propios de los lixiviados, además de minimizar el impacto visual.
- Simplicidad de explotación y mantenimiento.

#### **f) Células Microbianas productoras de energía (Microbial fuel cells, MFCs)**

Una célula microbiana productora de energía (Microbial Fuel cell, MFC) es un dispositivo que convierte energía bio-química en energía eléctrica a través de microorganismos, mediante la reacción catalítica de oxidación anaerobia de materia orgánica (Allen and Bennetto, 1993; Kim *et al.*, 1999; Gil *et al.*, 2003; Jang *et al.*, 2004; Kumlanghan *et al.*, 2007).

Una MFC típica está formada por dos cámaras, ánodo y cátodo, separadas por una membrana de intercambio de protones (PEM) (Bennetto, 1984; Ghangrekar and Shinde, 2007). En la cámara del ánodo, los microorganismos oxidan la materia orgánica biodegradable, produciendo energía bioquímica para su propio mantenimiento, una parte de la cual es transferida, en forma de electrones al electrodo del ánodo (electrodo negativo). Los electrones se mueven a través de un circuito hacia la cámara del cátodo (electrodo positivo), en donde oxígeno (Sell *et*

*al.*, 1989; Liu *et al.*, 2004b) u otros reactivos tales como ferricianuro (Bennetto, 1984; Rabaey *et al.*, 2003) aceptan los electrones. Estos electrones se combinan en el electrodo del cátodo con los protones que fluyen a través de la membrana de intercambio de protones, y dependiendo del tipo de cátodo, forman agua (con oxígeno) o ferrocianuro (con ferricianuro) (Min and Logan, 2004). El principio de funcionamiento de una MFC se ilustra en la figura 4.11.

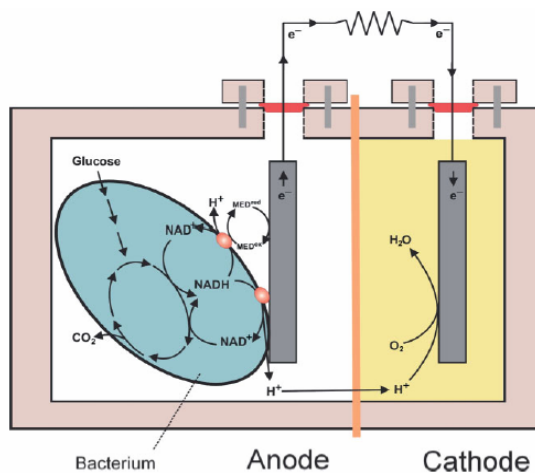
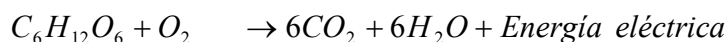
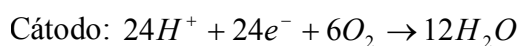
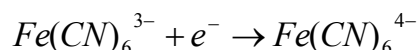


Figura 4.11. Principio de funcionamiento de una MFC (Rabaey and Verstraete 2005).

La siguiente ecuación ilustra el proceso básico que tiene lugar en MFCs, en el caso de un sistema alimentado con glucosa (Pham *et al.*, 2006) y un cátodo de aire:



Si la MFC emplea ferricianuro como aceptor de electrones, la reacción que tiene lugar en el cátodo es la siguiente (Logan *et al.*, 2006):



La mayor ventaja de emplear ferricianuro es el bajo sobrepotencial en caso de usar un cátodo de carbono, resultando en un potencial de funcionamiento próximo a su potencial en circuito abierto (Logan *et al.*, 2006). Las mayores densidades de



potencia logradas hasta ahora para sistemas de MFCs se han dado con sistemas de baja resistencia interna con cátodos de ferricianuro (Rabaey *et al.*, 2003; Rabaey *et al.*, 2004). Sin embargo, la mayor desventaja de emplear este tipo de cátodo es la insuficiente reoxidación, por lo que se requiere que el catolito sea reemplazado regularmente (Rabaey *et al.*, 2005). Debe ser regenerado químicamente y su uso no es sostenible en la práctica. En consecuencia el uso de ferricianuro se restringe fundamentalmente a estudios de laboratorio.

Hay tres formas mediante las cuales los microorganismos pueden transferir electrones al electrodo del ánodo: usando mediadores exógenos, como cianuro férrico de potasio, tionina, azul de metileno o rojo neutral entre otros (Siebel *et al.*, 1984; Delaney *et al.*, 1984; Park and Zeikus, 2000); usando mediadores producidos por la bacteria (Rabaey *et al.*, 2004); o mediante la transferencia directa de los electrones desde enzimas respiratorias (citocromos) al electrodo (Kim *et al.*, 2002; Bond and Lovley, 2003; Gil *et al.*, 2003; Rabaey *et al.*, 2003; Jang *et al.*, 2004; Reguera *et al.*, 2005). Estos tres tipos de MFCs se comparan en un artículo publicado por Ieropoulos *et al.* (2005b). Se ha demostrado que las bacterias reductoras de hierro *Shewanella putrefaciens*, familia *Geobacteraceae* y algunas otras bacterias (bacterias anodofilicas) pueden transferir directamente electrones a los electrodos empleando enzimas redox electroquímicamente activas (Kim *et al.*, 1999; Kaufmann and Lovley, 2001; Bullen *et al.*, 2006). Si la MFC no usa mediadores (artificiales o naturales) es clasificada como “sin mediadores” (“mediator-less”) (Kim *et al.*, 1999b; Kim *et al.*, 2002; Logan *et al.*, 2006).

La configuración de MFCs se ha estado optimizando continuamente desde la primera invención del diseño en dos cámaras. De los diferentes estudios realizados, los ejemplos varían desde MFCs de una cámara con cátodos de aire (Park and Zeikus, 2003; Liu and Logan, 2004) y reactores cilíndricos (Liu *et al.*, 2004b) hasta sistemas tubulares con un cátodo externo y un ánodo interno con hexacianoferrato como catolito (Rabaey *et al.*, 2005). La membrana de intercambio de protones se ha eliminado en algunos estudios con objeto de aumentar la producción de energía de la MFC (Liu and Logan, 2004; Jang *et al.*, 2004; Liu *et al.*, 2005). Otros autores han

trabajado con varias MFCs apiladas y conectadas entre sí (Wilkinson, 2000; Ieropolulos *et al.*, 2003; Aelterman *et al.*, 2006; Oh and Logan, 2007).

Los principales factores que influyen en el funcionamiento de una MFC son las tasas de oxidación de sustrato y de transferencia de electrones hacia el electrodo por parte de los microorganismos, la resistencia del circuito, el transporte de protones hacia el cátodo a través de la membrana y el suministro de oxígeno y reducción en el cátodo (Gil *et al.*, 2003; Jang *et al.*, 2004).

Una de las aplicaciones más prometedoras de las MFCs es el tratamiento energéticamente eficiente de agua residual (Habermann and Pommer 1991; Rabaey *et al.*, 2005). Este sistema puede producir electricidad al mismo tiempo que se elimina materia orgánica biodegradable (Zuo *et al.*, 2007).

Se han tratado diferentes tipos de agua residual mediante MFCs. Algunos autores han estudiado la aplicación de MFCs en el tratamiento de agua residual empleando agua residual artificial de diferentes concentraciones conteniendo sucrosa (Ghangrekar and Shinde, 2007; He *et al.*, 2005) o glucosa y glutamato (Moon *et al.*, 2005; Jang *et al.*, 2004; Moon *et al.*, 2006) o una mezcla de azúcares, nutrientes y diferentes compuestos (Habermann and Pommer 1991). También se han tratado con MFCs diferentes tipos de aguas residuales animales como agua residual de cerdos (Min *et al.*, 2005), estiércol (Scott and Murano, 2007) y lodo procedente de una lechería de vacas (Yokoyama *et al.*, 2006). MFCs se han usado también para el tratamiento de diferentes tipos de aguas residuales industriales como por ejemplo agua residual de una planta de empaquetado de carne (Heilmann and Logan, 2006), agua residual de procesamiento de comida (Oh and Logan, 2005) o agua residual procedente de una planta de procesamiento de patatas (Rabaey *et al.*, 2005; Aelterman *et al.*, 2006b). Otros autores han estudiado el funcionamiento de MFCs alimentadas con agua residual procedente de un hospital (Rabaey *et al.*, 2005; Aelterman *et al.*, 2006b). Hay también diversos estudios relativos al tratamiento de agua residual urbana mediante MFCs (Habermann and Pommer 1991; Liu *et al.*, 2004b; Min and Logan, 2004; Rabaey *et al.*, 2005; Ghangrekar and Shinde, 2007; Rodrigo *et al.*, 2007). Sin embargo, sólo hay dos estudios acerca de la generación de electricidad a

partir de lixiviado de vertedero. Habermann and Pommer (1991) mencionaron la eliminación de DQO del efluente de un vertedero mediante una MFC pero no publicaron datos sobre generación de energía con este efluente. Recientemente, You *et al.* (2006) por primera vez mostraron que los complejos contaminantes orgánicos presentes en el lixiviado podían también servir como sustrato de MFCs de una o dos cámaras para generar electricidad.

La densidad de corriente y de potencia, eficiencia coulombica y porcentajes de eliminación de DQO difieren en los distintos estudios realizados dependiendo de las concentraciones iniciales del agua residual así como de las características de la MFC empleada para su tratamiento. La tabla 4.15 incluye algunos ejemplos. Dicha tabla muestra como las MFCs pueden ser aplicadas al tratamiento de diferentes tipos de aguas residuales con generación de energía y altas eficiencias de eliminación de DQO.

Tabla 4.15. Tratamiento de diferentes tipos de aguas residuales mediante MFCs.

Tipo de agua residual	[DQO] (mg/l)	Id (mA/m <sup>2</sup> )	Pd (mW/m <sup>2</sup> )	Eficiencia Coulombica (%)	Eliminación de DQO (%)	Referencia
Agua residual artificial (sucrosa)	-	516	170	0.7-8.1	90 (DQOS)	He <i>et al.</i> , 2005
Agua residual artificial (glucosa y glutamato)	400	-	-	-	>90	Moon <i>et al.</i> , 2005
Agua residual de cerdos	8320±190 (DQOS)	141-1400	45-261	7.2-26	27-90	Min <i>et al.</i> , 2005
Lodo de una lechería de vacas	1010	-	0.34	0.22	84	Yokoyama <i>et al.</i> , 2006
Agua residual de una planta de empaquetado de carne	6010	1150	139	-	87	Heilmann and Logan, 2006
Agua residual de procesado de comida	892	-	81±7	27.1	95	Oh and Logan, 2005
Agua residual urbana	50- 220	-	9-26	-	50-80	Liu <i>et al.</i> , 2004b
Agua residual urbana	246 ± 3	-	43±1	-	79	Min and Logan, 2004
Agua residual urbana	140	-	-	-	35	Habermann and Pommer 1991
Efluente de un vertedero	6000	-	-	-	65-75	Habermann and Pommer 1991
Lixiviado de vertedero	9800	-	2060.19-6817.4 (mW/m <sup>3</sup> )	-	69.54-98	You <i>et al.</i> , 2006

Algunos estudios han demostrado también que además de compuestos de carbono, las MFCs pueden ser empleadas para eliminar nitrógeno (Min *et al.*, 2005;

Clauwaert *et al.*, 2007; Ghangrekar and Shinde, 2007) y sulfato (Habermann and Pommer 1991; Ieropoulos *et al.*, 2005; Rabaey *et al.*, 2006) de aguas residuales con producción de electricidad.

Los biorreactores diseñados para la generación de energía en MFCs pueden representar un alcance completamente nuevo en el tratamiento de agua residual. Si se lograra aumentar la energía generada en estos sistemas, la tecnología basada en MFCs podría proporcionar un nuevo método de contrarrestar los costes de operación de las plantas de tratamiento de aguas residuales, llevando a un tratamiento avanzado de agua residual más asequible y económico (Liu *et al.*, 2004b). Desafortunadamente, las eficiencias obtenidas hasta hoy son demasiado bajas en relación a las requeridas para aplicaciones comerciales y se requiere aún mucho trabajo hasta desarrollar una tecnología lista para su aplicación (Rodrigo *et al.*, 2007).

Algunos autores han demostrado además que las MFCs pueden ser usadas como sensores de DBO<sub>5</sub>, al existir una relación entre la corriente generada y la concentración de DBO<sub>5</sub> (Kang *et al.*, 2003; Kim *et al.*, 2003; Kim *et al.*, 2003b; Chang *et al.*, 2004; Moon *et al.*, 2004; Chang *et al.*, 2005; Kumlanghan *et al.*, 2007). Esto permitiría un mayor control de la planta de tratamiento al obtenerse medidas de DBO<sub>5</sub> a tiempo real, sin tener que esperar los 5 días requeridos por el método convencional.

El sistema de MFCs ofrece varias **ventajas**, tanto operacionales como funcionales, en comparación con las tecnologías empleadas actualmente para la generación de energía a partir de materia orgánica o en el tratamiento de agua residual (Rabaey *et al.*, 2005b; Rabaey and Verstraete, 2005):

- Generación de energía a partir de materia orgánica a la vez que se depura un efluente. Esta energía puede ser empleada para la operación de la planta de tratamiento o ser vendida al mercado energético. La combinación de tratamiento de agua con generación de energía puede ayudar a compensar los costes de tratamiento del agua residual (Ghangrekar and Shinde, 2007).

- Conversión directa del sustrato a electricidad. Una MFC no tiene procesos intermediarios lo que permite una alta eficiencia de conversión.
- Menor producción de fango, ya que la mayor parte de la energía disponible de la oxidación de los contaminantes orgánicos es convertida a electricidad y la energía restante es usada para crecimiento microbiano (Jang *et al.*, 2004). Esto implica una reducción de los costes de tratamiento o disposición del fango.
- El sistema opera eficientemente a temperatura ambiente e incluso a bajas temperaturas.
- Este sistema no requiere aporte de energía para aireación, siempre que el cátodo sea aireado pasivamente, en consecuencia disminuyendo los costes de operación.

Sin embargo, las MFCs aún presentan importantes limitaciones en términos de aplicación a gran escala. Estas limitaciones incluyen los costes de inversión, cuestiones técnicas de aumento de escala así como los factores que limitan su funcionamiento en términos eficiencia de ánodo y cátodo (Pham *et al.*, 2006). La principal limitación para la aplicación de MFCs al tratamiento de aguas residuales es que sus densidades de potencia son aún relativamente bajas y que la tecnología está sólo en fase de laboratorio (Angenent *et al.*, 2004).

La tecnología de MFC está aún en una etapa temprana de desarrollo, pero se muestra prometedora como un nuevo método para llevar a cabo simultáneamente tratamiento de agua residual y generación de electricidad (Habermann and Pommer 1991; Logan, 2005).

#### **4.4.3. Sistemas de bajo coste**

Hay una necesidad particular de sistemas de tratamiento de lixiviado de bajo coste y con pocos requerimientos de mantenimiento para vertederos pequeños o vertederos sellados, en donde los costes a largo plazo de mantenimiento de sistemas aerobios serían insostenibles (Heavey, 2003). En algunos casos una tecnología simple es capaz de dar mejores resultados que un tratamiento avanzado si éste no se

escoge apropiadamente y se mantiene regularmente (Schwarzenbeck *et al.*, 2003). Entre los sistemas de bajo coste aplicados al tratamiento del lixiviado destacan los lechos de turba, el lagunaje y la aplicación al terreno.

**a) Lechos de turba**

Un lecho de turba podría ser un sistema de tratamiento de bajo coste adecuado para el tratamiento de lixiviado (Heavey, 2003). Diversos estudios han demostrado la idoneidad del uso de este sistema para la eliminación de contaminantes presentes en lixiviados como compuestos orgánicos y metales pesados (Warth, 1996; Rahman *et al.*, 2002).

Heavey (2003), con un caudal de lixiviado de 20 mm/día, logró eliminaciones de 11.5 g DBO<sub>5</sub>/m<sup>2</sup>d y 3.4 g amonio/m<sup>2</sup>d con una turba fibrosa en su estado no procesado y de 36 g DBO<sub>5</sub>/m<sup>2</sup>d y 11 g amonio/m<sup>2</sup>d con una turba secada al aire de forma natural, es decir casi el 99% de eliminación de DBO y de amoníaco.

McLellan *et al.* (1988) investigaron la capacidad de eliminación de metales pesados de dos tipos de lixiviados (un lixiviado de un vertedero de residuos municipales y otro de un vertedero de residuos industriales). Se obtuvo que un mayor tiempo de contacto aumentaba el nivel de adsorción y que los metales competían por los sitios de adsorción disponibles en la turba. Para el lixiviado del vertedero municipal una densidad de compactación de 0.12 g m/l dio los mejores resultados, (produciéndose un atoramiento a mayores densidades), mientras que para el lixiviado industrial fue de 0.18 g m/l. La turba fue incapaz de eliminar los metales a un nivel aceptable para una descarga directa, aunque produjo una eliminación sustancial.

Como principal inconveniente de este sistema se presenta la necesidad de regeneración una vez saturada la capacidad de adsorción y la disposición final de la turba una vez gastada (McLellan *et al.*, 1988). La turba gastada debería ser gestionada mediante incineración o depósito en vertedero (Brown *et al.*, 2000). McLellan *et al.* (1988) observaron una desorción de hasta un 50% al aplicar agua

desionizada, por lo que, para este caso, la disposición final de la turba requeriría un ambiente seco.

**b) Lagunaje**

Un sistema de lagunaje, ya sea aireado, aerobio, anaerobio o facultativo puede ser un sistema eficiente para el tratamiento del lixiviado cuando su producción es relativamente baja (Cossu *et al.*, 1995). En la figura 4.12 se muestra el aspecto de una laguna aplicada al tratamiento de lixiviado.



Figura 4.12. Tratamiento de lixiviado mediante lagunaje.

En la tabla 4.16 se muestran algunos ejemplos de aplicación de la técnica de lagunaje al tratamiento del lixiviado.

Tabla 4.16. Tratamiento de lixiviados mediante lagunaje (Adaptado de Domínguez, 2000).

Tipo lagunaje	Concentración inicial del lixiviado (mg/l)		DBO <sub>5</sub> /DQO	Eficiencia de eliminación (%)		Referencia
	DQO	DBO		DQO	DBO <sub>5</sub>	
Anaerobio	-	6280	-	-	97	Bull <i>et al.</i> , 1979
	13700	9850	0.72	30-95	-	Cossu, 1984
	9750	7000	0.72	98	99	Robinson, 1987
Aerobio	17100	9840	0.58	92	99	Stegman, 1980
	6240	2944	0.47	91	99	Maris <i>et al.</i> , 1982
	872	210	0.24	60	90	Chamalot, 1984
	905	97	0.11	44	79	Zapf-Gilje, 1981
Aireado	500	-	0.64	58	-	Pohland, 1972
	3550	-	0.31	77	-	Karr, 1972
	15800	-	0.28	98	-	Cook and Foree, 1974

En el caso de las **lagunas anaerobias**, este sistema no es un completo método de tratamiento, pero puede ser usado para almacenamiento y como etapa de pre-tratamiento (Cossu *et al.*, 1995; Zaloum *et al.*, 1997). En ellas se produce principalmente hidrólisis de nitrógeno orgánico a nitrógeno amoniacal, lo que hace que con frecuencia el efluente tenga concentraciones de amoníaco más altas que las del lixiviado sin tratar (Cossu *et al.*, 1995). Los requerimientos de energía y la

producción de fangos son menores que en los sistemas aerobios, aunque el proceso es más lento y puede dar lugar a problemas de olores (Cossu *et al.*, 1995).

El **lagunaje aerobio** da mejores resultados como parte de plantas de tratamiento combinado. Los rendimientos de eliminación de DQO y de DBO<sub>5</sub> varían entre el 44-98% y 79-100%, dependiendo del tipo de lixiviado (Domínguez, 2000). Como en todo sistema biológico, los rendimientos más bajos en eliminación de DQO y de DBO<sub>5</sub> se corresponden con las relaciones DBO<sub>5</sub>/DQO más bajas.

Las **lagunas facultativas** permiten obtener una considerable nitrificación del nitrógeno amoniacal contenido en el lixiviado (Cossu *et al.*, 1995). Se han aplicado principalmente en el tratamiento de lixiviados en combinación con otro tipo de lagunas (Frasconi *et al.*, 2004).

En el **lagunaje aireado**, el uso de aireadores y bombas eleva el consumo de energía y por tanto los costes de tratamiento en comparación con los demás tipos de lagunas (Boyle and Ham, 1974). En algunos casos es necesaria la adición de un agente antiespumante con objeto de reducir los problemas de espumas (Boyle and Ham, 1974; Uloth and Mavinic, 1977), así como la adición de nutrientes (especialmente fósforo) (Uloth and Mavinic, 1977). Los rendimientos de eliminación de DQO varían entre el 58 y 99% (Domínguez, 2000). Las eficiencias de eliminación disminuyen en gran medida para relaciones DBO<sub>5</sub>/DQO < 0.4, mientras que para relaciones DBO<sub>5</sub>/DQO < 0.1 la DQO del efluente es prácticamente igual a la del influente (Stegmann and Ehrig, 1980). También se puede lograr una completa eliminación de amoníaco para lixiviados con una relación DBO<sub>5</sub>/DQO > 0.4. La nitrificación generalmente requiere tiempos de retención de más de 60 días y se ve afectada por las bajas temperaturas (Schwarzenbeck *et al.*, 2003). En relación a la eliminación de metales pesados, tanto Chian and DeWalle (1977) como Uloth and Mavinic (1977) observaron altos porcentajes de eliminación de algunos metales en los flóculos biológicos sedimentados, especialmente hierro (>98%), cinc (>99%), calcio (>93%), manganeso (>95%), cadmio (>96%), plomo (>79%) y magnesio (>54%).



También es frecuente la combinación de varios tipos de lagunas. Frascari *et al.* (2004) utilizaron un sistema de dos etapas de lagunas anaerobias/facultativas.

Entre sus **ventajas**, varios factores contribuyen a hacer las lagunas una opción interesante para el tratamiento del lixiviado: pueden operar en presencia de fluctuaciones significativas de la concentración del influente (típico de lixiviados), presentan bajos costes de operación y mantenimiento y permiten una eliminación considerable de compuestos orgánicos, nitrógeno, fósforo, sólidos en suspensión y microorganismos patógenos (Frascari *et al.*, 2004).

Sin embargo, a medida que se imponen requerimientos ambientales más estrictos, el lagunaje puede no ser una opción de tratamiento completamente satisfactoria a pesar de sus menores costes (Zaloum *et al.*, 1997). Entre los **inconvenientes** de este sistema destacan la necesidad de grandes extensiones de terreno, la baja velocidad de degradación en climas fríos y la producción de olores e insectos (Qasim *et al.*, 1994). En particular, la dependencia de la temperatura del lagunaje es una limitación significativa, que hace que se produzca una reducción en los rendimientos de eliminación de contaminantes. En algunos casos se ha llegado a observar una congelación de la laguna en determinados meses (Maehlum, 1995; Zaloum *et al.*, 1997). En un estudio realizado por Zaloum *et al.* (1997) el lixiviado tuvo que ser acumulado desde el otoño hasta el final de la primavera para ser tratado después durante los meses de verano.

### **c) Aplicación al terreno**

Debido a que muchos vertederos están localizados en áreas rurales, agrícolas y arboladas, la irrigación de lixiviado no tratado o parcialmente tratado en tierras de vegetales se ha considerado como una opción potencial de remediación para el lixiviado (Jones *et al.*, 2006). Sólo se permite la irrigación de lixiviado en tierras agrícolas que no sean cultivos de alimentos (ej biocombustibles), debido a la posibilidad de que elementos potencialmente tóxicos presentes en el lixiviado entren en la cadena alimentaria (Jones *et al.*, 2006).

Una de las especies más utilizadas en este sistema (también llamados filtros verdes o humedales artificiales) es el carrizo (*Phragmites australis*) (Martin and Jonson, 1995; Maehlum, 1995; Peverly *et al.*, 1995; Bulc *et al.*, 1997; Martin *et al.*, 1999). En la figura 4.13 se muestra su aspecto.



Figura 4.13. Lecho de carrizos utilizado para tratamiento de lixiviado.

Se ha demostrado su capacidad de reducir muchos de los contaminantes problemáticos típicamente encontrados en lixiviados. Por ejemplo, Bulc *et al.* (1997) lograron reducciones del 68% de la DQO, del 46% de la DBO<sub>5</sub>, del 81% de N-NH<sub>3</sub>, del 80% de Fe y del 85% de bacterias patógenas. Martin and Jonson (1995) utilizaron este sistema como post-tratamiento de una laguna aireada y los rendimientos de eliminación de contaminantes se encontraron entre el 64 y 99%.

Otros autores han utilizado también para el tratamiento de lixiviado eucaliptos (Iuch *et al.*, 1997) y sauces (Duggan, 2005). Los sauces han reducido con éxito los niveles de amoníaco (eficiencias de eliminación del 96.8-99.9%), de nitrógeno total (43.4-93.3% de reducción) y de DBO<sub>5</sub> (94%) (Hasselgren, 1998). También se pueden utilizar chopos y arces (Duggan, 2005).

Este sistema es una tecnología que proporciona un forma simple y económica de tratamiento de lixiviado. Tiene **ventajas** como bajos costes de construcción y de operación y simple instalación y mantenimiento (Bulc *et al.*, 1997). Uno de los beneficios de este sistema es la habilidad de reducir el volumen a través de procesos de evapotranspiración (Martin and Jonson, 1995; Duggan, 2005). La opción más ventajosa sería el uso de lixiviado en cultivos de producción de biomasa para producción de energía, ya que además de ofrecer un valioso método de depuración

al lixiviado se ahorrarían los costes de irrigación y de fertilización del sistema. De esa forma, el coste del tratamiento del lixiviado podría ser contrarrestado con el precio obtenido por la biomasa (Duggan, 2005).

Sin embargo, este proceso también muestra una serie de **inconvenientes**:

- Requerimiento de grandes áreas de terreno (Jones *et al.*, 2006).
- No es adecuado para lixiviados muy concentrados debido a las altas concentraciones de materia orgánica y de nitrógeno amoniacal y a otras sustancias que producen toxicidad (Maehlum, 1995; Duggan, 2005).
- Presencia de compuestos tóxicos en el lixiviado que afectan al crecimiento de la biomasa y a la eficiencia del proceso (Maehlum, 1995; Bulc *et al.*, 1997; Duggan, 2005), llegando a producir efectos fitotóxicos como por ejemplo clorosis, extensiva necrosis y desecamiento de las hojas en sauces (Cureton *et al.*, 1991).
- Limitaciones por deficiencia de fósforo en el lixiviado (Bulc *et al.*, 1997).
- Aumento de la salinidad del suelo. Los lixiviados con alta conductividad pueden causar stress osmótico o iónico a las plantas al aumentar la salinidad del suelo (Duggan, 2005; Jones *et al.*, 2006).
- Riesgo de contaminación de aguas subterráneas (Jones *et al.*, 2006).
- Limitaciones en períodos fríos, durante los cuales el lixiviado necesitaría ser almacenado o tratado de otra forma (Jones *et al.*, 2006).

#### **4.5. SISTEMAS DE TRATAMIENTO COMBINADO**

En general, los procesos biológicos son más efectivos para el tratamiento de lixiviados con alta relación DBO<sub>5</sub>/DQO y un alto contenido en sustancias biodegradables, mientras que los métodos físico-químicos son más aplicables para el tratamiento de lixiviados de vertederos antiguos y diluidos con baja biodegradabilidad o tras someterse a un tratamiento biológico (Diamadopoulos, 1994; Marttinen *et al.*, 2002; Kurniawan *et al.*, 2006), ya que los compuestos

recalcitrantes en lixiviados antiguos no son tratables mediante procesos biológicos (Horan *et al.*, 1997; Ramírez Zamora *et al.*, 2000).

El lixiviado es una de las aguas residuales más difíciles de tratar debido principalmente a sus características y a su amplia variabilidad en composición (Lin *et al.*, 2000). Para la mayoría de plantas a escala real que emplean tecnologías de tratamiento convencionales, hay al menos dos etapas de tratamiento y este número aumenta con la carga orgánica (Alvarez-Vázquez *et al.*, 2004). La combinación de tratamientos posibles es muy variada. En la bibliografía se encuentran todo tipo de tratamientos. Se utilizan tanto sistemas de tratamiento físico-químicos combinados entre sí, como combinaciones de tratamientos biológicos, y sistemas físico-químicos combinados con biológicos.

En la tabla 4.17 se muestran algunos ejemplos de **combinaciones** de dos o más **tratamientos físico-químicos** encontradas en la bibliografía. Los rendimientos de eliminación de contaminantes varían dependiendo de las características del lixiviado y del proceso empleado. En general, se aplican a lixiviados de baja concentración y de baja biodegradabilidad.

Tabla 4.17. Combinación de dos o más procesos físico-químicos en el tratamiento de lixiviado.

Tratamiento	Concentración inicial (mg/l)		DBO <sub>5</sub> /DQO	Rendimientos de eliminación globales (%)		Referencia
	DQO	N-NH <sub>3</sub>		DQO	N-NH <sub>3</sub>	
<b>Coagulación</b> +oxidación Fenton	417	-	-	73	-	Yoon <i>et al.</i> , 1998
<b>Coagulación</b> +oxidación Fenton	7400	-	0.06	90	-	Rivas <i>et al.</i> , 2004
<b>Coagulación</b> +ozonización	5000	-	0.02	78	-	Monje-Ramírez <i>et al.</i> , 2004
<b>Coagulación-floculación</b> +ozonización+stripping	3460	800	0.04	48	100	Silva <i>et al.</i> , 2004
<b>Coagulación-floculación</b> + radiación UV-visible	5800	-	-	64	-	Wang <i>et al.</i> , 2002
Nanofiltración+ <b>coagulación</b>	2150	790	0.10	80	21	Trebouet <i>et al.</i> , 2001
Ozonización+adsorción	4970	700	0.17	90	-	Rivas <i>et al.</i> , 2003
Nanofiltración+adsorción	1450	-	-	97	-	Meier <i>et al.</i> , 2002
Ultrafiltración+adsorción	3050	-	-	97	-	Pirbazari <i>et al.</i> , 1996
Ósmosis inversa+evaporación	19900	30	0.20	88	97	Di Palma <i>et al.</i> , 2002

Como se muestra en la tabla 4.17, la coagulación-floculación es uno de los tratamientos más utilizados en los procesos combinados.

También es frecuente el uso de **combinaciones de tratamientos biológicos**, especialmente sistemas aerobios-anaerobios para nitrificación-desnitrificación. Por ejemplo, reactor UASB y fangos activos (Kettunen *et al.*, 1996; Hoilijoki *et al.*, 2000), lecho bacteriano y fangos activos (Martienssen *et al.*, 1997), y reactor UASB y biodisco (Borzacconi *et al.*, 1999). Sin embargo, para lixiviados jóvenes las eficiencias de nitrificación son más bajas debido a altas concentraciones de materia orgánica, de amoníaco libre o de metales pesados, que disminuyen la eficiencia de la nitrificación, si no bloquean totalmente el proceso. En tales casos la eliminación de nitrógeno tendrá inevitablemente que basarse en un sistema de tratamiento físico-químico (Kabdash *et al.*, 2000).

Lo más normal es usar **combinaciones de sistemas físico-químicos y biológicos**. Los métodos biológicos son empleados para la eliminación de los compuestos biodegradables mientras que los métodos físico-químicos se usan junto con los biológicos principalmente para eliminar compuestos orgánicos residuales y refractarios del lixiviado (Kurniawan *et al.*, 2006). En la tabla 4.18 se muestran algunos ejemplos.

Tabla 4.18. Combinación de sistemas físico-químicos y biológicos en el tratamiento de lixiviado.

Tratamiento	Concentración inicial (mg/l)		DBO <sub>5</sub> /DQO	Rendimientos de eliminación globales (%)		Referencia
	DQO	N-NH <sub>3</sub>		DQO	N-NH <sub>3</sub>	
<b>Coagulación-floculación</b> + zeolitas + fango activo	2800-4200	1300-1500	0.46	83	91.5	Ahn <i>et al.</i> , 2002b
<b>Coagulación-floculación</b> +ozonización + fango activo	2422-3945	106-195	0.03-0.05	62-84	-	Bila <i>et al.</i> , 2005
<b>Coagulación-floculación</b> + air stripping + tratamiento biológico (SBR)	10000	1590	-	86	93.3	Uygur <i>et al.</i> , 2004
Ósmosis inversa + fango activo	6440	1153	0.7	99	99	Baumgarten <i>et al.</i> , 1996
Estruvita+UASB	8900	2130	-	83	86	Yangin <i>et al.</i> , 2002
Carbón activo granular+nitrificación	2450	830	0.08	55	93	Horan <i>et al.</i> , 1997
Carbón activo granular + biorreactor de membranas	1980	130	0.06	65	97	Schwarzenbeck <i>et al.</i> , 2003
Fango activo + ultrafiltración + ósmosis inversa	1780	743	0.18	96.8	-	Bohdziewicz <i>et al.</i> , 2001
Precipitación química + biorreactor de membranas + ósmosis inversa	1017	250-1300	-	97	91	Ahn <i>et al.</i> , 2002
Filtro anaerobio + 2 etapas de fangos activos+ tratamiento Fenton+ fangos activos	4000-7000	1400-1800	-	95-97	100	Bae <i>et al.</i> , 1997

Los rendimientos de eliminación varían dependiendo del tipo de sistema utilizado y de las características del lixiviado. En general, los rendimientos de eliminación de DQO y de N-NH<sub>3</sub> son elevados en los sistemas combinados,

mejorando los obtenidos con los tratamientos individuales por sí solos. La coagulación-floculación es también uno de los sistemas de tratamiento físico-químicos más frecuentemente utilizados en los tratamientos combinados.

### Ejemplos reales de plantas de tratamiento

La **planta de tratamiento de lixiviados del vertedero de Dimmer** (Inglaterra) está compuesta de varias etapas y trata diariamente unos 40 m<sup>3</sup> de lixiviado. En la figura 4.14 se muestra un esquema del proceso y en la tabla 4.19 los principales parámetros de entrada y de salida de la planta.

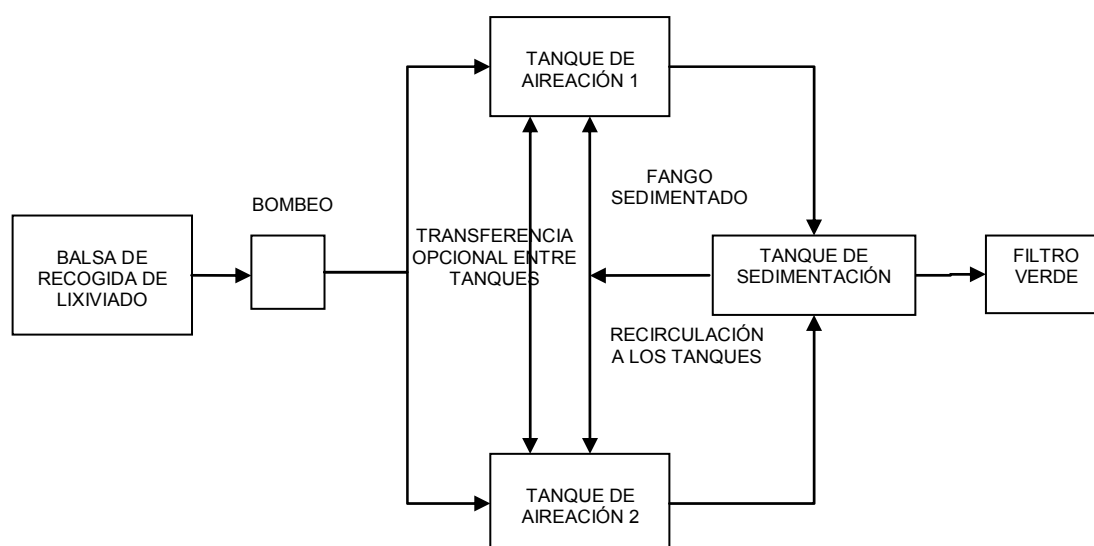


Figura 4.14. Esquema de la planta de tratamiento de lixiviados del vertedero de Dimmer (Inglaterra).

Tabla 4.19. Parámetros de entrada y de salida de la planta de tratamiento de lixiviado del vertedero de Dimmer (Inglaterra).

	DQO (mg/l)	N-NH <sub>3</sub> (mg/l)	SST (mg/l)	SSV (mg/l)	Cloruros (mg/l)	Conductividad (μS/cm)	pH
E	1503.33	610	130.33	46.83	1040	11647.50	7.47
S tanques aireación	387.42	< 0.5	16483.33	9065.83	964.17	8876.67	7.36
S final	331.17	< 0.5	15.83	10.17	990	26350	7.90

En primer lugar, una laguna recoge el lixiviado de zonas restauradas y activas del vertedero. De la laguna, el lixiviado fluye por gravedad a una cámara de bombeo, desde donde es bombeado a cada uno de los dos tanques aireados, que funcionan como un sistema de fangos activos convencional. De ahí, a intervalos

regulares, el lixiviado es bombeado al tanque de sedimentación en donde, tras un período de 3 o 4 horas, la capa superior del lixiviado es decantada y bombeada a un filtro verde formado por un lecho de carrizos. Este lecho actúa como un filtro, eliminando los sólidos en suspensión que puedan quedar aún en el lixiviado tratado, además de proporcionar un tratamiento adicional, que reduce aún más los contaminantes del lixiviado. El lixiviado se distribuye sobre el lecho a intervalos regulares, a través de una serie de tuberías perforadas lateralmente. El líquido percola a través del lecho, que está compuesto de capas de arena sobre grava, hasta un sistema de tuberías de recogida en la base. El lixiviado tratado es posteriormente bombeado a la laguna de balance y finalmente al río Cary si cumple con los estándares de vertido. En caso contrario, el lixiviado es bombeado de nuevo a la planta de tratamiento.

La **planta de tratamiento de lixiviado de Xilo** (Galicia) emplea sólo un proceso de evaporación/condensación con adición de reactivos químicos para ajuste de pH y antiincrustantes y antiespumantes. La planta tiene un caudal de tratamiento de 3000 l/h. En la figura 4.15 se muestra un esquema del funcionamiento del proceso

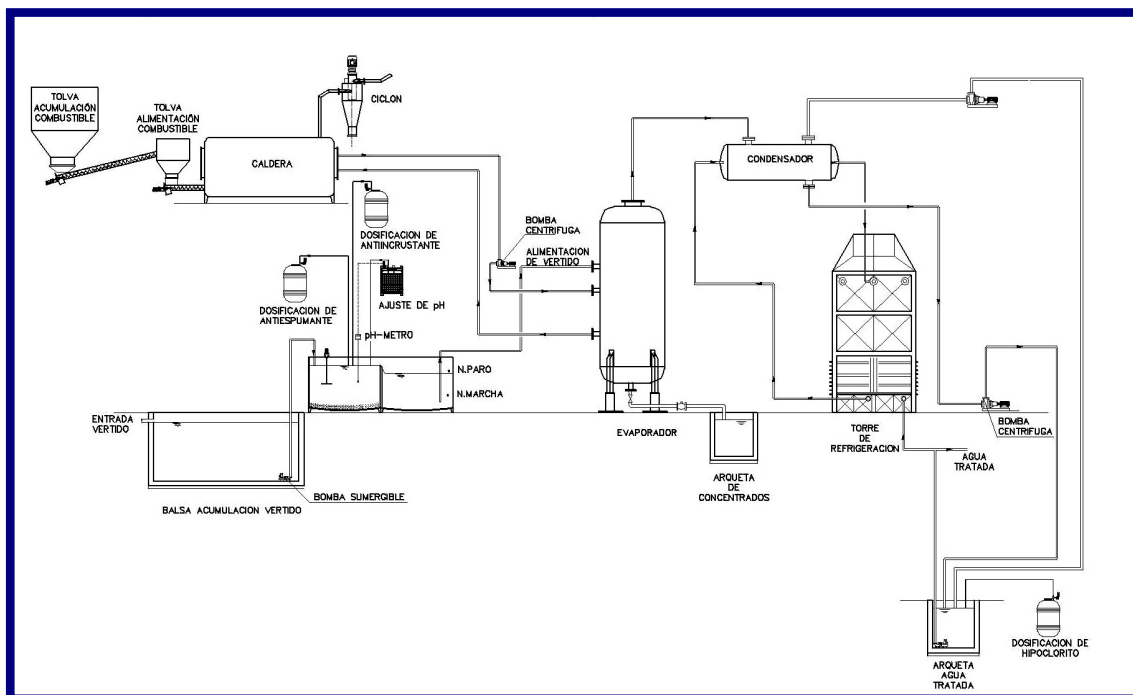


Figura 4.15. Esquema de funcionamiento de la planta de tratamiento de lixiviado de Xilo.

En la tabla 4.20 se muestran los principales parámetros de entrada y de salida de la planta.

Tabla 4.20. Parámetros de entrada y de salida de la planta de tratamiento de lixiviado de Xilo.

	DQO (mg/l)	Sulfatos (mg/l)	Cloruros (mg/l)	Conductividad ( $\mu$ S/cm)	pH
E	2000	1075	2850	16700	9
S evaporación	325	45	20	1500	8.6

La planta de tratamiento de lixiviado del ecoparque de Mirabel (Cáceres) se compone de una etapa de evaporación/condensación, una cámara anóxica y un reactor biológico aireado (fango activo). Además hay adición de reactivos químicos para ajuste de pH y antiespumantes. Trata un caudal de 1500 l/h. En la figura 4.16 se muestra un esquema del funcionamiento del proceso y en la figura 4.17 una fotografía de la planta.

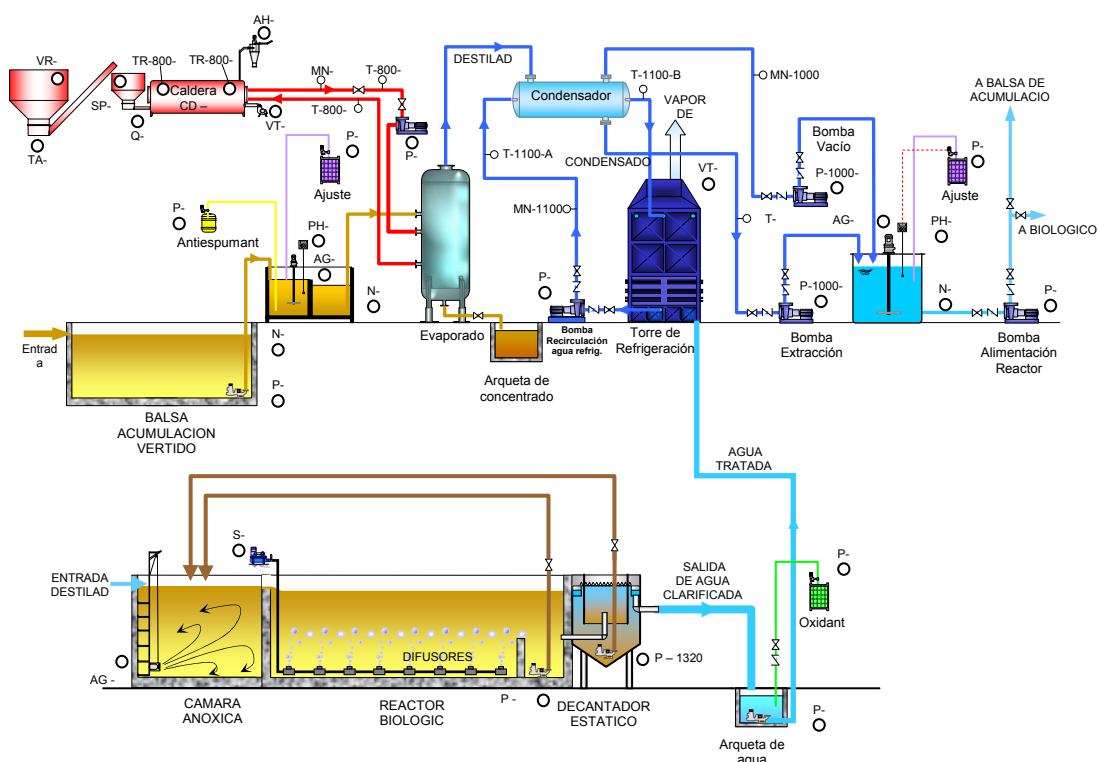


Figura 4.16. Esquema de funcionamiento de la planta de tratamiento de lixiviado de Mirabel.





Figura 4.17. Planta de tratamiento de lixiviado de Mirabel.

En la tabla 4.21 se recogen los principales parámetros de entrada y de salida de evaporación.

Tabla 4.21. Parámetros de entrada y de salida de la planta de tratamiento de lixiviado de Mirabel.

	DQO (mg/l)	ST (mg/l)	Conductividad ( $\mu$ S/cm)	pH
E	11460	15048	20800	7.63
S evaporación	112	114	4680	9.83

Como se ha comentado en los apartados anteriores, existe una amplia variedad de tratamientos fisico-químicos, biológicos y combinados aplicables al tratamiento del lixiviado. Sin embargo, ninguno de estos tratamientos es universalmente aplicable a todos los lixiviados de vertedero, y la mayoría presentan algún problema o limitación que los hacen inadecuados para determinados tipos de lixiviados. En consecuencia, y debido a que cada vertedero genera un lixiviado de composición única (Kylefors, 2003), a la hora de diseñar un sistema de tratamiento para un lixiviado de un vertedero en particular, no se pueden extrapolar los resultados de otros estudios, sino que debe de investigarse específicamente para ese lixiviado en concreto.



## **OBJETIVOS**

---



## **5. OBJETIVOS**

### **5.1. OBJETIVO PRINCIPAL**

El objetivo principal de esta investigación es la evaluación de la aplicación al tratamiento de lixiviados de vertederos de residuos urbanos del sistema físico-químico de coagulación-floculación y de los procesos biológicos de biopelícula de lechos inundados y de MFC (Microbial Fuel Cells).

### **5.2. OBJETIVOS SECUNDARIOS**

Con el fin de conseguir el objetivo principal marcado, se establecen los siguientes objetivos secundarios:

- I) Identificar las características y componentes de los lixiviados a ensayar y su variación en el tiempo, con el fin de evaluar su posible tratamiento.
- II) Determinar los rendimientos de eliminación de DQO y de sólidos totales del lixiviado alcanzables mediante un tratamiento físico-químico de coagulación-floculación. Ello requiere la determinación de los reactivos adecuados y sus dosis óptimas, así como la evaluación de la influencia de la carga contaminante y del pH del lixiviado.
- III) Evaluar la capacidad de eliminación de contaminantes de un sistema biológico de lechos inundados aplicado al tratamiento de lixiviado. Ello requiere lo siguiente:
  - Diseño y montaje de una planta piloto a escala de laboratorio y selección y caracterización del material soporte.
  - Puesta en marcha y estudio del crecimiento de la biopelícula sobre material soporte.
  - Determinación de la capacidad depuradora del sistema funcionando en pre- y post-desnitrificación.
  - Comparación de los rendimientos de eliminación de contaminantes en condiciones aireadas y no aireadas.

- Estudio de la influencia de distintas variables sobre el rendimiento del sistema en condiciones aireadas: carga volúmica, recirculación, carga hidráulica y temperatura.
- IV) Evaluar la capacidad de eliminación de contaminantes y de producción de energía de un sistema de MFC (Microbial Fuel Cells) alimentado con lixiviado. Ello requiere lo siguiente:
- Adaptación de la planta de lechos inundados existente al sistema de MFCs.
  - Formación de la biopelícula responsable de la eliminación de los contaminantes presentes en el lixiviado, así como de la generación de energía eléctrica.
  - Evaluación de la influencia de distintas variables en la eficacia depuradora del proceso y en la capacidad de producción de energía: caudal, carga orgánica aplicada, concentración de sulfato, superficie de electrodo, configuración del sistema.

Con estos objetivos marcados se planteó esta Tesis Doctoral bajo el título:

**“APLICABILIDAD DE PROCESOS DE COAGULACIÓN-FLOCULACIÓN Y DE SISTEMA DE BIOPELÍCULA EN EL TRATAMIENTO DE LIXIVIADOS DE VERTEDEROS DE RESIDUOS URBANOS”**

# **VARIABLES Y PARÁMETROS**

---





## 6. VARIABLES Y PARÁMETROS

En toda investigación sobre cualquier proceso de depuración, aparecen multitud de factores que influyen en mayor o menor medida en el fenómeno estudiado. En consecuencia, se hace necesario determinar cuáles son los que manifiestan mayor influencia y simplificar el modelo de forma que se pueda conocer como inciden en el sistema. Para ello, se va a hacer una distinción entre variable y parámetro.

Una variable se puede considerar como aquella magnitud cuantificable, la cual puede tener un valor cualquiera de los comprendidos en un conjunto y que tiene un efecto sobre los resultados del experimento.

Se va a definir parámetro como aquella magnitud que expresa el resultado del tratamiento en función de las variables y que debe considerarse para el conocimiento del proceso.

Tanto en el proceso coagulación-floculación como en el de depuración mediante lechos inundados y MFCs (Microbial Fuel Cells) intervienen una serie de variables y parámetros que es necesario tener en consideración.

### 6.1. VARIABLES

A continuación se enumeran las principales variables que intervienen en los procesos de coagulación floculación, lechos inundados y MFCs.

#### 6.1.1. Variables del proceso de coagulación-floculación

En el estudio sobre coagulación-floculación se van a considerar las siguientes variables:

- **Variables del proceso de mezcla de reactivos y de sedimentación.**

Entre las mismas se incluyen tiempo y velocidad de agitación tanto rápida como lenta y tiempo de decantación. Una adecuada agitación es necesaria tanto en el momento de dosificación de los reactivos como en el proceso de formación y engrosamiento del flóculo con el fin de favorecer una floculación homogénea en todos los puntos y evitar que

puedan romperse los agregados formados. Un tiempo de decantación adecuado también es necesario para el buen funcionamiento del proceso.

- **Naturaleza del coagulante.** Para que el proceso de coagulación sea efectivo, la contaminación debe ser compatible químicamente con el coagulante. Cada reactivo será más efectivo para la eliminación de un cierto tipo de contaminante, de forma que unos tienen mayor tendencia a reaccionar con coagulantes basados en hierro, mientras que otros tienden a reaccionar con sales de aluminio.
- **Dosis de coagulante.** Cada coagulante tiene una dosis óptima en la que se obtienen los mejores resultados, empeorándose los rendimientos del proceso al superarse dicha dosis. Es importante determinar esta dosis óptima tanto para el buen funcionamiento del proceso como para el ahorro de reactivos.
- **Naturaleza del floculante.** Las principales características que definen a un floculante son su peso molecular y su carácter catiónico, aniónico o no iónico. Cada una de estas características influirá en los rendimientos del proceso.
- **Dosis de floculante.** La dosis óptima de floculante se corresponde con la cantidad máxima de polímero que puede ser adsorbido sobre los sólidos contenidos en una muestra para producir un sistema floculado. La determinación de esta dosis óptima es esencial para el buen funcionamiento del proceso y para reducir los costes.
- **Reactivos empleados.** Los resultados del proceso diferirán según se emplee un floculante catiónico por sí sólo, un coagulante aislado o una combinación de coagulante y floculante.
- **pH.** En los procesos físico-químicos de coagulación-floculación el pH también es un factor de gran importancia. Cada coagulante y floculante tiene un rango de pH adecuado. Por ejemplo, el rango de pH de aplicación del cloruro férrico es de 5-10 y el del sulfato de aluminio 6-8.5. Los polímeros aniónicos, normalmente son más efectivos a pH entre 7 y 14 y los catiónicos suelen actuar entre pH 4 y 8. Los no iónicos son

capaces de adsorber las partículas positivas y negativas, siendo, en general, muy eficaces a pH = 6, si bien algunos también operan entre 6 y 10.

- **Concentración de contaminantes.** La carga contaminante del agua a tratar también influirá en el proceso de formación de los flóculos y en la efectividad del reactivo empleado.

### 6.1.2. Variables del proceso de depuración mediante lechos inundados

En cuanto al proceso de lechos inundados se van a considerar las siguientes variables:

- **Carga Volúmica ( $C_v$ ,  $\text{kg/m}^3\text{d}$ ).** Se define como la cantidad (medida en unidades de peso) de un determinado parámetro indicador de la contaminación de entrada, que atraviesa el filtro por unidad de tiempo, referida a la unidad de volumen de relleno filtrante. Normalmente se refiere a  $\text{DBO}_5$ , DQO, sólidos en suspensión o nitrógeno. Esta variable informa del nivel de concentración de la contaminación aplicada al lecho y, por tanto, del rendimiento esperado, en función del volumen de relleno filtrante. Se obtiene a partir de la siguiente ecuación:

$$C_v = \frac{Q \times C_i}{V}$$

Donde:

$C_v$  = Carga Volúmica ( $\text{kg/m}^3\text{d}$ ).

$Q$  = Caudal de agua a tratar ( $\text{l/d}$ ).

$C_i$  = Concentración aplicada de un parámetro dado ( $\text{kg/l}$ ).

$V$  = Volumen de relleno filtrante ( $\text{m}^3$ ).

- **Carga Hidráulica ( $C_h$ ,  $\text{m}^3/\text{m}^2\text{d}$ ).** La carga hidráulica se define como el caudal de agua que atraviesa el lecho por unidad de superficie. Se obtiene a partir de la siguiente ecuación:

$$C_h = \frac{Q}{S}$$

Donde:

Ch = Carga Hidráulica (m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>d).

Q= Caudal de agua a tratar (m<sup>3</sup>/d).

S= Sección de paso del filtro (m<sup>2</sup>).

Esta carga es la que condiciona la velocidad de paso a través del material, lo que resulta determinante en el proceso, pues menores cargas hidráulicas se traducen en mejores rendimientos y menores niveles de salida de los distintos parámetros indicadores de contaminación del agua tratada; pero en oposición, redonda en mayores necesidades en el volumen de relleno, y por tanto, en un encarecimiento de la inicial implantación de las instalaciones. La pérdida de carga (disminución de la carga hidráulica) depende principalmente del crecimiento de la biopelícula, sólidos en suspensión del agua influente y el caudal.

- **Tiempo de Retención Hidráulica (TRH, h).** Es el tiempo que el agua permanece en el seno del filtro. Puede variar en función de la colmatación o atoramiento del biofiltro. Se puede calcular aplicando la siguiente ecuación:

$$TRH = \frac{V}{Q}$$

Donde:

TRH= Tiempo de Retención Hidráulica (h).

V = Volumen de relleno filtrante (m<sup>3</sup>).

Q= Caudal de agua a tratar (m<sup>3</sup>/h).

También se puede obtener directamente de la carga hidráulica, a partir del producto de su inverso y la altura del relleno.

- **Recirculación (%).** Es el tanto por ciento de efluente que se devuelve al sistema en relación al caudal de influente. De éste va a depender el tiempo de contacto que el agua va a estar en el interior del sistema y la

carga hidráulica real. Además, realiza un efecto de dilución del influente, provocando una amortiguación de cargas contaminantes del sistema.

- **Caudal de aire de proceso ( $Q_{air}$ ,  $m^3/m^2h$ ).** Es la cantidad de aire introducido en la columna óxica necesario para llevar a cabo la eliminación de materia orgánica y la nitrificación. La cantidad de aire insuflado al sistema por unidad de tiempo, permite conocer el volumen de oxígeno suministrado al mismo.
- **Variables referidas al lavado.** Un lecho inundado requiere un lavado periódico para evitar atascamientos debido al crecimiento de la biopelícula. En el lavado del biofiltro concurren distintos factores, como son el tiempo transcurrido entre lavados, duración y fases que componen cada ciclo de lavado, caudal de agua de lavado y caudal de aire.
- **Material de relleno.** Es fundamental en el comportamiento de un biofiltro. Principalmente, son de mayor interés las siguientes variables referidas al material de relleno:
  - Características del material (tipo de relleno, granulometría, porosidad, permeabilidad, densidad seca y húmeda y superficie específica). Determinan la aptitud o inadecuación de un material para su uso como material de relleno del lecho.
  - Altura de relleno. Incide básicamente sobre el diseño de las instalaciones.
- **Temperatura ( $T$ ,  $^{\circ}C$ ).** Al tratarse de un proceso biológico se ve afectado por la temperatura. En función del rango de temperatura en que se desarrolle el proceso, se presentarán condiciones favorables para la actividad y desarrollo de ciertos microorganismos o para la inhibición de otros.

### 6.1.3. Variables del proceso de depuración mediante un sistema de MFCs (Microbial Fuel Cells)

De la misma forma, en el proceso de MFCs se van a tener en cuenta las variables que se muestran a continuación:

- **Carga Hidráulica (Ch, m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>d).** Al igual que en el proceso de lechos inundados, la velocidad en que el lixiviado atraviesa el sistema va a determinar la eficiencia del proceso.
- **Tiempo de Retención Hidráulica (TRH, h).** De la misma forma que en el proceso de lechos inundados, el tiempo que el lixiviado permanece en el sistema va a influir en la eficiencia de eliminación de contaminantes y además en el proceso de generación de energía eléctrica.
- **Carga Volúmica (Cv, kg/m<sup>3</sup>día).** La carga contaminante aplicada al sistema también es determinante de los rendimientos del sistema tanto en la eliminación de contaminantes como en la producción de energía.
- **Resistencia (R, Ω).** Se denomina resistencia o resistor al componente electrónico diseñado para introducir una resistencia eléctrica determinada entre dos puntos de un circuito, siendo la resistencia eléctrica de una sustancia (R, medida en ohmios, (Ω)), la oposición que encuentra la corriente eléctrica para recorrerla. En función del valor de esta resistencia se obtendrá un valor distinto de corriente eléctrica.
- **Área superficial del electrodo.** La superficie de electrodo en contacto con el lixiviado va a determinar la superficie disponible para la formación de biopelícula, así como la superficie expuesta para la transferencia de electrones.
- **Configuración del sistema.** El tipo de configuración del sistema (columnas aisladas o columnas conectadas entre sí) también va a influir en el proceso.
- **Concentración de sulfato.** Debido a que en el sistema intervienen bacterias sulfato reductoras que utilizan sulfato para sus reacciones

metabólicas con transferencia de electrones, su concentración va a influir en la tasa de generación de energía.

- **Microorganismos implicados.** El tipo de microorganismos presentes en el sistema es otro condicionante de la eficiencia del proceso. Se necesitan microorganismos capaces de formar una biopelícula en la superficie del electrodo y de transferir electrones hacia el ánodo sin necesidad de ningún mediador. También afectan a la resistencia interna del sistema. La inoculación del sistema con microorganismos procedentes de un fango activo o con los propios microorganismos presentes en el lixiviado puede dar lugar a resultados diferentes.

## 6.2. PARÁMETROS

A continuación se recogen los parámetros seleccionados para el estudio de la eficiencia de los procesos de coagulación-floculación, lechos inundados y MFCs.

### 6.2.1. Parámetros del proceso de coagulación-floculación

Para el estudio de los procesos de coagulación-floculación se seleccionaron los siguientes parámetros:

- **Demanda Química de Oxígeno (DQO).** Es un parámetro que informa del contenido de materia orgánica del agua residual (biodegradable y no biodegradable). Parte de los sólidos eliminados mediante este proceso son de naturaleza orgánica, por lo que este parámetro permite determinar la eficiencia del mismo.
- **Sólidos totales.** Es un parámetro que engloba al total de sólidos en suspensión y sólidos disueltos del lixiviado. Permite establecer que porcentaje de los sólidos se está eliminando mediante coagulación-floculación-decantación.
- **pH.** La adición de reactivos de coagulación-floculación provoca una reducción del pH si la alcalinidad del agua es baja por lo que su estudio permitirá evaluar la eficiencia del proceso.

### 6.2.2. Parámetros del proceso de depuración mediante lechos inundados

La eficiencia del lecho inundado se evaluó mediante los siguientes parámetros:

- **Demanda Química de Oxígeno (DQO).** La determinación de la materia orgánica total presente en el lixiviado resulta muy interesante para el cálculo de las cargas de trabajo aplicadas así como en la evaluación de los rendimientos de eliminación.
- **Demanda Biológica de Oxígeno (DBO<sub>5</sub>).** Este parámetro mide la materia orgánica biodegradable presente en el lixiviado y a través de la relación DBO<sub>5</sub>/DQO se puede usar como un indicador de la biodegradabilidad del efluente. Esto es algo importante cuando se trata de sistemas de tratamiento biológico, ya que permite una evaluación de la actividad de los microorganismos.
- **Sólidos en suspensión totales.** La determinación de las partículas presentes en el lixiviado con un tamaño superior a 0.45 µm resulta útil para determinar la capacidad de retención de sólidos del material soporte que también actúa como filtro.
- **Sólidos en suspensión volátiles.** Este parámetro permite determinar la fracción orgánica de los sólidos en suspensión que es eliminada por el biofiltro.
- **Sólidos totales.** Por diferencia con los sólidos en suspensión permite calcular los sólidos disueltos y evaluar el porcentaje de sólidos eliminados durante el proceso biológico, tanto en forma disuelta como en forma particulada.
- **pH.** La concentración de ión hidrógeno es un parámetro importante en el tratamiento biológico ya que el intervalo de concentración idóneo para la existencia de la mayoría de la actividad biológica es muy estrecho y crítico. Los procesos biológicos de depuración suelen presentar un mayor desarrollo y actividad en el rango de pH comprendido entre 6.2 y 8.5. Por



otro lado, igualmente, el pH puede verse modificado por la actividad de los procesos biológicos.

- **Conductividad.** La conductividad de una disolución es una expresión numérica de su capacidad para conducir una corriente eléctrica. Es otro parámetro importante a tener en cuenta para evaluar la eficiencia del proceso.
- **Potencial Redox.** El potencial de óxido-reducción es un importante parámetro químico que proporciona una medida de la naturaleza oxidante o reductora del agua e influye en los microorganismos presentes y en su metabolismo. Los microorganismos aerobios necesitan valores redox positivos para crecer mientras que los anaerobios frecuentemente requieren valores redox negativos. En diferentes cultivos microbianos el valor redox puede oscilar dentro de un rango comprendido entre una cifra anaeróbica inferior a unos -420 mV hasta una cifra aeróbica de aproximadamente +300 mV. Todo esto es importante en un proceso biológico.
- **Cationes y aniones.** Los cationes y aniones presentes en el lixiviado también son un contaminante a eliminar y a tener en cuenta en la evaluación de la eficiencia del proceso. Debido a su carga pueden ser retenidos en el biofiltro, tanto en el material soporte como en la biopelícula formada.
- **Metales pesados.** Son un contaminante tóxico que puede inhibir el proceso de depuración biológico por lo que también deben ser tomados en consideración.

### **6.3.3. Parámetros del proceso de depuración mediante un sistema de MFCs (Microbial Fuel Cells)**

En el proceso de MFCs se tomaron en consideración los siguientes parámetros:

- **Voltaje (V).** La diferencia de potencial entre dos puntos (1 y 2) de un campo eléctrico es igual al trabajo que realiza dicho campo sobre la unidad de carga positiva para transportarla desde el punto 1 al punto 2.

Se mide en voltios (V). Este parámetro permite monitorear el proceso de transferencia de electrones de las reacciones metabólicas de los microorganismos implicados.

- **Intensidad de Corriente (I).** La intensidad de corriente eléctrica se define como la cantidad de carga eléctrica que pasa a través de una sección en una unidad de tiempo. Se mide en Amperios (A). La ley de Ohm, establece que la intensidad de la corriente eléctrica que circula por un dispositivo es directamente proporcional a la diferencia de potencial aplicada e inversamente proporcional a la resistencia del mismo, según expresa la fórmula siguiente:

$$I = \frac{V}{R}$$

Donde:

I = Intensidad de corriente (Amperios, A).

V = Voltaje (Voltios, V)

R = Resistencia (Ohmios,  $\Omega$ ).

Este parámetro permite una mejor evaluación de la eficacia del proceso frente al voltaje, al incluir el valor de la resistencia aplicada.

- **Potencia (P).** Cuando se trata de corriente continua la potencia eléctrica desarrollada en un cierto instante por un dispositivo de dos terminales es el producto de la diferencia de potencial entre dichos terminales y la intensidad de corriente que pasa a través del dispositivo. Se puede calcular mediante la siguiente expresión:

$$P = I \times V$$

Donde:

P = Potencia (Vatios, W).

I = Intensidad de corriente (A).

V = Voltaje (V).

Cuando el dispositivo es una resistencia de valor R, teniendo en cuenta la ley de Ohm, la potencia también puede calcularse como:

$$P = I^2 \times R = \frac{V^2}{R}$$

Este parámetro puede usarse también como un indicador de los rendimientos del proceso.

- **Densidad de corriente (Id).** Es la corriente eléctrica desarrollada por unidad de superficie de electrodo. Se calcula dividiendo la corriente por la superficie de electrodo y se mide en A/m<sup>2</sup>. Permite comparar la corriente obtenida en diferentes ensayos con distinta superficie de electrodo.
- **Densidad de potencia (Pd).** Es la potencia por unidad de superficie de electrodo, calculada dividiendo la potencia por la superficie de electrodo. Su unidad de medida es W/m<sup>2</sup>. De la misma forma que la densidad de corriente, permite comparar la potencia obtenida en diferentes ensayos con distinta superficie de electrodo.
- **Energía (E).** Numéricamente la variación de energía de un sistema es igual al del trabajo requerido para llevar al sistema desde un estado inicial al estado actual más el intercambio en forma de calor. El julio también es igual a 1 vatio por segundo, por lo que eléctricamente es el trabajo realizado por una diferencia de potencial de 1 voltio y con una intensidad de 1 amperio durante un tiempo de 1 segundo. Este parámetro también permite evaluar la eficiencia del proceso. Se puede calcular mediante la siguiente ecuación:

$$E = P \times t$$

Donde:

E = Energía (Julios, J).

P = Potencia (W).

t = tiempo (s).

- **Rendimiento Culómbico.** Permite evaluar la producción de corriente eléctrica en función del tiempo. Se calcula mediante la siguiente fórmula:

$$C = I \times t$$

Donde:

C = Rendimiento Culómbico (C). Se mide en culombios (C), unidad que se define como la cantidad de electricidad transportada en un segundo por una corriente de un amperio de intensidad. Es alrededor de  $6.24 \times 10^{18}$  veces la carga de un electrón.

I = Intensidad de corriente (A)

t = tiempo (s).

- **Eficiencia Culómbica ( $\eta$ )**. Mide la eficiencia del proceso en la producción de energía, por lo que es importante su determinación para evaluar los rendimientos del proceso. Se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\eta = \frac{E_o}{E_i}$$

Donde:

$\eta$  = Eficiencia Culómbica (%).

$E_o$  = Energía obtenida (J).

$E_i$  = Energía contenida en el lixiviado (J).

- **Resistencia interna ( $R_{INT}$ )**. Es la resistencia interna que presenta el sistema, medida también en ohmios. Se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$R_{INT} = \left( \frac{V_{O/C}}{I_L} \right) - R_L$$

Donde:

$R_{INT}$  = Resistencia interna del sistema ( $\Omega$ ).

$V_{O/C}$  = Voltaje (V) con el circuito abierto de la MFC (sin conectar).

$I_L$  = Corriente (A) con el sistema conectado a una resistencia determinada.

$R_L$  = Resistencia conectada ( $\Omega$ ).

Este parámetro permite determinar la resistencia que presenta el propio sistema en sí al paso de corriente eléctrica, algo que influye en el funcionamiento del sistema y que por tanto, es importante tener en consideración.

- **DQO.** La determinación de la materia orgánica total permite el cálculo de las cargas de trabajo aplicadas, así como la evaluación de la capacidad depuradora del sistema y de la fracción empleada en la generación de energía.
- **DBO<sub>5</sub>.** De la misma forma que en el proceso biológico de lechos inundados, este parámetro permite evaluar la actividad microbiana por ser un indicador de la biodegradabilidad del lixiviado.
- **pH.** Al igual que en el proceso de lechos inundados su determinación es importante para la evaluación del proceso ya que afecta a los microorganismos implicados, los cuales a su vez pueden modificar el pH.
- **Conductividad.** La conductividad de una disolución es una expresión numérica de su capacidad para conducir una corriente eléctrica, por lo que su determinación puede resultar útil en un proceso en el que se genera corriente eléctrica.



## **MATERIALES Y MÉTODOS**

---





## 7. MATERIALES Y MÉTODOS

### 7.1. PROCEDENCIA DE LOS LIXIVIADOS Y RECOGIDA DE MUESTRAS

Para los experimentos realizados en España se usó lixiviado proveniente del vertedero de rechazo asociado a la planta de recuperación y compostaje “Loma de Manzanares” de Alhendín (Granada), mientras que en Inglaterra se tomaron muestras de lixiviado del vertedero de Harnhill cercano a la ciudad de Bristol. A continuación se describen las características de los vertederos y el procedimiento de recogida de muestras.

#### 7.1.1. Vertedero de Alhendín (Granada)

En la planta de recuperación y compostaje Loma de Manzanares, en Alhendín (Granada) se separan vidrio, metales, papel y cartón, y plástico que son destinados a plantas de reciclaje, y materia orgánica que se somete a un proceso de compostaje en la misma planta. Esta planta tiene anexo un vertedero de media densidad que recibe los rechazos del proceso, aproximadamente un 59% del total, formado por residuos no susceptibles de tratamiento, (es decir aquellos que no pueden ser recuperados, reciclados, ni compostados) y por el rechazo de los residuos tratados.

Tabla 7.1. Composición y características de los rechazos.

COMPOSICIÓN				CARACTERÍSTICAS	
Envases	Porcentaje (%)	No envases	Porcentaje (%)	Característica	Valor
PET	2.5	Materia orgánica	30.6	Cantidad generada	94560 Tm/año
PEAD	2.1	Papel	6.5	Humedad media estimada	25%
PVC	0.0	Plásticos no envases	0.0	Densidad sin compactación	0.25%
PEBD	6.5	Film no envase	0.0	Índice de compactación de los rechazos	2 a 1
Restos de plásticos	4.8	Acero no envase	0.3	Densidad compactada	0.75%
Acero	4.0	Aluminio no envase	0.2	Volumen compactado generado	125788 m <sup>3</sup> /año
Aluminio	0.8	Celulosas	4.8	Granulometría >60 mm	90%
Bricks	2.0	Textiles	2.9		
Madera	0.0	Maderas	2.3		
Vidrio	4.7	Pilas	0.0		
Cartón y cartoncillo (envases)	19.8	Otros	5.0		
Total	47.3	Total	52.7		

En la tabla 7.1 se muestra la composición y las características de los rechazos que van al vertedero.

El vertedero entró en operación en 1999 y se ha desarrollado en varias celdas independientes de grandes dimensiones. En el plano del vertedero (Figura 7.1) se indica la ubicación de cada una de las celdas, así como el año en que comenzaron a explotarse. Las celdas 1, 2 y 3 en la actualidad se encuentran ya selladas. La única celda activa es la 4, en funcionamiento desde agosto de 2004, que se corresponde con la última ampliación del vertedero. El vertedero se explota en tongadas en frente de vertido y compactación. Como material de cubrición se emplea la propia tierra de los alrededores (limo arcilloso).



Figura 7.1. Plano del vertedero de rechazo de Alhendín.

El lixiviado producido en el vertedero se recoge a través de una red de drenaje en espina de pez y se almacena en balsas. Actualmente se dispone de 8 balsas de lixiviados ubicadas en distintas zonas del vertedero (Ver figura 7.1). Las balsas B1 y

B2 reciben sólo aguas de escorrentía y agua proveniente de las pilas de compostaje, mientras que las demás balsas reciben lixiviado proveniente del vertedero. La capacidad de almacenamiento total de las balsas es de unos 24684 m<sup>3</sup>, mientras que la producción anual de lixiviado en el vertedero se estima en torno a 73548 m<sup>3</sup>/año, aunque esta cantidad varía en función de las precipitaciones. En la actualidad el lixiviado no recibe ningún tipo de tratamiento sino que simplemente se vuelve a recircular al vertedero, donde en parte se reduce su volumen mediante evaporación.

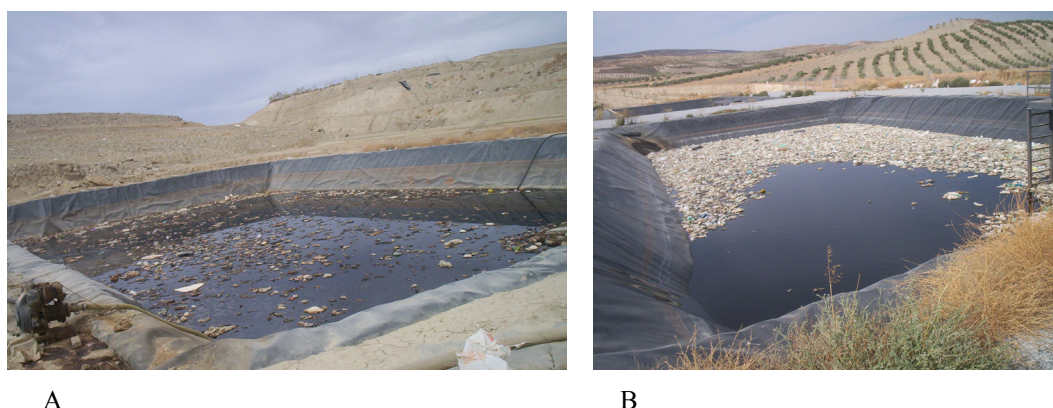
Las muestras de lixiviado se tomaron inicialmente de la balsa B1, situada junto con la balsa B2 en las cercanías de las eras de compostaje. Más tarde, se pasó a tomar muestras de la balsa B4, ubicada junto con la balsa B3 al pie de las celdas 1 y 2 del vertedero. En la figura 7.2 se muestra el aspecto de estas dos balsas.



A B  
Figura 7.2. Balsas de recogida de lixiviados B3 (A) y B4 (B) del vertedero de rechazo de Alhendín (Granada).

Posteriormente, debido a las obras de ampliación del vertedero, las balsas B3 y B4 quedaron inaccesibles y se comenzó a bombear su contenido hacia la balsa B5 hasta vaciarlas completamente, desviando el lixiviado generado en esa zona hacia la balsa B6. Por este motivo, no fue posible seguir muestreando la balsa B4 y se pasó a tomar muestras de la balsa B5, construida con posterioridad a las balsas B1, B2, B3 y B4 y ubicada al pie de la celda 3 también sellada. La balsa B3 es una balsa de grandes dimensiones que en ocasiones es utilizada para amortiguación de cargas de forma que se bombea a esta balsa lixiviado de las demás en casos de generación de grandes volúmenes de lixiviado.

Finalmente, se tomó también una muestra puntual de la balsa B6, construida tras la ampliación del vertedero y que recibe lixiviado de la parte activa del vertedero. Las balsas B7 y B8 se encuentran aun vacías y están diseñadas para almacenar la generación futura de lixiviados a medida que va creciendo el vertedero. En la figura 7.3 se muestra el aspecto de las balsas B5 y B6.



A B  
Figura 7.3. Balsas de recogida de lixiviados B5 (A) y B6 (B) del vertedero de rechazo de Alhendín (Granada).

Las muestras se tomaron directamente de las balsas a través de las bombas de recirculación. Una vez recogido, el lixiviado fue transportado en recipientes de plástico para su análisis y estudio hasta la EDAR Puente de Los Vados (Granada), en la que se encontraba ubicada la planta de lechos inundados y el laboratorio.

### **7.1.2. Vertedero de Harnhill (Bristol)**

El vertedero de Harnhill, ubicado sobre una antigua cantera de piedra caliza, está localizado aproximadamente a unos 10 Km al Norte de Bristol (Inglaterra), cerca de los pueblos de Olveston y Elberton en South Gloucestershire. Estuvo en operación desde 1966 hasta 2003 desarrollándose en 4 fases, a medida que determinadas zonas de la cantera se dejaban de explotar. Actualmente se encuentran selladas todas las fases del mismo. El vertedero recibió en su mayoría una mezcla de residuos domésticos y comerciales, aunque también aceptó residuos inertes que fueron empleados para cobertura diaria y construcción de caminos.

De las 4 fases en las que se dividió la explotación del vertedero, sólo la fase 4 fue una célula de contención (de 1 millón de metros cúbicos) impermeabilizada con



arcilla y con HDPE (polietileno de alta densidad). Los residuos de las 3 primeras fases, estimados en 3 a 4 millones de metros cúbicos, fueron depositados directamente en la cantera de caliza vacía.

En relación al lixiviado, sólo se gestiona el de la última fase (fase 4), desarrollada entre 1996 y 2003 aunque se cree que es probable que el lixiviado producido en las fases 1, 2 y 3 esté migrando hacia la fase 4. En un principio se recirculó de nuevo al vertedero (durante los años 1997 y 1998), aunque no se dispone de ningún registro sobre los volúmenes recirculados. Posteriormente, a partir de 1999, el lixiviado comenzó a ser extraído de forma rutinaria y a ser llevado en tanques a la planta de tratamiento de aguas residuales de Avonmouth. En promedio se extraen diariamente unos 25 m<sup>3</sup> de lixiviado y se mandan a tratamiento, aunque este valor puede aumentar a casi 60 m<sup>3</sup> por día en los meses de invierno.

Por las características del tipo de rocas, en el vertedero se produce una entrada de aguas subterráneas. Para controlar esta entrada a lo largo del vertedero hay instaladas una serie de perforaciones para extracción y monitoreo desde donde el agua subterránea se bombea manteniéndola en un nivel y se descarga en un estuario próximo.

Inicialmente se instalaron en la fase 4, entre julio y agosto de 2003, distintos pozos para bombeo (4 pozos: LM1/03-LM4/03) y monitoreo (5 pozos: LM5/03 - LM9/03) de lixiviado. En la tabla 7.2 se muestra la profundidad de estos pozos.

Tabla 7.2. Pozos para extracción y monitoreo de lixiviados (Marcus Hodges, 2004).

Pozo	Profundidad (m por debajo del nivel del suelo)	Pozo	Profundidad (m por debajo del nivel del suelo)
Pozos de monitoreo		Nuevos pozos de muestreo	
LM5/03	29.5	Y1	21.84
LM6/03	33.8	Y2	23.39
LM7/03	34.6	Y3	21.05
LM8/03	36	Y4	22.86
LM9/03	30.6	Y5	24.07
Pozos de extracción		Torres de extracción	
LM1/03	39.3	Torre 1	35
LM2/03	37.2	Torre 3	35
LM3/03	33.4		
LM4/03	28.7		

En la actualidad, estos pozos han quedado inutilizados debido al movimiento de los residuos relativo a la capa de suelo que ha afectado a la impermeabilización de los pozos. En junio de 2005 se instalaron nuevos pozos de extracción combinada de gas y de lixiviado (Y1 a Y5). Por otro lado, se sigue extrayendo lixiviado de las viejas torres de extracción torre 1 y torre 3 (LT01 y LT03).

En la figura 7.4 se muestra un plano del vertedero con la ubicación de cada una de las fases y de los puntos de extracción y monitoreo de aguas subterráneas y de lixiviado.

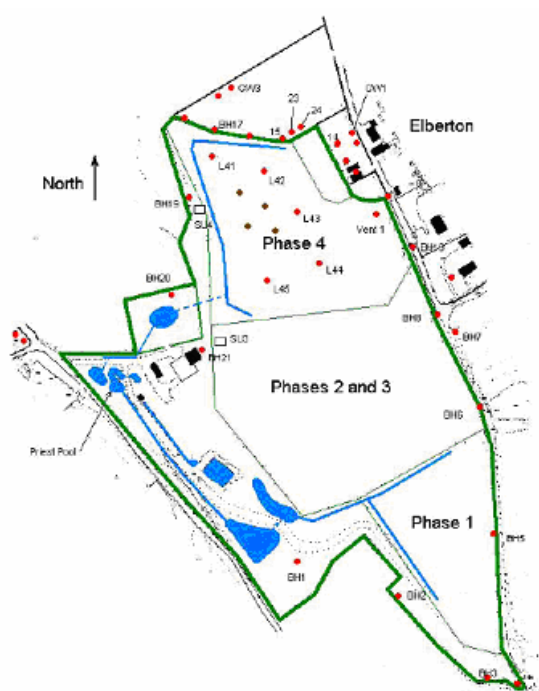


Figura 7.4. Plano del vertedero con la ubicación de las fases y de los puntos de extracción y monitoreo.

Para los experimentos, el muestreo del lixiviado se llevó a cabo desde la torre 3 y de los nuevos pozos Y3 e Y5. Las muestras se tomaron directamente del fondo del vertedero a través de las bombas de extracción y se transportaron en recipientes de plástico hasta el laboratorio, ubicado dentro de la Universidad del Oeste de Inglaterra (UWE, Bristol), para su análisis y estudio.

## 7.2. ENSAYOS DE COAGULACIÓN FLOCULACIÓN

### 7.2.1. Reactivos empleados

Los ensayos se realizaron con una serie de reactivos suministrados por las casas comerciales Chemipol<sup>®</sup> y por Kemira<sup>®</sup>.

Los coagulantes empleados fueron dos reactivos de hierro y dos de aluminio de la marca comercial Kemira<sup>®</sup>, los cuales se detallan a continuación:

- Cloruro férrico, con una densidad de 1.438 g/l y un 40% de  $\text{FeCl}_3$  y un 13.2% de Fe.
- Ferriclar, un sulfato férrico ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ) con una densidad de 1.62 g/l con un contenido en  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  del 44% y de Fe del 13%.
- SAL-8.2, un sulfato de aluminio líquido ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ) con una densidad de 1.32 g/l que contiene un 8.2% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y un 4.3% de Al.
- PAX-18, un Policloruro de aluminio, con una densidad de 1.36 g/l y con un 16.85 % en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y un 8.9% de Al.

También se empleó un coagulante-floculante orgánico, suministrado por Chemipol<sup>®</sup>, en concreto una poliamina con el nombre comercial de Chemifloc-PA/15.

Los floculantes fueron todos proporcionados por Chemipol<sup>®</sup>, siendo polímeros catiónicos, no iónicos y aniónicos.

Los floculantes catiónicos usados presentaban distinto peso molecular y distinta cationicidad:

- De peso molecular bajo: Chemifloc-CM/25, CM/30, CM/50, CM/80.
- De peso molecular alto: Chemifloc-CV/300, CV/850.

El floculante no iónico empleado fue Chemifloc-N/01.L.

Los floculantes aniónicos también presentaban distinta anionicidad: Chemifloc-A/05.L, A/10.L, A/20.L, A/30.L.

Para los floculantes catiónicos se preparó una emulsión del reactivo añadiendo 0.2 g del producto a 100 ml de agua, manteniéndolo en agitación durante 1 hora y dejándolo madurar durante al menos una hora. De esa forma se obtenía una solución madre de 2 g/l que se preparaba de nuevo cada semana. Se usaron en dosis comprendidas entre 0 y 4 mg/l. Los floculantes aniónicos y el no iónico se prepararon al 2%, disolviendo 2 ml de floculante en 100 ml de agua destilada y manteniéndolo en agitación durante 1 hora. Los coagulantes se añadieron sin realizar diluciones.

### **7.2.2. Técnica del jar test o ensayo del vaso**

El jar-test o ensayo del vaso es la técnica más usada para la selección de los reactivos empleados en coagulación floculación, pues permite modificar en laboratorio gran número de variables físicas y químicas que intervienen en el proceso. Permite por ejemplo, la selección de coagulantes y/o floculantes que mejor funcionan así como su dosificación óptima, la fijación del pH óptimo de coagulación y el ajuste de las velocidades y tiempos de agitación. Por este motivo ésta fue la técnica empleada en los ensayos con el lixiviado.

Para la realización de la prueba se requiere un floculador, que consiste en una batería de agitadores de velocidad graduable, con un único motor que garantice la igualdad en las condiciones de agitación. Cada agitador actúa sobre un vaso transparente que contiene 1 litro de agua, de modo que a los vasos se pueden aplicar diferentes tratamientos y compararlos bajo las mismas condiciones de agitación. Las paletas de los agitadores deben ser preferentemente planas, para evitar posibles roturas del floculo por efecto de cizalladura. En los ensayos con lixiviado, se empleó un floculador SBS<sup>®</sup>, provisto de 6 hélices, lo que permitía trabajar con 6 vasos de 1 litro. Para cada ensayo se empleó un blanco (lixiviado sin añadir ningún tipo de reactivo) y a cada uno de los 5 vasos restantes se le aplicaron condiciones distintas, según la variable en estudio. En la figura 7.5 se muestra el aspecto del floculador en el momento de realizar los ensayos con muestras de lixiviado.





Figura 7.5. Floculador.

Los ensayos de coagulación floculación en un jar test constan de 3 fases:

- 1) Agitación rápida. Se añade el coagulante y se mantiene a una velocidad de agitación entre 100-200 rpm durante unos minutos. Después se añade el floculante y se mantiene a esa agitación durante un tiempo determinado. Esta fase tiene como objetivo distribuir homogéneamente el producto en el agua.
- 2) Agitación lenta. Se mantiene agitando a una velocidad entre 20-60 rpm, dando tiempo a que los flóculos terminen de formarse.
- 3) Sedimentación/decantación. Se para la agitación y se deja en reposo un tiempo determinado dejando decantar los flóculos formados.

La práctica estándar (Company, 2000) está pensada para aguas potables y consiste en una agitación rápida a 150-200 rpm mientras se añade el coagulante manteniéndolo a esa velocidad durante un tiempo (1'30'' se toma como referencia). Después se añade el floculante y se mantiene a esa velocidad de agitación durante 30-60 seg. Pasado ese tiempo se baja la velocidad a 40-50 rpm y se mantiene 15-20 min. Por último se deja decantar 15-20 min.

La velocidad y duración de la agitación son parámetros críticos tanto en la primera como en la segunda etapa, ya que por ejemplo una intensidad demasiado alta podría romper el flóculo. La duración de la etapa de sedimentación es también un parámetro importante. Con objeto de determinar estos parámetros críticos, se

revisó la bibliografía sobre coagulación-floculación en lixiviados. Se obtuvo que la duración y velocidad de las etapas de agitación rápida y lenta así como la duración de la etapa de sedimentación no seguían un patrón común en los distintos estudios, sino que variaban dentro de un rango, como se puede observar en la tabla 7.3.

Tabla 7.3. Variables del ensayo del vaso usadas en la bibliografía para estudios de coagulación-floculación en lixiviados.

Agitación rápida		Agitación lenta		Sedimentación	REFERENCIA
T (min)	Vel (rpm)	T (min)	Vel (rpm)	T (min)	
3	200	15	40	Hasta estabilización de altura de fango.	Amokrane <i>et al.</i> , 1997
5	150	25	50	60	Diamadopoulos, 1994
2	200	30	20	60	Kargi <i>et al.</i> , 2003
30	100	15	30	60	Lin <i>et al.</i> , 2000
3	120	5	50	15	Otal <i>et al.</i> , 2002
5	200	55	60	60	Tatsi <i>et al.</i> , 2003
3	100	15	40	30	Trebouet <i>et al.</i> , 2001
5	200	20	20	60	Yoon <i>et al.</i> , 1998
5	150	15	15		Silva <i>et al.</i> , 2004

Agitación rápida		Agitación lenta		Sedimentación
T(min)	Vel (rpm)	T(min)	Vel (rpm)	T (min)
3', 30'	100	20', 30'	20	15'
2'	120	15'	30	30'
5'	150	5', 25'	50	60'
2', 3', 5'	200	55'	60	

En la agitación rápida las velocidades de agitación oscilan entre 100 y 200 rpm y los tiempos entre 2 y 5 min en la mayoría de los casos, aunque también se presentan tiempos de 30 min. En cuanto a la agitación lenta, las velocidades de agitación se encuentran en el rango 20-60 rpm y los tiempos 5-55 min, situándose la mayoría en tiempos intermedios (15-30 min). Por último, los tiempos de sedimentación ensayados son de 15, 30 minutos y en la mayoría de los casos 60 min.

Aunque estos parámetros no son iguales en todos los estudios, éstos presentan un rango estrecho de variación en el que el proceso funciona correctamente. Por tanto, para los ensayos de coagulación-floculación en lixiviados se fijaron los tiempos y velocidades de agitación rápida y lenta y los tiempos de sedimentación basándose en la bibliografía. En concreto, se fijó en la fase de agitación rápida, 5 minutos a 150 rpm, usado por Diamadopoulos (1994) y por Silva *et al.* (2004) y en

la fase de agitación lenta 15 min a 40 rpm, usado por Amokrane *et al.* (1997) y por Trebouet *et al.* (2001). Como tiempo de sedimentación se tomó una hora, usado por Diamadopoulos (1994), Yoon *et al.* (1998), Lin *et al.* (2000), Kargi *et al.* (2003) y Tatsi *et al.* (2003).

Transcurrido el tiempo de sedimentación se tomaron muestras de sobrenadante de la parte superficial de cada vaso, (evitando los posibles flóculos que hubiesen quedado sin sedimentar), a las cuales se determinó DQO, sólidos totales y pH.

### 7.3. MÉTODOS ANALÍTICOS

Para los análisis de las muestras de lixiviados fue necesario adaptar a este tipo de efluente las técnicas analíticas estándar existentes para aguas residuales. Ello requirió la selección del tamaño de muestra adecuado así como las cantidades de reactivos y la eliminación de interferencias. Los análisis realizados para la caracterización de los lixiviados o para los distintos ensayos incluyeron determinaciones de DQO, DBO<sub>5</sub>, sólidos, pH, potencial redox, conductividad, oxígeno disuelto, temperatura, metales pesados, aniones, cationes, nitrógeno total Kjeldahl, análisis con espectroscopía de infrarrojo, análisis microbiológicos, tinción de Gram, fotografiado de la biopelícula mediante microscopía de barrido ambiental, análisis elemental por energía dispersiva de rayos-X y análisis del material de relleno. Las técnicas empleadas se describen a continuación.

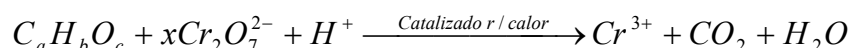
**7.3.1. Demanda química de oxígeno (DQO) (Método de oxidación a reflujo cerrado, colorimétrico)** (Gómez *et al.*, 2001; APHA, AWWA and WPCF, 1989; Radojevic *et al.*, 1999)

La demanda química de oxígeno se utiliza como una medida del equivalente de oxígeno del contenido de materia orgánica de una muestra susceptible de oxidación por un oxidante químico fuerte en condiciones definidas, expresada en mg/l de oxígeno. Se considera como una forma de estimar la materia orgánica presente en una muestra de agua, a través de la determinación por vía química de la cantidad de oxígeno necesario para oxidarla. Mediante esta técnica se oxida tanto la materia

orgánica biodegradable como la que no lo es, logrando la oxidación de la mayoría de los compuestos orgánicos entre un 95 a un 100%.

Para el análisis de las muestras se optó por el método de oxidación a reflujo cerrado colorimétrico, que a diferencia del método a reflujo abierto no mantiene el medio en ebullición y requiere menor volumen de muestra, suponiendo un ahorro de reactivos. El reflujo cerrado facilita la oxidación de los compuestos debido al largo tiempo que están en contacto con el oxidante y además con esta técnica se evita la pérdida de materia volátil durante la acidulación de la muestra.

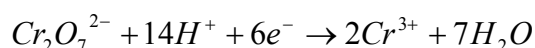
El proceso se basa en una oxidación fuerte de la materia orgánica utilizando para ello un oxidante fuerte como el dicromato potásico ( $K_2Cr_2O_7$ ), en medio ácido fuerte. Las muestras se llevan a  $150^\circ C$  en presencia de una cantidad conocida de dicromato potásico y de un catalizador de plata en medio fuertemente ácido durante un período de 2 horas. Una parte del dicromato es reducido por las materias oxidables presentes produciéndose  $Cr^{3+}$ , el cual origina un color con una absorbancia determinada, medible espectrofotométricamente a 600 nm. La ecuación química siguiente refleja de forma general el proceso de oxidación para un compuesto orgánico:



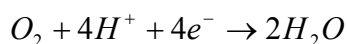
Donde:

$$x = \frac{2a}{3} + \frac{b}{6} + \frac{c}{3}$$

Este método implica reacciones de oxidación-reducción, durante las cuales se producen transferencia de electrones y cambios en el estado de oxidación. La reacción del dicromato en una solución ácida se puede representar de la siguiente forma:



Mientras que la oxidación mediante oxígeno puede ser representada como:



Como cada ión  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  consume 6 electrones mientras que cada molécula de  $\text{O}_2$  consume 4 electrones, 1 mol de  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  es equivalente a  $6/4=1.5$  moles de  $\text{O}_2$ .

Para la valoración se usó el método espectrofotométrico. Esta técnica requiere la realización de una curva de calibración que compare los valores de absorbancia obtenidos a partir del cromo (III) formado con los valores de DQO. Para ello se empleó Ftalato ácido de potasio que es oxidable por el dicromato y que guarda una relación directa en valor de  $\text{mg O}_2/\text{l}$ . Este compuesto se oxida de acuerdo con la siguiente ecuación:



Peso molecular  $\text{KC}_8\text{H}_5\text{O}_4 = 204 \text{ g/mol}$ .

Peso molecular  $\text{O}_2 = 32 \text{ g/mol}$ .

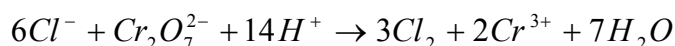
De acuerdo con la estequiometría de la reacción anterior 1 mol  $\text{KC}_8\text{H}_5\text{O}_4 = 7.5$  mol  $\text{O}_2$ . Por tanto, 204 g de  $\text{KC}_8\text{H}_5\text{O}_4$  reaccionan con  $7.5 \times 32 \text{ g} = 240 \text{ g}$ . Por lo que 1 g de  $\text{KC}_8\text{H}_5\text{O}_4$  equivale a 1.176 g de  $\text{O}_2$ .

Se realiza una curva de calibración usando patrones de Ftalato ácido de potasio de distinta concentración conocida y siguiendo el mismo método de oxidación que el usado para las muestras. Se obtiene la curva de calibración empleando los valores de absorbancia en el eje de ordenadas y las concentraciones conocidas en el eje de abscisas. Mediante interpolación en la gráfica obtenida o sustitución en la regresión lineal se obtiene el valor de DQO.

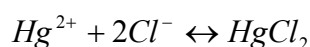
### **Interferencias y limitaciones**

Este método presenta algunas limitaciones e interferencias. Algunos compuestos como la piridina y sus derivados resisten la oxidación. Los compuestos orgánicos volátiles sólo son oxidados en la medida en que permanecen en contacto en el oxidante. Los compuestos alifáticos de cadena lineal se oxidan con mayor eficacia cuando se añade sulfato de plata como catalizador. Sin embargo, el uso del catalizador puede encontrar una interferencia al aparecer en la muestra haluros ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ) que precipitarían con el catión de plata. Además, los cloruros son oxidados por el dicromato formando cloro gas, lo que daría lugar a valores de DQO

superiores a los reales. Esto se produce principalmente con una alta concentración de cloruros ( $Cl^- > 2000$  mg/l), por lo que en estos casos se debe eliminar el anión cloruro previo al análisis. La reacción que se produce es la siguiente:



Para evitar esta interferencia de los haluros se emplea  $HgSO_4$  que forma complejos con estos aniones. En la siguiente ecuación se muestra la reacción que tiene lugar para el caso de los cloruros:



Junto a la materia orgánica hay otra serie de compuestos de naturaleza inorgánica que también se pueden oxidar como los nitritos ( $NO_2^-$ ) o compuestos reducidos de hierro ( $Fe^{2+}$ ), azufre ( $S^{2-}$ ) o manganeso ( $Mn^{2+}$ ). Para muestras que contengan niveles significativos de estas especies, puede suponerse una oxidación estequiométrica a partir de la concentración inicial conocida de especies que interfieren y se pueden hacer las correcciones para el valor de DQO.

En el lixiviado se eliminaron todas estas interferencias mediante diluciones, constituyendo el valor de DQO una aproximación bastante cercana al valor de la demanda total de oxígeno.

### **Preparación de los reactivos**

- Solución digestora de dicromato potásico ( $K_2Cr_2O_7$ ), 0.0521 M: Sobre 500 ml de agua destilada en agitación se añadieron 15.322 g de  $K_2Cr_2O_7$  secado a  $103^\circ C$  durante 2 horas, 33.33 g de  $HgSO_4$  y 167 ml de  $H_2SO_4$  en un matraz aforado de 1 l. Tras la disolución de los reactivos se enrasó hasta 1 l con agua destilada.

- Solución ácida: En un matraz aforado de 1 l se añadió sobre 500 ml de  $H_2SO_4$  al 98% en agitación 10.12 g de  $Ag_2SO_4$  hasta disolución. Después se enrasó hasta 1 l con  $H_2SO_4$  y se dejó reposar el reactivo al menos 24 horas, no debiéndose observar turbidez.

- Solución madre de Ftalato ácido de potasio ( $\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{COOK}$ ) (1000 mg  $\text{O}_2/\text{l}$ ): En un matraz aforado de 1 l se añadieron sobre 500 ml de agua destilada en agitación 850.34 mg de Ftalato ácido de potasio secado a 120 °C durante 2 horas. Tras su disolución se enrasó hasta 1 l con agua destilada.

### Digestión

Los tubos de digestión y los tapones se limpiaron previo a su uso, con ácido sulfúrico al 20% para evitar contaminaciones.

Se agitó la muestra con objeto de homogeneizarla y se realizaron las diluciones necesarias de forma que los valores se ajustaran al rango de validez de la recta patrón.

A continuación se añadieron a los tubos, en el siguiente orden: 3 ml de muestra (diluida), 2 ml de solución digestora y 4 ml de solución ácida. También se preparó un blanco añadiendo agua destilada en lugar de muestra.

Después se cerraron los tubos y se agitaron invirtiendo el tubo varias veces para mezclar completamente. Tras esto se llevaron a un bloque térmico donde se mantuvieron durante 2 horas a 150 °C. En Granada se usó un bloque térmico de la marca comercial Merk®, modelo Thermoreaktor TR 300 y en Bristol Dri-Block® DB-3A, Techne. En la figura 7.6 se muestra su aspecto.



(A)



(B)

Figura 7.6. Bloques térmicos usados para la digestión de las muestras (A) Granada, (B) Bristol.

### Valoración espectrofotométrica

Para la realización de la recta de calibración, se prepararon diferentes patrones a partir de la solución madre de Ftalato ácido de potasio de 1000 mg O<sub>2</sub>/l realizando diluciones en matraces aforados de 100 ml como se indica en la tabla 7.4. Para cada patrón se siguió el mismo método de oxidación a reflujo cerrado comentado anteriormente.

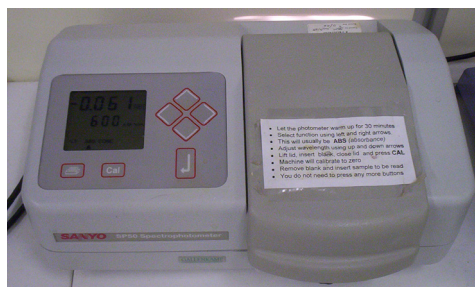
Tabla 7.4. Preparación de los patrones para la recta de calibración de la DQO.

CONCENTRACIÓN (mg O <sub>2</sub> /l)	Vol solución madre (1000 mg O <sub>2</sub> /l) (ml)	Vol agua destilada (ml)
50	5	95
100	10	90
200	20	80
300	30	70
400	40	60
500	50	50
800	80	20
1000	100	0

Tras la digestión se midió la absorbancia a 600 nm en un espectrofotómetro de la marca comercial Thermospectronic® modelo 20D+ en Granada y de la marca comercial Sanyo® modelo SP 50 Gallenkamp en Bristol. En la figura 7.7 se muestran los mismos.



(A)



(B)

Figura 7.7. Espectrofotómetros empleados (A) Granada, (B) Bristol.

Para el ajuste del cero del espectrofotómetro se empleó el blanco preparado. Con los datos obtenidos se realizó la curva de calibración con los valores de absorbancia en el eje de ordenadas y las concentraciones conocidas en el eje de abscisas. Se despreciaron aquellas curvas de regresión cuyo coeficiente de correlación resultó ser inferior a  $r = 0.99$ . En la figura 7.8 se muestra un ejemplo de recta de calibración usada. De la misma forma se midió la absorbancia de las muestras oxidadas.



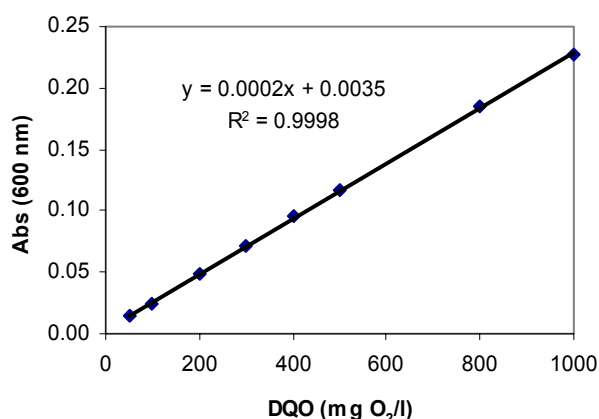


Figura 7.8. Ejemplo de recta de calibración de la DQO.

El valor de DQO de las muestras se obtuvo mediante interpolación en la gráfica obtenida o sustitución en la regresión lineal. En cada análisis de la DQO se colocó también un patrón en el rango de concentración de las muestras medidas con objeto de comprobar la validez de la curva de calibración realizada previamente. Se preparó una nueva curva de calibración para cada nuevo lote de reactivos preparados o cuando los patrones difirieron en  $\geq 5\%$  de la curva de calibración.

### 7.3.2. Demanda Biológica de Oxígeno (DBO<sub>5</sub>) (Gómez *et al.*, 2001; APHA, AWWA and WPCF, 1989; Radojevic *et al.*, 1999)

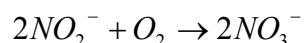
La demanda biológica de oxígeno se puede definir como la cantidad de oxígeno necesario para oxidar por vía biológica los compuestos orgánicos biodegradables presentes en una muestra de agua. Se puede considerar como una estimación indirecta de la cantidad de materia orgánica biodegradable presente, basándose en la capacidad que los microorganismos tienen de consumir los compuestos orgánicos en un ambiente aeróbico. Se considera como un parámetro indirecto, ya que la medida real es de consumo de oxígeno por la actividad metabólica desarrollada en la muestra.

La DBO se determina incubando la muestra de agua con microorganismos aerobios bajo condiciones específicas de tiempo y temperatura. El test más ampliamente usado, DBO<sub>5</sub>, está basado en un período de incubación de 5 días a 20°C. El oxígeno disuelto se mide al principio y al final del período de incubación y la DBO representa la diferencia entre el oxígeno inicial y el final, siendo esta

pérdida de oxígeno disuelto la demanda ejercida por los microorganismos al digerir los compuestos orgánicos presentes.

Este parámetro debe entenderse como estimativo de la cantidad de compuestos orgánicos biodegradables de una muestra, ya que el valor de  $DBO_5$  no representa la DBO total, debido a que la oxidación biológica de la materia orgánica necesita más de 5 días para completarse. Aproximadamente un 95-99% de la reacción es completado después de 20 días, pero al ser este un tiempo demasiado largo para esperar los resultados, un tiempo de 5 días de incubación es el período normalmente usado. Para la mayoría de aguas residuales domésticas e industriales el valor de  $DBO_5$  representa entre el 60% y el 80% de la DBO total.

Además de medir el oxígeno necesario para la degradación bioquímica de la materia orgánica, llamada demanda DBO de carbono (CDBO), el test de  $DBO_5$  mide además la cantidad de oxígeno empleado en oxidar formas reducidas de nitrógeno, la llamada DBO de nitrógeno (NDBO), al igual que sustancias inorgánicas como hierro ferroso y sulfuros. La contribución de los compuestos de nitrógeno a la DBO es llevado a cabo por dos grupos de bacterias nitrificantes, un grupo transformando amoníaco a nitrito y el otro transformando nitrito a nitrato:



La población de bacterias nitrificantes en aguas residuales domésticas es generalmente baja, y su tasa reproductiva es baja a 20°C, la temperatura del test de DBO. Debido a que se requieren entre 8 y 10 días para que la población de bacterias nitrificantes alcance un número significativo, la contribución de la nitrificación a la DBO de 5 días es insignificante, y se puede asumir generalmente que el valor de  $DBO_5$  es representativo de la  $CDBO_5$ . Cuando las bacterias nitrificantes están presentes en números significativos, la interferencia causada por la nitrificación puede ser eliminada mediante una preparación de la muestra (cloración, acidificación y pasteurización) o mediante la adición de un inhibidor (azul de metileno, 2-cloro-6(triclorometil)piridina, etc.). De acuerdo con los métodos

estándar (APHA-AWWA-WPCF, 1989) se puede inhibir la nitrificación añadiendo los volúmenes de una solución al 0.35% de 2-cloro-6 (triclorometil) piridina (350 mg en 100 ml de agua) que se muestran en la tabla 7.5. En caso de inhibirse la nitrificación los resultados se expresarían como NDBO<sub>5</sub>. Si no se elimina la nitrificación, la DBO medida sería la suma de la DBO de carbono y la de nitrógeno, expresándose los resultados como DBO<sub>5</sub>.

Tabla 7.5. Volúmenes a añadir para inhibición de la nitrificación.

Vol muestra (ml)	Vol solución inhibidora nitrificación (ml)
100	0.3
150	0.5
250	0.8
400	1.3

En la determinación de la DBO debería de haber suficiente oxígeno disponible incluso después de 5 días, por lo que muestras muy contaminadas, como el caso del lixiviado, necesitarán dilución. Puede ser necesario también añadir nutrientes como nitrógeno, fósforo y metales traza y un tampón para asegurar que el pH de la muestra incubada esté en un rango adecuado para el crecimiento de las bacterias. Para muestras que no contienen grandes poblaciones de microorganismos es necesario sembrar la muestra con un cultivo bacteriano mixto, normalmente obtenido de una planta de tratamiento de aguas residuales o un inóculo comercial.

En lixiviados de vertedero, muchos de los constituyentes como metales pesados, altos niveles de cloruros y amoníaco y sustancias orgánicas pueden dificultar el análisis de la DBO ya que pueden dar lugar a efectos tóxicos y debido a la disminución del uso de oxígeno por los microorganismos, se pueden obtener valores erróneos de DBO. Por otro lado, la presencia de compuestos nitrogenados puede afectar la estimación correcta de la DBO de carbono, ya que la DBO de nitrógeno puede llevar a errores positivos.

La DBO puede ser medida por dos métodos principales: el método de dilución y el método manométrico. Para el análisis de las muestras de lixiviados, en Granada se usó el método manométrico mientras que en Bristol se empleó el método de

dilución. A continuación se explican los fundamentos de cada uno de estos dos métodos mencionados.

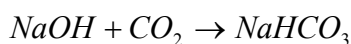
### A) Método Manométrico

Para el análisis de las muestras de lixiviado realizados en Granada se optó por el método manométrico, empleando el equipo de DBO<sub>5</sub> VELP® Scientifica. En la figura 7.9 se muestra el aspecto de este equipo.



Figura 7.9. Equipo de determinación de DBO<sub>5</sub> por método manométrico.

En este método se realiza una medida indirecta del oxígeno consumido, basándose en la caída de presión por el consumo de éste en un frasco cerrado herméticamente. El oxígeno es proporcionado a la muestra a partir del aire. El equipo para la determinación consta de un frasco de vidrio en color topacio para evitar la acción de la luz, en el cual se introduce un volumen concreto de la muestra de agua a determinar, junto con un imán. El agua se mantiene constantemente en agitación colocando la botella sobre un agitador magnético que provocará el giro del imán. Este movimiento facilita la transferencia de aire de la capa superior de la botella al agua. Debido a los procesos metabólicos desencadenados en la muestra de agua, la concentración de oxígeno en el aire descende y con ello la presión interna de la botella, al estar cerrada herméticamente. El CO<sub>2</sub> producido equilibra la caída de presión en el interior de la botella, por lo cual debe eliminarse este elemento del medio. Para ello se coloca un receptáculo en el cuello de la botella que contiene hidróxido sódico. El dióxido de carbono contacta con la sustancia básica gracias a la agitación y es precipitado como bicarbonato mediante la siguiente reacción:



La caída de presión del interior de la botella es registrada en un manómetro que da el valor directamente en mg O<sub>2</sub>/l.

### Procedimiento

Previamente se calculó la cantidad de muestra a añadir, de forma que se asegurase que había suficiente oxígeno en el interior de la botella como para biodegradar la materia orgánica presente en la muestra. Esto se puede realizar a partir de la determinación de la DQO, la cual guarda relación con la DBO<sub>5</sub> a través del factor de biodegradabilidad (relación DBO<sub>5</sub>/DQO). El aparato presenta varias escalas, las cuales permiten medir valores de DBO menores que 90-250-600-1000 ppm, respectivamente por lo que muestras con valores de DBO mayores de 900-950 ppm deben ser diluidas. En la tabla 7.6 aparecen los volúmenes de muestra añadir en función de la DBO<sub>5</sub> estimada y la escala a seleccionar.

Tabla 7.6. Volumen de muestra en función de la DBO<sub>5</sub> estimada para frascos de 1 litro.

Escala	Volumen de muestra
A: 0-1000 mg O <sub>2</sub>	100 ml
B: 0-600 mg O <sub>2</sub>	150 ml
C: 0-250 mg O <sub>2</sub>	250 ml
D: 0-90 mg O <sub>2</sub>	400 ml

En el lixiviado, al ser la DBO<sub>5</sub> superior al rango de medida, fue necesario realizar diluciones y añadir esa cantidad de muestra ya diluida. En la mayoría de los casos se realizó una dilución 1:100 o 1:50 y se añadió 100 ml de muestra diluida a las botellas, seleccionando la escala A. Una vez seleccionada la dilución y el volumen adecuado de muestra, se añadió esa cantidad a las botellas junto con un imán, colocando un receptáculo en el cuello de la botella con 2 lentejas de hidróxido sódico. A continuación se cerraron los tapones de las botellas sin ajustar, se colocaron sobre su agitador magnético en el frigotermostato a 20°C y se dejaron incubar durante 30 minutos como fase de atemperado de la muestra. Transcurridos los 30 minutos se cerraron los tapones ajustando perfectamente y se colocó el manómetro a cero con la escala adecuada. Se dejó incubar durante 5 días, al cabo de

los cuales se anotó la lectura del manómetro y se calculó la  $DBO_5$  aplicando la ecuación siguiente:

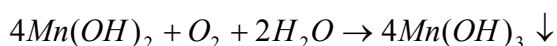
$$DBO_5(mgO_2/l) = DBO_{medida} (5días) \times dilución$$

**B) Método de dilución con medición del oxígeno disuelto mediante valoración usando el método yodométrico (modificación de azida)**

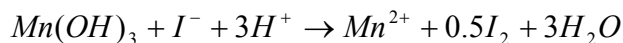
En los análisis realizados en Bristol (Inglaterra) se optó por usar el método de dilución, al no disponer del equipo necesario para el método manométrico. En este método el oxígeno es aportado mediante agua de dilución saturada de oxígeno. La determinación de la DBO se realiza a partir de los valores de oxígeno disuelto presentes en la muestra el primer y el quinto día.

Para la determinación del oxígeno disuelto se usó el método de valoración yodométrica (modificación de azida). El principio de este método se basa en lo siguiente:

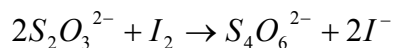
Se añade solución de Manganeseo (II) a la muestra para fijar el oxígeno disuelto en forma de un precipitado marrón de hidróxido de manganeseo (III), de acuerdo con la siguiente reacción:



El precipitado marrón es disuelto mediante la adición de un ácido y reacciona con yoduro para producir yodo:



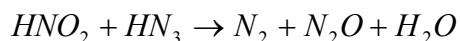
El yodo es valorado con tiosulfato sódico, siguiendo la siguiente reacción:



Cuatro moles de tiosulfato corresponden a un mol de oxígeno disuelto. Si se usa una solución de  $Na_2S_2O_3$  0.0125 M para la valoración de una muestra de 100 ml, entonces:

$$1 \text{ ml } Na_2S_2O_3 \text{ 0.0125 M} = 1 \text{ mg oxígeno disuelto/l}$$

Los nitritos pueden interferir en el método, aunque en el caso de los lixiviados no se encuentran en concentraciones elevadas. Esta interferencia es eliminada mediante la adición de azida a la muestra, la cual destruye el nitrito:



Debería haber suficiente oxígeno disponible incluso después de 5 días, por lo que muestras muy contaminadas, como el caso del lixiviado, necesitarán dilución. Los valores iniciales de oxígeno disuelto son normalmente de 8.5 a 9 mg/l a 20°C. Cualquier valor final de oxígeno disuelto menor de 2 mg/l (BOD>6.5) sugiere que el suministro de oxígeno ha sido restringido, y puede dar un valor menor de DBO que el real. Para asegurarse de que hay un exceso de oxígeno, la muestra es diluida con agua saturada en oxígeno. Si se conoce el valor aproximado de DBO, la dilución requerida es DBO/4, con una diferencia entre el valor inicial y final de oxígeno disuelto (5 días después) de aproximadamente 4 (rango medio) que es la que da los mejores resultados.

Además el agua debe contener los nutrientes necesarios y un pH en un rango adecuado para el crecimiento de las bacterias. Para ello, se añaden al agua de dilución nutrientes como nitrógeno, fósforo y metales traza y un tampón. También debería haber suficientes microorganismos presentes, así que para muestras que no contienen grandes poblaciones de microorganismos es necesario sembrar la muestra con un cultivo bacteriano mixto. Para el lixiviado se usó un inóculo comercial (Polyseed<sup>®</sup>), específicamente diseñado para los test de DBO.

### **Preparación de los reactivos**

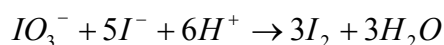
- Aditivos (Nutrientes y tampón):
  - Solución de cloruro cálcico: 27.5 g de CaCl<sub>2</sub> diluidos hasta 1 l con agua destilada.
  - Solución de sulfato magnésico: 22.5 g de MgSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O diluidos hasta 1 l con agua destilada.
  - Solución de cloruro férrico: 0.25 g de FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O diluidos hasta 1 l con agua destilada.

- Solución tampón de fosfato: 8.5 g de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , 21.75 g de  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ , 33.4 g de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  y 1.7 g de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  diluidos hasta 1 l con agua destilada.
- Standard: Solución de glucosa y ácido glutámico. Se preparó disolviendo en 1 l de agua destilada 150 mg de glucosa y 150 mg de ácido glutámico secados a  $103^\circ\text{C}$  durante 1 h. Se preparó fresco inmediatamente antes de usar.
- Solución de sulfato manganoso: Tras disolver 480 g de  $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  en agua destilada, se filtró y diluyó hasta 1 l con agua destilada.
- Reactivo de álcali-yoduro-azida: En primer lugar se disolvieron 500 g  $\text{NaOH}$  y 135 g  $\text{NaI}$  en agua destilada y se diluyeron hasta 1 l con agua destilada. Posteriormente se añadieron 10g  $\text{NaN}_3$  disueltos en 40 ml de agua destilada.
- Indicador de almidón: Se disolvieron 2 g de almidón soluble en 100 ml de agua destilada caliente.
- Ácido sulfúrico (50%): Se preparó a partir de ácido sulfúrico concentrado diluyéndolo a la mitad con agua destilada.
- Solución valorante estándar de tiosulfato sódico (0.0125 M): Tras disolver 3.1 g de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  en agua destilada, se añadieron 0.2 g de  $\text{NaOH}$  sólido y se diluyó hasta 1 l con agua destilada.
- Solución estándar de iodato potásico ( $4.167 \times 10^{-3}$  M): Se disolvieron 900.7 mg de  $\text{KIO}_3$  seco en 1 l de agua destilada.
- Inóculo: Se usó el inóculo comercial Polyseed<sup>®</sup>, el cual es una mezcla de bacterias específicamente diseñada para los test de DBO. Para su preparación se vació el contenido de una cápsula de gelatina en 500 ml de agua de dilución, se aireó y agitó durante una hora y se dejó sedimentar 15 minutos antes de usar. Se preparó de nuevo cada día.

Para la estandarización de la solución de tiosulfato se disolvieron aproximadamente 2 g de  $\text{KI}$ , libre de yodato en un matraz Erlenmeyer con 100 ml de agua destilada. Posteriormente se añadieron unas gotas de ácido sulfúrico



concentrado y 20 ml de la solución estándar de iodato preparada. Finalmente se diluyó hasta 200 ml. Esta reacción produce yodo:



Se valoró el yodo liberado con la solución de tiosulfato agitando continuamente el matraz. Cuando la solución cambió a un color amarillo claro pálido, se añadieron unas gotas del indicador de almidón. Se continuó la valoración hasta que el color viró de azul a incoloro y se anotó el volumen de tiosulfato gastado. Se deberían de necesitar 40 ml de  $Na_2S_2O_3$ . De no ser así se ajustó la solución de tiosulfato a 0.0125 M.

El agua de dilución es agua destilada junto con aditivos, saturada en oxígeno, a 20°C. Los aditivos incluyen nutrientes (nitrógeno, fósforo y metales traza como hierro) y un tampón para regular el pH. Para su preparación se añadió 1 ml de cada solución aditiva preparada, por cada litro de agua destilada. Se preparó el día antes de usarla, dejándola 24 horas insuflándole aire mediante una bomba con objeto de saturar el agua en oxígeno.

Para la siembra de las muestras se añadieron 4 ml de la solución de siembra preparada a cada botella, tanto a la valorada inmediatamente como a la colocada en el incubador.

También se preparó un blanco. El blanco sembrado (agua de dilución+inóculo) muestra cuánto contribuye al valor de DBO 4 ml de inóculo. Este valor fue posteriormente restado a los resultados de todas las muestras sembradas.

Para comprobar que el inóculo estaba funcionando bien, se usó una solución estándar de glucosa-ácido glutámico, diluida y sembrada. La disolución recomendada (150 mg de cada uno por litro) da un valor de  $DBO_5$  de  $220 \pm 18$  mg  $O_2/l$ .

### Procedimiento

Al igual que en el método manométrico, previamente se calculó la cantidad de muestra a añadir, de forma que al cabo de 5 días quedase en las botellas una cantidad de oxígeno disuelto superior a 2 mg/l. Esto se realizó estimando la  $DBO_5$  a partir de la DQO mediante el factor de biodegradabilidad. La dilución requerida se calculó dividiendo el valor estimado de  $DBO_5$  entre 4.

Una vez calculada la cantidad de muestra a añadir se prepararon y rotularon dos botellas Winkler de 250 ml por cada muestra a analizar, así como otras dos para el blanco y para el estándar. El procedimiento de preparación de las muestras fue el mismo para las dos botellas. Una de ellas se valoró inmediatamente y la otra se colocó en un incubador a 20°C y se determinó el oxígeno disuelto al cabo de 5 días.

Para el blanco se añadieron a las botellas de 250 ml, 4 ml de inóculo y agua de dilución, mientras que para el estándar se realizó una dilución 1:50 de la solución de glucosa-ácido glutámico con el agua de dilución y se sembró con 4 ml del inóculo.



Figura 7.10.  
Botella Winkler

De la misma forma, para las muestras se realizó la dilución calculada, usando el agua de dilución preparada y se añadieron 4 ml del inóculo. Una vez preparadas las botellas se taparon asegurándose de que no hubiese burbujas de aire atrapadas. En la figura 7.10 se muestra el aspecto de las botellas Winkler preparadas. Una de las dos botellas preparadas por cada muestra se colocó en un incubador a 20°C. A la otra botella se le añadió 1 ml de la solución de sulfato de manganeso y 1 ml de la solución alcalina de yoduro. Esto forma un precipitado de hidróxido de manganeso que es estable independientemente de la temperatura.

Se volvió a colocar el tapón firmemente y se invirtió la botella varias veces para mezclar bien todo el contenido. Después se volvió a quitar el tapón de la botella con la muestra fijada y se añadió 1 ml ácido sulfúrico al 50% por debajo de la superficie. Se volvió a colocar el tapón firmemente y se invirtió la botella varias veces para mezclar bien todo el contenido. Tras esto la solución se volvía clara, con un color

marrón oscuro debido al yoduro liberado. En caso de quedar aun presentes partículas marrones, se continuó agitando vigorosamente.

Una vez liberado el yoduro, se pasó a su valoración con tiosulfato sódico. Usando una probeta, se transfirieron 100 ml de la muestra fijada acidificada a un matraz Erlenmeyer de 500 ml y se valoraron con una solución de tiosulfato sódico 0.0125 M, agitando continuamente el matraz.

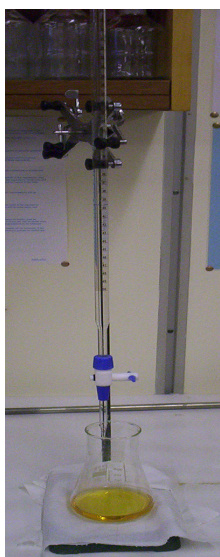


Figura 7.11.  
Valoración.

En la figura 7.11 se ilustra el proceso de valoración. Cuando la solución se volvió de un color amarillo claro pálido, se añadieron unas gotas del indicador de almidón. Esto le da un color azul a la muestra. Se continuó la valoración hasta que el color viró de azul a incoloro y se anotó el volumen de tiosulfato gastado. Después de 5 días se realizó el mismo procedimiento con las botellas colocadas en el incubador.

Finalmente, la  $DBO_5$  se calculó usando la siguiente ecuación:

$$DBO_5 = \frac{(D_1 - D_2) - (B_1 - B_2)f}{P}$$

Donde:

$DBO_5$  = Demanda biológica de oxígeno a los 5 días (mg  $O_2/l$ ).

$D_1$  = Oxígeno disuelto de la muestra diluida inmediatamente después de su preparación (mg  $O_2/l$ ).

$D_2$  = Oxígeno disuelto de la muestra diluida después de 5 días de incubación a 20°C (mg  $O_2/l$ ).

$P$  = Décima fracción volumétrica de muestra usada.

$B_1$  = Oxígeno disuelto del blanco sembrado antes de la incubación (mg  $O_2/l$ ).

$B_2$  = Oxígeno disuelto del blanco sembrado después de la incubación (mg  $O_2/l$ ).

$f$  = Relación inóculo en la muestra diluida a inóculo en el blanco sembrado.

Al usarse una solución de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0.0125 M para la valoración de una muestra de 100 ml, 1 ml de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (0.0125 M) correspondería a 1 mg oxígeno disuelto/l, de acuerdo con la estequiometría de las reacciones que tienen lugar. Por tanto el volumen de tiosulfato sódico gastado en la valoración daría directamente el valor de oxígeno disuelto presente en la muestra, en mg/l.

### **7.3.3. Sólidos** (APHA, AWWA and WPCF, 1989; Gómez *et al.*, 2001)

Los sólidos son los materiales suspendidos o disueltos en una muestra de agua, los cuales se pueden clasificar en:

- Sólidos totales: cantidad total de sustancias sólidas presentes en una muestra de agua.
- Sólidos en suspensión: Son aquellas partículas presentes en el agua con un tamaño superior a  $0.45 \mu\text{m}$  y que quedarían retenidas en un filtro de este tamaño.
- Sólidos disueltos: Se consideran a todos aquellos sólidos que pasan a través de filtros con tamaño de poro de  $0.45 \mu\text{m}$ .

Cada uno de los tipos de sólidos consta a su vez de una fracción volátil y fija, al contener tanto partículas orgánicas como inorgánicas, lo que lleva a una nueva división:

- Sólidos volátiles: Son los sólidos de naturaleza orgánica y por lo tanto posiblemente degradables por acción biológica.
- Sólidos fijos: Son aquellos sólidos de naturaleza inorgánica y por lo tanto se componen de sustancias inertes o no biodegradables.

#### **7.3.3.1. Sólidos totales**

Los sólidos totales son los residuos de material que quedan en un recipiente después de la evaporación de una muestra y su consecutivo secado en un horno a temperatura definida. La determinación de este parámetro consiste en una separación sólido-líquido mediante evaporación de modo que se elimina el agua de una muestra quedando en el recipiente todos los sólidos contenidos. Conociendo el

volumen de la muestra a analizar y por diferencia de peso se puede conocer su concentración. Los sólidos totales incluyen los “sólidos totales suspendidos” o porción de sólidos totales retenida por un filtro y los “sólidos disueltos totales” o porción que atraviesa el filtro.

El método consiste en evaporar una muestra correctamente mezclada en una cápsula pesada y secada a peso constante en un horno a 103-105°C. El aumento de peso sobre el de la cápsula vacía representa los sólidos totales.

### **Procedimiento**

Se tomaron cápsulas de porcelana limpias, que se secaron a 103°C durante 1 hora y se conservaron en el desecador. Estas cápsulas fueron pesadas inmediatamente antes de usar, obteniendo la tara de la cápsula seca y fría ( $P_i$ ). A continuación, se tomó en una probeta un volumen adecuado de muestra perfectamente homogeneizada, de forma que el valor final de sólidos en la cápsula no fuese superior a 250 mg por las dificultades que se presentarían a la hora de secar el residuo seco, ni inferior a 5 mg por dificultades en la apreciación por la balanza de la diferencia de peso. Dicho volumen se transfirió a la cápsula pesada previamente, aclarando la probeta con un pequeño volumen de agua y añadiendo también a la cápsula el volumen de agua de lavado. Tras esto, se introdujo la cápsula en un horno a 103°C hasta conseguir la evaporación total del agua de la muestra. El agua fuertemente mineralizada con una concentración significativa de calcio, magnesio, cloruro y/o sulfato, como es el caso de lixiviado, puede requerir un secado prolongado, una desecación adecuada y un pesado rápido. Por este motivo se dejó unas 24 horas en el horno, se enfrió en el desecador y se pesó a continuación. Se repitió el ciclo de secado, enfriado, desecación y pesado hasta obtener un peso constante o hasta que la pérdida de peso fuese menor que el 4% del peso previo o menor de 0.5 mg (escogiendo la menor de ambas). El cálculo de los sólidos totales se realizó aplicando la siguiente expresión:

$$ST = \frac{(P_f - P_i)}{Vol}$$

Donde:

ST = Sólidos totales (mg/l).

Pi = Peso de la tara de la cápsula (mg).

Pf = Peso final tras desecación (mg).

Vol = Volumen de muestra (litros).

### **7.3.3.2. Sólidos totales en suspensión**

La determinación de los sólidos totales en suspensión se puede realizar mediante secado o mediante centrifugación. El lixiviado procedente del vertedero de Granada, al estar sometido a un proceso de decantación previa en balsas, no presentaba grandes cantidades de sólidos en suspensión y fue posible determinar los mismos por el proceso convencional de secado. El lixiviado usado en los experimentos realizados en Bristol, en cambio, contenía gran cantidad de sólidos en suspensión al tomarse las muestras directamente del fondo del vertedero sin someterse a sedimentación en balsas. Se intentó aplicar el método convencional de filtración mediante bomba de vacío y filtros de fibra de vidrio de 0.45  $\mu\text{m}$  pero se necesitaban tiempos de filtración muy altos para filtrar un pequeño volumen de muestra, dando lugar a elevados errores en la medida. Se intentó también filtrar primero por filtros de 1  $\mu\text{m}$  y después por filtros de 0.45  $\mu\text{m}$  pero seguía habiendo el mismo problema. Por este motivo se optó por determinar la cantidad de sólidos totales en suspensión presentes en el lixiviado mediante centrifugación. A continuación se muestra el procedimiento de determinación de los sólidos en suspensión por cada uno de estos métodos.

#### **A) Determinación de los sólidos totales en suspensión mediante secado a 103-105°C**

Al igual que en el caso de los sólidos totales, se trata de un proceso de separación sólido-líquido mediante evaporación, en el cual previamente se hace una selección de los sólidos que se pretenden analizar.

Se filtra una muestra bien mezclada por un filtro estándar de fibra de vidrio y el residuo retenido en el mismo se seca a 103-105°C. El aumento de peso del filtro representa los sólidos totales en suspensión.

### **Procedimiento**

En primer lugar se realizó una preparación del filtro. Se usaron filtros de microfibras de vidrio de 47 mm de diámetro de la marca comercial Filter-Lab<sup>®</sup> Ref MFV1. Esta fase es necesaria para evitar pérdidas en el peso de la tara del filtro empleado, al arrastrarse las fibras de éste en la fase de filtración. Para ello se colocó el filtro en el soporte del sistema de filtración con su máxima apertura de poro hacia arriba, cerrando el sistema con el vaso. Se añadieron 20 ml de agua destilada y se aplicó vacío hasta succión total. Tras repetir esta operación tres veces se colocó el filtro en un vidrio de reloj y se secó en un horno a 103°C durante 1 hora. Después se enfrió el filtro en el desecador y se pesó. A continuación se volvió a introducir el filtro en el horno durante 15 minutos, volviendo a enfriar y pesar. Esta operación se repitió hasta obtener un peso fijo ( $P_i$ ) o hasta que la pérdida de peso entre pesadas sucesivas fuese menor de 0.5 mg. Se conservó el filtro en el desecador hasta su utilización.

Para el análisis de las muestras se colocó el filtro tarado en el sistema de filtración con su máxima apertura de poro hacia arriba, humedeciéndolo un poco para fijarlo al soporte y evitar roturas por desplazamiento de éste. Se eligió un volumen de muestra adecuado que proporcionase entre 2.5 y 200 mg de residuo seco, para evitar obstrucciones del filtro que imposibiliten la filtración. Los tiempos de filtración prolongados, consecuencia de la obturación del filtro, pueden originar resultados altos debido a una cantidad excesiva de sólidos capturados en el filtro obturado. En el lixiviado se fue añadiendo de 5 en 5 ml hasta observar que la filtración se producía más lentamente sin llegar a obstruirse el filtro. La muestra se añadió poco a poco al vaso de filtración a la vez que se accionaba el sistema de vacío. Después se aclaró la probeta donde se tomó la muestra con agua destilada y se añadió también al sistema de filtración. Igualmente se lavaron las paredes del vaso con agua destilada. Una vez filtrado todo el volumen añadido se paró el sistema de vacío, ajustando la presión del interior del kitasato y se colocó el filtro sobre un vidrio de reloj. Es importante ajustar la presión antes de retirar el filtro ya que éste se puede romper al retirarlo así como evitar que el filtro contacte

completamente con el vidrio, ya que puede pegarse al secarse. En la figura 7.12 se muestra el aspecto del equipo de filtración.



Figura 7.12. Equipo de filtración.

El vidrio de reloj con el filtro se introdujo en el horno a 103°C durante 1 hora. Transcurrido este tiempo se enfrió el filtro en el desecador y se pesó. Se volvió a introducir nuevamente el filtro en el horno durante 15 minutos más, volviendo a enfriar y pesar y repitiendo esta operación hasta obtener un peso constante o hasta que la pérdida de peso fuese menor del 4% del peso previo. Los sólidos en suspensión se calcularon empleando la siguiente expresión:

$$SST = \frac{(P_f - P_i)}{Vol}$$

Donde:

SST = Sólidos en suspensión (mg/l).

Pi = Peso tara del filtro (mg).

Pf = Peso final del filtro tras la desecación (mg).

Vol = Volumen de muestra (litros).

### **B) Determinación de los sólidos totales en suspensión mediante centrifugación**

Se tomó un vial para centrifugación de 50 ml de volumen, previamente secado y se pesó. A continuación se le añadieron 50 ml de lixiviado y se centrifugó en una



centrífuga Centaur® 2 MSE durante 5 minutos a 2500 rpm. En la figura 7.13 se muestra el aspecto de los viales utilizados en la centrifugación.



Figura 7.13. Viales de plástico para centrifugación.

Posteriormente se secó en un horno a 50 °C durante 24 horas. Transcurrido ese tiempo, se enfrió el vial en un desecador y se pesó. Se volvió a introducir nuevamente el filtro en el horno durante 15 minutos más, volviendo a enfriar y pesar y repitiendo esta operación hasta obtener un peso constante o hasta que la pérdida de peso fuese menor del 4% del peso previo. El cálculo de los sólidos totales en suspensión se realizó de acuerdo con la siguiente fórmula:

$$SST = \frac{(P_f - P_i)}{Vol}$$

Donde:

SST = Sólidos en suspensión (mg/l).

Pi = Peso tara del vial (mg).

Pf = Peso final del vial tras la desecación (mg).

Vol = Volumen de muestra (litros).

### **7.3.3.3. Sólidos totales disueltos**

Su determinación es análoga a la de los sólidos totales, sin embargo, la muestra a analizar precisa previamente de la eliminación de los sólidos en suspensión. Para ello se puede utilizar el filtrado obtenido a partir de la determinación de sólidos totales en suspensión. Deben recogerse no sólo el filtrado obtenido sino también el agua empleada en los diferentes lavados realizados. Para su determinación, se evaporó el filtrado hasta secado en una placa pesada y secada a peso constante a 103 °C. Se dejó unas 24 horas en el horno, se enfrió en el desecador y se pesó a continuación. Se repitió el ciclo de secado, enfriado, desecación y pesado hasta

obtener un peso constante o hasta que la pérdida de peso fuese menor que el 4% del peso previo o menor de 0.5 mg (escogiendo la menor de ambas). El cálculo de los sólidos totales disueltos se realizó aplicando la siguiente expresión:

$$SDT = \frac{(P_f - P_i)}{Vol}$$

Donde:

SDT = Sólidos disueltos totales (mg/l).

Pi = Peso de la tara de la cápsula (mg).

Pf = Peso final de la cápsula tras desecación (mg).

Vol = Volumen de muestra (litros).

#### **7.3.3.4. Sólidos volátiles y fijos**

La determinación de los sólidos volátiles y fijos se basa en la pérdida de peso de una muestra de sólidos por su incineración. Esto hará que los compuestos orgánicos se volatilicen tras su combustión, pasando a CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O, mientras que la materia inorgánica permanecerá como materia fija. Este parámetro es estimativo ya que algunos compuestos orgánicos pueden resistir el proceso de incineración y algunos compuestos inorgánicos pueden llegar a volatilizarse. Se puede hacer para los sólidos totales, en suspensión o disueltos. Para su determinación, una vez conocidos los sólidos (totales, en suspensión o disueltos), se introdujo el soporte de los sólidos determinados (exento de agua) en una mufla a 550 °C durante 20 minutos. Se enfrió al aire hasta descender el calor y se completó el enfriado en el desecador. Se pesó en la balanza y se volvió a introducir en la mufla durante 5 minutos, repitiendo el proceso de incineración, enfriado y pesado hasta peso constante o hasta que la pérdida de peso fuese menor que el 4% del peso previo. Para conocer los valores de sólidos fijos y volátiles se aplicaron las siguientes ecuaciones, respectivamente:

$$SF = \frac{(P_{ti} - P_{tr})}{Vol}$$

$$SV = \frac{(P_{ai} - P_{ti})}{Vol}$$

Donde:

SF = Sólidos fijos (mg/l), referido a sólidos totales, sólidos totales en suspensión o sólidos totales disueltos, según corresponda.

SV = Sólidos volátiles (mg/l), referido a sólidos totales, sólidos totales en suspensión o sólidos totales disueltos, según corresponda.

P<sub>tr</sub> = Peso tara del receptáculo (mg).

P<sub>ai</sub> = Peso del receptáculo antes de incinerar (mg).

P<sub>ti</sub> = Peso de la receptáculo tras incinerar (mg).

Vol = Volumen de muestra (litros).

#### 7.3.4. pH (APHA, AWWA and WPCF, 1989)

El pH indica la concentración de iones hidrógeno en una disolución, dando una medida de su acidez o basicidad. Se define como el logaritmo de la concentración de iones hidrógeno, H<sup>+</sup>, cambiado de signo:

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

Donde [H<sup>+</sup>] es la concentración de iones hidrógeno en moles por litro.

El pH de una muestra líquida se puede medir con un pHmetro, el cual está formado por un electrodo de vidrio, un electrodo de referencia y un voltímetro calibrado para poder leer directamente en unidades de pH. La mayoría también incluyen una sonda de compensación de temperatura. El principio básico de la determinación electrométrica del pH es la medida de la actividad de los iones hidrógeno H<sup>+</sup> por mediciones potenciométricas. La fuerza electromotriz (fem) producida en el sistema de electrodo de vidrio varía linealmente con el pH y esta relación lineal se describe comparando la fem medida con el pH de diferentes tampones. El pH de la muestra se determina por extrapolación, o directamente por lectura del valor aportado gracias a la curva de calibración interna del pHmetro en sí.

La temperatura afecta a la medida del pH de dos formas: efectos mecánicos debido al cambio de las propiedades de los electrodos y efectos químicos causados por cambios de equilibrio. Por este motivo, siempre que las muestras se encuentren a temperatura distinta a la de los patrones será necesaria una compensación (manual

o automática) de temperatura. En la tabla 7.7 se muestran los valores de pH de los tampones en función de la temperatura.

Tabla 7.7. Variación del pH con la temperatura en los distintos tampones.

Temp (°C)	pH 4.00	pH 7.00	pH 10.00
0	4.005	7.13	10.34
5	4.003	7.10	10.26
10	4.001	7.07	10.19
15	4.002	7.05	10.12
20	4.003	7.02	10.06
25	4.008	7.00	10.00
30	4.010	6.99	9.94
35	4.020	6.98	9.90
40	4.030	6.97	9.85
50	4.061	6.97	9.78

En los pHmetros con compensación automática de temperatura se corrigen estos efectos de la temperatura de forma automática.

En las muestras de lixiviado de Granada el pH se midió con un pHmetro de sobremesa Oakton® pH/Ion 510 con electrodo Hamilton tipo Flushtrode y en Bristol con un pHmetro portátil Sartorius® PT-10. Ambos pHmetros poseían compensación automática de temperatura. En la figura 7.14 se muestra el aspecto de los pHmetros empleados.



(A)



(B)

Figura 7.14. pHmetros: (A) pHmetro de sobremesa empleado en Granada, (B) pHmetro portátil empleado en Bristol.

El equipo fue calibrado diariamente, previo a la medida del pH del lixiviado, de acuerdo con las instrucciones del fabricante. Se usó una calibración en tres puntos empleando soluciones tampón de pH= 4.01, 7.0 y 9.2.

En Granada se usaron tampones de la marca comercial XS<sup>®</sup> Instruments, disoluciones trazables NIST, con una precisión de  $\pm 0.02$  unidades de pH. En Bristol los tampones se prepararon semanalmente usando tabletas tampón Fisher<sup>®</sup>, pH=4 (Ftalato), pH=7 (Fosfato) y pH=9.2 (Borato), disolviendo una tableta en 100 ml de agua destilada.

Para la medida del pH del lixiviado, se introdujo el electrodo en la muestra en agitación suave para asegurar su homogeneidad, con cuidado de no producir arrastre de dióxido de carbono y se anotó el valor de pH cuando la lectura era estable. Entre muestra y muestra se lavó bien con agua destilada para evitar contaminaciones.

### **7.3.5. Potencial redox**

El potencial redox es una medida del poder de oxidación o reducción de un sistema redox, siendo un factor importante para estimar el sentido del equilibrio redox en el transcurso de una reacción. Está relacionado con el pH y con el contenido de oxígeno. Es análogo al pH ya que el pH mide la actividad de protones y el potencial redox mide la de los electrones y está fuertemente influenciado por el valor del mismo, tanto por la influencia de los protones H<sup>+</sup>, como por cambios de especie, formación de hidróxidos, acción de complejantes ó precipitantes en función del pH.

Para su medida se emplearon los pHmetros empleados para medir el pH que también poseían la opción de medir el potencial redox.

### **7.3.6. Conductividad (APHA, AWWA and WPCF, 1989)**

La conductividad de una disolución es una expresión numérica de su capacidad para conducir una corriente eléctrica. Esta capacidad depende de la concentración de iones y de su naturaleza, de la movilidad de los mismos y de su valencia y concentraciones relativas, así como la temperatura de medición. La unidad de medida es el Siemens/cm, antes llamada mho/cm.

La conductividad de una muestra de agua se puede medir mediante el uso de un conductivímetro, el cual está formado por una célula con dos electrodos de grafito

conectados a un amplificador que, a su vez, alimenta al instrumento indicador. Lleva incorporada igualmente una sonda para compensación de temperatura. Para su calibración se usa una solución patrón, normalmente de cloruro potásico, tomando como temperatura de referencia 20°C (según la norma AENOR) ó 25°C (según la norma CEE). La conductividad de la muestra se determina directamente por lectura del valor aportado gracias a la curva de calibración interna del conductivímetro en sí.

La conductividad se determinó en Granada mediante un conductivímetro portátil Crison<sup>®</sup> 524 con célula de grafito, mientras que en Bristol se midió con un conductivímetro HANNA Instruments<sup>®</sup> HI 9033, ambos con compensación de temperatura y tomando como temperatura de referencia 25°C. El instrumento se calibró siguiendo las instrucciones del fabricante, usando como patrón KCl 0.1 M, el cual da una conductividad estándar de 12.88 mS/cm a 25°C, más cercano al rango de conductividad del lixiviado. Éste se preparó disolviendo 7.456g de KCl en un litro de agua destilada.

La lectura de la conductividad en las muestras se realizó tras calibrar el conductivímetro, sumergiendo la célula en la muestra y agitando. Se anotó el valor de conductividad cuando la lectura era estable. Entre muestra y muestra se lavó bien con agua destilada para evitar contaminaciones.

### **7.3.7. Oxígeno disuelto** (APHA, AWWA and WPCF, 1989)

Para la medida del oxígeno disuelto se empleó el método del electrodo de membrana, usando para ello un oxímetro de la casa comercial Crison<sup>®</sup> modelo oxi 320, en Granada y de la marca Hach<sup>®</sup> modelo HQ10 Camlab, en Bristol.

En este método se utiliza un electrodo de membrana sensible al oxígeno, de tipo polarográfico, compuesto por dos electrodos metálicos sólidos en contacto con un electrolito de soporte separado de la solución problema por una membrana selectiva. El método se basa en la tasa de difusión de oxígeno molecular a través de la membrana, de forma que la corriente difusora es linealmente proporcional a la concentración de oxígeno molecular. Esta corriente se transforma automáticamente

en unidades de concentración (mg O<sub>2</sub>/l) por medio de un calibrado. La compensación de temperatura se hace también automáticamente por medio de termistores en el circuito de electrodos.

El oxímetro se calibró diariamente según las especificaciones propias de éste. Para la medida de las muestras se sumergió directamente el electrodo en el lixiviado a analizar, anotando el valor que marcaba el oxímetro, en mg O<sub>2</sub>/l, una vez que la lectura era estable. Se lavó el electrodo con agua destilada entre muestra y muestra para evitar contaminaciones.

### **7.3.8. Temperatura**

En los ensayos realizados a diferentes temperaturas, ésta fue regulada mediante un controlador de temperatura Stuart<sup>®</sup> Scientific, con un rango de regulación de entre 19.5 y 60.5 °C. La medida de la temperatura se realizó de forma diaria mediante un termómetro de mercurio en contacto con el lixiviado del interior de la columna. Se comprobó si la temperatura medida se correspondía con la marcada en la pantalla del controlador de temperatura, corrigiéndose en caso contrario, hasta ajustar la temperatura del lixiviado en el interior de la columna al valor deseado.

**7.3.9. Metales pesados** (Miller *et al.*, 1993; APHA, AWWA and WPCF, 1989)

Entre los metales se pueden distinguir varios términos:

- Metales disueltos: Son los componentes (metálicos) de una muestra sin acidular que pasan a través de un filtro de membrana de 0.45 µm.
- Metales suspendidos: Son los componentes (metálicos) de una muestra sin acidular que son retenidos por un filtro de membrana de 0.45 µm.
- Metales totales: Constituyen la concentración de metales determinada en una muestra sin filtrar tras digestión intensa, o la suma de las concentraciones de metales en las fracciones disuelta y suspendida.

- Metales extraíbles con ácido: Constituyen la concentración de metales en solución tras el tratamiento de una muestra sin filtrar con ácido mineral diluido caliente.

Los análisis de metales pesados de las muestras se realizaron mediante el método de acoplamiento de plasma inductivo con espectroscopía óptica de emisión, ICP-OES (Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry), técnica que permite la determinación cualitativa y cuantitativa de metales y ciertos no metales en solución.

Los principales componentes del equipo ICP-OES son una bomba peristáltica y un nebulizador para la introducción de la muestra, una corriente de gas argón, una antorcha, un generador de alta frecuencia, un tubo fotomultiplicador, un espectrofotómetro, una interfase y un ordenador que controla el proceso mediante un software.

La antorcha del ICP-OES está formada por 3 tubos concéntricos de cuarzo, rodeados en la parte superior por una bobina de inducción de radio-frecuencia. La bomba peristáltica bombea la muestra al nebulizador, en donde es pulverizada en un plasma de argón a través del tubo central de la antorcha. La formación del plasma se inicia con una chispa de la bobina. Una radiofrecuencia alternativa en la bobina de inducción crea un campo magnético fluctuante que induce los iones argón y electrones a moverse en una trayectoria circular. Las colisiones resultantes con el abundante gas ionizado producen calor resistivo, dando lugar a altas temperaturas (5000-10000 K). La temperatura es lo suficientemente alta como para romper enlaces químicos, liberar elementos presentes y transformarlos en un estado atómico de gas. Un número de átomos pasa a un estado excitado y emite su radiación característica ultravioleta y visible. La luz emitida por los átomos o iones en el ICP es convertida a señales eléctricas por el fotomultiplicador en el espectrofotómetro. La longitud de onda de la radiación es usada para identificar el elemento ya que es característica del elemento que la emite y la intensidad de la radiación para determinar su concentración, ya que es proporcional a la concentración de ese metal en la solución. Una vez realizada una calibración previa del equipo con patrones de



concentración conocida se puede calcular la concentración del elemento en cuestión a partir de su intensidad. Un software acoplado al equipo realiza la calibración y controla todo el proceso. Cada elemento tendrá muchas longitudes de onda específicas en el espectro que podrían ser usadas para el análisis. Por tanto, habrá que elegir la mejor línea. La eficaz excitación da lugar a bajos límites de detección para muchos elementos de forma que mide elementos en el rango de concentración de 1 µg/l a 1000 mg/l.

La ventaja de usar un ICP es su habilidad para identificar y cuantificar todos los elementos con la excepción de Argón. Permite llevar a cabo un análisis multielemental y bastante rápido, en un período de 30 segundos, y consumiendo sólo 0.5 ml de muestra.

Los análisis se realizaron con un equipo de la marca comercial Varian<sup>®</sup> modelo VISTA-PRO CCD, Simultaneous ICP-OES, controlado por el software ICP-Expert y con una antorcha especial para muestras con alta concentración de sólidos. Sólo se analizaron muestras de lixiviado provenientes del vertedero de Harnhill.

Para evitar contaminaciones, todos los recipientes implicados en el análisis (tubos de digestión, matraces, etc.) fueron lavados con una solución ácida en donde se mantuvieron en inmersión durante 24 horas. Transcurrido ese tiempo se aclararon con agua destilada y se secaron.

Previo al análisis de las muestras fue necesario realizar una digestión de las mismas. Para ello se utilizó agua regia, la cual contiene una mezcla 1:3 de ácido nítrico concentrado y ácido clorhídrico concentrado, respectivamente. Para su preparación se añadieron en primer lugar 520 ml de HCl concentrado a 480 ml de agua destilada y posteriormente se añadieron 750 ml de esta solución a 250 ml de HNO<sub>3</sub> concentrado y se mezclaron.

Para el caso de las muestras líquidas de lixiviado, se tomaron tubos de digestión a los que se le añadieron 10 ml de muestra y 5 ml de agua regia y se colocaron en placa caliente a 180°C. Se evaporó hasta menos de 5 ml asegurándose de que la muestra no hirviese ni se quedase seca ningun área del fondo del recipiente. Se

enfrió y se añadieron 5 ml de ácido nítrico concentrado. Se cubrió el recipiente con un vidrio de reloj y se volvió a colocar sobre la placa caliente. Se aumentó la temperatura de la placa caliente para dar lugar a un reflujo suave. Se continuó calentando, añadiendo más ácido en caso necesario, hasta completar la digestión (lo que quedó indicado, por lo general, por un ligero color del digestato o ausencia de cambio en su apariencia al continuar el reflujo). Se evaporó a menos de 10 ml y se enfrió. Se lavó recogiendo con agua las paredes del vaso y el vidrio de reloj hasta un volumen final de 10 ml y se filtró para eliminar el material insoluble que podría obstruir el nebulizador.

Para la digestión de los sólidos en suspensión se añadieron 3 ml de agua regia y se evaporó a 80 °C. Se volvió a repetir el proceso hasta observar una total digestión de los sólidos depositados en el fondo del envase. Previo al análisis de las muestras se añadió agua regia y agua destilada hasta un volumen final de 10 ml.

Debido a la compleja composición del lixiviado se produce un efecto matriz, de forma que los demás componentes del lixiviado interfieren en el análisis de metales pesados, dando lugar a errores positivos o negativos. Una dilución no eliminaría este problema, ya que en el análisis de metales pesados mediante la técnica de ICP-OES se requiere una dilución mínima para obtener una máxima sensibilidad. Por tanto para eliminar este efecto matriz en el análisis se empleó la técnica de adición de estándares. Esta técnica consiste en añadir los estándares a la propia muestra en lugar de realizar la recta de calibración con los estándares preparados con agua destilada. Se toman volúmenes iguales de muestra y a todos menos a uno se le añaden distintas concentraciones conocidas del estándar y se diluyen hasta el mismo volumen. Los resultados se representan en una gráfica. En el eje “y” se representa la señal detectada y en el “x” la cantidad de estándar añadida. La línea de regresión se calcula de forma normal, pero se extrapola el punto en el eje x en el que  $y=0$ . La intercepción negativa en el eje x corresponde a la cantidad de analito en la muestra test. Este valor viene dado por  $a/b$ , el cociente entre la intercepción y la pendiente de la línea de regresión.

Las líneas espectrales de los isótopos de los analitos seleccionados para los análisis con ICP-OES se seleccionaron con objeto de obtener la máxima sensibilidad y la mínima interferencia. Las líneas espectrales seleccionadas fueron Ag328, As188, Cd214, Co238 ó Co228, Cr267, Cu327, Fe238 ó Fe261, Hg184, Mn257, Ni231, Pb220 ó Pb283, Zn213, basándose en la precisión y el error obtenido en cada análisis con cada línea espectral y teniendo en cuenta las posibles interferencias en cada línea.

### **7.3.10. Aniones (F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)**

El análisis de aniones (F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) de las muestras de lixiviado se realizó mediante cromatografía iónica. La cromatografía es un proceso de separación físico-química en la que los componentes a separar están distribuidos entre una fase estacionaria y una fase móvil. La fase estacionaria consiste en una columna con grupos funcionales cargados y la fase móvil es un eluyente que transporta la muestra a través de la columna. Al pasar a través de la columna, los distintos componentes iónicos de la muestra son separados mediante intercambio iónico en base a su diferente afinidad por la fase estacionaria del intercambiador iónico. Cada componente iónico quedará retenido en la columna un tiempo determinado y al salir de la columna será detectado por un detector. La representación de la señal obtenida frente al tiempo tras una separación cromatográfica da lugar a un cromatograma donde aparecen una serie de picos correspondientes a los distintos compuestos separados. Los iones son identificados por sus tiempos de retención y cuantificados por el área o altura de pico, comparándolos con un patrón adecuado. En la figura 7.15 se muestra un ejemplo de un cromatograma.

En el cromatograma el área bajo el pico de una sustancia es directamente proporcional a la cantidad de sustancia. Con la comparación directa de la magnitud de la señal (área del pico) en una muestra desconocida con la de una solución estándar de la misma sustancia se puede realizar una calibración. En equipos automatizados, una vez calibrado el equipo con unos patrones estándar, el software

identifica e integra los picos dando su correspondencia en catión o anión así como su concentración.

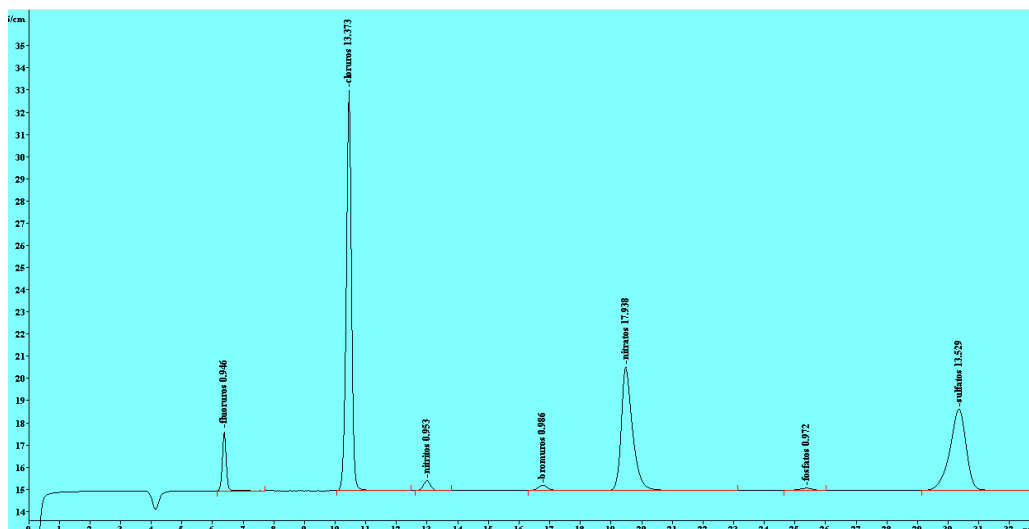
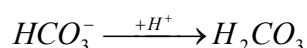
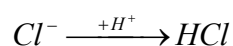


Figura 7.15. Cromatograma de análisis de aniones.

Algunos cromatógrafos iónicos disponen de supresión química, con objeto de mejorar la detección de los aniones. Su función es la reducción de la conductividad de fondo debida al eluyente al nivel más bajo posible y la amplificación de la señal de los iones mediante su conversión a especies iónicas con una mayor conductividad equivalente. Esto se consigue protonando el eluyente. Esto reduce la conductividad del eluyente según la siguiente reacción:



El ácido carbónico formado es muy débilmente dissociable y por tanto exhibe muy baja conductividad residual. A su vez la muestra de aniones desarrolla una reacción correspondiente, por ejemplo para el caso del cloruro:



El  $Cl^-$  es convertido a su correspondiente ácido libre mediante la supresión. Éste tiene una considerablemente mayor conductividad que la sal original, ya que la señal a medir será la suma del  $Cl^-$  y del  $H^+$  frente a una baja conductividad de fondo.

El análisis de aniones de las muestras de lixiviado de Granada se realizó mediante un cromatógrafo iónico con un sistema compacto (761 Compact IC) de la marca comercial Metrohm®. Su aspecto se muestra en la figura 7.16.

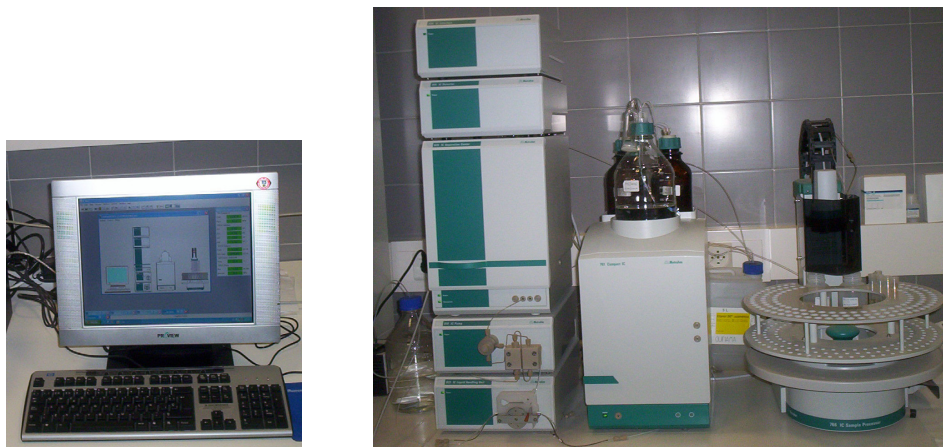


Figura 7.16. Cromatógrafo iónico empleado en los análisis realizados en Granada.

El sistema consta de un toma muestras automático, un sistema de diálisis, una columna de aniones con supresión química y un detector de conductividad. Todo el proceso está automatizado y controlado por ordenador con un software diseñado específicamente para el proceso (IC Net 2.3). La columna de aniones (Metrosep A Supp 5 – 250 (6.1006.530)) contiene polivinil alcohol con grupos amonio cuaternarios como material soporte. Como eluyente emplea carbonato-bicarbonato ( $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ ; 3.2mM/1.0 mM). Para su preparación se disolvieron en un litro de agua destilada 0.084 g de bicarbonato sódico y 0.339 g de carbonato sódico.

Previo a la entrada a las columnas existe un sistema de diálisis a flujo parado, con una membrana de acetato de celulosa de 0.2  $\mu\text{m}$  que actúa durante unos 10 minutos. La muestra bombeada junto a la membrana semipermeable actúa como donante y el agua destilada que se encuentra en reposo, como aceptor. Se establece así un equilibrio de concentración entre la solución de la muestra y la del aceptor. Una vez establecido el equilibrio, la solución del aceptor es inyectada.

Para la supresión química trabaja con tres unidades de supresión en un rotor. Una de ellas está en uso mientras las otras dos están regeneradas o lavadas. Como

regenerante se usa ácido sulfúrico (50 mM; 2.8 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 98% en un litro con agua destilada).

En Bristol, los aniones contenidos en el lixiviado se analizaron mediante un cromatógrafo iónico Dionex<sup>®</sup> QIC, con el software Turbochrom 3, también con supresión química. Para el supresor se usó H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.025 N y como eluyente carbonato/bicarbonato. Para su preparación se disolvieron en un litro de agua destilada 0.150 g de bicarbonato sódico y 0.25 g de carbonato sódico. Este equipo en cambio, no poseía sistema de diálisis previo y la inyección de las muestras era manual. En la figura 7.17 se muestra el aspecto del cromatógrafo iónico, adquirido en los años 80.



Figura 7.17. Cromatógrafo iónico empleado en los análisis realizados en Bristol.

### Calibración del equipo

Para la calibración del cromatógrafo iónico de Granada, se partió de patrones comerciales (Fluka Chemika, de la marca comercial Metrohm<sup>®</sup>) de 1000 mg/l. A partir de estos patrones se prepararon los demás patrones realizando diluciones. La calibración se realizó con 3 puntos. Cada patrón contenía una concentración determinada de todos los aniones a analizar (F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>). En la tabla 7.8 se muestran la concentración de cada uno de estos elementos en los distintos patrones usados.

Para conseguir las concentraciones del estándar 1 de aniones indicadas en la tabla 7.8, se añadieron a un matraz aforado de 25 ml las siguientes cantidades de los patrones de 1000 ppm: 0.25 ml de los patrones de F<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup> y PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>; 3.75 ml de

Cl<sup>-</sup> y de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> y 5 ml de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> y se enrasó hasta 25 ml con agua destilada. El estándar 2 se preparó a partir del estándar 1 realizando una dilución 1:10 con agua destilada, mientras que el estándar 3 se preparó de la misma forma a partir del estándar 2, realizando también una dilución 1:10.

Tabla 7.8. Estándares usados en Granada en la calibración de aniones.

ANIONES	Std 1 (mg/l)	Std 2 (mg/l)	Std 3 (mg/l)
F <sup>-</sup>	10	1	0.1
Cl <sup>-</sup>	150	15	1.5
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	10	1	0.1
Br <sup>-</sup>	10	1	0.1
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	200	20	2
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	10	1	0.1
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	150	15	1.5

Una vez calibrado el equipo, el software identifica e integra los picos dando su correspondencia en catión o anión así como su concentración.

En Bristol, en cambio, no se usaron patrones comerciales para la calibración del cromatógrafo iónico, sino que se prepararon soluciones madre de 1000 mg/l de los distintos patrones, a partir de los reactivos correspondientes, secados a 100°C:

- Fluoruro: 2.21 g NaF disueltos en 1 litro de agua destilada.
- Cloruro: 1.6485 g de NaNO<sub>2</sub> disueltos en 1 litro de agua destilada.
- Nitrito: 1.4997 g NaNO<sub>2</sub> disueltos en 1 litro de agua destilada.
- Nitrato: 1.3706 g NaNO<sub>3</sub> disueltos en 1 litro de agua destilada.
- Fosfato: 1.4948 g Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> disueltos en 1 litro de agua destilada.
- Sulfato: 1.4948 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> disueltos en 1 litro de agua destilada.

La calibración se realizó con 5 puntos. El rango de concentración de los patrones utilizados para la calibración se ajustó al rango de concentración de los aniones en el lixiviado, siendo de 10-50 mg/l para el cloruro y de 2-10 mg/l para los demás aniones. La concentración de cada uno de los estándares utilizados se muestra en la tabla 7.9.

Tabla 7.9. Preparación de los patrones para análisis de aniones en Bristol.

ANIONES	Std 1 (mg/l)	Std 2 (mg/l)	Std 3 (mg/l)	Std 4 (mg/l)	Std 5 (mg/l)
F <sup>-</sup>	2	4	6	8	10
Cl <sup>-</sup>	10	20	30	40	50
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	2	4	6	8	10
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2	4	6	8	10
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	2	4	6	8	10
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2	4	6	8	10

Se prepararon a partir de las soluciones madre de 1000 mg/l preparadas previamente, añadiendo a matraces aforados de 100 ml las cantidades que se muestran a continuación, y enrasando hasta 100 ml con agua destilada:

- Estándar 1: 1 ml de la solución de  $\text{Cl}^-$  y 0.2 ml de cada una de las soluciones de los demás aniones.
- Estándar 2: 2 ml de la solución de  $\text{Cl}^-$  y 0.4 de cada una de las soluciones de los demás aniones.
- Estándar 3: 3 ml de la solución de  $\text{Cl}^-$  y 0.6 ml de cada una de las soluciones de los demás aniones.
- Estándar 4: 4 ml de la solución de  $\text{Cl}^-$  y 0.8 ml de cada una de las soluciones de los demás aniones.
- Estándar 5: 5 ml de la solución de  $\text{Cl}^-$  y 1 ml para de cada una de las soluciones de los demás aniones.

Debido a la alta concentración de aniones en las muestras de lixiviado, para su análisis fue necesario realizar una dilución 1:100 de forma que las concentraciones estuviesen en el rango de detección del equipo. En Bristol, los análisis del lixiviado se realizaron con una dilución 1:100 para el caso del cloruro y una dilución 1:10 para los demás aniones.

### **7.3.11. Cationes ( $\text{Na}^+$ , $\text{NH}_4^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ )**

En las muestras analizadas en Granada, los cationes se determinaron mediante cromatografía iónica, siguiendo el mismo proceso realizado para el análisis de aniones, ya que el mismo equipo permitía analizar a la vez cationes y aniones, al tener acoplado un sistema modular para análisis de cationes sin supresión química. La columna de cationes (Metrosep C 2 – 150 (6.1010.220)) tenía como material soporte gel de sílice con grupos carboxilo. Como eluyente se usó tartárico-dipicolínico (ácido piridine 2,6-dicarboxílico) ( $(\text{CHOH})_2(\text{COOH})_2$  /  $\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_4$ ; 4 mM/0.75 mM). Éste se preparó de la siguiente forma: se añadieron a un vaso de precipitado con 100 ml de agua destilada 0.600 g de ácido tartárico y 0.125 g de ácido dipicolínico. Se calentó ligeramente en agitación hasta conseguir su



disolución. Se vertió en contenido en un matraz aforado de 1 l y se enrasó a 1 litro con agua destilada.

En la figura 7.18 se muestra un ejemplo de un cromatograma obtenido tras el análisis de cationes de una muestra mediante cromatografía iónica.

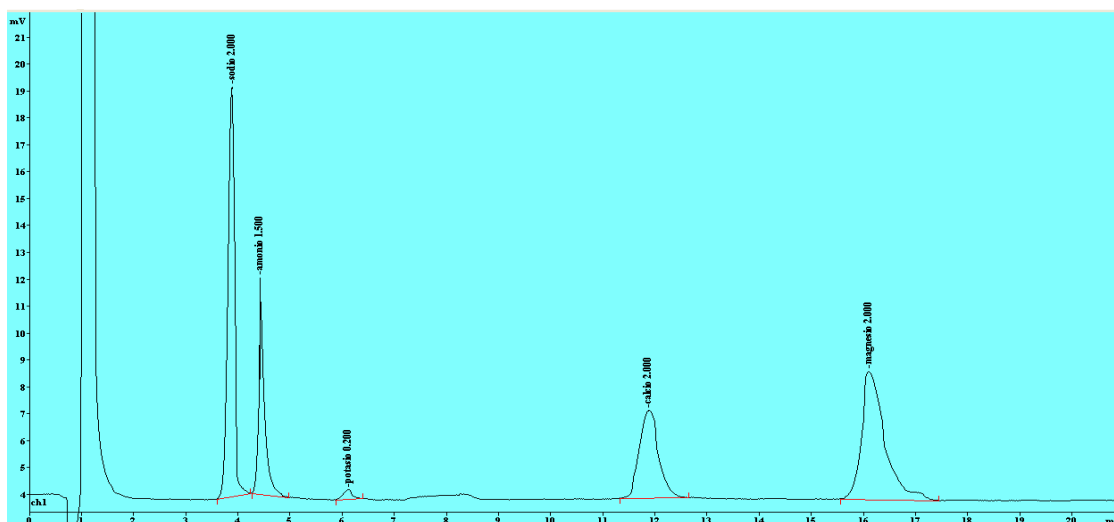


Figura 7.18. Cromatograma de análisis de cationes.

### Calibración

Para la calibración se partió de patrones comerciales (Fluka Chemika, de la marca comercial Metrohm®) de 1000 ppm. A partir de estos patrones se prepararon los demás patrones realizando diluciones. La calibración se realizó con 3 puntos. Cada patrón contenía una concentración determinada de todos los aniones a analizar ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ). En la tabla 7.10 se muestra la concentración de cada uno de estos elementos en los diferentes patrones utilizados.

Tabla. 7.10. Estándares empleados en la calibración de cationes.

CATIONES	Std 1 (ppm)	Std 2 (ppm)	Std 3 (ppm)
$\text{Na}^+$	200	20	2
$\text{NH}_4^+$	150	15	1
$\text{K}^+$	20	2	0.2
$\text{Ca}^{2+}$	200	20	2
$\text{Mg}^{2+}$	200	20	2

Para conseguir las concentraciones del estándar 1 de cationes indicadas en la tabla 7.10, se añadieron a un matraz aforado de 25 ml las siguientes cantidades de los patrones de 1000 ppm: 0.5 ml del patrón de  $\text{K}^+$ ; 3.75 ml de  $\text{NH}_4^+$  y 5 ml de  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  y se enrasó hasta 25 ml con agua destilada. El estándar 2 se preparó a

partir del estándar 1 realizando una dilución 1:10 con agua destilada, mientras que el estándar 3 se preparó de la misma forma a partir del estándar 2, realizando también una dilución 1:10.

Para el análisis de los cationes contenidos en el lixiviado, debido a su alta concentración, fue necesario realizar previamente una dilución 1:100 con objeto de que las concentraciones se situasen dentro del rango de detección del equipo.

En Bristol, los cationes (excepto amonio) se analizaron, al igual que los metales pesados, mediante el método de acoplamiento de plasma inductivo con espectroscopía óptica de emisión, ICP-OES (Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry), con un equipo de la marca comercial Varian® modelo VISTA-PRO CCD.

Previo al análisis, se realizó una dilución 1:100 del lixiviado con un 2% de ácido nítrico (2 ml de ácido nítrico, 1 ml de lixiviado y enrasado hasta 100 ml con agua destilada) y tras esto una filtración para eliminar los posibles precipitados producidos. Después se analizaron las muestras en el ICP-OES, una vez calibrado el equipo y seleccionando las líneas espectrales más adecuadas para cada catión, de forma que se obtuviese la máxima sensibilidad y la mínima interferencia.

#### **7.3.12. Nitrógeno Total Kjeldahl** (Marañés *et al.*, 1994; Gómez *et al.*, 2001)

El método Kjeldahl determina de forma conjunta el nitrógeno orgánico y el nitrógeno amoniacal. El nitrógeno orgánico se define funcionalmente como nitrógeno ligado orgánicamente en el estado de oxidación trinegativo. No incluye a todos los compuestos orgánicos del nitrógeno. No tienen en cuenta el nitrógeno en forma de azida, azina, azo, hidrazona, nitrato, nitrito, nitrilo, nitroso, oxima y semicarbazona. Incluye productos naturales como las proteínas y péptidos, ácidos nucleicos y urea, y numerosos materiales orgánicos sintéticos. En caso de determinarse individualmente el nitrógeno Kjeldahl y el amoniacal, se podría obtener el nitrógeno orgánico por diferencia.

El método consiste, en primer lugar, en una oxidación del nitrógeno orgánico hasta forma amoniacal con ácido sulfúrico a temperaturas elevadas, de forma que tanto el nitrógeno orgánico como el amoniacal se transforman a  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Posteriormente el sulfato amónico se destila empleando vapor y álcali, quedando éste absorbido sobre ácido bórico. Por último se realiza una valoración titulométrica con ácido sulfúrico y el indicador adecuado para determinar la cantidad de nitrógeno absorbido en la disolución del ácido bórico.

### **Preparación de los reactivos**

- Reactivo para destilación (NaOH (35%)). Sobre 800 ml de agua destilada, se añadieron 350 g de hidróxido sódico (NaOH) y 25 g de tiosulfato sódico penta hidrato ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \times 5\text{H}_2\text{O}$ ). Se agitó hasta dilución y se enrasó hasta un litro.
- Indicador para la titulometría (indicador mixto). Se preparó mezclando 30 ml de solución 2 + 40 ml de solución 1. La solución 1 contiene rojo de metilo en alcohol, al 0.1% y la solución 2 verde de bromocresol en mezcla 1:1 de alcohol y agua, al 0.2%.
- Solución de tampón de borato para recogida del amonio. Se tomaron 35 ml del indicador mixto preparado y se disolvieron en 150 ml de agua en la que previamente se habían disuelto 20 g de ácido bórico ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ), completando hasta 2 litros con agua destilada.
- Indicador de fenolftaleína. Se añadió 1 g de fenolftaleína en 100 ml de etanol.
- Solución valorante de ácido sulfúrico 0.05 N. Sobre 500 ml de agua destilada se añadieron lentamente 1.333 ml de ácido sulfúrico (98%) y se enrasó hasta 1000 ml con agua destilada. Esta solución debe contrastarse frente a una solución de carbonato sódico. Para ello, se pesaron 0.1 g de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  anhidro, se disolvieron en 1 l de agua destilada y se añadieron unas gotas de indicador. A continuación se neutralizaron con el ácido hasta viraje del indicador de verde a morado. Se anotaron los ml gastados en la valoración y se calculó el factor de acuerdo con la siguiente expresión:

$$f = \frac{ml_{teórica} (37.7ml)}{ml_{experimentales}}$$

Por último, se calculó la normalidad real aplicando la siguiente ecuación:

$$N_{real} = N_{teórica} \times f$$

### **Proceso de digestión**

Se añadió sobre los tubos de digestión limpios la cantidad de muestra y ácido sulfúrico adecuados, junto con una pastilla de catalizador Kjeldahl. Para el lixiviado se realizaron distintas pruebas y se seleccionó 5 ml de muestra y 10 ml de ácido sulfúrico. A continuación se colocaron los tubos en un bloque digestor y se calentaron a 200 °C durante 3 horas. El sistema de digestión contaba con un sistema de recogida y neutralización de los gases ácidos generados mediante una bomba de vacío que extraía los gases y los llevaba hasta un recipiente con sosa disuelta en agua. Además el sistema de digestión se encontraba en el interior de una campana de extracción de gases. Una vez digeridas las muestras se dejaron enfriar hasta temperatura ambiente y se procedió a su destilación.

### **Proceso de destilación**

Se añadió un pequeño volumen de agua destilada para diluir el concentrado tras la digestión, agitando para su mezcla y unas gotas de fenolftaleína y se colocó el tubo de digestión en el destilador kjeldahl. Se adicionó sosa desde el tanque de álcali que contenía el reactivo para destilación preparado. En el punto de recogida del destilado se colocó un matraz con 20 ml de tampón de borato, quedando el tubo de salida por debajo de la lámina de solución captadora. Se recogieron entre 300 y 450 ml de destilado.

### **Proceso de titulación**

Se llenó la bureta con solución valorante (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.05 N) perfectamente contrastada. Se aseguró que el destilado obtenido presentaba un color verdoso adicionando algo más de indicador en caso necesario. Se valoró manteniendo en agitación continua mediante imán y agitador magnético. El viraje fue de color verde a morado pálido, anotando el valor de solución valorante gastado.

Para el cálculo de los resultados se aplicó la siguiente fórmula:

$$mgNtkjeldahl/l = \frac{V_1 \times N \times 14 \times 1000}{Vol}$$

Siendo:

$V_1$  = Volumen de ácido sulfúrico gastado en la valoración de la muestra.

N = Normalidad del ácido sulfúrico gastado en la valoración (0.05 N).

Vol = Volumen de muestra añadido (5 ml).

### 7.3.13. Análisis con espectroscopia de infrarrojo

La espectroscopia de infrarrojo se empleó para determinar el tipo de compuestos presentes en el lixiviado. Se analizaron muestras de sólidos disueltos totales así como del precipitado obtenido tras añadir ácido al lixiviado.

La espectroscopía infrarroja es una técnica empleada principalmente en la elucidación de estructuras moleculares, aunque también se emplea con fines cuantitativos. Esta técnica se basa en las distintas absorciones de radiación infrarroja que presentan los distintos grupos funcionales que puede presentar una molécula. Con el espectro de infrarrojo se puede saber fácilmente el tipo de compuesto (alcohol, amina, ácido, etc.), y con un análisis detallado de éste y su comparación con otros espectros catalogados, se puede en muchos casos elucidar completamente la estructura de la molécula.

Para la determinación estructural se usa normalmente el infrarrojo medio, en la zona comprendida entre 2.5 - 16  $\mu\text{m}$  de longitud de onda ( $\lambda$ ) o lo que es lo mismo entre 4000 y 625  $\text{cm}^{-1}$  de número de onda ( $1/\lambda$ ).

La muestra a ser analizada es bombardeada con rayos infrarrojos de diferentes longitudes de onda. Por cada longitud de onda, algunos de los rayos son absorbidos por uniones químicas específicas, mientras que otros son diseminados y reflejados por otras uniones químicas. Los rayos esparcidos, reflejados y/o transmitidos de cada longitud de onda son concentrados dentro de una célula de medición. Un

número de reflejos a diferentes longitudes de onda son medidos, y luego convertidos en resultados analíticos por un microprocesador.

Cada compuesto químico tiene asociado un espectro infrarrojo característico, donde los máximos de absorción corresponden a determinadas energías de vibración (tensión, flexión, etc.) de los enlaces químicos presentes. El aspecto típico de un espectro de infrarrojo es el que se muestra en la figura 7.19. Los picos observados indican la presencia de determinados grupos funcionales.

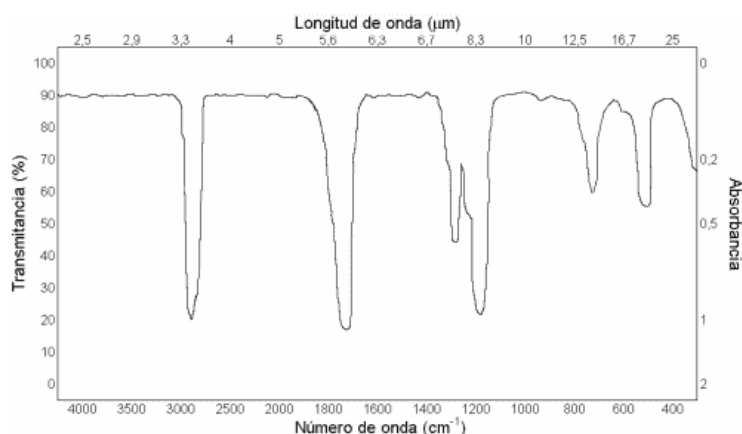


Figura 7.19. Espectro de infrarrojo.

Por tanto, se pueden identificar diversos grupos funcionales, en función del número de onda, tal y como se indica en la tabla 7.11.

Tabla 7.11. Grupos funcionales detectables mediante espectroscopía de infrarrojo y sus números de onda correspondientes.

GRUPO FUNCIONAL	NUMERO DE ONDA (cm <sup>-1</sup> )	GRUPO FUNCIONAL	NUMERO DE ONDA (cm <sup>-1</sup> )
OH (enlace de hidrógeno)	3100-3200	-C ≡ C-	2300-2100
OH (sin enlace de hidrógeno)	3600	-C ≡ N	~ 2250
Cetonas	1725-1700	-N=C=O	~ 2270
Aldehídos	1740-1720	-N=C=S	~ 2150
Aldehídos y cetonas α,β-insaturados	1715-1660	C=C=C	~ 1950
Ciclopentanonas	1750-1740	NH	3500-3300
Ciclobutanonas	1780-1760	C=N-	1690-1480
Ácidos carboxílicos	1725-1700	NO <sub>2</sub>	1650-1500
Ésteres	1750-1735	S=O	1400-1250
Ésteres α,β-insaturados	1750-1715	sulfonas	1070-1010
δ-Lactonas	1750-1735		1350-1300
γ-lactonas	1780-1760	Sulfonamidas y sulfonatos	1150-1100
Amidas	1690-1630		1370-1300
-COCl	1815-1785	C-F	1180-1140
Anhídridos	1850-1740	C-Cl	1400-1000
		C-Br	780-580
		C-I	800-560
			600-500

### **Preparación de las muestras**

Para el análisis de las muestras fue necesario preparar previamente un disco de KBr. Para el caso de las muestras de precipitado obtenido tras añadir ácido al lixiviado, se tomaron 2 mg de polvo de muestra y 200 mg de KBr. Para el caso de las muestras de sólidos disueltos, al ser más concentrada, se preparó con 1.5 mg de materia seca (sólidos disueltos secados a 105°C) y 200 mg de KBr. Se mezclaron la muestra en polvo y el haluro y se presionaron aplicando vacío hasta formar un disco sólido.

El disco fue inmediatamente medido tras su preparación, bajo condiciones ambientales, en el área del infrarrojo medio (número de onda en el rango de 4000-600  $\text{cm}^{-1}$ ) usando el modo de transmisión. La resolución se estableció en 4  $\text{cm}^{-1}$ . Se registraron 32 análisis, se les calculó el promedio y se corrigieron frente al aire ambiente como fondo.

### **7.3.14. Análisis microbiológicos (Collins *et al.*, 1989)**

#### **A) Extracción de la biopelícula**

Para la extracción de la biopelícula adherida al material soporte de la planta de lechos inundados y del material de electrodo, se tomó un fragmento de soporte o de electrodo, respectivamente y se colocó en un bote estéril universal con 9 ml de PBS (Phosphate Buffered Saline) esterilizado junto con 8 cuentas de vidrio de 4 mm de diámetro. La solución de PBS fue preparada añadiendo 1 tableta de PBS (Oxoid<sup>®</sup> Ltd. Basingstoke, UK) por cada 100 ml de agua destilada. Cada tableta contenía: Cloruro sódico (8 g), cloruro potásico (0.2 g), disodio hidrógeno fosfato (1.15 g) y potasio dihidrógeno fosfato (0.2 g). El bote junto con la muestra de biopelícula se cerró con una tapa estéril y se mezcló vigorosamente mediante el uso de un agitador (Fisher<sup>®</sup> Ltd UK) durante 1 minuto. Esto permitió que las cuentas de vidrio disgregaran la matriz de la biopelícula y que liberasen las células a la fase plantónica.

#### **B) Determinación de aerobios y anaerobios mediante recuento en placa**

La determinación del número de microorganismos extraídos de la biopelícula adherida al material soporte de la planta de lechos inundados de Bristol se realizó

mediante el método de recuento en placa, realizando diluciones seriadas. Se tomó 1 ml de la suspensión dispersada obtenida tras el proceso de extracción y se añadió a un bote estéril con 9 ml de PBS, obteniéndose de esa forma una dilución  $10^{-1}$  de la muestra. Se continuó realizando diluciones seriadas de 10 en 10 en PBS hasta  $10^{-5}$  y se sembraron 0.1 ml de las diluciones  $10^{-3}$ ,  $10^{-4}$  y  $10^{-5}$  en dos sets de placas de medio TYE etiquetadas. Este medio consistía en triptona (0.1 g/l), extracto de levadura (0.05 g/l) y agar (1.2 g/l) (Oxoid<sup>®</sup> Ltd. Basingstoke, UK). La muestra sembrada se esparció asépticamente usando una espátula de vidrio esterilizada. Un set de las placas sembradas se incubó a 30°C en un incubador aerobio durante 48-72 h mientras que el otro set se incubó en una cabina anaerobia a 30°C durante 72-96 horas.

Una vez transcurrido el tiempo de incubación, se contó el número de colonias en las placas que contenían entre 20 y 500 colonias por placa. El valor obtenido se multiplicó por el factor de dilución correspondiente y se dividió por el peso del trozo de ladrillo, de forma que los resultados se expresaron como número viable de células por gramo de peso de la matriz de ladrillo.

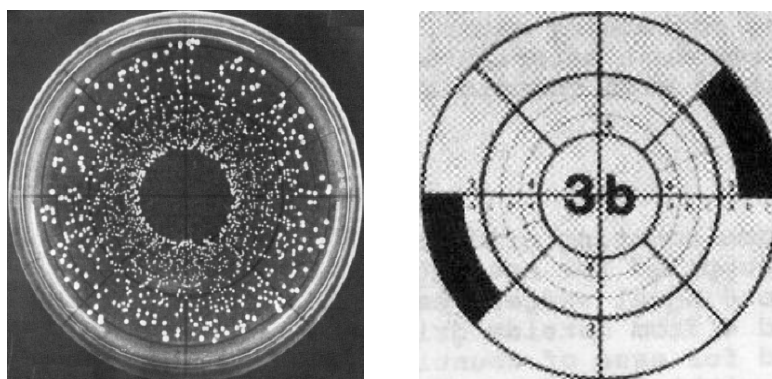
### **C) Recuento de anaerobios y aerobios por el método de siembra en placa en espiral**

El recuento de microorganismos del lixiviado, del efluente de salida de la planta de MFCs y de la biopelícula extraída del electrodo de fibra de carbono se realizó mediante el método de siembra en placa en espiral.

En esta técnica se usa un aparato para siembra automática en espiral, el cual deposita un volumen conocido de muestra en una placa de agar en forma de espiral. Este volumen decrece del centro al borde de la placa. Tras la incubación de la muestra, aparecen diferentes densidades de colonias en la superficie de la placa, las cuales se desarrollan a lo largo de las líneas en donde el líquido fue originalmente depositado. El número de colonias por unidad de longitud de la línea o por unidad de área en la superficie del agar es dependiente de la concentración bacteriana en el líquido depositado. A causa de las diferentes densidades desde el centro al borde de la placa, algún área de la placa puede ser contada con facilidad.



Para el recuento, se coloca una rejilla de recuento encima de la placa que relaciona el área de la placa con el volumen de la muestra. Contando un área apropiada de la placa se puede estimar el número de bacterias presentes en la muestra. En la figura 7.20 se muestra el aspecto de la placa tras la incubación y la rejilla para recuento.



(A) (B)

Figura 7.20. Siembra en espiral: (A) Aspecto de la placa sembrada, (B) Rejilla para recuento.

Para el recuento de microorganismos, se prepararon placas de KV (Kanamycin Vancomycin) para anaerobios Gram negativos, de FAB (Fastidious Anaerobe Broth) para anaerobios estrictos y de TYE para aerobios y/o facultativos. Se hicieron en primer lugar diluciones seriadas mediante la adición de 1 ml de muestra en botes que contenían 9 ml de PBS. Esto daba una dilución  $10^{-1}$  de la muestra. Se hicieron diluciones seriadas de 10 en 10 en PBS hasta  $10^{-4}$  y se sembraron las diluciones  $10^{-2}$ ,  $10^{-3}$  y  $10^{-4}$ . Para la siembra se utilizó un aparato para siembra automática en espiral de la marca comercial Don Whitley® Scientific modelo Wasp. En la figura 7.21 se muestra su aspecto.



Figura 7.21. Equipo para siembra automática en espiral.

Este aparato toma un volumen de 50  $\mu$ l de muestra y lo reparte en espiral en la placa Petri. Entre muestra y muestra se limpia automáticamente haciendo pasar por el circuito de la máquina una disolución con hipoclorito sódico, evitando de esa forma contaminaciones de las muestras. Una vez sembradas las placas se dejaron en reposo durante aproximadamente 15 minutos para permitir la absorción del inóculo en el agar. Transcurrido ese tiempo se invirtieron las placas y se colocaron las placas sembradas para determinación de aerobios en un incubador aerobio a 30°C durante 48-72 h, mientras que las de determinación de anaerobios se incubaron en una cabina anaerobia a 30°C durante 72-96 horas.

Para el recuento, se colocó la rejilla de recuento sobre la placa. Se seleccionó un segmento y se contaron las colonias de la parte externa del borde hacia el centro hasta contar 20 colonias. Se continuó contando las demás colonias en la subdivisión del segmento que contenía las 20 colonias. Para las colonias en la línea de división se contaron las colonias en la línea más externa del segmento y sólo en un lado. Se anotó este valor junto con el número asignado a la subdivisión del segmento. Se contó en el mismo área en el lado opuesto de la placa y se anotó el valor. Si el valor en toda la placa era menor de 160 ufc se contó toda la placa. El cálculo del número de microorganismos por ml se realizó usando las tablas suministradas por el fabricante del sembrador en espiral, teniendo en cuenta el segmento contado y la dilución realizada.

#### **D) Microorganismos Mesófilos Totales (Método en placa difusa)**

El recuento de microorganismos mesófilos totales del lixiviado del vertedero de Granada se realizó siguiendo el método en placa difusa. El medio base de cultivo utilizado fue de Agar de Triptona y Soja (TSA). En la tabla 7.12 se describe la composición del medio.

Se prepararon diluciones seriadas de 10 en 10 con solución salina al 0.9%, y se sembraron 0.1 ml de la dilución correspondiente sobre la superficie del medio de cultivo. La muestra sembrada se esparció asépticamente usando una espátula de vidrio esterilizada y a continuación se incubaron las placas sembradas a 30°C durante 24 h. Transcurrido ese tiempo se procedió al recuento del número de colonias en las placas que contenían entre 20 y 500 colonias por placa. El valor obtenido se multiplicó por el

factor de dilución correspondiente, de forma que los resultados se expresaron como unidades formadoras de colonias por ml (ufc/ml).

Tabla 7.12. Composición del medio de cultivo utilizado para el recuento de microorganismos mesófilos totales.

Componentes	
Digerido pancreático de caseína	17 mg/l
Digerido pancreático de soja	3 mg/l
Glucosa	2.5 mg/l
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	2.5 mg/l
NaCl	5 mg/l
Agua destilada	1000 ml
Agar	20 g

### 7.3.15. Tinción de Gram (Collins *et al.*, 1989; Brock *et al.*, 1991; Prescott, *et al.*, 2004)

La tinción de Gram es un proceso de tinción diferencial que clasifica a las bacterias en dos grupos principales: Gram positivas y Gram negativas. Después de una tinción de Gram, las bacterias Gram positivas aparecen de color violeta mientras que las Gram negativas aparecen de color rojo.

En el primer paso de esta tinción, el frotis (nombre que se le da a la extensión que se realiza sobre un portaobjetos de una muestra o cultivo con objeto de separar lo más posible los microorganismos) se tiñe con el colorante básico cristal violeta (violeta de genciana), el colorante primario. A continuación, se trata con una solución yodada que actúa como mordiente, es decir que aumenta la interacción entre la célula y el colorante, de forma que aquella se tiñe más intensamente. Luego se decolora el frotis lavándolo con etanol o acetona. Este paso produce el aspecto diferencial de la tinción de Gram. Las bacterias Gram positivas retienen el cristal violeta, mientras que las Gram negativas lo pierden y aparecen incoloras. Finalmente, el frotis se tiñe de nuevo (tinción de contraste) con un colorante básico de diferente color al cristal violeta. La safranina es el colorante de contraste más común y tiñe las bacterias Gram negativas de rosa o rojo, dejando a las Gram positivas de color violeta. En la figura 7.22 se muestra un ejemplo de tinción de Gram en donde se puede observar el distinto color de las bacterias Gram negativas (rojas) y Gram positivas (violetas).

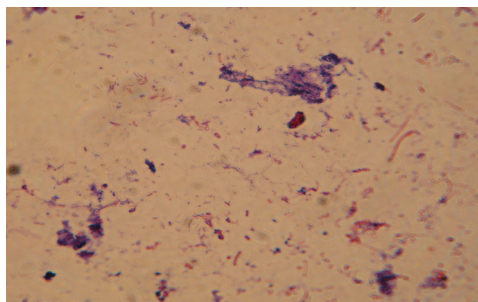


Figura 7.22. Tinción de Gram.

Esta diferencia en el color se atribuye a una estructura de la pared celular distinta en las células Gram positivas y Gram negativas. La pared celular de las Gram negativas es una estructura multicapa y bastante compleja mientras que la pared celular de una célula Gram positiva consiste primariamente de un solo tipo de moléculas y es a menudo mucho más gruesa. Además hay una diferencia textural significativa entre las superficies de las bacterias Gram positivas y Gram negativas. Cuando se decoloran las bacterias Gram positivas en etanol-acetona, tras ser teñidas con cristal violeta y tratadas con yoduro para favorecer la retención del colorante, se cree que el alcohol contrae los poros de la gruesa capa de peptidoglicano. En consecuencia, el complejo colorante-yodo no es eliminado durante la fase de decoloración y las bacterias continuarán de color violeta. Por el contrario, la capa de peptidoglicano de las bacterias Gram negativas es muy fina, sin tantos enlaces y con poros de mayor tamaño, además, también es posible que el tratamiento con alcohol extraiga suficientes lípidos de la envoltura de las células Gram negativas, como para aumentar su porosidad. Por estos motivos, el alcohol elimina más fácilmente el complejo cristal violeta-yodo en las bacterias Gram negativas.

La tinción de Gram se realizó tanto para muestras líquidas (de lixiviado bruto o de salida de las columnas o de efluente obtenido tras la extracción de la biopelícula por el proceso explicado en el punto anterior), como para las colonias de bacterias crecidas en placa. Para las muestras líquidas, se tomó un pequeño volumen (unos 0.05 ml) mediante pipeta con punta esterilizada y se colocó en un portaobjetos de vidrio para microscopio. Para el caso de muestras sólidas (de colonias de bacterias crecidas en placa) se colocó una pequeña gota de agua en el centro del portaobjetos mediante un asa de siembra esterilizada. Se flambeó el asa de siembra y se tomó, en

condiciones asépticas, una pequeña cantidad del cultivo bacteriano en medio sólido y se transfirió a la gota de agua. Se removió bien la mezcla con el asa de siembra hasta formar una suspensión homogénea que quedase bastante extendida para facilitar su secado. Se dejó secar y se fijaron las bacterias al portaobjetos con calor pasando el mismo por la llama 3 veces durante unos segundos y dejando enfriar el porta entre los pases.

Una vez fijadas las muestras se pasó a aplicarle una tinción de Gram siguiendo el método de Hucker. Se tiñó la muestra en primer lugar con una solución de cristal violeta durante 30 segundos. A continuación se aclaró con agua. Tras esto, se tiñó con Lugol-Yodo durante 60 segundos. Después se decoloró con etanol al 95% hasta que no se observó desprendimiento de color. Se aclaró de nuevo con agua y se tiñó con safranina durante 2 minutos. Por último se volvió a aclarar con agua. Las muestras teñidas se inspeccionaron mediante un microscopio óptico (usando un objetivo de 100 aumentos) y se tomaron fotografías mediante cámara digital.

### **7.3.16. Fotografiado de la biopelícula mediante microscopía electrónica de barrido ambiental (ESEM) (Goldstein, 1992)**

El fotografiado de la biopelícula formada sobre el material soporte de la planta de lechos inundados y sobre el electrodo de fibra de carbono de la planta de MFCs se realizó mediante un Microscopio Electrónico de Barrido Ambiental (ESEM) (Environmental Scanning Electron Microscopy), Philips® XL30.

Este equipo consiste en un dispositivo que emite un haz de electrones a los que se le aplica un voltaje que varía entre 2 y 30 KV. Cuando el haz choca con la superficie de la muestra algunos electrones son reflejados como retrodispersados, BSE (backscattered electrons) y otros se liberan como electrones secundarios de baja energía, SE (secondary electrons). Los electrones retrodispersados y los secundarios son recogidos por un contador de centelleo (colector) que emite un pulso de luz a la llegada del electrón. La luz emitida es reconvertida a una señal eléctrica y ampliada por el fotoamplificador, que pasa a un vídeo amplificador y posteriormente a la pantalla. Por lo tanto, se puede obtener dos tipos de imágenes de electrones retrodispersados (BSE, Backscattered Electron Image) y de electrones

secundarios (SE, Secondary Electron Image). Cuanto mayor sea el número de electrones contados por el dispositivo, mayor será la resolución. Este tipo de microscopios electrónicos de barrido pueden ampliar los objetos 100.000 veces o más y produce imágenes de apariencia tridimensional de la superficie del objeto.

La Microscopía Electrónica de Barrido Ambiental (ESEM) a diferencia de la microscopía electrónica de barrido de superficie convencional puede funcionar con un bajo vacío (hasta 10 Torr de presión de vapor), operando en “modo húmedo”. Cuando el haz de electrones (electrones primarios) produce electrones secundarios en la superficie de la muestra, los electrones secundarios colisionan con moléculas de agua, producen ellos mismos electrones secundarios que a su vez producen electrones secundarios de moléculas de vapor de agua adyacentes. De ese modo el vapor de agua funciona como un amplificador en cascada, amplificando la señal original de electrones secundarios de la muestra, la cual es recogida por un detector de electrones secundarios gaseoso (GSED) (Gaseous secondary electron detector). Debido a que han perdido electrones en el intercambio, las moléculas de agua están ionizadas positivamente, y por tanto son forzadas/atraídas hacia la muestra (que puede ser no conductiva y no recubierta) sirviendo para neutralizar la carga negativa producida por el haz de electrones primarios. Así se obtiene una buena señal de la muestra y la intensidad de la señal es convertida a una más brillante u oscura porción de la imagen en un punto determinado ( $x, y$ ) en la muestra a medida que el haz de electrones se mueve a través de ella.

Permite la detección de electrones secundarios y retrodispersados al poseer dos tipos de detectores: GSED (Gaseous Secondary Electron Detector) de electrones secundarios, diseñado para trabajar en atmósfera gaseosa; y el BSED (Backscattered Electron Detector) de electrones retrodispersados que permite realizar análisis morfológicos y por contraste de número atómico. El detector de electrones secundarios ofrece una micro imagen topográfica de la superficie de alta resolución. Y el de los retrodispersados ofrece una micro imagen a unas pocas micras de profundidad para la obtención de imágenes de composición de la superficie.

Una de las ventajas de ESEM es que opera en modo húmedo, lo que hace que no sea necesario hacer conductivas a muestras no conductivas. Admite el análisis de muestras en estado natural o bajo condiciones ambientales naturales, sin necesidad de usar técnicas convencionales de preparación de muestras. Las muestras no necesitan ser desecadas y recubiertas con oro y por tanto se pueden observar en su estado natural, lo que hace que las imágenes obtenidas sean más reales y sus características originales pueden ser preservadas para su posterior examen o manipulación. ESEM proporciona imágenes de SE de gran aumento de muestras que contienen agua, extendiendo la imagen secundaria en el rango de vacío de 10 Torr (donde las muestras hidratadas pueden ser estables). Evitando la deshidratación, el instrumento observa las muestras húmedas en su ambiente.

Para obtener una buena imagen se necesita encontrar la correcta combinación de voltaje de aceleración, tamaño del foco, presión de vapor y distancia de trabajo, así como trabajar con muestras que no tienen una enorme superficie no conductiva.

Se trabajó en alto vacío, aplicando una diferencia de potencial al haz de electrones de 20 KV, con un foco de 5, una presión de vapor de 7 torr, con un detector GSE y una distancia de trabajo de 7.5 mm.

### **7.3.17. Análisis elemental por energía dispersiva de rayos-X (EDAX) (Goldstein, 1992)**

Adicionalmente, el equipo de Microscopía Electrónica de Barrido Ambiental (ESEM) funciona con un sistema de microanálisis por energía dispersiva de rayos-X (EDAX), que permite realizar análisis cualitativos y cuantitativos de elementos. Cuando los electrones colisionan con los electrones de las capas más internas de los átomos de la muestra, los saltos electrónicos de los electrones de las capas más externas a las internas provocan una radiación de rayos X característica de los átomos irradiados. La radiación pasa por un detector y la señal resultante es dividida por un analizador multicanal. Este sistema compara las longitudes de onda o la energía de los rayos X con las que emiten los patrones de los distintos elementos, lo que permite obtener un espectro con los elementos de los cuales está formada la muestra analizada. Este análisis es posible realizarlo para elementos con número

atómico superior al elemento Boro y los resultados vienen dados en porcentaje de peso atómico y por porcentaje de número de elementos de los cuales está formada la muestra analizada. En la figura 7.23 se muestra un ejemplo del análisis de una muestra mediante EDAX.

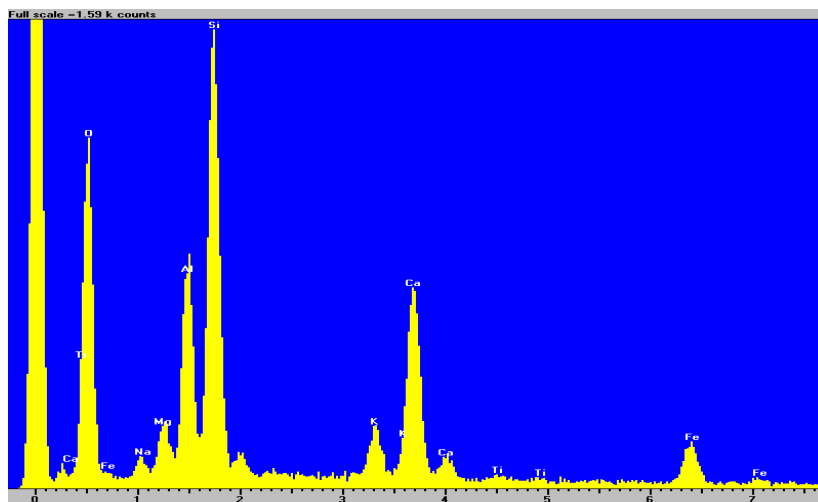


Figura 7.23. Análisis mediante EDAX.

Durante la investigación se empleó un equipo de EDAX de la marca comercial Oxford<sup>®</sup> Instruments para el análisis de la composición elemental del material de relleno, así como de los sólidos totales disueltos del lixiviado y del precipitado obtenido tras añadir ácido al lixiviado.

### 7.3.18. Análisis realizados al material de relleno del lecho inundado

Los análisis realizados al material de relleno de tipo cerámico, empleado como soporte de la biopelícula en la planta de lechos inundados incluyeron el cálculo de la densidad aparente, densidad real, porosidad y superficie específica, así como el análisis de sus principales componentes, según los métodos que se indican a continuación.

#### A) Densidad aparente (Marañés Corbacho *et al.*, 1994)

La densidad aparente ( $D_a$ ) es la razón de la masa del relleno seco al volumen de dicho relleno en su estado natural, es decir, considerando el volumen que ocupan las partículas sólidas y los poros. Para determinarla, se tomó una muestra del relleno



secado a 105°C y se pesó en la balanza, anotando su valor. A continuación se introdujo en un cilindro de dimensiones conocidas y se calculó su volumen mediante la fórmula siguiente:

$$V = \pi \left( \frac{d}{2} \right)^2 h$$

Donde:

V = Volumen (cm<sup>3</sup>).

d= diámetro del cilindro (cm).

h= altura del cilindro (cm).

Una vez determinado el volumen, la densidad aparente se calculó aplicando la siguiente ecuación:

$$D_a = \frac{M}{V}$$

Donde:

D<sub>a</sub> = Densidad aparente (g/cm<sup>3</sup>).

M = Peso de la muestra (g).

V = Volumen ocupado (cm<sup>3</sup>).

### **B) Densidad real** (Marañés Corbacho *et al.*, 1994)

La densidad real (D<sub>r</sub>) es la densidad de las partículas sin tener en cuenta el espacio poroso, es decir la relación de la masa al volumen de las partículas. Para su determinación se usó el método del picnómetro, saturando el relleno con tolueno. Para ello, se tomó una muestra de relleno seca (secada a 105°C) y triturada (aproximadamente unos 5 g), se introdujo en un picnómetro de 25 ml y se pesó todo el conjunto (P<sub>1</sub>). Después se añadió tolueno hasta la mitad de su volumen, se le colocó un imán y se mantuvo un tiempo en agitación con ayuda de un agitador magnético, con objeto de eliminar el aire contenido entre las partículas. Una vez eliminado todo el aire se extrajo el imán, se enrasó el picnómetro con tolueno y se pesó (P<sub>3</sub>). También se determinó el peso del picnómetro vacío (T) y del picnómetro enrasado con tolueno (P<sub>2</sub>). El valor de densidad real se obtuvo sustituyendo esos datos en la siguiente fórmula:

$$D_r = \frac{P_1 - T}{(P_1 - T) - (P_3 - P_2)} \times dt$$

Donde:

$D_r$  = Densidad real ( $\text{g/cm}^3$ ).

$P_1$  = Peso del picnómetro más relleno (g).

$P_2$  = Peso del picnómetro más tolueno (g).

$P_3$  = Peso del picnómetro más tolueno más relleno (g).

$T$  = Tara del picnómetro (g).

$dt$  = densidad del tolueno ( $0.867 \text{ g/cm}^3$  a  $20^\circ\text{C}$ ).

### C) Porosidad (Marañés Corbacho *et al.*, 1994)

La porosidad total ( $P_o$ ) es el volumen de espacios vacíos del relleno. Se puede calcular indirectamente, a partir de los valores de la densidad real y densidad aparente mediante la siguiente fórmula:

$$P_o = \frac{D_r - D_a}{D_r} \times 100$$

Donde:

$P_o$  = Porosidad, expresada en porcentaje sobre el volumen total del relleno.

$D_r$  = Densidad real ( $\text{g/cm}^3$ ).

$D_a$  = Densidad aparente ( $\text{g/cm}^3$ ).

### D) Superficie específica del relleno

También se determinó al material soporte la superficie específica, es decir la superficie externa e interna (poros, etc.) disponible para el crecimiento de la biopelícula.

La superficie específica de las muestras de material soporte, así como el volumen de microporos (poros comprendidos entre 0 y 2 nm de diámetro) y mesoporos (poros entre 2 y 50 nm), fueron obtenidos a partir de las isotermas de adsorción de  $\text{N}_2$  a 77 K. Estas isotermas se obtuvieron utilizando un aparato de adsorción Micromeritics<sup>®</sup>, modelo Gemini 2370. Los valores de área superficial y los volúmenes de microporos y mesoporos se determinaron utilizando la ecuación

de BET (Brunauer-Emmett-Teller) y aplicando el método alfa a los datos de adsorción de N<sub>2</sub>. El método utilizado se basa en la adsorción física de nitrógeno líquido sobre la superficie del material. Así, determinando la cantidad de nitrógeno adsorbido y considerando el área correspondiente de la molécula de nitrógeno (16.2 Å<sup>2</sup>) es posible determinar fácilmente el área del sólido estudiado.

#### **E) Fotografiado y análisis de la composición del material soporte**

El fotografiado de las muestras de material soporte previo a la formación de la biopelícula se realizó mediante un Microscopio Electrónico de Barrido Ambiental (ESEM) (Environmental Scanning Electron Microscopy), Philips® XL30. La composición elemental del material soporte se determinó mediante un sistema de microanálisis por energía dispersiva de rayos-X (EDAX), con un equipo de la marca comercial Oxford® Instruments, acoplado al sistema de ESEM.

#### **7.4. ANÁLISIS ESTADÍSTICO** (Ferrán, 2001; Gaur and Gaur, 2006)

Previo al inicio de cada ensayo o estudio se realizó un diseño estadístico del experimento, de forma que posteriormente se pudiesen aplicar las herramientas estadísticas en el análisis e interpretación de los resultados obtenidos. Este diseño estadístico implicó la comprensión del problema y la definición de objetivos, la identificación de factores con influencia en el proceso y sus posibles valores y una planificación de la investigación a realizar seleccionando el tipo de diseño experimental más adecuado. La experimentación se realizó aplicando los principios básicos del diseño estadístico de experimentos: aleatorización, replicación (de cada análisis o ensayo realizado se realizaron al menos 3 repeticiones) y homogeneidad del material experimental con objeto de minimizar el error experimental.

Una vez realizada la experimentación según el diseño establecido, se analizaron estadísticamente los resultados obtenidos y se comprobó si las hipótesis establecidas y el modelo de diseño elegido se adecuaban a la situación estudiada.

El análisis estadístico se realizó a través del paquete estadístico SPSS para Windows versión 14.0 (2005). Este programa permitió por un lado, el cálculo de una serie de estadísticos descriptivos como la media, varianza o desviación típica y por

otro un análisis de los resultados obtenidos. Las herramientas utilizadas en el examen y la interpretación de los datos consistieron, principalmente, en **análisis de la varianza (ANOVA), análisis de correlación y regresión y análisis de componentes principales**.

Para comparar los efectos de los distintos niveles de un factor se empleó la técnica estadística denominada **análisis de la varianza (ANOVA)**, una potente herramienta estadística que permite la comparación de múltiples columnas de datos y la estimación de los componentes de variación de un proceso. El objetivo principal consistió en determinar qué factores tenían un efecto significativo estadísticamente sobre los niveles de salida y, de igual forma, y sobre todo, se pretendió adquirir la misma información acerca de los distintos factores entre sí, es decir, si presentaban una diferencia estadísticamente.

La hipótesis habitual a contrastar en un modelo ANOVA es:

$$H_0: \alpha_1 = \alpha_2 = \dots = \alpha_i = 0$$

Es decir, no existen diferencias significativas entre los  $i$  niveles del factor. La hipótesis alternativa a la  $H_0$  es que, al menos, una de las tres es distinta de cero.

Se denomina p-valor al valor de  $\alpha$  más pequeño que haga que la muestra observada nos indique que se debe rechazar  $H_0$ . Elegido el nivel de significación  $\alpha$ :

- Si el p-valor  $\geq \alpha$ , aceptamos la hipótesis nula  $H_0$ .
- Si el p-valor  $< \alpha$ , rechazamos la hipótesis nula  $H_0$ .

Se contrastó, por tanto, si los distintos factores estudiados presentaban una diferencia significativa estadísticamente, al nivel de confianza  $\alpha$  del 95%. Todo ello lo realizó utilizando las herramientas del programa estadístico SPSS.

Para utilizar el ANOVA de forma satisfactoria deben cumplirse tres tipos de hipótesis aplicadas a los residuos o errores experimentales, aunque se aceptan ligeras desviaciones de las condiciones ideales:

- 1) Independencia de los residuos.

- 2) Normalidad de los residuos. Deben seguir una distribución normal.
- 3) Homocedasticidad (Varianza constante). Las varianzas no deben diferir de forma significativa.

La comprobación de estas hipótesis, conocido como diagnóstico y validación del modelo, se realizó a través de las herramientas del programa informático, rechazándose los datos en caso de no cumplirse alguna de estas hipótesis.

Para los factores en los que se obtuvieron diferencias estadísticamente significativas, el software también permitió realizar un análisis post hoc. Para ello, se utilizaron las técnicas de contrastes para comparaciones múltiples y en concreto el método de Scheffé, el cual contrasta la diferencia entre cada pareja de medias, basándose en la construcción de intervalos de confianza simultáneos para todas las posibles diferencias de las medias.

El **análisis de correlación** permitió determinar la relación entre dos variables. Para ello se utilizó el coeficiente de correlación de Pearson, el cual da un valor matemático que mide el grado de relación lineal entre dos variables. Este coeficiente puede tomar valores entre -1 y 1. En caso de tomar valor cero representa que no hay ninguna relación lineal. Para valores positivos la relación es positiva, en mayor grado cuanto más cercano a 1. Un valor negativo representa una relación inversa, en mayor grado cuanto más cercano a -1.

El **análisis de regresión** se empleó para evaluar la relación entre una variable dependiente y varias variables independientes. El software se empleó para el conocimiento del mejor de los ajustes entre el total de modelos alternativos disponibles, la ecuación de la curva y un análisis de la varianza correspondiente a dicho ajuste. El coeficiente de regresión ( $R^2$ ) permitió determinar la bondad del ajuste.

También se aplicó la técnica estadística multivariante de **análisis de componentes principales**. Este método permite reducir la información de un conjunto de variables originales en otro conjunto menor de componentes principales, caracterizadas por ser una combinación lineal de las variables

originales, estar incorrelacionados entre sí y ser no observables. La idoneidad del análisis realizado con los datos existentes se comprobó mediante la matriz de correlaciones, el índice KMO de Kaiser-Meyer-Olkin y la prueba de esfericidad de Barlett. También se realizó una rotación ortogonal varimax para ayudar a interpretar el sentido y significado de los factores extraídos.

Asimismo, el programa permite obtener serie de gráficos que facilitaron la interpretación de los resultados.

## **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

---





## **8. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

El capítulo referente a resultados y discusión se ha dividido en cuatro apartados, correspondientes a las distintas líneas de investigación seguidas.

En el primero de ellos se recogen los resultados obtenidos relativos a la caracterización de los lixiviados del vertedero de Alhendín (Granada) y del vertedero de Harnhill (Bristol, Inglaterra).

El segundo apartado incluye la investigación realizada encaminada a determinar la posible aplicación de un sistema físico-químico de coagulación-floculación al tratamiento del lixiviado del vertedero de Alhendín.

El tercer apartado, dedicado a la investigación realizada con el sistema de tratamiento biológico de lechos inundados, se ha subdividido a su vez en dos apartados, correspondientes a los experimentos realizados en Granada con lixiviado del vertedero de Alhendín y a los realizados en Bristol con lixiviado del vertedero de Harnhill, respectivamente.

Por último, en el cuarto apartado se recoge la investigación realizada en Bristol con el sistema de MFCs (Microbial Fuel Cells) comparado con el sistema de lechos inundados. Esta parte se encuentra escrita en inglés en cumplimiento con la normativa de Doctorado Europeo (Art. 14 del Real Decreto 56/2005).

### **8.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS LIXIVIADOS**

Debido a que las características de los lixiviados varían de un vertedero a otro y fluctúan con el tiempo según factores como la edad del vertedero y la época del año, un lixiviado debe ser caracterizado antes de desarrollarse una estrategia de tratamiento adecuada (Kargi *et al.*, 2003). Por este motivo el primer paso fue realizar una caracterización de los lixiviados a tratar. A continuación se recoge el plan de trabajo seguido así como los resultados obtenidos para el caso del lixiviado del vertedero de Alhendín (Granada) y del lixiviado del vertedero de Harnhill (Bristol, Inglaterra), así como una comparativa entre los dos lixiviados analizados.

### 8.1.1. Plan de trabajo

Durante la investigación se utilizaron muestras de lixiviado procedentes del vertedero de Alhendín, en Granada y del vertedero de Harnhill, cercano a la ciudad de Bristol, en Inglaterra.

En el caso del **lixiviado del vertedero de Alhendín**, almacenado en balsas, el muestreo y caracterización se realizó periódicamente y en diferentes balsas de lixiviados, ubicadas en distintas zonas del vertedero. En la tabla 8.1 se resume el muestreo realizado durante la investigación.

Tabla 8.1. Muestreo del lixiviado del vertedero de Alhendín.

Balsa	Características	Fechas de muestreo
B1	Balsa de recogida de aguas de escorrentía y lixiviado de pilas de compostaje	10/02/03, 19/05/2003, 15/07/2003, 09/09/2003, 17/10/2003, 03/11/2003, 18/11/2003
B4	Balsa de lixiviados	02/12/2003, 20/01/2004, 04/02/2004, 03/03/2004, 13/04/2004
B5	Balsa de lixiviados	06/10/2004, 17/11/2004, 09/12/2004, 19/01/2005, 16/02/2005, 16/03/2005, 11/04/2005, 04/05/2005, 02/06/2005, 14/07/2005, 09/08/2005, 01/09/2005, 17/05/2006, 28/06/2006, 20/07/2006
B6	Balsa de lixiviados (ampliación vertedero)	5/09/06

A lo largo de la investigación, se tomaron muestras de balsas ubicadas en 4 zonas distintas del vertedero. Al inicio de la investigación se tomaron muestras de una de las dos balsas que recibían aguas de escorrentía y lixiviados procedentes de las pilas de compostaje, a la que se denominó balsa B1. En el momento de tomar las muestras las pilas de compost no se encontraban cubiertas, por lo que la cantidad de agua que entraba en contacto con el compost era mayor. Posteriormente se cubrieron, y en consecuencia el agua de lluvia dejó de entrar en contacto con el compost. El muestreo del lixiviado de esta balsa se realizó desde febrero a noviembre de 2003 en distintos intervalos de tiempo.

La balsa B4 comenzó a muestrearse en diciembre de 2003 y se continuó hasta abril de 2004 con una periodicidad mensual. Con motivo de las obras de ampliación del vertedero, esta balsa quedó inaccesible y su contenido se comenzó a bombear a otras balsas ubicadas en otras zonas del vertedero y no fue posible seguir muestreándola.

La mayor parte de las muestras se tomaron de una balsa de grandes dimensiones (denominada balsa B5), construida con posterioridad a las balsas anteriores, y ubicada al pie de una parte del vertedero sellada. El muestreo del lixiviado de esta balsa se realizó desde octubre de 2004 a julio de 2006 en distintos intervalos de tiempo.

También se tomó una muestra puntual en septiembre de 2006 de la balsa B6, construida tras la reciente ampliación del vertedero y que recibía lixiviado de residuos recientemente depositados, aunque en el momento de tomar la muestra también se estaban bombeando hasta ella lixiviados procedentes de las demás balsas, en concreto de la balsa B5 que necesitó ser vaciada completamente para realizarle una reparación al sistema de impermeabilización.

En relación al **lixiviado del vertedero de Harnhill**, el muestreo se centró en la fase 4 del vertedero, tomándose muestras a través de diferentes pozos de muestreo ubicados en distintas zonas dentro de esa fase. En la tabla 8.2 se resume el muestreo realizado. Las muestras se tomaron de los pozos Y3 e Y5 (a 21 y 24 m de profundidad, respectivamente) y de la torre 3 (a 35 m de profundidad).

Tabla 8.2. Muestreo del lixiviado del vertedero de Harnhill.

Pozo de muestreo	Fechas de muestreo
BY3	26/09/2005, 02/11/2005
BY5	14/11/2005
Torre 3	07/11/2005, 21/11/2005, 25/01/2006

### 8.1.2. Lixiviado del vertedero de Alhendín (Granada)

A continuación se muestran y discuten los resultados obtenidos de los análisis realizados, en relación a la composición del lixiviado del vertedero de Alhendín y su variación estacional, así como las relaciones entre los distintos parámetros analizados y los factores influyentes en su composición. Por último también se establecen recomendaciones sobre los tratamientos aplicables al lixiviado en función de la composición analizada.

### a) **Composición del lixiviado**

En el lixiviado de cada una de las balsas analizadas se detectaron concentraciones considerables de diversos parámetros como DQO, DBO<sub>5</sub>, sólidos, nitrógeno, distintos cationes y aniones, pH y conductividad y un color y olor particulares. Su concentración varió en función de la balsa y del período muestreado. En la tabla 8.3 se resumen los resultados del muestreo realizado, indicando la media y desviación típica de cada parámetro en el período analizado para cada balsa, así como el rango de variación comprendido entre el máximo y el mínimo detectado.

La **demanda química de oxígeno (DQO)** es una medida de toda la materia oxidable presente en el lixiviado (El-Fadel *et al.*, 2002). Tradicionalmente se ha considerado este parámetro como una medida de la materia orgánica presente en la muestra, ya que generalmente los compuestos orgánicos son los que predominan y los que contribuyen en mayor medida a la DQO. Sin embargo, el lixiviado contiene además muchas sustancias inorgánicas que están sujetas a oxidación como los compuestos reducidos de hierro (Fe<sup>2+</sup>), azufre (S<sup>2-</sup>) o manganeso (Mn<sup>2+</sup>) y otras sustancias que pueden interferir en los análisis (Kylefors *et al.*, 2003). Los resultados de un estudio realizado por Kylefors *et al.* (2003) mostraron que hasta aproximadamente un tercio de la DQO podía ser debida a los componentes inorgánicos de los lixiviados. Por otro lado, se ha demostrado también que los compuestos volátiles como los ácidos grasos volátiles pueden ser sólo parcialmente oxidados en los análisis de DQO al no haber un contacto completo del compuesto volátil con el oxidante, infravalorando en contenido real en materia orgánica, aunque en el caso de utilizar el método de oxidación a reflujo cerrado el contacto del compuesto volátil con el oxidante es mayor (Farina *et al.*, 2004).

En el análisis de la DQO se consideró la DQO total, sin diferenciar la DQO soluble. El almacenamiento en balsas hace que la mayor parte de la materia particulada sedimente y se deposite en el fondo de las balsas, estando la mayor parte de la materia orgánica en forma disuelta, de forma que la DQO total y la soluble serían muy próximas.

## Resultados y discusión

Tabla 8.3. Estadísticos descriptivos de los principales constituyentes del lixiviado de las distintas balsas en el período muestreado.

Parámetro	Balsa B1 (Febr 2003 a Nov 2004)			Balsa B4 (Dic 2003 a Abril 2004)			Balsa B5 (Oct 2004 a julio 2006)			Balsa B6 (Sept 2006)
	Media	Desv. típ.	Rango	Media	Desv. típ.	Rango	Media	Desv. típ.	Rango	Valor puntual
DQO (mg O <sub>2</sub> /l)	50426.58	24064.38	16150.00-74133.33	25350.00	2598.08	22600.00-29100.00	30994.07	11679.68	12158.33-51250.00	25375.00
DBO <sub>5</sub> (mg O <sub>2</sub> /l)	27416.67	12285.17	10000.00-39000.00	8100.00	1341.64	6000.00-9000.00	5749.79	4185.37	2555.83-19096.00	8066.67
Fb (DBO <sub>5</sub> /DQO)	0.56	0.05	0.49-0.62	0.32	0.05	0.27-0.37	0.18	0.07	0.09-0.37	0.32
SST (mg/l)	6149.17	7618.93	1030.00-21360.00	490.87	368.31	161.33-988.33	1058.17	1608.51	297.06-6510.00	715.00
SSV (mg/l)	3827.20	3492.49	1030.00-10560.00	365.01	286.76	94.22-734.17	568.49	796.18	190.00-3270.00	420.00
SSF (mg/l)	2786.37	4495.74	150.00-10800.00	125.86	83.60	66.67-254.17	489.67	812.76	88.41-3240.00	295.00
SDT (mg/l)	34673.85	15853.10	13970.00-52853.12	34979.36	5623.51	26882.00-40991.67	34469.78	12930.29	14400.00-53653.33	35493.33
SDV (mg/l)	17377.03	6978.69	9380.00-25595.17	16420.62	4211.52	10541.00-20705.00	12555.89	4450.22	5353.33-18906.67	11780.00
SDF (mg/l)	21437.59	6723.59	12990.00-27580.00	18558.74	1580.40	16341.00-20286.67	21841.67	8479.66	9046.67-35000.00	23713.33
ST (mg/l)	40823.03	21007.01	15000.00-71060.00	35470.22	5659.31	27660.00-41980.00	35455.72	13626.58	14708.43-58890.00	36208.33
STV (mg/l)	21763.68	8916.97	10890.00-32680.00	16844.52	4236.11	11196.00-21497.50	13124.38	4779.36	5556.11-20650.00	12200.00
STF (mg/l)	28223.96	17889.26	13140.00-58380.00	18625.70	1594.05	16464.00-20482.50	22331.34	8903.77	9152.31-38240.00	24008.33
STV/STF	0.83	0.17	0.56-1.00	0.9	0.17	0.68-1.06	0.59	0.047	0.52-0.67	0.51
NTK (mg/l)	2178.35	1026.50	984.37-4108.10	4075.14	595.39	3034.79-4471.54	-	-	-	-
N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/l)	2114.47	1138.65	854.08-3845.30	3717.52	552.67	2751.34-4083.03	1602.80	458.20	995.10-2634.42	1244.44
F <sup>-</sup> (mg/l)	-	-	-	-	-	-	146.43	47.76	77.89-234.77	-
Cl <sup>-</sup> (mg/l)	-	-	-	-	-	-	7298.08	2745.12	3197.53-11212.97	-
Br <sup>-</sup> (mg/l)	-	-	-	-	-	-	14.99	17.49	0.00-52.11	-
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/l)	-	-	-	-	-	-	166.70	95.51	32.95-309.52	-
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /Cl <sup>-</sup>	-	-	-	-	-	-	0.03	0.03	0.01-0.10	-
Na <sup>+</sup> (mg/l)	-	-	-	-	-	-	3759.51	1385.57	1849.24-5478.65	-
K <sup>+</sup> (mg/l)	-	-	-	-	-	-	2354.23	1017.92	1014.06-4541.75	-
Ca <sup>2+</sup> (mg/l)	-	-	-	-	-	-	326.49	78.71	224.43-461.48	-
Mg <sup>2+</sup> (mg/l)	-	-	-	-	-	-	296.59	102.48	174.74-485.41	-
pH	7.37	0.25	7.11-7.71	-	-	-	7.96	0.08	7.84-8.12	8.17
POR (mV)	-	-	-	-	-	-	-51.56	5.88	(-59.00)-(-41.00)	-64.3
Conductividad (mS/cm)	30.05	8.93	21.60-38.50	-	-	-	32.03	9.60	13.95-43.90	36.2

Diamadopoulos (1994) estudió la distribución de tamaños de los compuestos orgánicos de un lixiviado almacenado en balsas, filtrando las muestras a través de filtros de 0.45 y 0.10  $\mu\text{m}$ . Tras filtración, la DQO se redujo sólo un 4 y 11% respectivamente, indicando que los orgánicos de la DQO existían en formas reales solubles o en formas microcoloidales.

En la figura 8.1 se muestra una comparativa entre las distintas balsas en relación a los valores medios de DQO medidos durante el período muestreado en cada una de las balsas.

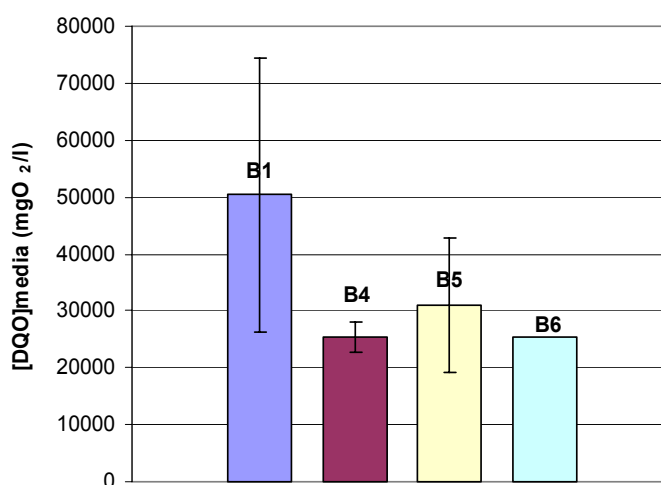


Figura 8.1. Comparativa de la DQO media de las distintas balsas analizadas en los períodos muestreados.

Como se puede observar en la figura 8.1, para el caso de la DQO, las mayores concentraciones se midieron en la balsa B1, en donde se llegaron a detectar máximos cercanos a 75000  $\text{mgO}_2/\text{l}$ , con valores medios en torno a 50000  $\text{mgO}_2/\text{l}$ . Estos altos niveles de DQO son consecuencia de la entrada en la balsa de aguas procedentes de las pilas de compostaje, que al entrar en contacto con el compost aumentan considerablemente su contenido en materia orgánica. Los valores medios de DQO del resto de las balsas (B4, B5 y B6) fueron muy similares y se situaron casi a la mitad de los valores medidos para la balsa 1. Esto es debido a que en dichas balsas el lixiviado proviene exclusivamente del vertedero, en donde el aporte de materia orgánica es menor, debido a que existe una separación previa de la materia orgánica en las instalaciones para producir compost.

La demanda biológica de oxígeno a los 5 días ( $DBO_5$ ) es un parámetro estimativo de la cantidad de compuestos orgánicos biodegradables de una muestra, basado en la capacidad que los microorganismos tienen de consumir los compuestos orgánicos en un ambiente aeróbico (APHA, AWWA and WPCF, 1989). El valor de  $DBO_5$  no representa la DBO total, debido a que la oxidación biológica de la materia orgánica necesita más de 5 días para completarse. Aproximadamente un 95-99% de la reacción se completa después de 20 días, pero al ser este un tiempo demasiado largo para esperar los resultados, normalmente se usa un período de 5 días de incubación. Para la mayoría de aguas residuales domésticas el valor de  $DBO_5$  representa entre el 60% y el 80% de la DBO total (Radojevic *et al.*, 1999). En la figura 8.2 se muestra una comparativa de la  $DBO_5$  media del lixiviado de las distintas balsas medida durante el período analizado.

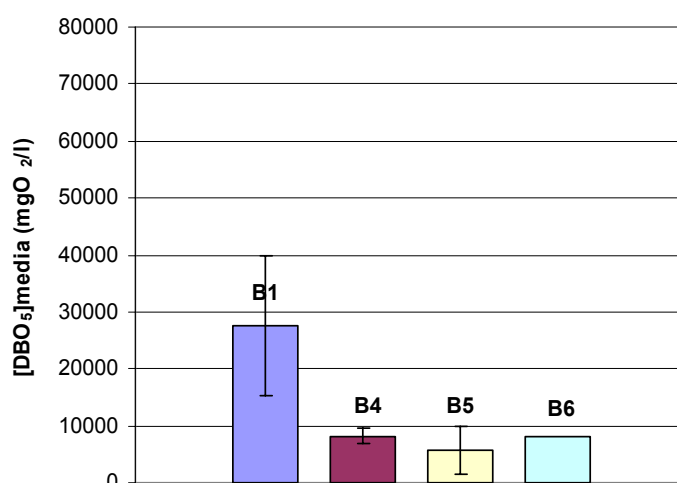


Figura 8.2. Comparativa de la  $DBO_5$  media de las distintas balsas analizadas en los períodos muestreados.

Al igual que ocurría con la DQO, las concentraciones más elevadas de  $DBO_5$  se midieron en el lixiviado de la balsa B1, con valores medios en torno a 27000 mg  $O_2/l$  y con máximos de 39000 mg  $O_2/l$ . Estos altos valores de  $DBO_5$  confirman la entrada en la balsa B1 de agua procedente de las pilas de compostaje, con un alto contenido en orgánicos biodegradables. La  $DBO_5$  medida en los lixiviados del resto de balsas fue muy inferior a la de la balsa B1, lo que refleja su menor contenido en materia orgánica, separada para producción de compost. Los valores medios de  $DBO_5$  para la balsa B4 fueron muy similares al valor puntual medido en la balsa B6

(en torno a 8000 mgO<sub>2</sub>/l). La DBO<sub>5</sub> medida del lixiviado de la balsa B5 fue ligeramente inferior al de las balsas B4 y B6, variando entre 2555 y 19096 mg O<sub>2</sub>/l, con una media de 5749±4185.37 mgO<sub>2</sub>/l.

La separación previa de residuos y en especial la separación de gran parte de la materia orgánica de los residuos para producción de compost hacen que el contenido en materia orgánica del lixiviado sea menor.

El contenido orgánico de los lixiviados es muy complejo y se estima que del 90 al 95% de los materiales orgánicos presentes en lixiviados de vertederos municipales son de composición desconocida (Jones-Lee *et al.*, 1993). La mayoría de estos compuestos son componentes residuales solubles derivados de productos de descomposición de la fracción biodegradable de los residuos (Reinhart, 1993) e incluyen desde pequeños ácidos grasos volátiles a compuestos refractarios como ácidos fúlvicos y húmicos (Kjeldsen *et al.*, 2002). Los ácidos grasos volátiles, producidos durante la descomposición de lípidos, proteínas y carbohidratos son los que se encuentran generalmente en mayor concentración (Albaiges *et al.*, 1986) junto con una mezcla altamente heterogénea de componentes orgánicos no volátiles y fragmentos de proteínas, lignina, celulosa, hemicelulosa, polisacáridos, lípidos y ceras (Nanny *et al.*, 2002). Chian *et al.* (1977) determinaron los principales tipos de compuestos orgánicos solubles presentes en distintas muestras de lixiviado y obtuvieron que la mayor parte estaba presente como ácidos grasos volátiles libres, seguido de material fúlvico y una pequeña fracción consistente en un complejo húmico carbohidrato. La composición de la fracción orgánica también varía con la edad del vertedero. En lixiviados jóvenes hay un mayor contenido en ácidos grasos volátiles, más fácilmente biodegradables, mientras que a medida que van aumentando la edad del vertedero se incrementan los ácidos húmicos y fúlvicos más resistentes a la biodegradación (McBean *et al.*, 1995).

**La relación DBO<sub>5</sub>/DQO o Factor de biodegradabilidad** es un parámetro que asesora sobre la biodegradabilidad de la materia orgánica contenida en la muestra (Gómez, 2001; Lo *et al.*, 1996; Tatsi *et al.*, 2002). En la figura 8.3 se muestra una



comparativa de los valores medios de la relación  $DBO_5/DQO$  de las distintas balsas, medida durante el período muestreado.

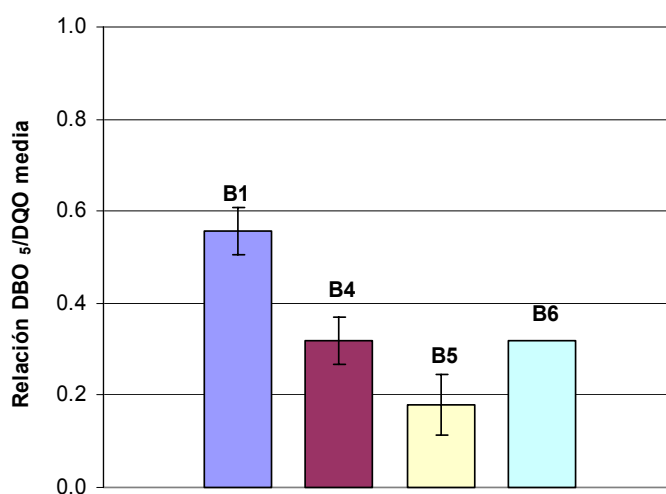


Figura 8.3. Comparativa de la relación  $DBO_5/DQO$  media obtenida en las distintas balsas analizadas en los períodos muestreados.

En lixiviados este valor varía desde 0.5 en lixiviados frescos a 0.2 en lixiviados maduros estabilizados (Tatsi *et al.*, 2002). En este sentido, el lixiviado de la balsa B1 en el período analizado ( $0.56 \pm 0.05$ ) se correspondería con las características de un lixiviado fresco, debido a que recibe materia orgánica fresca procedente de las pilas del compost.

El valor medio del factor de biodegradabilidad de las balsas B4 y B6 se situó en 0.32, mientras que el de la balsa B5 fue ligeramente menor ( $0.18 \pm 0.07$ ), próximo al valor típico de lixiviados estabilizados (0.2) (Tatsi *et al.*, 2002). Estos valores indican una menor biodegradabilidad del lixiviado de las balsas B4, B5 y B6 con respecto al de la balsa B1, al tener un menor aporte de materia orgánica. Además, el lixiviado se encuentra parcialmente estabilizado tras la recirculación al vertedero y el almacenamiento en balsas.

Los **sólidos** totales del lixiviado incluyen a todas las sustancias sólidas presentes en la muestra, suspendidas o disueltas. Este parámetro también presentó concentraciones elevadas. En la figura 8.4 se muestra una comparativa de la concentración media de sólidos totales, obtenida en los lixiviados de las distintas balsas.

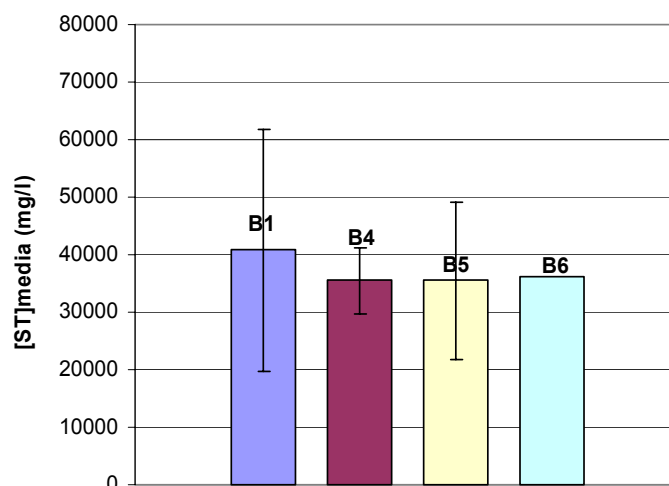


Figura 8.4. Comparativa de la concentración de sólidos totales media obtenida en las distintas balsas analizadas en los períodos muestreados.

Los valores medios fueron muy similares para todas las balsas, situándose en torno a 35000 mg/l para las balsas B4, B5 y B6 y en torno a 40000 mg/l para la balsa B1. Los máximos valores, al igual que ocurría con la DQO y DBO<sub>5</sub> se obtuvieron en la balsa B1, con valores de hasta 71060 mg/l, atribuido a un mayor aporte de materia orgánica procedente de las pilas de compostaje.

En la figura 8.5 se representa la proporción disuelta, en suspensión, volátil y fija de los sólidos totales de cada una de las balsas. En dicha figura se refleja cómo en los lixiviados analizados de todas las balsas, la mayor parte de los sólidos totales se encuentran en forma disuelta, siendo la parte en suspensión una fracción muy pequeña. Los sólidos en suspensión son principalmente originados por el lavado del suelo del material de cobertura diaria hacia el lixiviado (Abduli *et al.*, 2003). Los sólidos en suspensión son más elevados en la balsa B1 (15%) y en el resto de balsas son muy bajos (1% para la balsa B4, 3% para la balsa B5 y 2% para la balsa B6). Esta baja fracción de sólidos en suspensión es debida al almacenamiento del lixiviado en balsas que provoca que parte de los sólidos en suspensión sedimenten en el fondo de las mismas.

Los sólidos disueltos estarán constituidos por materia orgánica disuelta así como distintos compuestos inorgánicos disueltos.

Resultados y discusión

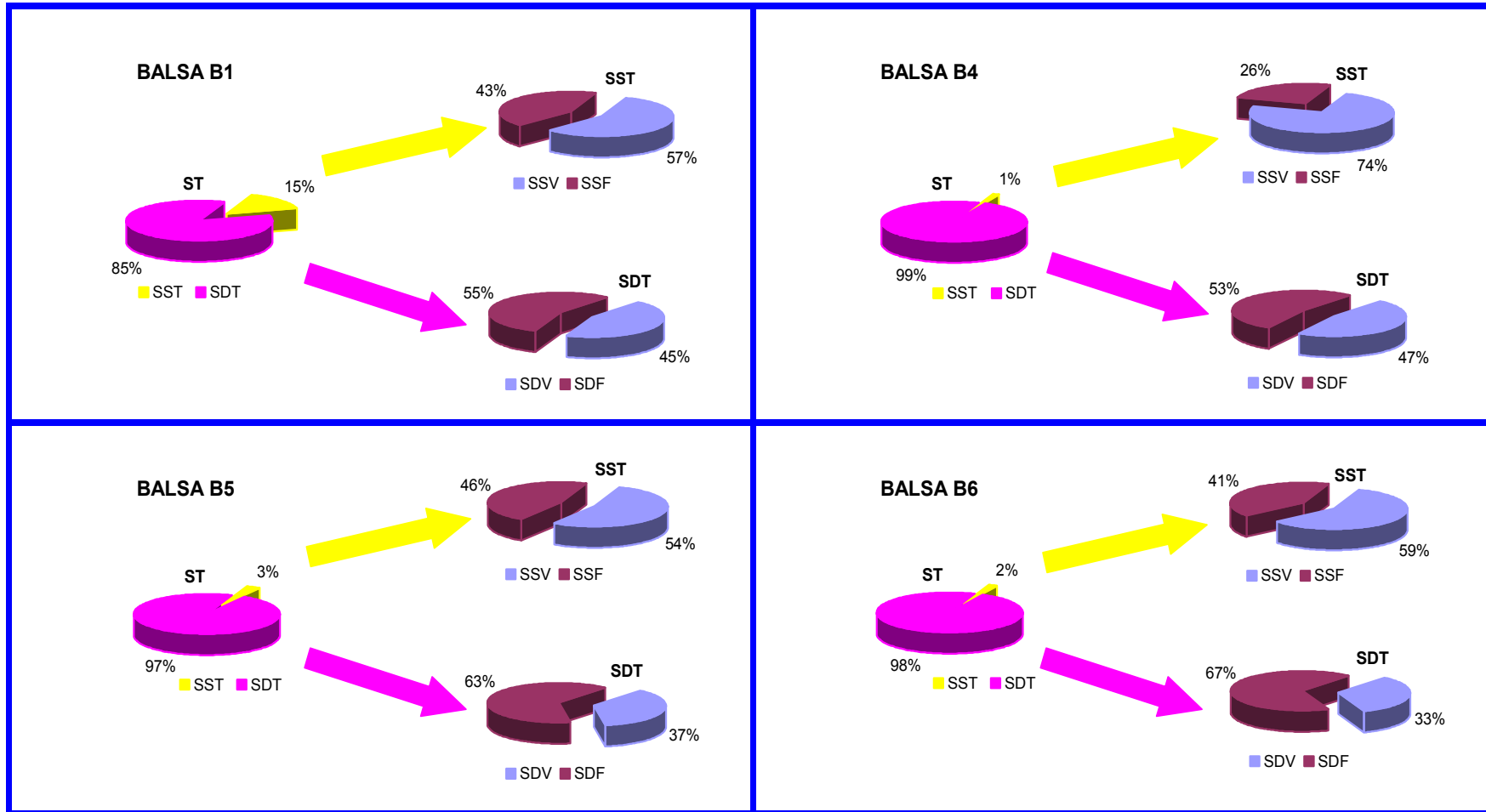


Figura 8.5. Proporción de la parte en suspensión y disuelta, así como de la parte volátil y fija de los sólidos contenidos en el lixiviado de las distintas balsas.

La materia orgánica disuelta incluye sustancias de bajo peso molecular como aminoácidos, carbohidratos, ácidos orgánicos y algunas sustancias de alto peso molecular como las sustancias húmicas (He *et al.*, 2006). De acuerdo con sus interacciones hidrofílicas-hidrofóbicas la materia orgánica disuelta podría a su vez ser fraccionada en ácidos húmicos, ácidos fúlvicos y fracción hidrofílica (Christensen *et al.*, 1998). Las características de la materia orgánica disuelta han de ser tenidas en cuenta a la hora de seleccionar el sistema de tratamiento más adecuado, ya que de ello depende la eficiencia del tratamiento (He *et al.*, 2006).

La parte fija (inorgánica) y la volátil (orgánica) se encuentran casi en igual proporción, tanto para los sólidos en suspensión como para los sólidos disueltos, aunque los porcentajes difieren ligeramente en función de la balsa. En el caso de los sólidos en suspensión, la parte volátil constituyó un 57% para la balsa B1, un 74% para la balsa B4, un 54% para la balsa B5 y un 59% para la balsa B6.

En los sólidos disueltos la parte fija es ligeramente superior. Los sólidos volátiles disueltos constituyeron un 45% para la balsa B1, un 47% para la balsa B4, un 37% para la balsa B5 y un 33% para la balsa B6. Para Statom *et al.* (2004), la suma de los valores individuales de cloruro, sodio, alcalinidad y amoníaco constituía aproximadamente el 90% de los sólidos disueltos totales.

La fracción volátil es la que puede ser degradada por la acción biológica, mientras que los sólidos fijos se componen de sustancias inertes o no biodegradables, por lo que los porcentajes de sólidos fijos y volátiles habrán de ser tenidos en cuenta en caso de optarse por un tratamiento biológico.

En relación al contenido en **nitrógeno** del lixiviado, los valores de nitrógeno total Kjeldahl y de nitrógeno en forma de amonio fueron muy próximos, mientras que los valores de nitrato y de nitrito fueron despreciables (datos no mostrados) lo que indica que la mayor parte del nitrógeno se encuentra en forma de amonio (por encima del 90%), siendo el contenido en nitrógeno orgánico muy bajo. Esto está de acuerdo con lo observado por otros autores en muestras de lixiviado (Tatsi *et al.*, 2002; Statom *et al.*, 2004). En la figura 8.6 se muestra una comparativa de la concentración media de nitrógeno en forma de amonio medida en los lixiviados de

las distintas balsas en los períodos muestreados. Como se observa en dicha figura, los valores medios más altos se obtuvieron para la balsa B4 (en torno a 3717 mg/l). Los valores medios para la balsa B1 estuvieron en torno a 2000 mg/l, en torno a 1600 mg/l para la balsa B5 y en torno a 1200 mg/l para la balsa B6. El amonio es considerado como el principal contaminante de los lixiviados maduros (Tatsi *et al.*, 2002). Su concentración ha de ser tomada en consideración de cara al tratamiento del lixiviado ya que valores elevados pueden inhibir el proceso de depuración en caso de optarse por un tratamiento biológico (McBean *et al.*, 1995; Li *et al.*, 1999; Li *et al.*, 2001).

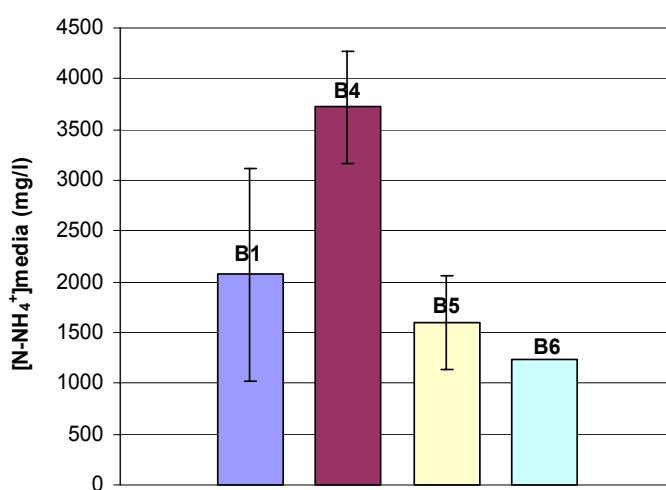


Figura 8.6. Comparativa de la concentración de nitrógeno en forma de amonio media obtenida en las distintas balsas analizadas en los períodos muestreados.

Al lixiviado de esta balsa B5 también se le realizaron análisis de cationes y aniones (ver tabla 8.3).

De entre los **aniones** analizados ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$  y  $SO_4^{2-}$ ), los cloruros son los que se encuentran en mayores concentraciones, con valores entre 3197.53 y 11212.97 mg/l. Las concentraciones del resto de aniones fueron más bajas, con valores medios de  $166.7 \pm 95.51$  mg/l para los sulfatos,  $146.43 \pm 47.76$  mg/l para los fluoruros y  $14.99 \pm 17.49$  mg/l para los bromuros.

Por otro lado, se analizaron también los **cationes**, sodio, potasio, calcio y magnesio. De ellos, el que se encuentra en mayores concentraciones es el sodio con concentraciones medias de  $3759.51 \pm 1385.57$  mg/l, seguido de potasio con valores

medios de  $2354.23 \pm 1017.92$  mg/l. Las concentraciones medias para el calcio y magnesio fueron inferiores a las de sodio y potasio y muy similares entre sí ( $326.49 \pm 78.7$  mg/l para el calcio y  $296.59 \pm 102.48$  mg/l para el magnesio). Los iones predominantes en el lixiviado serían por tanto cloruro, sodio y potasio.

Gran parte de los cationes y aniones analizados pueden proceder de residuos vegetales depositados en el vertedero (Reinhart, 1993). Estos compuestos forman parte de los sólidos totales disueltos y algunos de ellos (Ej. cloruros, sodio) no son muy reactivos y por tanto no se eliminan fácilmente (McBean *et al.*, 1995), por lo que habrá que tenerlos en cuenta a la hora de seleccionar el sistema de tratamiento más adecuado.

El **pH** es un indicador de la agresividad del lixiviado (El-Fadel *et al.*, 2002). El pH medido en el lixiviado de las distintas balsas se mantuvo en torno al neutro, aunque ligeramente básico con valores comprendidos entre 7.11 y 8.17. El valor del pH del lixiviado de la balsa B1 fue ligeramente más bajo que el del resto de balsas, probablemente debido al aporte de materia orgánica fresca procedente de las pilas del compost. Al-Yaqout *et al.* (2003) obtuvieron valores de pH similares (entre 7.82 y 8.06) en los lixiviados analizados y afirmaron que estos valores de pH eran debidos a las altas concentraciones de alcalinidad que es típico de lixiviados antiguos. Este aumento de pH en lixiviados más maduros, como en el analizado, refleja un descenso en la concentración de ácidos grasos volátiles libres debido a consumo anaerobio (Tatsi *et al.*, 2002).

El lixiviado además presenta cierta capacidad tamponadora que es definida en términos de la concentración de ácido o de base que debe ser añadida para influir en el pH (Urbansky and Schock, 2000). Statom *et al.* (2004) observaron que el lixiviado estaba tamponado y que se utilizaba carbonato cálcico para amortiguar los cambios de pH.

El estudio de la capacidad tamponadora del lixiviado se realizó con muestras de lixiviado de la balsa B6 tomadas el 5-9-06 y empleando HCl 1 M como valorante. En la figura 8.7 se representan los resultados obtenidos tras valorar 20 ml de lixiviado. En color azul se representa la curva de valoración (mls de HCl 1M

gastados frente al pH obtenido) y en color rosa la curva diferencial, calculada como cociente entre la variación de pH y el volumen de HCl gastado.

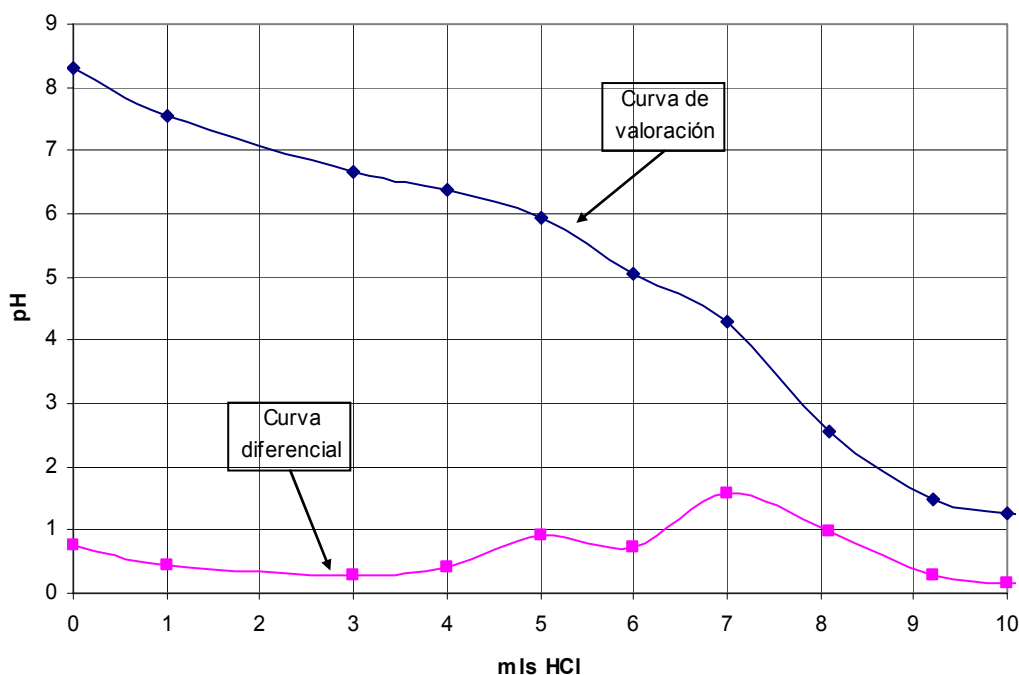


Figura 8.7. Curva de valoración y curva diferencial del lixiviado de la balsa B6 del vertedero de Alhendín obtenida tras la valoración de 20 ml de lixiviado con HCl (1 M).

El pH inicial de la muestra de lixiviado fue de 8.31. Tras la adición de 1 ml de HCl, a un pH de 7.54 se comenzaron a formar espumas. Estas espumas son producidas al liberarse el  $\text{CO}_2$  formado a partir de los carbonatos, a causa del descenso del pH (Çeçen *et al.*, 2000). Se observó una pérdida ligera de color a medida que progresaba la adición de ácido. El punto final de la valoración se produjo tras la adición de 7 ml de HCl a un pH cercano a 4. La formación de espumas descendió progresivamente.

Otros autores han obtenido un modelo simplificado para el cálculo de la capacidad tamponadora del lixiviado basado en los productos de la descomposición anaerobia (Gibs *et al.*, 1982). El modelo consideró ácidos orgánicos, amoníaco, sulfuro de hidrógeno y ácidos carbónicos. La especie con mayor contribución a la capacidad tamponadora del lixiviado fue carbonato. Sawyers *et al.* (1992) estudiaron la capacidad amortiguadora del pH del lixiviado usando como valorantes HCl 1N y NaOH 1 N y también obtuvieron un sistema tampón predominantemente debido a

carbonatos. También contribuyeron otros compuestos como hidróxido ferroso (pH 8.1) y sulfuro ferroso (pH 6.5-6.8), ácidos orgánicos a bajo pH y amoníaco (pH 9.1-9.3). Statom *et al.* (2004) obtuvieron una alcalinidad principalmente bicarbonatada con una pequeña contribución de otra fuente, probablemente ácidos orgánicos de cadena corta (<10%).

El pH y su capacidad tamponadora son factores a tener en cuenta de cara al tratamiento del lixiviado tanto para procesos de tratamiento biológicos como físico-químicos, ya que ambos tipos de sistemas se ven afectados por el pH.

Los valores del **potencial de óxido reducción (redox)** de las muestras de lixiviado fueron negativos, en torno a -50 mV. Este parámetro está relacionado con el pH y con el contenido de oxígeno. Los valores negativos son indicativos del grado de anaerobiosis del lixiviado (Lo *et al.*, 1996).

La **conductividad** media del lixiviado analizado en todas las balsas fue elevada, con unos valores medios en torno a 30 mS/cm. Estos altos valores de conductividad son un reflejo la elevada presencia de material inorgánico disuelto en las muestras (Al-Yaqout *et al.*, 2003). La conductividad es sensible a las variaciones en sólidos disueltos, con los que tiene casi una relación directa y al contenido mineral, siendo ambos elevados en el lixiviado debido al contacto con los residuos (Al-Yaqout *et al.*, 2003).

Aunque no se ha llegado a analizar durante la investigación, análisis realizados por los gestores del vertedero han detectado en el lixiviado **metales pesados** como cadmio, cobre, níquel, plomo, cinc, cromo, mercurio, manganeso, arsénico, antimonio, selenio y molibdeno, aunque en el orden de µg/l. Estos metales pueden proceder de distintos tipos de residuos domésticos no reciclables que son depositados en el vertedero junto con los rechazos. La presencia de metales pesados en lixiviados se ha demostrado ampliamente en diversos estudios sobre composición de lixiviados de vertederos de distinto tipo (Jensen *et al.*, 1999; Abduli *et al.*, 2003; Baun and Christensen, 2004; Ward *et al.*, 2005). Sin embargo, en el caso del vertedero de rechazo de Alhendín, debido a que muchos de los residuos que contienen metales pesados son separados en la planta de recuperación y compostaje,



la cantidad de residuos en el vertedero susceptibles de liberar metales pesados se reduce y en consecuencia su concentración en el lixiviado es menor.

También es probable la presencia de diversos tipos de **compuestos orgánicos xenobióticos**, ya que se encuentran normalmente en lixiviados, aunque en bajas concentraciones, como han demostrado distintos autores (Baun *et al.*, 2004; Slack *et al.*, 2005). Estos compuestos incluyen entre otros una variedad de hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos halogenados, pesticidas, fenoles, ftalatos, sulfonatos, compuestos procedentes de productos farmacéuticos y dioxinas y furanos (Kjeldsen *et al.*, 2002). Algunos autores han llegado a detectar incluso más de 200 compuestos orgánicos xenobióticos distintos (Paxeus, 2000).

La presencia de metales pesados y de compuestos orgánicos xenobióticos ha de ser tomada en consideración a la hora de seleccionar el sistema de tratamiento sobre todo en procesos biológicos, ya que algunos de estos compuestos pueden provocar inhibición y otros son resistentes a la biodegradación.

El lixiviado presentó un **color** de negro a marrón rojizo en todas las balsas. Un color similar ha sido observado por otros autores (Al-Yaqout *et al.*, 2003; Tatsi *et al.*, 2002). Este color particular del lixiviado puede ser debido a presencia de hierro (Al Yaqout *et al.*, 2003), principalmente a la oxidación de iones ferrosos a formas férricas y a la formación de coloides de hidróxidos férricos y complejos con sustancias fúlvicas/húmicas (Tatsi *et al.*, 2002). El color oscuro es debido a sustancias húmicas (Tatsi *et al.*, 2002). Se ha demostrado que la descomposición de materia orgánica en forma de ácidos húmicos puede hacer que el lixiviado sea amarillo, marrón o negro (Zouboulis *et al.*, 2004).

El lixiviado además presentó un fuerte **olor** desagradable, más intenso para el caso de la balsa B1, debido a la presencia de materia orgánica fresca procedente de las pilas de compostaje. El olor del lixiviado de la balsa B6 también fue distinto al de las demás balsas, probablemente debido a que procedía de una parte del vertedero nuevo en donde los residuos habían sido recientemente depositados y en consecuencia se encontraban en fases de degradación poco avanzadas. Otros autores también han notado un olor ofensivo en muestras de lixiviado de vertedero (Al-

Yaqout *et al.*, 2003). El fuerte olor es indicativo de un alto contenido en ácidos grasos volátiles (Inanc *et al.*, 2000). Se ha demostrado que lixiviados con niveles de DBO superiores a 1000 mg/l causan problemas de olores (Oygard *et al.*, 2005).

Tras observarse variaciones en la composición del lixiviado en las distintas balsas muestreadas, se realizó un análisis estadístico consistente en un análisis de la varianza (ANOVA) y un análisis post hoc (test de Scheffé) con objeto de determinar la existencia de diferencias estadísticamente significativas entre los distintos parámetros analizados en relación a la balsa muestreada. En la tabla 8.4 se muestran los resultados obtenidos.

Tabla 8.4. Resultados de los análisis estadísticos comparando resultados obtenidos en las distintas balsas.

Parámetro	Sig. (p<0.05)	Resultados análisis posthoc (test Scheffé)
DQO	0.015	Sin diferencias
<b>DBO<sub>5</sub></b>	<b>0.000</b>	Diferencias entre B1 y B4-B5-B6
SST	0.034	Sin diferencias
<b>SSV</b>	<b>0.003</b>	Diferencias entre B1 y B4-B5-B6
SSF	0.109	Sin diferencias
SDT	0.999	Sin diferencias
SDV	0.149	Sin diferencias
SDF	0.757	Sin diferencias
ST	0.878	Sin diferencias
STV	0.029	Sin diferencias
STF	0.499	Sin diferencias
<b>pH</b>	<b>0.000</b>	Diferencias entre B1 y B4-B5-B6
Conductividad	0.664	Sin diferencias

Aunque inicialmente se presentaron diferencias estadísticamente significativas (p<0.05) entre varios parámetros (DQO, DBO<sub>5</sub>, SST, SSV, STV y pH), el análisis post hoc realizado sólo mostró diferencias estadísticamente significativas con respecto a la balsa muestreada en relación a la DBO<sub>5</sub>, SSV y pH. Además en todos los casos estas diferencias se produjeron sólo entre la balsa B1 y las demás balsas, no existiendo diferencias estadísticamente significativas entre las balsas B4, B5 y B6. Por tanto se pueden considerar los datos de estas tres balsas de forma conjunta. Las diferencias en DBO<sub>5</sub> y SSV entre la balsa B1 y las demás balsas, son debidas a que la balsa B1 recibió un mayor contenido en materia orgánica procedente de las

pilas del compost, dando lugar a un lixiviado de mayor biodegradabilidad. Las diferencias en el pH entre la balsa B1 y las demás balsas podrían ser debidas a una mayor presencia de ácidos orgánicos procedentes de las pilas de compostaje. Aunque las balsas B4, B5 y B6 reciben lixiviado de distintas partes del vertedero, la recirculación del lixiviado favorece su mezcla y homogeneización. Además, en determinados períodos se bombea lixiviado desde unas balsas a otras. Así por ejemplo, el contenido de la balsa B4 tras la ampliación del vertedero comenzó a ser bombeado hacia la balsa B5 y posteriormente sus lixiviados se derivaron a través de la red de drenaje hacia la balsa B6. La balsa B5 debido a sus mayores dimensiones, en casos de generación de grandes volúmenes de lixiviado recibe lixiviados de las demás balsas. En el momento de tomar la muestra de la balsa B6 el contenido de la balsa B5 se estaba bombeando hacia la balsa B6 ya que necesitaba ser reparado el sistema de impermeabilización. Todo esto provoca una mezcla de lixiviados generados en distintas partes del vertedero de diferente edad, e impide que se pueda distinguir lixiviados procedentes de residuos en distinta fase de descomposición.

### **b) Variación estacional en la composición del lixiviado**

También se observó una variación estacional en la composición del lixiviado. En la figura 8.8 se muestra la evolución temporal de los principales constituyentes del lixiviado analizados en el período muestreado.

Como se observa en la figura 8.8, la concentración de los principales contaminantes del lixiviado va cambiando en función de la fecha de muestreo, aunque los valores se mantienen dentro de un rango. La variación estacional se puede observar mejor para las balsas B4, B5 y B6 ya que el lixiviado es de composición similar.

Estos cambios a corto plazo en los principales constituyentes del lixiviado parecen estar principalmente relacionados con la lluvia (Statom *et al.*, 2004). Se ha demostrado en diversos estudios una correlación entre la cantidad de lluvia y la concentración del lixiviado (Chu *et al.*, 1994; Akesson and Nilsson, 1997).

## Resultados y discusión

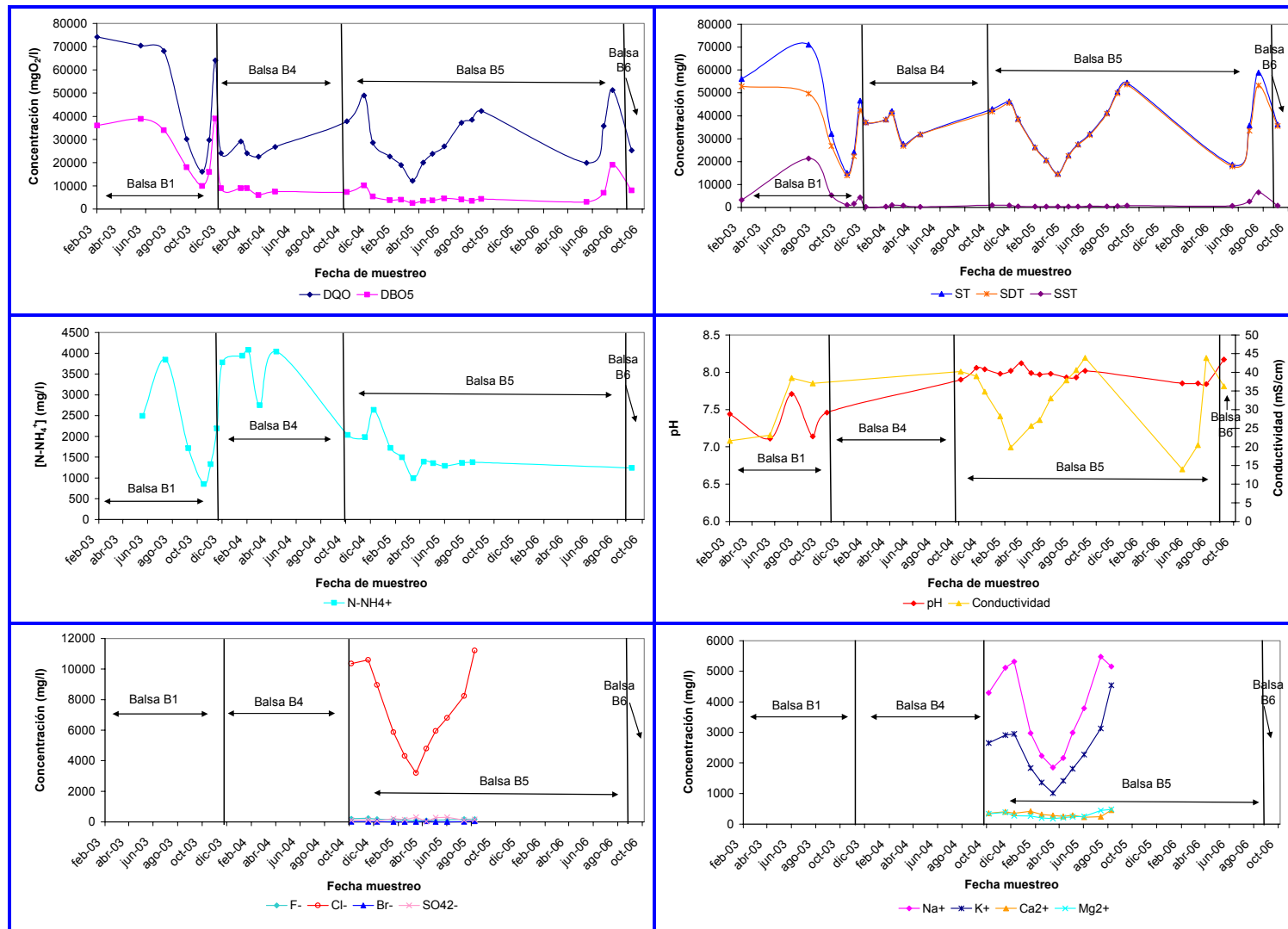


Figura 8.8. Variación temporal de los principales constituyentes del lixiviado en el período muestreado.

Tatsi *et al.* (2002) observaron que durante la estación húmeda se generaba lixiviado menos concentrado, mientras que durante el periodo seco, la reducción de la percolación y el aumento de la evaporación aumentaban la concentración del lixiviado. En consecuencia, durante la estación seca se producía lixiviado con mayores concentraciones de contaminantes y durante la estación húmeda un mayor volumen de lixiviado más diluido. La menor concentración de contaminantes en el lixiviado durante la estación lluviosa es debida a que el lixiviado es diluido con agua de lluvia (Chen, 1996).

Diamadopoulos (1994) observó valores ligeramente más altos durante los meses de verano, posiblemente debido a evaporación. Otros autores han demostrado una influencia significativa de la lluvia en la composición del lixiviado, aunque no para todos los compuestos químicos presentes en el lixiviado (Fan *et al.*, 2006). Fan *et al.* (2006) para el caso de un vertedero sellado no observaron una variación estacional significativa para SST, SSV, color, COT y DBO. Por otro lado, las fluctuaciones pueden deberse también al aumento de la edad de los residuos y del tamaño del vertedero (Al-Yaqout *et al.*, 2003).

En el caso del lixiviado del vertedero de Alhendín, los máximos de concentración se dieron en los meses de verano y principios de otoño, antes de la llegada de las precipitaciones, que se correspondieron con los más calurosos y con menores precipitaciones, en donde la evaporación en las balsas fue mayor. En la figura 8.9 se muestran los datos de precipitación y temperaturas medias durante el período muestreado relacionados con la concentración de DQO media. Los datos meteorológicos fueron tomados de una estación meteorológica cercana al vertedero.

Como se puede observar en dicha figura, en la mayoría de los casos, existe una relación entre la precipitación y temperatura y la DQO, de forma que los meses de mayor temperatura (que suelen coincidir con los de menores precipitaciones) se corresponden con los de mayor concentración de DQO. Esto es debido a que las mayores temperaturas llevan consigo un aumento en la evaporación y las bajas precipitaciones una disminución de la producción de lixiviado. Todo esto traería consigo la producción de menor cantidad de lixiviado con una mayor concentración

de contaminantes durante los meses secos. Es el caso por ejemplo de los meses de junio a septiembre. En los meses más lluviosos, en cambio, la mayor cantidad de precipitaciones y las temperaturas más bajas hacen que se produzca un lixiviado más diluido con concentraciones de DQO más bajas. Este comportamiento ha sido observado también por otros investigadores en lixiviados de vertedero de distintas características y procedencia (Chu *et al.*, 1994; Akesson and Nilsson, 1997; Vadillo *et al.*, 1999; Tatsi *et al.*, 2002; Kjeldsen *et al.*, 2002).

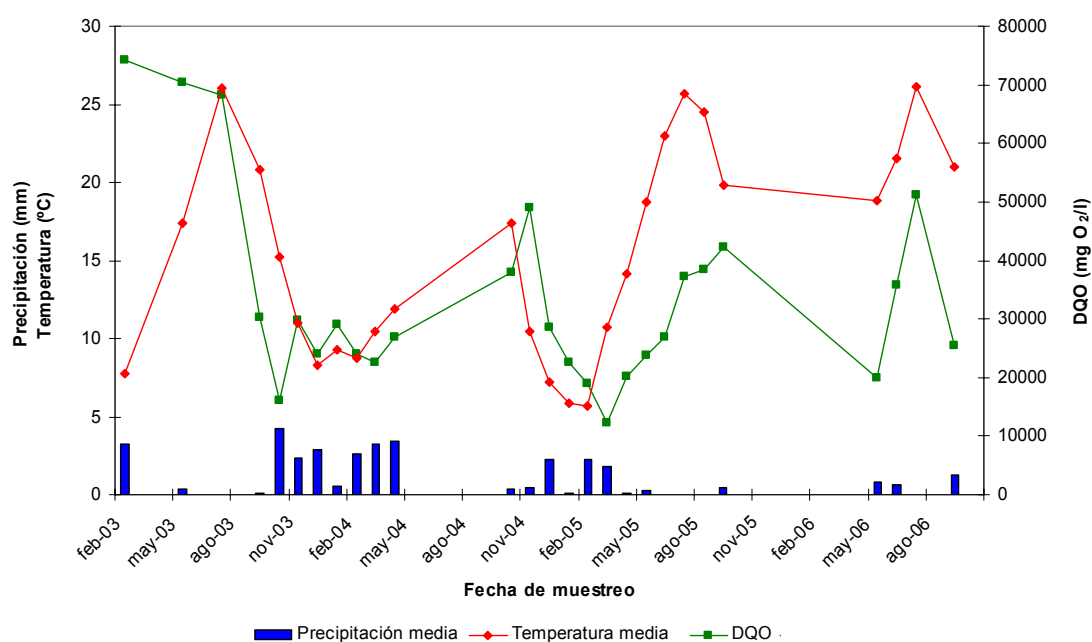


Figura 8.9. Relación entre la precipitación y temperatura media y la DQO durante el período muestreado (Datos de una estación meteorológica cercana al vertedero).

Debido a que la concentración de los contaminantes varía con el tiempo es más descriptivo usar ratios apropiadas entre los diferentes parámetros en lugar de valores absolutos (Tatsi *et al.*, 2002). En la figura 8.10 se muestra la evolución de las relaciones DBO<sub>5</sub>/DQO y STV/STF durante el período muestreado. La curva de dichas relaciones presenta menores fluctuaciones, manteniéndose en torno a un valor más o menos constante.

El valor de la relación DBO<sub>5</sub>/DQO o factor de biodegradabilidad se mantuvo en torno a 0.3, siendo mayor para la balsa B1, debido al aporte de materia orgánica de las pilas de compostaje.

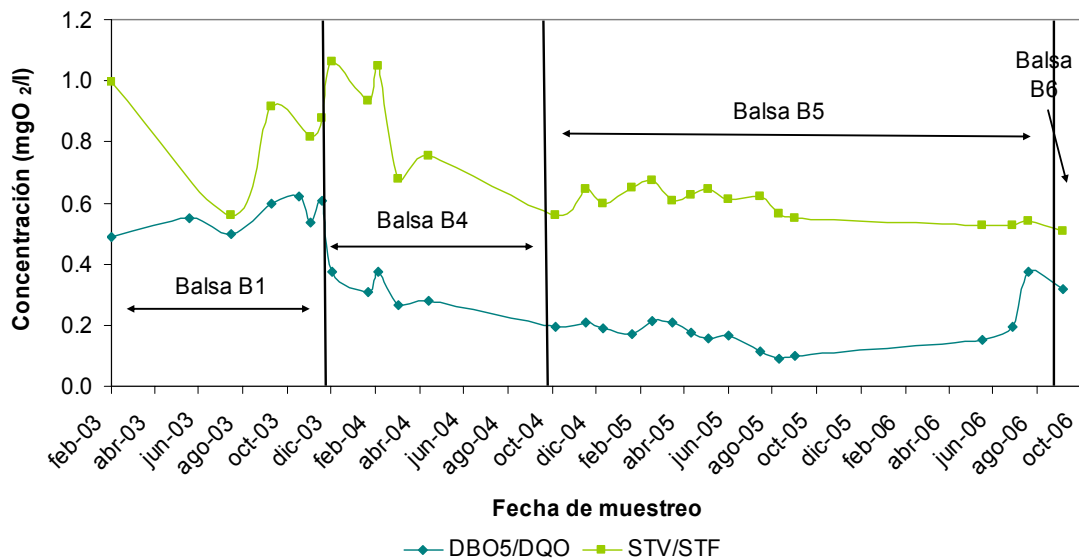


Figura 8.10. Evolución de las relaciones DBO<sub>5</sub>/DQO y STV/STF durante el período muestreado.

La relación Sólidos Totales Volátiles/Sólidos Totales Fijos (STV/STF) disminuye con la edad desde un valor de 2.0 para vertederos jóvenes hasta 0.2 para vertederos maduros (Qasim *et al.*, 1994). En nuestro caso la relación se mantuvo en torno a 0.7, aunque en algunos casos se alcanzaron valores de hasta 1.1. El lixiviado por tanto se encontraría en una situación intermedia, considerándose como un lixiviado medio que tendría aún un alto contenido orgánico.

La relación  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$  presentó valores en torno a 0.03. Los bajos valores de esta relación son consecuencia de una disminución de la concentración de sulfatos en el vertedero como resultado la reducción de sulfatos a sulfuros en las condiciones anaerobias prevalecientes en el vertedero. El descenso de esta relación con el tiempo refleja el grado de estabilización del lixiviado (Chian and DeWalle, 1977; Lo, 1996; Tatsi *et al.*, 2002).

Como se ha demostrado en este estudio y se ha corroborado en otros muchos estudios sobre composición de lixiviados de vertedero (Chu *et al.*, 1994; Diamadopoulou, 1994; Chen, 1996; Akesson and Nilsson, 1997; Tatsi *et al.*, 2002; Al-Yaqout *et al.*, 2003; Statom *et al.*, 2004; Fan *et al.*, 2006), la composición química del lixiviado varía significativamente a lo largo del tiempo. Estos resultados indican que no es apropiado tomar sólo una o unas pocas muestras de lixiviado para representar los contenidos medios de los lixiviados, ya que los contenidos químicos

del lixiviado podrían ser fácilmente sobre o subestimados. Por tanto, es esencial llevar a cabo un programa de monitoreo a largo plazo para obtener información representativa del lixiviado (Fan *et al.*, 2006).

**c) Relación entre los distintos parámetros analizados. Correlaciones Pearson/ análisis de componentes principales**

Con objeto de establecer las posibles relaciones entre los parámetros analizados, se realizó a los datos obtenidos un análisis multivariante de **Pearson** de correlaciones bivariadas. Esta técnica ha sido aplicada previamente por otros autores a datos de análisis de lixiviados de vertedero (Tatsi *et al.*, 2002; Fan *et al.*, 2006). El análisis se realizó para los datos del lixiviado de la balsa B5, en la que el período analizado fue mayor y en consecuencia presentaba un mayor número de datos. Los resultados se muestran en la tabla 8.5.

Los valores marcados con un asterisco se corresponden con los parámetros en los que la correlación fue significativa al nivel 0.01 y los marcados con dos asteriscos al nivel 0.05. De entre todas las correlaciones obtenidas cabe destacar la buena correlación obtenida entre los siguientes parámetros, con correlaciones significativas al nivel de 0.1 y valores elevados del coeficiente de correlación de Pearson, en ocasiones por encima de 0.9:

- DQO y [DBO<sub>5</sub>, SDT, SDV, SDF, ST, STV, STF, F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, conduct.].
- DBO<sub>5</sub> y [DQO, SST, SSV, SSF, F<sup>-</sup>].
- SST y [DBO<sub>5</sub>, SSV, SSF, F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>].
- SSV y [DBO<sub>5</sub>, SST, SSF, F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>].
- SSF y [DBO<sub>5</sub>, SST, SSV, F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>].
- SDT y [DQO, SDV, SDF, ST, STV, STF, F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, conduct.].
- SDV y [DQO, SDT, SDF, ST, STV, STF, F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, conduct.].
- SDF y [DQO, SDT, SDV, ST, STV, STF, F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, conduct.].
- ST y [DQO, SDT, SDV, SDF, STV, STF, F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, conduct.].
- STV y [DQO, SDT, SDV, SDF, ST, STF, F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, conduct.].
- STF y [DQO, SDT, SDV, SDF, ST, STV, F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, conduct.].



## Resultados y discusión

Tabla 8.5. Matriz de coeficientes de correlación lineal de Pearson para los principales parámetros examinados al lixiviado de la balsa B5.

	DQO	DBO <sub>5</sub>	SST	SSV	SSF	SDT	SDV	SDF	ST	STV	STF	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	pH	POR	Conduc.
DQO	1	<b>0.722(**)</b>	<b>0.583(*)</b>	<b>0.585(*)</b>	<b>0.580(*)</b>	<b>0.937(**)</b>	<b>0.915(**)</b>	<b>0.936(**)</b>	<b>0.950(**)</b>	<b>0.949(**)</b>	<b>0.944(**)</b>	<b>0.970(**)</b>	<b>0.929(**)</b>	0.185	-0.382	<b>0.862(**)</b>	0.430	<b>0.797(**)</b>	0.443	<b>0.855(**)</b>	-0.347	0.377	<b>0.790(**)</b>
DBO <sub>5</sub>	<b>0.722(**)</b>	1	<b>0.911(**)</b>	<b>0.912(**)</b>	<b>0.911(**)</b>	<b>0.567(*)</b>	0.493	<b>0.581(*)</b>	<b>0.630(*)</b>	<b>0.611(*)</b>	<b>0.637(*)</b>	<b>0.838(**)</b>	<b>0.647(*)</b>	0.148	-0.336	0.526	<b>0.617(*)</b>	0.314	0.337	0.355	-0.385	<b>0.560(*)</b>	0.452
SST	<b>0.583(*)</b>	<b>0.911(**)</b>	1	<b>1.000(**)</b>	<b>1.000(**)</b>	0.456	0.331	0.494	<b>0.534(*)</b>	0.475	<b>0.562(*)</b>	<b>0.832(**)</b>	<b>0.777(**)</b>	0.039	-0.247	0.548	0.400	0.499	0.373	0.551	<b>-0.568(*)</b>	<b>0.580(*)</b>	0.286
SSV	<b>0.585(*)</b>	<b>0.912(**)</b>	<b>1.000(**)</b>	1	<b>0.999(**)</b>	0.463	0.339	0.501	<b>0.541(*)</b>	0.482	<b>0.568(*)</b>	<b>0.832(**)</b>	<b>0.794(**)</b>	0.021	-0.258	0.578	0.417	0.534	0.376	0.574	<b>-0.564(*)</b>	<b>0.573(*)</b>	0.297
SSF	<b>0.580(*)</b>	<b>0.911(**)</b>	<b>1.000(**)</b>	<b>0.999(**)</b>	1	0.448	0.323	0.487	<b>0.527(*)</b>	0.468	<b>0.555(*)</b>	<b>0.820(**)</b>	<b>0.748(**)</b>	0.056	-0.233	0.512	0.378	0.458	0.364	0.520	<b>-0.573(*)</b>	<b>0.588(*)</b>	0.275
SDT	<b>0.937(**)</b>	<b>0.567(*)</b>	0.456	0.463	0.448	1	<b>0.985(**)</b>	<b>0.997(**)</b>	<b>0.996(**)</b>	<b>0.994(**)</b>	<b>0.991(**)</b>	<b>0.918(**)</b>	<b>0.986(**)</b>	0.287	-0.389	<b>0.937(**)</b>	0.463	<b>0.944(**)</b>	0.502	<b>0.911(**)</b>	-0.241	0.148	<b>0.918(**)</b>
SDV	<b>0.915(**)</b>	0.493	0.331	0.339	0.323	<b>0.985(**)</b>	1	<b>0.969(**)</b>	<b>0.969(**)</b>	<b>0.988(**)</b>	<b>0.953(**)</b>	<b>0.930(**)</b>	<b>0.973(**)</b>	0.257	-0.392	<b>0.944(**)</b>	0.472	<b>0.925(**)</b>	0.495	<b>0.908(**)</b>	-0.131	0.037	<b>0.943(**)</b>
SDF	<b>0.936(**)</b>	<b>0.581(*)</b>	0.494	0.501	0.487	<b>0.997(**)</b>	<b>0.969(**)</b>	1	<b>0.997(**)</b>	<b>0.986(**)</b>	<b>0.997(**)</b>	<b>0.906(**)</b>	<b>0.988(**)</b>	0.302	-0.386	<b>0.929(**)</b>	0.456	<b>0.949(**)</b>	0.504	<b>0.907(**)</b>	-0.284	0.191	<b>0.896(**)</b>
ST	<b>0.950(**)</b>	<b>0.630(*)</b>	<b>0.534(*)</b>	<b>0.541(*)</b>	<b>0.527(*)</b>	<b>0.996(**)</b>	<b>0.969(**)</b>	<b>0.997(**)</b>	1	<b>0.992(**)</b>	<b>0.998(**)</b>	<b>0.921(**)</b>	<b>0.987(**)</b>	0.284	-0.389	<b>0.935(**)</b>	0.465	<b>0.940(**)</b>	0.503	<b>0.909(**)</b>	-0.287	0.206	<b>0.900(**)</b>
STV	<b>0.949(**)</b>	<b>0.611(*)</b>	0.475	0.482	0.468	<b>0.994(**)</b>	<b>0.988(**)</b>	<b>0.986(**)</b>	<b>0.992(**)</b>	1	<b>0.982(**)</b>	<b>0.935(**)</b>	<b>0.976(**)</b>	0.252	-0.391	<b>0.942(**)</b>	0.474	<b>0.922(**)</b>	0.496	<b>0.906(**)</b>	-0.216	0.140	<b>0.928(**)</b>
STF	<b>0.944(**)</b>	<b>0.637(*)</b>	<b>0.562(*)</b>	<b>0.568(*)</b>	<b>0.555(*)</b>	<b>0.991(**)</b>	<b>0.953(**)</b>	<b>0.997(**)</b>	<b>0.998(**)</b>	<b>0.982(**)</b>	1	<b>0.909(**)</b>	<b>0.989(**)</b>	0.300	-0.385	<b>0.927(**)</b>	0.457	<b>0.946(**)</b>	0.504	<b>0.906(**)</b>	-0.323	0.239	<b>0.878(**)</b>
F <sup>-</sup>	<b>0.970(**)</b>	<b>0.838(**)</b>	<b>0.832(**)</b>	<b>0.832(**)</b>	<b>0.820(**)</b>	<b>0.918(**)</b>	<b>0.930(**)</b>	<b>0.906(**)</b>	<b>0.921(**)</b>	<b>0.935(**)</b>	<b>0.909(**)</b>	1	<b>0.939(**)</b>	0.103	-0.457	<b>0.860(**)</b>	<b>0.611(*)</b>	<b>0.755(**)</b>	0.520	<b>0.781(**)</b>	-0.331	0.523	<b>0.866(**)</b>
Cl <sup>-</sup>	<b>0.929(**)</b>	<b>0.647(*)</b>	<b>0.777(**)</b>	<b>0.794(**)</b>	<b>0.748(**)</b>	<b>0.986(**)</b>	<b>0.973(**)</b>	<b>0.988(**)</b>	<b>0.987(**)</b>	<b>0.976(**)</b>	<b>0.989(**)</b>	<b>0.939(**)</b>	1	0.251	-0.391	<b>0.902(**)</b>	0.544	<b>0.907(**)</b>	0.569	<b>0.853(**)</b>	-0.471	0.495	<b>0.951(**)</b>
Br <sup>-</sup>	0.185	-0.148	0.039	0.021	0.056	0.287	0.257	0.302	0.284	0.252	0.300	0.103	0.251	1	-0.551	0.112	-0.119	0.386	0.165	0.356	-0.362	-0.116	0.135
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-0.382	-0.336	-0.247	-0.258	-0.233	-0.389	-0.392	-0.386	-0.389	-0.391	-0.385	-0.457	-0.391	-0.551	1	-0.372	-0.561	-0.312	0.204	-0.321	0.248	0.150	-0.141
Na <sup>+</sup>	<b>0.862(**)</b>	0.526	0.548	0.578	0.512	<b>0.937(**)</b>	<b>0.944(**)</b>	<b>0.929(**)</b>	<b>0.935(**)</b>	<b>0.942(**)</b>	<b>0.927(**)</b>	<b>0.860(**)</b>	<b>0.902(**)</b>	0.112	-0.372	1	0.531	<b>0.895(**)</b>	0.360	<b>0.851(**)</b>	-0.376	0.193	<b>0.896(**)</b>
N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.430	<b>0.617(*)</b>	0.400	0.417	0.378	0.463	0.472	0.456	0.465	0.474	0.457	<b>0.611(*)</b>	0.544	-0.119	-0.561	0.531	1	0.320	0.448	0.163	-0.028	0.037	0.304
K <sup>+</sup>	<b>0.797(**)</b>	0.314	0.499	0.534	0.458	<b>0.944(**)</b>	<b>0.925(**)</b>	<b>0.949(**)</b>	<b>0.940(**)</b>	<b>0.922(**)</b>	<b>0.946(**)</b>	<b>0.755(**)</b>	<b>0.907(**)</b>	0.386	-0.312	<b>0.895(**)</b>	0.320	1	0.533	<b>0.925(**)</b>	-0.495	0.175	<b>0.859(**)</b>
Ca <sup>2+</sup>	0.443	0.337	0.373	0.376	0.364	0.502	0.495	0.504	0.503	0.496	0.504	0.520	0.569	0.165	-0.204	0.360	0.448	0.533	1	0.469	-0.084	0.083	0.353
Mg <sup>2+</sup>	<b>0.855(**)</b>	0.355	0.551	0.574	0.520	<b>0.911(**)</b>	<b>0.908(**)</b>	<b>0.907(**)</b>	<b>0.909(**)</b>	<b>0.906(**)</b>	<b>0.906(**)</b>	<b>0.781(**)</b>	<b>0.853(**)</b>	0.356	-0.321	<b>0.851(**)</b>	0.163	<b>0.925(**)</b>	0.469	1	-0.539	0.280	<b>0.839(**)</b>
pH	-0.347	-0.385	<b>-0.568(*)</b>	<b>-0.564(*)</b>	<b>-0.573(*)</b>	-0.241	-0.131	-0.284	-0.287	-0.216	-0.323	-0.331	-0.471	-0.362	0.248	-0.376	-0.028	-0.495	0.084	-0.539	1	<b>0.763(**)</b>	0.166
POR	0.377	<b>0.560(*)</b>	<b>0.580(*)</b>	<b>0.573(*)</b>	<b>0.588(*)</b>	0.148	0.037	0.191	0.206	0.140	0.239	0.523	0.495	-0.116	0.150	0.193	0.037	0.175	0.083	0.280	<b>0.763(**)</b>	1	0.036
Conduc.	<b>0.790(**)</b>	0.452	0.286	0.297	0.275	<b>0.918(**)</b>	<b>0.943(**)</b>	<b>0.896(**)</b>	<b>0.900(**)</b>	<b>0.928(**)</b>	<b>0.878(**)</b>	<b>0.866(**)</b>	<b>0.951(**)</b>	0.135	-0.141	<b>0.896(**)</b>	0.304	<b>0.859(**)</b>	0.353	<b>0.839(**)</b>	0.166	0.036	1

\*\* La correlación es significativa al nivel 0.01 (bilateral).

\* La correlación es significante al nivel 0.05 (bilateral).

- $F^-$  y [DQO,  $DBO_5$ , SST, SSV, SSF, SDT, SDV, SDF, ST, STV, STF,  $Cl^-$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ , conduct.].
- $Cl^-$  y [DQO, SST, SSV, SSF, SDT, SDV, SDF, ST, STV, STF,  $F^-$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ , conduct.].
- $Na^+$  y [DQO, SDT, SDV, SDF, ST, STV, STF,  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ , conduct.].
- $K^+$  y [DQO, SDT, SDV, SDF, ST, STV, STF,  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$ , conduct.].
- $Mg^{2+}$  y [DQO, SDT, SDV, SDF, ST, STV, STF,  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ , conduct.].
- pH y potencial de óxido reducción.
- Conductividad y [DQO, SDT, SDV, SDF, ST, STV, STF,  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ ].

El amonio sólo presentó correlaciones significativas al 0.05 con los parámetros  $DBO_5$  y  $F^-$ . Los parámetros  $Br^-$ ,  $SO_4^{2-}$  y  $Ca^{2+}$  no estuvieron correlados con ningún otro parámetro.

De ellas, algunas de las relaciones eran esperables. La relación entre la DQO y  $DBO_5$  (factor de biodegradabilidad) es bien conocida. Por otro lado, la relación entre los sólidos en suspensión totales, fijos y volátiles es lógica, ya que se trata de distintas fracciones de la parte en suspensión de los sólidos. Algo similar ocurre para las relaciones entre sólidos totales y sus diferentes fracciones y para los sólidos totales disueltos y sus diferentes fracciones. La relación entre los sólidos totales y las diferentes fracciones de los sólidos disueltos se encuentra justificada, ya que la mayor parte de los sólidos totales se encuentra en forma disuelta. La buena correlación entre la DQO y los sólidos totales y sobre todo con los sólidos totales volátiles es indicativa de que la parte orgánica de los sólidos contribuye a la DQO. La relación entre distintos cationes y aniones ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ ) y los sólidos disueltos y la conductividad confirma que estos iones se encuentran disueltos en el lixiviado. También se confirma la relación conocida entre los sólidos disueltos y la conductividad. La relación entre el pH y el potencial de óxido reducción también era esperable ya que los valores del potencial redox dependen del pH.

Tatsi *et al.* (2002) también aplicaron análisis multivariante de Pearson a los datos de composición del lixiviado y obtuvieron una buena correlación entre los siguientes parámetros:

1. Conductividad y ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_3$ , NTK, sólidos, alcalinidad, color).
2. pH y sólidos.
3.  $\text{DBO}_5$  y (DQO, STD,  $\text{SO}_4^{2-}$ ).
4. Fósforo total y color.
5.  $\text{NH}_3$  y (NTK, sólidos, alcalinidad, color).
6. DQO y sólidos.
7.  $\text{NO}_3^-$  y sólidos volátiles.

En un estudio similar, Fan *et al.* (2006) obtuvieron resultados en los que el pH estaba correlacionado positivamente con DQO, ST, color, COT, conductividad y SD; SST con DQO, SSV, ST, color, COT, conductividad y SD; DQO con pH, SST, SSV, ST, color, COT, DBO, conductividad y SD; ST con pH, DQO, SST, SSV, ST, color, COT, DBO, conductividad y SD.

Algunas de las correlaciones obtenidas por estos dos autores coinciden entre sí y con respecto a las del lixiviado del vertedero de Alhendín, mientras que, sin embargo, otras difieren para cada estudio. Estas divergencias se atribuyen a diferencias en la composición de los lixiviados analizados.

Para determinar el grado de correlación entre los parámetros consideradas dos a dos se realizó una regresión lineal determinando el coeficiente de regresión lineal  $R^2$ . En la tabla 8.6 se muestra dicho coeficiente así como la ecuación de la regresión para los casos en los que el valor de  $R^2$  fue superior a 0.9.

Estas relaciones pueden proporcionar un modo útil de estimar la concentración y características del lixiviado, ya que algunos de los parámetros químicos pueden obtenerse más fácilmente que otros (Fan *et al.*, 2006). Por tanto, sería posible predecir otros parámetros importantes de contaminación a partir de la determinación de parámetros simples seleccionados (fáciles de analizar) para diseñar o controlar la planta de tratamiento del lixiviado más fácilmente (Tatsi *et al.*, 2002).

## Resultados y discusión

Tabla 8.6. Ecuaciones y coeficientes de regresión lineal ( $R^2$ ) para los parámetros con un  $R^2 > 0.9$ .

Parámetros	Ecuación regresión lineal	$R^2$	Parámetros	Ecuación regresión lineal	$R^2$
DQO-ST	DQO = 0.814ST + 2132.4 ST = 1.108 DQO + 1113.7	0.9019	STV-SDF	STV = 0.5558SDF + 984.42 SDF = 1.7496STV - 1121.3	0.9725
DQO-STV	DQO = 2.3197STV + 549.58 STV = 0.3884 DQO + 1085.5	0.901	STV-CI <sup>-</sup>	STV = 1.4879 CI <sup>-</sup> + 1696.7 CI <sup>-</sup> = 0.6399STV - 736.25	0.9521
DQO-F <sup>-</sup>	DQO = 219.44F <sup>-</sup> - 3442.3 F <sup>-</sup> = 0.0043DQO + 23.377	0.9412	STF-SDT	STF = 0.6821SDT - 1180.8 SDT = 1.4385STF + 2345.2	0.9812
SST-SSV	SST = 2.0197SSV - 90.041 SSV = 0.4948SST + 44.862	0.9995	STF-SDV	STF = 1.9063SDV - 1603.4 SDV = 0.4762STF + 1921.5	0.9078
SST-SSF	SST = 1.9786SSF + 89.31 SSF = 0.5052SST - 44.862	0.9995	STF-SDF	STF = 1.0467SDF - 529.72 SDF = 0.9493STF + 641.73	0.9936
SSV-SSF	SSF = 1.0197SSV - 90.041 SSV = 0.9786SSF + 89.31	0.9979	STF-CI <sup>-</sup>	STF = 2.6837 CI <sup>-</sup> + 954.26 CI <sup>-</sup> = 0.3643STF - 184.74	0.9777
ST-STV	ST = 2.8292STV - 1675.2 STV = 0.348ST + 784.55	0.9846	SDT-SDV	SDT = 2.8617SDV - 1461.4 SDV = 0.339SDT + 871.43	0.97
ST-STF	ST = 1.527STF + 1354.9 STF = 0.652ST - 784.55	0.9956	SDT-SDF	SDT = 1.5205SDF + 1259.3 SDF = 0.6539SDT - 699.11	0.9943
ST-SDT	ST = 1.0496SDT - 723.76 SDT = 0.9451ST + 961.42	0.992	SDT-CI <sup>-</sup>	SDT = 4.1056 CI <sup>-</sup> + 2645.8 CI <sup>-</sup> = 0.2366SDT - 418.45	0.9715
ST-SDV	ST = 2.9669SDV - 1796.9 SDV = 0.3164ST + 1336.1	0.9389	SDV-SDF	SDV = 0.5088SDF + 1443.6 SDF = 1.8472SDV - 1351.4	0.9398
ST-SDF	ST = 1.6025SDF + 454.69 SDF = 0.6206ST - 160.47	0.9944	SDV-CI <sup>-</sup>	SDV = 1.4546 CI <sup>-</sup> + 1649.6 CI <sup>-</sup> = 0.6504SDV - 679.98	0.9462
ST-CI <sup>-</sup>	ST = 4.1716CI <sup>-</sup> + 2650.9 CI <sup>-</sup> = 0.2336ST - 433.55	0.9745	SDF-CI <sup>-</sup>	SDF = 2.651 CI <sup>-</sup> + 996.21 CI <sup>-</sup> = 0.368SDF - 187.51	0.9755
STV-STF	STV = 0.527STF + 1354.9 STF = 1.8292STV - 1675.2	0.964	SDF-K <sup>+</sup>	SDF = 6.871 K <sup>+</sup> + 4167.4 K <sup>+</sup> = 0.1311SDF - 313.53	0.901
STV-SDT	STV = 0.3675SDT + 457.03 SDT = 2.6898STV - 832.56	0.9885	CI <sup>-</sup> -Conduct	CI <sup>-</sup> = 336.41 Conduct - 3262.2 Conduct = 0.0027 CI <sup>-</sup> + 11.867	0.9053
STV-SDV	STV = 1.0607SDV - 193.54 SDV = 0.9196STV + 486.33	0.9754			

Aunque la matriz de correlación de Pearson es útil para identificar la correlación lineal entre dos parámetros al mismo tiempo, presenta la limitación de que no permite evaluar correlaciones entre varios parámetros simultáneamente (Durmusoglu and Yilmaz, 2006).

La técnica de análisis multivariante de **análisis de componentes principales** permite superar esta limitación, ya que analiza interrelaciones entre un amplio número de parámetros. Esta técnica ha sido aplicada por diferentes autores (Kylefors, 2003; Durmusoglu and Yilmaz, 2006) a datos de composición de lixiviados de vertedero para evaluar correlaciones entre los parámetros analizados y reducirlos a un número determinado de componentes. Los resultados obtenidos pueden ser utilizados para reducir el número de análisis realizados dentro de un

programa de monitoreo existente y extender la información con objeto de incluir parámetros que no son analizados (Kylefors, 2003).

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos por otros autores, a los principales parámetros analizados en la balsa B5 se les realizó también un análisis estadístico multivariante mediante la técnica de análisis de componentes principales. El objetivo de este análisis es derivar unas pocas nuevas componentes, es decir componentes principales, como una combinación lineal de los parámetros originales que proporcionarán una descripción de la estructura de datos con una pérdida mínima de información (Durmusoglu and Yilmaz, 2006).

Este tipo de análisis sólo tiene sentido si existe suficiente nivel de correlación entre los parámetros. Esto puede comprobarse por varios métodos como la matriz de correlaciones, la prueba de esfericidad de Barlett o el índice KMO de Kaiser-Meyer-Olkin (Visauta y Martori, 2003). Se partió inicialmente de 23 parámetros (DQO, DBO<sub>5</sub>, SST, SSV, SSF, SDT, SDV, SDF, ST, STV, STF, F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Na<sup>+</sup>, N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, pH, POR y conductividad), aunque, sin embargo, para que el análisis fuese válido hubo que eliminar algunos de los parámetros además de introducirlos en el análisis en dos grupos diferenciados. Un muestreo más amplio con un mayor número de muestras permitiría llevar a cabo un análisis incluyendo a todos los parámetros simultáneamente.

En una primera fase del análisis se partió de sólo 10 parámetros que cumplían las hipótesis para que el análisis fuese válido. Estos parámetros fueron los siguientes: DQO, DBO<sub>5</sub>, SDV, STV, STF, F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>. En la tabla 8.7 se muestra la matriz de correlaciones para estos 10 parámetros.

La parte superior de la tabla 8.7 contiene los coeficientes de correlación múltiple que indican el grado de asociación entre un parámetro y todos los demás que intervienen en el análisis. Según la matriz de correlaciones muestrales, podemos comprobar que el grado de correlación que existe entre los parámetros es elevado y directo, ya que prácticamente todos los coeficientes son mayores que 0.7 y positivos.

## Resultados y discusión

Tabla 8.7. Matriz de correlaciones de la primera fase del análisis.

	DQO	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	DBO <sub>5</sub>	SDV	STV	STF	
Correlación	DQO	1.000	0.970	0.929	0.862	0.797	0.855	0.775	0.957	0.960	0.926
	F <sup>-</sup>	0.970	1.000	0.939	0.860	0.755	0.781	0.838	0.930	0.935	0.909
	Cl <sup>-</sup>	0.929	0.939	1.000	0.902	0.907	0.853	0.647	0.973	0.976	0.989
	Na <sup>+</sup>	0.862	0.860	0.902	1.000	0.895	0.851	0.526	0.944	0.942	0.927
	K <sup>+</sup>	0.797	0.755	0.907	0.895	1.000	0.925	0.314	0.925	0.922	0.946
	Mg <sup>2+</sup>	0.855	0.781	0.853	0.851	0.925	1.000	0.355	0.908	0.906	0.906
	DBO <sub>5</sub>	0.775	0.838	0.647	0.526	0.314	0.355	1.000	0.620	0.629	0.567
	SDV	0.957	0.930	0.973	0.944	0.925	0.908	0.620	1.000	1.000	0.985
	STV	0.960	0.935	0.976	0.942	0.922	0.906	0.629	1.000	1.000	0.986
	STF	0.926	0.909	0.989	0.927	0.946	0.906	0.567	0.985	0.986	1.000
Sig. (Unilateral)	DQO		0.000	0.000	0.000	0.002	0.000	0.003	0.000	0.000	0.000
	F <sup>-</sup>	0.000		0.000	0.000	0.004	0.002	0.001	0.000	0.000	0.000
	Cl <sup>-</sup>	0.000	0.000		0.000	0.000	0.000	0.016	0.000	0.000	0.000
	Na <sup>+</sup>	0.000	0.000	0.000		0.000	0.000	0.048	0.000	0.000	0.000
	K <sup>+</sup>	0.002	0.004	0.000	0.000		0.000	0.173	0.000	0.000	0.000
	Mg <sup>2+</sup>	0.000	0.002	0.000	0.000	0.000		0.142	0.000	0.000	0.000
	DBO <sub>5</sub>	0.003	0.001	0.016	0.048	<b>0.173</b>	<b>0.142</b>		0.021	0.019	0.034
	SDV	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.021		0.000	0.000
	STV	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.019	0.000		0.000
	STF	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.034	0.000	0.000	

La parte inferior de la tabla 8.7 contiene la significatividad de los coeficientes anteriores. En nuestro caso la correlación no es significativa sólo para el parámetro DBO<sub>5</sub> en relación a los parámetros K<sup>+</sup> y Mg<sup>2+</sup>.

El índice KMO de Kaiser-Meyer-Olkin y la prueba de esfericidad de Barlett se muestran en la tabla 8.8, los cuales ofrecen una medida de la adecuación muestral al permitir comparar las magnitudes de los coeficientes de correlación observados con las magnitudes de los coeficientes de correlación parcial (Visauta y Martori, 2003).

Tabla 8.8. Índice KMO y prueba de esfericidad de Barlett (1ª fase).

Medida de adecuación muestral de Kaiser-Meyer-Olkin.	0.576
Chi-cuadrado aproximado	252.722
Prueba de esfericidad de Bartlett	gl
	45
	Sig.
	0.000

Un índice KMO bajo ( $<0.5$ ) indica que la intercorrelación entre los parámetros no es elevada y, por lo tanto, el análisis de componentes principales no sería práctico, ya que necesitaríamos casi tantas componentes como parámetros para incluir un porcentaje de la información aceptable. Un KMO  $>0.5$  es indicativo de existencia de suficiente correlación y, por lo tanto indicativo de que el análisis de componentes principales es una técnica útil para el estudio, como es nuestro caso.

La prueba de esfericidad de Barlett contrasta la hipótesis de igualdad de la matriz de correlaciones con la identidad. Así la aceptación de la hipótesis nula implicaría que las correlaciones entre los parámetros serían nulas. Por tanto, tiene sentido un análisis de componentes principales si se puede rechazar la  $H_0$ , lo cual sería de nuevo indicativo de que existen correlaciones entre los parámetros (Visauta y Martori, 2003). En nuestro caso se rechazaría la hipótesis y por tanto existirían correlaciones entre los parámetros.

Una vez que se ha verificado que la técnica elegida para sintetizar la información es la adecuada, la siguiente fase sería extraer las componentes comunes de la muestra. El método a seguir considera como comunalidades iniciales los coeficientes de determinación de los modelos de regresión. En principio, se elige el eje sobre el que la variabilidad de las proyecciones de los datos es máxima; a continuación se elige el eje sobre el que la variabilidad restante de la proyección es máxima y así sucesivamente. Se debe de elegir el número de componentes que explique mejor los parámetros iniciales.

En la tabla 8.9 se muestran las comunalidades iniciales y de extracción. Se denomina comunalidad final a la proporción de variabilidad de cada parámetro explicada por las componentes comunes. La comunalidad puede oscilar entre 0 y 1; Un valor de 1 indicaría que las componentes explican el 100% de la variabilidad (Gaur and Gaur, 2006). Las comunalidades de extracción para un parámetro representan la cantidad total de varianza en ese parámetro explicada por todas las componentes. Cuanto más alto sea este valor, mayor es la cantidad de parámetros explicada por las componentes extraídas (Gaur and Gaur, 2006). En nuestro caso la comunalidad tras la

extracción es alta para todos los parámetros, con valores en torno a 0.9 en todos los casos.

Tabla 8.9. Comunalidades (1ª fase).

	Inicial	Extracción
DQO	1.000	0.970
F	1.000	0.989
Cl	1.000	0.962
Na	1.000	0.898
K	1.000	0.980
Mg	1.000	0.919
DBO5	1.000	0.997
SDV	1.000	0.993
STV	1.000	0.995
STF	1.000	0.984

Tras el análisis de componentes principales se pudieron extraer de los datos 2 componentes. En la tabla 8.10 se muestra la varianza total explicada de cada una de las componentes.

Tabla 8.10. Varianza total explicada (1ª fase).

Componente	Autovalores iniciales			Sumas de las saturaciones al cuadrado de la extracción			Suma de las saturaciones al cuadrado de la rotación		
	Total	% de la varianza	% acumulado	Total	% de la varianza	% acumulado	Total	% de la varianza	% acumulado
1	8.728	87.279	87.279	8.728	87.279	87.279	6.535	65.349	65.349
2	0.959	9.594	96.873	0.959	9.594	96.873	3.152	31.524	96.873
3	0.154	1.535	98.409						
4	0.107	1.070	99.479						
5	0.029	0.290	99.769						
6	0.016	0.160	99.929						
7	0.006	0.060	99.990						
8	0.001	0.009	99.998						
9	0.000	0.002	100.000						
10	2.74E-006	2.74E-005	100.000						

Se observa que la primera componente es la que más peso tiene a la hora de explicar los datos, explicando un 87.279% de la varianza total, mientras que la segunda componente sólo aporta un 9.594%. En total, estas dos componentes juntas conseguirían explicar un 96.873% de la varianza, lo que es un valor elevado.

También se realizó una rotación varimax para facilitar la interpretación de los componentes, maximizando la varianza de las cargas en cada componente (Ferrán,



2001). En la tabla 8.11 se muestra la matriz de componentes rotados, en donde se incluyen los pesos de cada parámetro en cada componente. Se observa que para la mayoría de los parámetros, los valores de los coeficientes son elevados, próximos a 1 para una componente y bajos para la otra componente, por lo que la mayoría de parámetros quedarían bien explicados por el modelo.

Tabla 8.11. Matriz de componentes rotados (1ª fase).

	Componente	
	1	2
K <sup>+</sup>	0.977	0.156
Mg <sup>2+</sup>	0.935	0.210
STF	0.892	0.434
SDV	0.868	0.489
STV	0.864	0.499
Na <sup>+</sup>	0.862	0.394
Cl <sup>-</sup>	0.829	0.525
DQO	0.722	0.670
DBO <sub>5</sub>	0.159	0.986
F <sup>-</sup>	0.658	0.746

Estos coeficientes corresponden a los coeficientes de correlación lineal de Pearson entre la componente y el parámetro implicados. Se observa que los parámetros K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, STF, SDV, STV, Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup> están relacionadas en mayor medida con la primera componente. Los resultados para esta componente muestran una buena solución de factores, ya que cada parámetro particular tiene altos valores para una de las componentes y baja en las demás. Con la segunda componente estaría relacionada en mayor medida la DBO<sub>5</sub>, mientras que DQO y F<sup>-</sup> tienen valores muy próximos para las dos componentes.

En la figura 8.11 se muestra el gráfico de componentes en el espacio rotado donde se puede apreciar visualmente la posición de cada uno de los parámetros con respecto a las dos componentes extraídas en esta primera fase del análisis.

En una segunda fase del análisis se partió de otros 8 parámetros, no incluidos en el análisis anterior, que cumplían las hipótesis para que el análisis fuese válido. Estos parámetros fueron las siguientes: SSF, SSV, SDT, SDF, ST, POR, pH, Conductividad. Esto sólo dejaba fuera del análisis 5 parámetros de los 23 originales (SST, N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Br<sup>-</sup> y SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>).

## Resultados y discusión

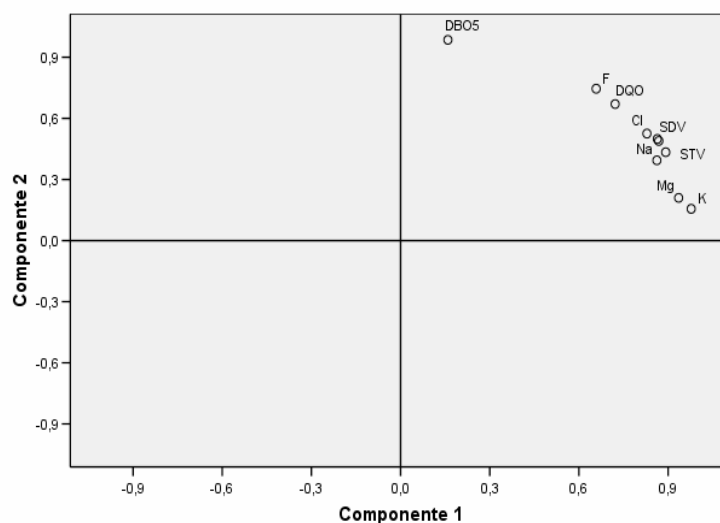


Figura 8.11. Gráfico de componentes en espacio rotado (1ª fase).

En la tabla 8.12 se muestra la matriz de correlaciones para estos 8 parámetros. En este caso se dan correlaciones elevadas entre algunos parámetros, con índices superiores a 0.9 y bajas en otros casos. Estas correlaciones son significativas para todos los parámetros excepto para SDT y SSV y SSF; POR y SDT, SDF y ST; conductividad y SSV, SSF y POR; pH y SDT, SDF, ST y conductividad. Sin embargo, no hay ningún parámetro en el que las correlaciones no sean significativas para el resto de parámetros, por lo que no se podría eliminar ningún parámetro del análisis.

Tabla 8.12. Matriz de correlaciones (2ª fase).

	SSV	SSF	SDT	SDF	ST	POR	Conduc	pH	
Correlación	SSV	1.000	0.999	0.456	0.497	0.541	0.573	0.297	-0.587
	SSF	0.999	1.000	0.438	0.480	0.524	0.588	0.275	-0.597
	SDT	0.456	0.438	1.000	0.997	0.995	0.148	0.918	-0.022
	SDF	0.497	0.480	0.997	1.000	0.997	0.191	0.896	-0.086
	ST	0.541	0.524	0.995	0.997	1.000	0.206	0.900	-0.087
	POR	0.573	0.588	0.148	0.191	0.206	1.000	0.036	-0.763
	Conduc	0.297	0.275	0.918	0.896	0.900	0.036	1.000	0.166
	pH	-0.587	-0.597	-0.022	-0.086	-0.087	-0.763	0.166	1.000
Sig. (Unilateral)	SSV		0.000	0.051	0.035	0.023	0.016	0.151	0.014
	SSF	0.000		0.059	0.041	0.027	0.014	0.170	0.012
	SDT	<b>0.051</b>	<b>0.059</b>		0.000	0.000	0.306	0.000	0.470
	SDF	0.035	0.041	0.000		0.000	0.257	0.000	0.384
	ST	0.023	0.027	0.000	0.000		0.240	0.000	0.383
	POR	0.016	0.014	<b>0.306</b>	<b>0.257</b>	<b>0.240</b>		0.452	0.001
	Conduc	<b>0.151</b>	<b>0.170</b>	0.000	0.000	0.000	<b>0.452</b>		0.285
	pH	0.014	0.012	<b>0.470</b>	<b>0.384</b>	<b>0.383</b>	0.001	<b>0.285</b>	

En la tabla 8.13 se muestran los valores del índice KMO y de la prueba de esfericidad de Barlett. El valor del índice KMO es superior 0.5, lo que es indicativo de la existencia de suficiente correlación y, por lo tanto, de que el análisis de componentes principales es una técnica útil para el estudio. También se rechazaría la hipótesis de la prueba de esfericidad de Barlett y, por tanto, el análisis de componentes principales para los parámetros considerados sería válido.

Tabla 8.13. Índice KMO y prueba de esfericidad de Barlett (2ª fase).

Medida de adecuación muestral de Kaiser-Meyer-Olkin.		0.526
	Chi-cuadrado aproximado	281.833
Prueba de esfericidad de Bartlett	gl	28
	Sig.	0.000

En la tabla 8.14 se muestran las comunalidades iniciales y de extracción. En nuestro caso la comunalidad tras la extracción es alta para todos los parámetros con valores en torno a 0.9 en la mayoría de los casos, por lo que la cantidad de parámetros explicada por las componentes extraídas es elevada.

Tabla 8.14. Comunalidades (2ª fase).

	Inicial	Extracción
SSV	1.000	0.858
SSF	1.000	0.861
SDT	1.000	0.983
SDF	1.000	0.976
ST	1.000	0.990
POR	1.000	0.723
Conduc	1.000	0.920
pH	1.000	0.813

Tras el análisis de componentes principales se pudieron extraer de los datos 2 componentes. En la tabla 8.15 se muestra la varianza total explicada de cada una de las componentes. Se observa que la primera componente es la que más peso tiene a la hora de explicar los datos, explicando un 58.616% de la varianza total, mientras que la segunda componente aporta un 30.425%. En total estas dos componentes juntas conseguirían explicar un 89.041% de la varianza, también un valor elevado.

## Resultados y discusión

Tabla 8.15. Varianza total explicada (2ª fase).

Componente	Autovalores iniciales			Sumas de las saturaciones al cuadrado de la extracción			Suma de las saturaciones al cuadrado de la rotación		
	Total	% de la varianza	% acumulado	Total	% de la varianza	% acumulado	Total	% de la varianza	% acumulado
1	4.689	58.616	58.616	4.689	58.616	58.616	4.068	50.850	50.850
2	2.434	30.425	89.041	2.434	30.425	89.041	3.055	38.190	89.041
3	0.555	6.938	95.979						
4	0.235	2.943	98.921						
5	0.084	1.054	99.976						
6	0.001	0.016	99.992						
7	0.001	0.008	100.000						
8	1.26E-006	1.57E-005	100.000						

En la tabla 8.16 se muestra la matriz de componentes rotados, en donde se incluyen los pesos de cada parámetro en cada componente. Se observa que para la mayoría de los parámetros los valores de los coeficientes son elevados, próximos a 1, para una componente y bajos para la otra componente, por lo que la mayoría de los parámetros quedarían bien explicados por el modelo.

Tabla 8.16. Matriz de componentes rotados (2ª fase).

	Componente	
	1	2
SDT	0.983	0.132
ST	0.971	0.219
SDF	0.969	0.190
Conduc	0.958	-0.053
pH	0.134	-0.892
SSF	0.367	0.852
POR	0.014	0.850
SSV	0.388	0.841

Como se muestra en la tabla 8.16, los parámetros SDT, ST, SDF y conductividad están relacionadas en mayor medida con la primera componente, mientras que con la segunda componente se incluirían los parámetros pH, SSF, POR y SSV. Se observa que el pH muestra una relación negativa con el resto de parámetros de la componente 2.

En la figura 8.12 se muestra el gráfico de componentes en el espacio rotado, donde se puede apreciar visualmente la posición de cada uno de los parámetros con respecto a las dos componentes extraídas.

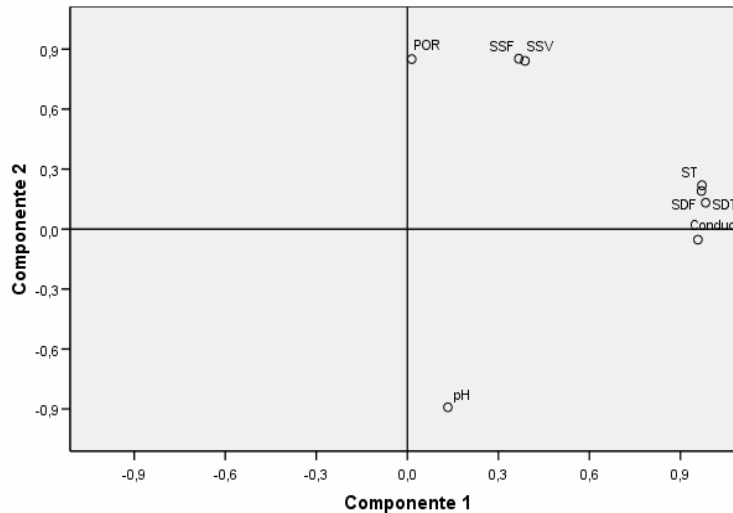


Figura 8.12. Gráfico de componentes en espacio rotado (2ª fase).

En resumen, de los dos análisis de componentes realizados, de los 23 parámetros de partida, excluyendo a los parámetros SST,  $N-NH_4^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Br^-$  y  $SO_4^{2-}$ , los datos se podrían reducir a 4 componentes. La primera componente incluiría a los parámetros  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ , STF, SDV, STV,  $Na^+$ ,  $Cl^-$ ; la segunda componente a la  $DBO_5$ , con DQO y  $F^-$  entre la primera y segunda componente; con la tercera componente los parámetros SDT, ST, SDF y conductividad y con la cuarta componente los parámetros pH, SSF, POR y SSV, presentando el pH una relación negativa con el resto de parámetros de la componente 4.

Además, a cada muestra se le asigna una puntuación en cada componente permitiendo de este modo que el resumen de datos sea posteriormente analizado y representado gráficamente (Durmusoglu and Yilmaz, 2006).

#### **d) Factores influyentes en la composición del lixiviado**

En la composición del lixiviado influyen una serie de factores como son la forma de gestión del lixiviado y las características del vertedero (forma de

explotación, naturaleza de los residuos depositados, edad) (Qasim *et al.*, 1994; Christensen *et al.*, 1994).

En el caso del lixiviado analizado, la forma de gestión del lixiviado consistente en una recirculación y almacenamiento en balsa afecta a la composición del lixiviado generado.

Se ha demostrado, por un lado que la **recirculación** reduce el volumen de lixiviados por evaporación (Lee *et al.*, 1994; Qasim *et al.*, 1994; Reinhart *et al.*, 1996), lo que hará que se produzca un menor volumen de lixiviado pero con una mayor concentración de contaminantes. La recirculación del lixiviado también acelera su estabilización, reduciendo por tanto los requerimientos de tratamiento del mismo y en consecuencia los costes del tratamiento (Lee *et al.*, 1994; Qasim *et al.*, 1994; Reinhart *et al.*, 1996). La recirculación provoca que el lixiviado tenga un menor contenido en orgánicos biodegradables y además elimina gran parte metales pesados del lixiviado mediante precipitación de sulfuros e hidróxidos (Reinhart *et al.*, 1996). Schwarzenbeck *et al.* (2003) observaron una aceleración de la estabilización del lixiviado como consecuencia de la recirculación, de forma que se aceleró el paso a la fase metanogénica estable. La recirculación del lixiviado favorece además la mezcla de lixiviados de distintas localizaciones del vertedero y con residuos en distintas fases de descomposición.

Por otro lado, el **almacenamiento del lixiviado en balsas** puede proporcionar un tratamiento preliminar del mismo (Diamadopoulos, 1994; Tatsi *et al.*, 2002). Este tratamiento es principalmente sedimentación de sólidos en suspensión y reducción de contaminantes mediante lagunaje, ya que la balsa puede actuar como una laguna facultativa (Diamadopoulos, 1994; Ntampou *et al.*, 2006). En la laguna se puede producir una hidrólisis de nitrógeno orgánico a nitrógeno amoniacal y una reducción de metales pesados debido a precipitación y a absorción en la masa bacteriana (Diamadopoulos, 1994; Cossu *et al.*, 1995). Se ha demostrado que la mayor parte del nitrógeno orgánico es convertido a nitrógeno amoniacal en las lagunas (Frasconi *et al.*, 2004).

El lixiviado analizado presentaba además la particularidad de provenir de un **vertedero de rechazo** en donde sólo se deposita la fracción de los residuos no recuperable, reciclable ni compostable así como el rechazo de los residuos tratados. La naturaleza de los residuos depositados influye en gran medida en la composición del lixiviado producido, ya que todos los contaminantes presentes en el lixiviado proceden, de una u otra forma de los residuos depositados (Qasim *et al.*, 1994; Christensen *et al.*, 1994). La separación previa de los residuos en la planta de recuperación y compostaje reduce considerablemente la cantidad de materia orgánica que va a vertedero, ya que ésta es utilizada para la producción de compost. Se estima que los rechazos sólo contienen un 30.6% de materia orgánica. Se ha observado que el compostaje de la fracción orgánica de los residuos reduce las concentraciones de orgánicos del lixiviado, de forma que estos lixiviados pueden ser de 2 a 4 veces menos concentrados que lixiviados de vertederos normales, aunque sin embargo, los niveles de la DQO no biodegradable no varían (Robinson *et al.*, 2005; Mostbauer *et al.*, 2005).

De entre todos los factores que afectan a la composición del lixiviado, la **edad** del vertedero es uno de los más influyentes (Christensen *et al.*, 1994). También influye la fase de descomposición de los residuos en el vertedero, ligada a la edad del mismo.

Como se comentó en la parte de materiales y métodos, el vertedero de media densidad se encuentra en operación desde 1999 y posee celdas de diferente edad, con partes selladas y zonas activas. Durante la investigación se tomaron muestras de lixiviado de distintas balsas en distintos períodos de tiempo. La primera muestra se tomó en febrero de 2003 y la última en septiembre de 2006. En ese período de tiempo los residuos han estado descomponiéndose y por tanto la composición del lixiviado generado ha podido variar. En el vertedero convivirían residuos de gran edad (desde 4 a 7 años) con residuos frescos recientemente depositados (incluso con una edad de horas).

Como los residuos son enterrados en vertederos durante muchos años en series de celdas y capas, es bastante común que diferentes partes del vertedero estén en

diferentes fases de descomposición (Kjeldsen *et al.*, 2002). Debido a que hay una fuerte relación entre el estado de descomposición del residuo y las características de su lixiviado asociado, la composición del lixiviado puede por tanto variar a lo largo del vertedero (Kjeldsen *et al.*, 2002). Otros autores también han demostrado la existencia de grandes variaciones en la composición del lixiviado dentro del mismo vertedero (Diamadopoulos, 1994; Tatsi *et al.*, 2002). Diamadopoulos (1994) analizó muestras de lixiviado de 3 zonas distintas del vertedero (del pozo de drenaje donde se recoge lixiviado de residuos depositados recientemente, de pozos de muestreo del área de recirculación y de la balsa de lixiviados) y las características fueron distintas.

Se ha demostrado también que la composición del lixiviado es diferente en vertederos activos en relación a los vertederos clausurados (Al-Yaqout *et al.*, 2003). Debido a que en el vertedero se combinan zonas activas y zonas clausuradas, la edad de los residuos y en consecuencia la fase de descomposición de los mismos difiere según la zona del vertedero. Esto hace que dentro de la misma zona se combinen zonas clausuradas con residuos en fase de descomposición más avanzada con residuos frescos recientemente depositados en fases iniciales de descomposición. Por este motivo es difícil relacionar la composición del lixiviado con la edad de los residuos depositados y con la fase de descomposición en la que éstos se encuentran. La recirculación del lixiviado favorece además la mezcla de lixiviados de distintas localizaciones del vertedero y con residuos en distintas fases de descomposición. Según algunos autores donde el lixiviado de residuos metanogénicos más antiguos es mezclado con lixiviado de residuos más frescos en la fase ácida, no es posible relacionar la composición del lixiviado con procesos dentro de las capas de residuos (Kjeldsen *et al.*, 2002). El almacenamiento en balsas también acelera su estabilización.

La composición del lixiviado se ajusta más a un vertedero en fase metanogénica inicial a metanogénica estable, ya que el pH ligeramente alcalino no es propio de la fase ácida (Kjeldsen *et al.*, 2002). El lixiviado de la balsa puede ser considerado como parcialmente estabilizado, debido a su recirculación al vertedero y al almacenamiento en balsas (Tatsi *et al.*, 2002). Los lixiviados de estabilización



parcial se caracterizan por presentar un color oscuro debido a sustancias húmicas, un pH alcalino, un perfil mineral típico en donde son dominantes alcalinidad,  $\text{Cl}^-$  y  $\text{NH}_4^+$ , y una carga orgánica variable (Tatsi *et al.*, 2002).

#### **e) Comparación con otros vertederos de la bibliografía**

Como se comentó en la parte introductoria, la composición del lixiviado es muy compleja y variable y es difícil encontrar dos lixiviados con la misma composición, incluso aunque estén localizados dentro de la misma zona y la composición del vertedero y la forma de explotación sea la misma. En las tablas 1.3 y 1.4 de la introducción se mostró una comparativa de la composición del lixiviado de distintos vertederos de países diferentes.

Las características del vertedero estudiado, su forma de explotación, así como la forma de gestión del lixiviado hacen que las características del lixiviado estudiado difieran con respecto a las características de otros lixiviados de la bibliografía.

La separación previa de determinadas fracciones de los residuos en la planta de recuperación y compostaje, el almacenamiento en balsas del lixiviado y su recirculación de nuevo al vertedero y la presencia de partes activas y clausuradas en el mismo vertedero hacen que el lixiviado generado en este vertedero sea diferente al de otros lixiviados analizados en la bibliografía.

La mayoría de los lixiviados analizados en la bibliografía proceden de vertederos de residuos domésticos convencionales. El lixiviado investigado, en cambio procede de un vertedero de rechazo asociado a una planta de recuperación y compostaje, en la que la composición de los residuos depositados difiere ligeramente de la de los vertederos convencionales. Un lixiviado de una planta de recuperación y compostaje similar fue investigado por El-Fadel *et al.* (2002).

Lixiviados procedentes de vertederos situados en clima similar al del vertedero de Granada también difieren en cuanto a composición.

### **f) Tratamientos aplicables**

El lixiviado es una de las aguas residuales más difíciles de tratar, debido principalmente a sus características y a su amplia variabilidad en composición (Lin *et al.*, 2000). Como se comentó en la parte introductoria, existen numerosos sistemas aplicados al tratamiento del lixiviado, tanto físico-químicos como biológicos o combinados. Sin embargo, no todos los sistemas de tratamiento son aplicables a todos los tipos de lixiviados. Además, debido a que cada vertedero genera un lixiviado de composición única (Kylefors, 2003), no se pueden extrapolar los resultados de otros estudios, sino que debe de investigarse cada sistema de tratamiento específicamente para cada lixiviado en concreto.

Para la selección del sistema de tratamiento, por un lado, hay que tener en cuenta la fluctuación en la composición del lixiviado tanto para el diseño como para la operación de la planta de tratamiento, ya que esto podría complicar la eficiencia de eliminación del proceso de tratamiento (Fan *et al.*, 2006). También habría que considerar la variabilidad estacional en el caudal del lixiviado, ya que habrá épocas con generación de grandes volúmenes de lixiviados y períodos con generación mínima (McBean *et al.*, 1995). El sistema de tratamiento debería de ser flexible a estos cambios y ser capaz de adaptarse a los caudales y cargas contaminantes fluctuantes.

Por otro lado, también habría que tener en cuenta las características de la materia orgánica disuelta del lixiviado. Diferentes estudios sobre procesos de tratamiento de lixiviado de distinto tipo revelan una estrecha correlación entre las características de la materia orgánica disuelta en el lixiviado y la eficiencia del tratamiento (Baumgarten and Seyfried, 1996; Tsai *et al.*, 1997; Yoon *et al.*, 1998). Se ha demostrado que los tratamientos biológicos degradan materia orgánica de bajo peso molecular, mientras que los procesos físico-químicos eliminan los orgánicos refractarios de alto peso molecular (He *et al.*, 2006).

La selección de un método de tratamiento se basa generalmente en las características de la materia orgánica del lixiviado, expresada como la relación  $DBO_5/DQO$  (Yoo *et al.*, 2001). Esta relación es conocida también como factor de

biodegradabilidad y se convierte en fundamental a la hora de decidir el sistema de tratamiento más adecuado (Gómez, 2001):

$F_b > 0.4$  aplicación de sistemas biológicos como fangos activos.

$0.2 \leq F_b < 0.4$  aplicación de sistemas biológicos de película fija.

$F_b < 0.2$  aplicación de procesos físico químicos.

La investigación relativa al tratamiento del lixiviado se realizó con lixiviado proveniente de las balsas B4 y B5. Para el caso del lixiviado de dichas balsas, los valores del factor de biodegradabilidad fluctuaron en función de la fecha de muestreo, aunque los valores medios se situaron entre 0.18 y 0.32 dentro del rango de aplicación de los sistemas de tratamiento biológicos de biopelícula fija y en el límite con los procesos físico-químicos.

En caso de seleccionarse un sistema de tratamiento biológico hay que considerar la posible inhibición del proceso causada por compuestos tóxicos como los metales pesados o por elevadas concentraciones de amoníaco libre (Çeçen *et al.*, 2000).

De entre los procesos de biopelícula fija, los **lechos inundados**, como se comentó en la parte introductoria, presentan una serie de ventajas que los convierten en especialmente adecuados para el tratamiento de lixiviados. Entre sus ventajas destacan su buen funcionamiento incluso cuando se presentan bajas relaciones  $DBO_5/DQO$  en el efluente, como es el caso del lixiviado estudiado; soportan bien las sustancias tóxicas y presentan gran tolerancia hacia muchos inhibidores, presentes con frecuencia en lixiviados y además permiten adaptarse fácilmente a las variaciones estacionales de caudal o de carga contaminante propias del lixiviado investigado.

Sin embargo, los lixiviados de vertedero contienen además una serie de compuestos tóxicos y recalcitrantes que no pueden ser eliminados mediante un sistema de tratamiento biológico (Lopes de Morais *et al.*, 2005). Por ello, es con frecuencia necesario además aplicar un sistema físico-químico como pre- o post-tratamiento para complementar al proceso biológico y eliminar los compuestos no tratables mediante un proceso biológico.

Como se comentó en la parte introductoria de la memoria de tesis, de entre todos los tratamientos físico-químicos, la **coagulación-floculación** es uno de los procesos empleados con más frecuencia en el tratamiento de lixiviados, tanto en procesos individuales como en combinación con otros procesos físico-químicos y/o biológicos. Una proporción significativa del material recalcitrante (>60% del COT) contenido en los lixiviados comprende sustancias húmicas, principalmente ácidos húmicos (Oman *et al.*, 1993), las cuales pueden ser eliminadas mediante coagulación (O'Melia *et al.*, 1999; Monje-Ramirez *et al.*, 2004). Asimismo, se ha demostrado una relación entre el factor de biodegradabilidad (DBO<sub>5</sub>/DQO) y el efecto de la coagulación, de forma que la coagulación sería efectiva para el tratamiento de lixiviados de vertederos antiguos con baja relación DBO<sub>5</sub>/DQO, pero inadecuado para la coagulación de lixiviados jóvenes de mayor relación DBO<sub>5</sub>/DQO (Amokrane *et al.*, 1997; Tatsi *et al.*, 2003). En nuestro caso con una baja relación DBO<sub>5</sub>/DQO sería aplicable este sistema.

Ambos procesos requerirían ensayos previos en laboratorio para poder determinar su eficiencia y poder diseñar un sistema adecuado al lixiviado estudiado.

Teniendo en cuenta todas estas consideraciones, para la investigación posterior, se seleccionaron como sistemas de tratamiento del lixiviado de Alhendín un sistema físico-químico de coagulación-floculación y un sistema biológico de biopelícula fija de lechos inundados. Debido a la complejidad de la composición del lixiviado, estos sistemas deben en primer lugar ensayarse por separado con objeto de determinar su aplicabilidad al tratamiento del lixiviado analizado, y posteriormente, en caso de resultar idóneos, tratarse de forma combinada.

### **8.1.3. Lixiviado del vertedero de Harnhill (Bristol)**

A continuación se muestran y discuten los resultados obtenidos tras los análisis realizados al lixiviado del vertedero de Harnhill, en una forma similar a los resultados del lixiviado del vertedero de Alhendín.

### a) Composición del lixiviado

Al igual que en el caso del vertedero de Alhendín, se detectaron concentraciones considerables de diversos parámetros como DQO, DBO<sub>5</sub>, sólidos, nitrógeno, distintos cationes y aniones, pH y conductividad y un color y olor particulares. En este caso su concentración varió en función del pozo de muestreo y del período muestreado. En la tabla 8.17 se resumen los resultados del muestreo realizado, indicando la media y desviación típica de cada parámetro en el período analizado para cada pozo de muestreo, así como el rango de variación comprendido entre el máximo y el mínimo detectado.

Tabla 8.17. Principales parámetros analizados al lixiviado del vertedero de Harnhill.

Fecha de muestreo	26/09/2005	02/11/2005	07/11/2005	14/11/2005	21/11/2005	25/01/2006	Media	Desv. típica	Rango
Pozo de muestreo	BHY3	BHY3	Torre 3	BHY5	Torre 3	Torre 3			
T (°C) (en el vertedero)	58	53	55	52	54	-	54.40	2.30	52-58
DQO (mgO <sub>2</sub> /l)	31800.00	35300.00	16933.33	27266.67	19633.33	12900.00	23972.22	8847.73	12900.00-35300.00
DBO <sub>5</sub> (mg O <sub>2</sub> /l)	18000.00	17650.00	5800.00	13633.33	10500.00	6300.00	11980.56	5362.24	5800.00-18000.00
Fb (DBO <sub>5</sub> /DQO)	0.57	0.50	0.34	0.50	0.53	0.49	0.49	0.09	0.34-0.57
SS (mg/l)	-	403.01	707.50	-	950.00	-	686.84	274.08	403.01-950.00
F <sup>-</sup> (mg/l)	133.63	136.03	54.87	-	89.41	-	103.48	38.86	54.87-136.03
Cl <sup>-</sup> (mg/l)	2681.82	3383.25	3806.41	-	733.93	-	2651.35	1359.81	733.93-3806.41
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (mg/l)	20.22	22.84	27.87	-	9.76	-	20.17	7.63	9.76-27.87
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/l)	9.84	13.06	8.05	-	9.69	-	10.16	2.10	8.05-13.06
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (mg/l)	38.45	29.64	39.34	-	47.74	-	38.79	7.40	29.64-47.74
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/l)	199.00	149.62	16.73	-	38.20	-	100.89	87.58	16.73-199.00
Na <sup>+</sup> (mg/l)	-	-	3081.80	-	2654.59	-	2868.19	302.08	2654.59-3081.80
K <sup>+</sup> (mg/l)	-	-	1609.22	-	1265.21	-	1437.21	243.25	1265.21-1609.22
Ca <sup>2+</sup> (mg/l)	-	-	89.97	-	84.07	-	87.02	4.17	84.07-89.97
Mg <sup>2+</sup> (mg/l)	-	-	96.13	-	81.77	-	88.95	10.16	81.77-96.13
pH	8.21	8.35	8.00	8.86	8.30	7.74	8.24	0.38	7.74-8.86
POR (mV)	-59.00	-64.70	-45.20	-91.50	-61.10	-31.70	-58.87	20.14	(-91.50)-(-31.70)
Conductividad (mS/cm)	23.60	26.40	33.80	30.10	28.70	33.30	29.32	3.95	23.60-33.80

El lixiviado no se recoge en balsas como ocurría en el vertedero español, sino que se extrae directamente del fondo del vertedero de la zona en contacto con los residuos. Esto hace que la **temperatura** del lixiviado en el momento de la extracción para el muestreo sea muy alta, entre 52 y 58°C, a causa de las reacciones de descomposición de los residuos que tienen lugar en el vertedero.

Los valores de **DQO** fueron mayores para el lixiviado extraído de los pozos de muestreo BHY3 y BHY5, con concentraciones de 35300.00 y 27266.67 mgO<sub>2</sub>/l, respectivamente, frente a 12900.00 y 19633.33 mgO<sub>2</sub>/l para la torre de extracción 3.

Los valores de **DBO<sub>5</sub>** oscilaron entre 5800 y 18000 mg O<sub>2</sub>/l. Las mayores concentraciones se obtuvieron para el pozo de extracción BY3.

La **relación DBO<sub>5</sub>/DQO** o factor de biodegradabilidad presentó valores entre 0.34 y 0.57. Este lixiviado presentó una mayor biodegradabilidad que el lixiviado del vertedero de Alhendín, a pesar de tener una mayor edad y estar ya clausurado. Esto podría ser debido a que este vertedero recibió una mayor cantidad de materia orgánica al no haber una separación previa para producir compost como ocurría en el vertedero español. Sin embargo es probable que este lixiviado contenga un mayor contenido en compuestos húmicos y fúlvicos más resistentes a la biodegradación, ya que éstos se incrementan al aumentar la edad del vertedero (McBean *et al.*, 1995).

El contenido en **sólidos en suspensión** fue elevado (contenido medio en torno a 700 mg/l), al extraerse las muestras de lixiviado directamente del fondo del vertedero en contacto con los residuos y no haber un proceso de sedimentación previo en las balsas de almacenamiento como ocurría con el lixiviado del vertedero de Alhendín.

El análisis de **sólidos totales disueltos** se realizó sólo para el lixiviado de la torre 3 extraído el 25/01/2006. En la tabla 8.18 se muestran los resultados obtenidos.

Tabla 8.18. Análisis térmico del lixiviado de la torre 3 (muestras del 25/01/2005).

Determinación	Resultados	Determinación	Resultados
SDT (mg/l)	43500	Pérdida peso <sub>105-180°C</sub> (% m/m)	11.8
SDV(mg/l)	19068	SDV (% m/m)	49.7
SDF (mg/l)	24431	SDF (% m/m)	50.3

Los sólidos totales disueltos secados a 105°C dieron un valor de 43500 mg/l. Al calentar a 180°C la materia seca obtenida tras secar a 105°C se produjo una pérdida de peso del 11.8%. Esta pérdida puede ser debida a agua de cristalización o a compuestos volátiles. La parte fija y volátil de los sólidos disueltos mostró una proporción similar.

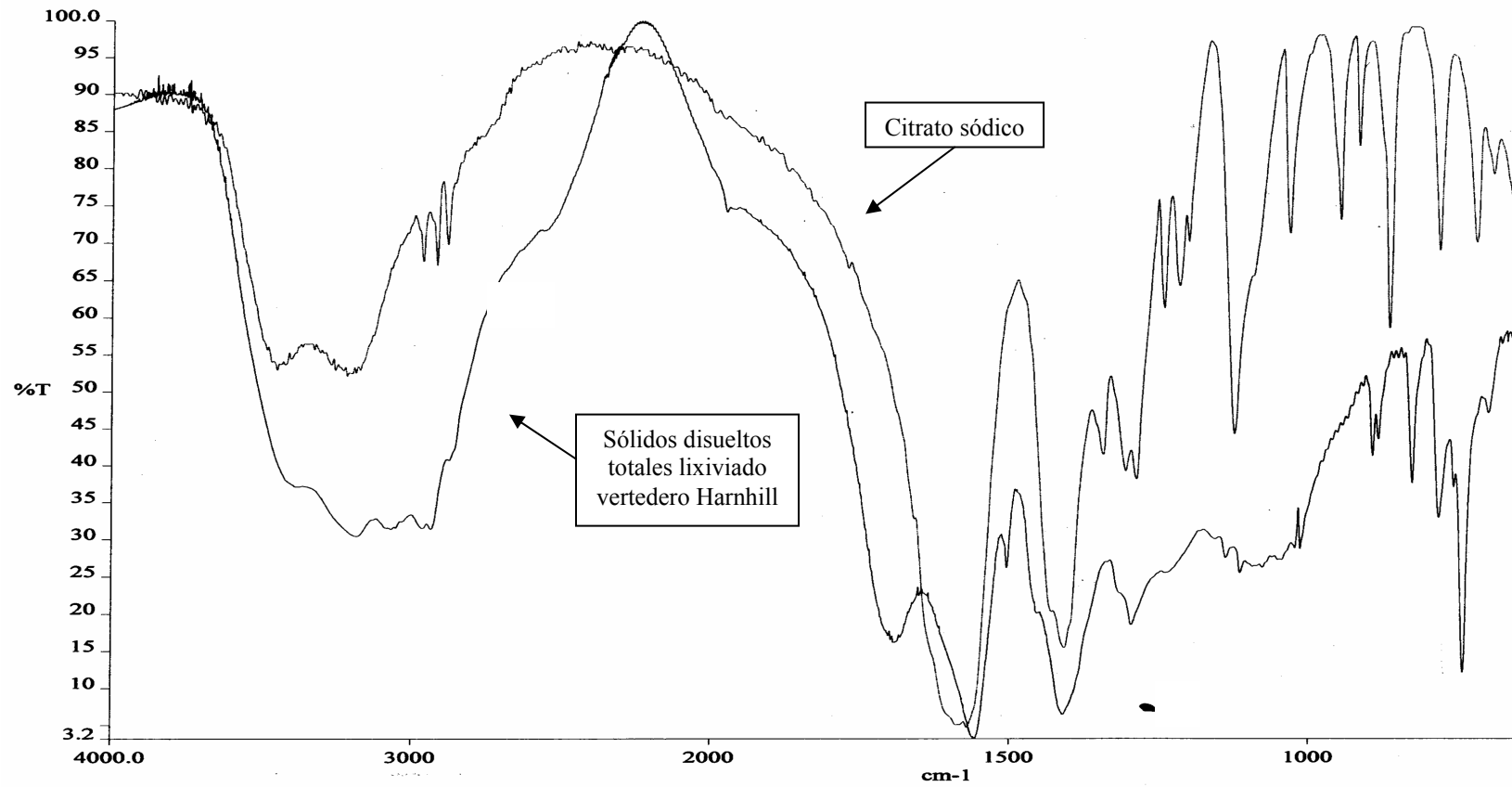


Figura 8.13. Comparación del espectro de infrarrojo de la materia seca con el de citrato sódico.

Con objeto de indagar un poco más en la composición de los sólidos disueltos, a la materia seca obtenida tras la determinación se le realizó un análisis de espectroscopía de infrarrojo. El espectro de infrarrojo obtenido presentó algunas similitudes con citrato sódico y es probable que los sólidos sean sales de sodio de ácidos grasos, ya que el sodio es un elemento abundante en el lixiviado. En la figura 8.13 se muestra el espectro de infrarrojo obtenido, comparado con el de citrato sódico.

A los sólidos disueltos fijos se le realizó un análisis elemental mediante rayos X con objeto de determinar la composición mineral. En la figura 8.14 se representan los valores medios obtenidos.

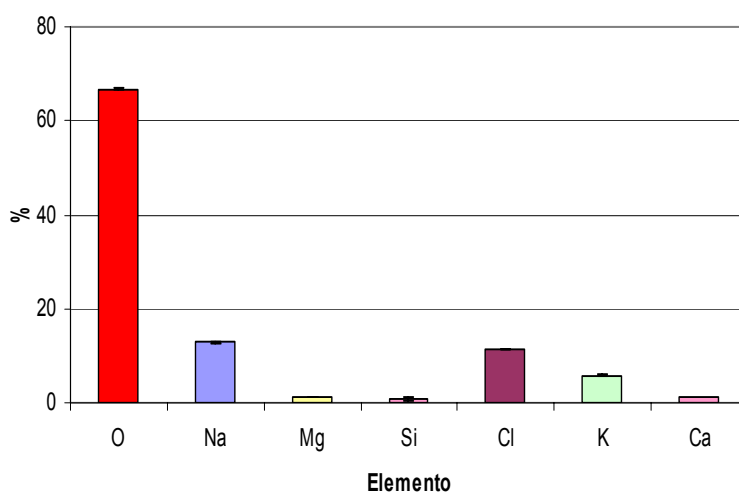


Figura 8.14. Principales componentes de las cenizas, obtenidos tras análisis mediante EDAX.

Es probable que el oxígeno no sea un valor correcto porque la técnica empleada no es capaz de medir este elemento de forma precisa. Estos resultados sugieren que cloruro sódico es el compuesto más abundante en las cenizas. También contiene probablemente alguna sílice soluble. Es probable que los minerales restantes estén presentes como carbonatos de sales de ácidos grasos, por el pH del lixiviado. Una posible interpretación en % masa y en el lixiviado original se da en la tabla 8.19. Las altas concentraciones de cloruros y de sodio es una característica general del lixiviado como puede deducirse de los resultados de varias muestras de lixiviados analizadas mostradas anteriormente (ver tabla 8.17).



Tabla 8.19. Componentes minerales del lixiviado.

Mineral	% m/m	mg/l
NaCl	36.7	8967
NaHCO <sub>3</sub>	7.9	1920
Mg(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	9.2	2236
SiO <sub>2</sub>	2.6	637
KHCO <sub>3</sub>	33.2	8105
Ca(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	10.5	2567
Total	100.0	24432

En relación al contenido en **nitrógeno** del lixiviado, no se llegó a analizar el contenido en amonio, aunque resultados de análisis de los gestores del vertedero (Marcus Hodges, 2004) muestran que al igual que ocurría en el lixiviado del vertedero de Alhendín, la mayor parte del nitrógeno se encuentra en forma de amonio, con concentraciones entre 2200 y 3800 mg/l. Las concentraciones de nitratos y de nitritos fueron en general bajas, entre 8.05-13.06 mg/l y 9.76-27.87 mg/l, respectivamente. Esto es debido a las condiciones anaerobias predominantes en el vertedero (McBean *et al.*, 1995), probablemente en fase metanogénica de la descomposición.

Entre los **aniones** destacan los cloruros con unas concentraciones entre 733.93 y 3806.41 mg/l. La concentración de fluoruros, sulfatos y fosfatos fueron más bajas.

De entre los **cationes** destaca la presencia de sodio con concentraciones medias de entre 2654.592 y 3081.80 mg/l, seguido de potasio, con valores medios entre 1265.21 y 1609.22 mg/l. Los cationes magnesio y calcio se encontraron en concentraciones más bajas entre 81.77 y 96.13 mg/l y entre 84.07 y 89.97 mg/l, respectivamente.

El **pH** del lixiviado fue ligeramente alcalino y varió entre 7.74 y 8.86, propio de lixiviados en fase metanogénica (Kjeldsen *et al.*, 2002). También se realizó un estudio de la capacidad tamponadora del lixiviado con muestras de la torre 3 tomadas el 25/01/2006, similar al realizado para el lixiviado del vertedero de Alhendín. Se valoraron también en este caso 20 ml de lixiviado con ácido clorhídrico 1M. Los resultados de la valoración están representados en la figura 8.15.

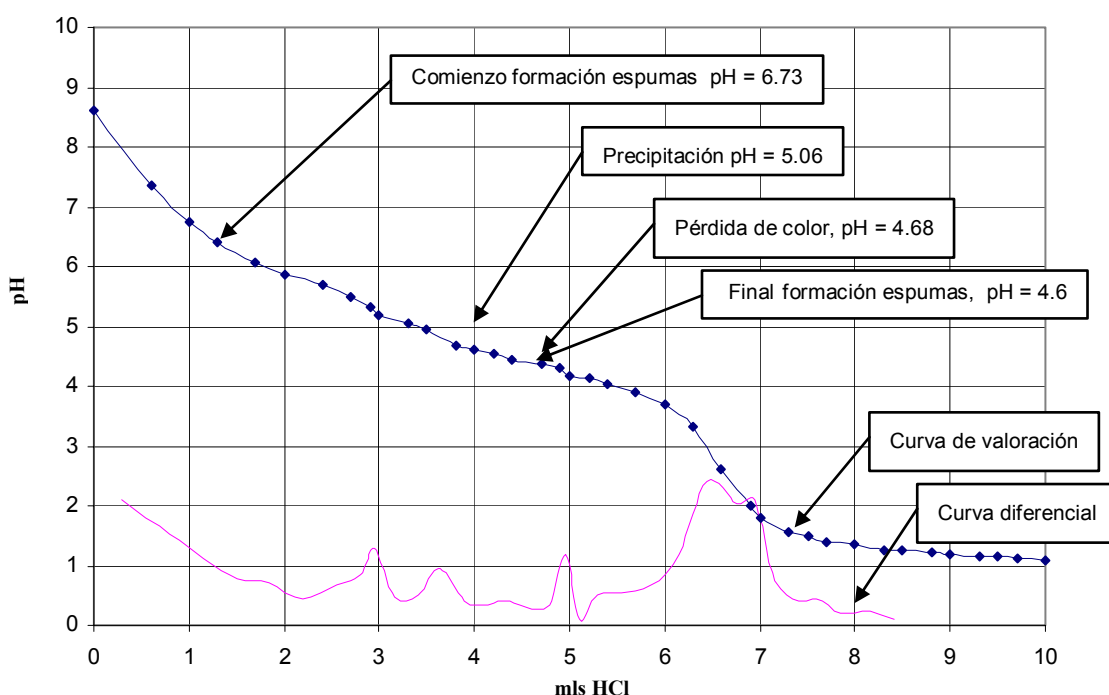


Figura 8.15. Curva de valoración y curva diferencial del lixiviado del vertedero de Harnhill obtenida tras la valoración de 20 ml de lixiviado con HCl (1 M).

El pH inicial de la muestra de lixiviado fue de 8.6. Al igual que ocurría con el lixiviado del vertedero de Alhendín, se observó la formación de espumas tras añadir 1 ml de HCl (1 M), en este caso a un pH de 6.73. A un pH de 5.2, el lixiviado comenzó a tener un aspecto turbio y ya a un pH de 5.06 se podía observar un precipitado obvio en el fondo del vaso, tras la adición de 3.3 ml de HCl 1 M. A un pH de 4.68 se observó una pérdida de color, de forma que el lixiviado pasó a ser de un color marrón más pálido. Las espumas dejaron de formarse a un pH de 4.6. El punto final de la valoración fue a un pH en torno a 3 con un obvio precipitado formado.

Este precipitado ácido de color blanco se obtuvo también al digerir las muestras de lixiviado para análisis de metales pesados, tras adición de agua regia. En cambio, en el vertedero de Alhendín no se observó ningún precipitado. Rodríguez *et al.* (2004) también obtuvieron un precipitado ácido al valorar con ácido nítrico a un lixiviado pretratado mediante recirculación. En este caso el precipitado se obtuvo a un pH de 1.5. Estaba formado por ácidos húmicos y se correspondía con el 13.5% de la DQO inicial. Nanny *et al.* (2002) obtuvieron un precipitado similar a este mismo

pH tras añadir ácido clorhídrico concentrado. Los ácidos húmicos no son solubles bajo condiciones ácidas ( $\text{pH} < 2$ ), pero se vuelven solubles a valores de pH más altos (APHA, AWWA and WPCF, 1989).

Al precipitado formado se le realizó un análisis térmico y un análisis elemental mediante EDAX y fue además examinado mediante espectroscopía de infrarrojo con objeto de determinar su composición. Debido a que este precipitado se formaba también tras la digestión de las muestras de lixiviado para análisis de metales pesados, interesaba detectar o descartar la presencia de estos metales en el precipitado para considerarlo en el cálculo de la concentración total de los metales pesados del lixiviado.

Los resultados del análisis térmico del precipitado ácido obtenido tras la valoración se muestran en la tabla 8.20. La pérdida de peso tras calentar a  $180^{\circ}\text{C}$  con respecto a la obtenida al calentar a  $105^{\circ}\text{C}$  fue del 2.47%. La parte volátil fue del 98.44%, mientras que la parte fija fue sólo del 1.56%. Esto indica que el precipitado es casi completamente material orgánico, descartándose la posibilidad de que sea un cloruro.

Tabla 8.20. Análisis térmico del precipitado ácido.

Determinación	Resultados
Pérdida peso <sub>105-180°C</sub> (% m/m)	2.47
Pérdida peso <sub>550°C</sub> (% m/m)	98.44
Cenizas <sub>550°C</sub> (% m/m)	1.56

Los resultados del análisis elemental por energía dispersiva de rayos-X (EDAX) se muestran en la figura 8.16. Se observó que el contenido mineral del lixiviado estaba formado mayoritariamente por sílice. El valor del oxígeno obtenido por esta técnica es poco fiable, por lo que no se tuvo en cuenta. El carbono no se determina mediante esta técnica.

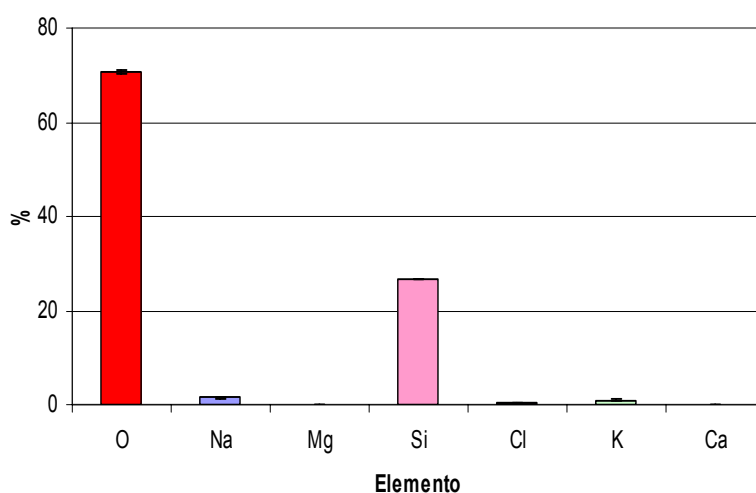


Figura 8.16. Principales componentes del precipitado ácido obtenidos tras análisis mediante EDAX.

En la tabla 8.21 se muestra el contenido mineral del precipitado obtenido. No se detectaron metales pesados en el precipitado, por lo que se podría analizar el sobrenadante sin tener en cuenta el precipitado, sin interferir en la concentración final de metales pesados.

Tabla 8.21. Contenido mineral del precipitado.

Mineral	% m/m
NaCl	0.8
Na <sub>2</sub> O	4.5
SiO <sub>2</sub>	89.7
K <sub>2</sub> O	5.1
Total	100

Al precipitado ácido se le realizó también un análisis de espectroscopía de infrarrojo. El espectro de infrarrojo obtenido fue consistente con un precipitado ácido y presentó muchas características en común con algo similar a ácido benzoico. En la figura 8.17 se muestra una comparación entre el espectro de infrarrojo del precipitado ácido y el de ácido benzoico. Considerando ambos espectros, se podría indicar que el precipitado está probablemente formado en su mayoría por ácido benzoico que en el lixiviado podría estar presente como benzoato sódico. Nanny *et al.* (2002) detectaron también ácido benzoico en el precipitado ácido, que es un intermediario común en la degradación anaerobia de compuestos aromáticos.

## Resultados y discusión

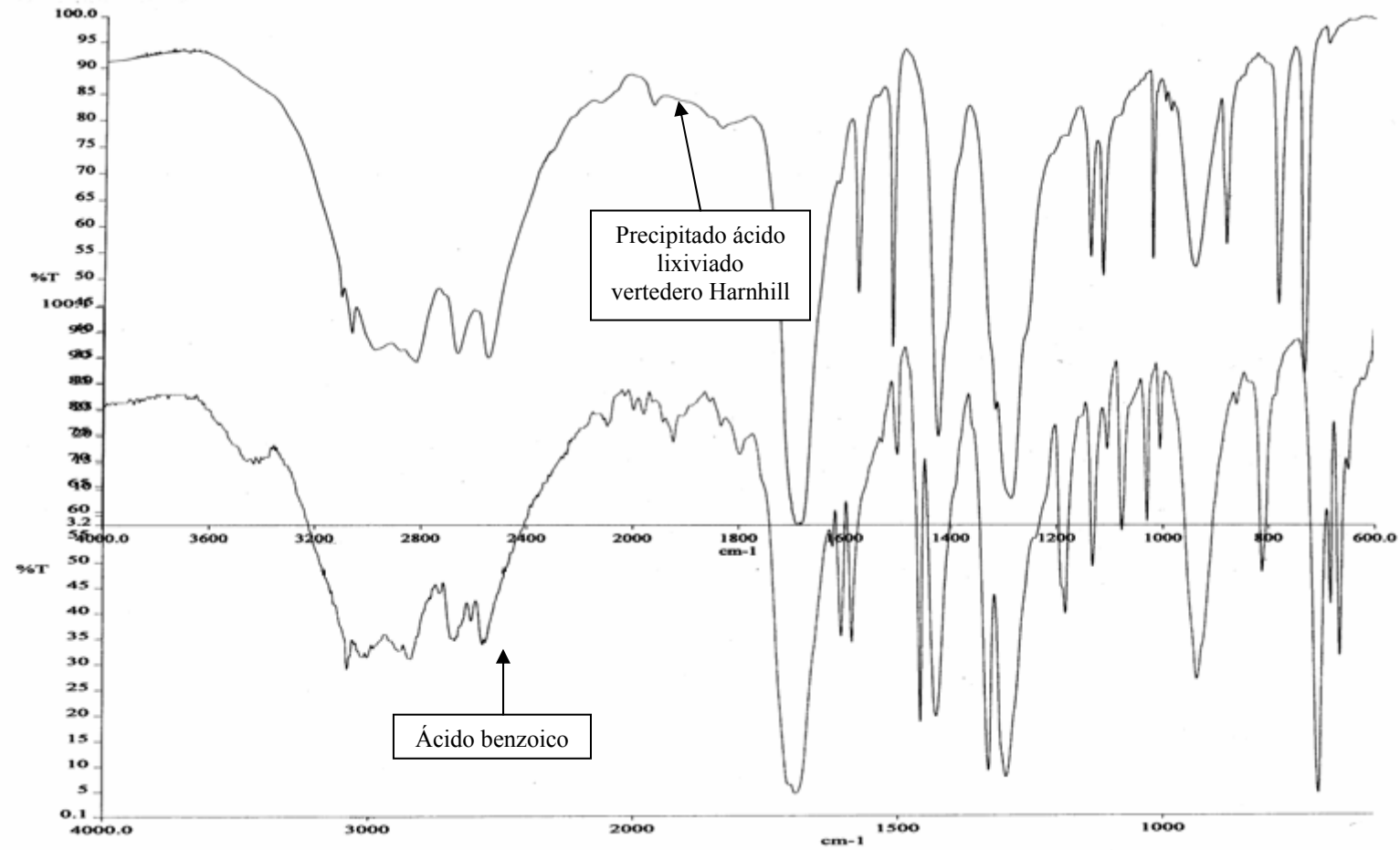


Figura 8.17. Comparación de los espectros de infrarrojo del precipitado ácido del lixiviado del vertedero de Harnhill y el de ácido benzoico.

El ácido benzoico y el benzoato de sodio se utilizan comúnmente como conservantes de los alimentos y como agentes antimicrobianos y en la fabricación de diferentes cosméticos, tintes, plásticos y repelentes de insectos (Wibbertmann *et al.*, 2000; Do Nascimento Filho *et al.*, 2004). El ácido benzoico también está presente de manera natural en muchas plantas y en los animales. Por consiguiente, es un elemento constitutivo natural de numerosos alimentos (Wibbertmann *et al.*, 2000). Si pasan a ser residuos, estos compuestos podrían pasar a formar parte del lixiviado. Se ha demostrado también que benzoato puede formarse en el vertedero como un intermediario transitorio durante la transformación de fenol en el proceso de degradación anaerobia de los residuos (Ejlertsson *et al.*, 1996). Do Nascimento Filho *et al.* (2004) mostraron un método para extraer ácido benzoico de muestras de lixiviado y detectaron concentraciones en torno a 540 mg/l. Para Ying (1989), las concentraciones de benzoato detectadas en un lixiviado de vertedero fueron de 830 mg/l.

La presencia de ácido benzoico y de benzoato sódico en el lixiviado puede afectar a su tratamiento en caso de optarse por un sistema biológico, ya que, a pesar de que presentan una biodegradabilidad rápida en condiciones aerobias, ambos compuestos poseen una acción antimicrobiana (Wibbertmann *et al.*, 2000). El ácido benzoico presenta concentraciones microbicidas mínimas que oscilan entre 20 y 1200 mg/l y el benzoato sódico, inhibe el crecimiento bacteriano de manera dependiente del pH en concentraciones que oscilan entre 100 y 60000 mg/l (Wibbertmann *et al.*, 2000).

Los valores del **potencial de óxido reducción** oscilaron entre -91.50 y -31.70 mV, indicativos del grado de anaerobiosis del lixiviado (Lo *et al.*, 1996).

El lixiviado presentó una **conductividad** elevada con unos valores entre 23.60 y 33.80 mS/cm, debido a la elevada presencia de material inorgánico disuelto en las muestras (Al-Yaqout *et al.*, 2003).

También se detectó la presencia de distintos **metales pesados** como arsénico, cadmio, cromo, cobre, plomo, manganeso, mercurio, níquel, selenio, cinc, plata y cobalto, aunque en bajas concentraciones. En la tabla 8.22 se muestra su concentración total, disuelta y en suspensión para dos muestras de lixiviado tomadas

## Resultados y discusión

de la torre de extracción 3 el 07/11/2005 y 21/11/2005, respectivamente. El análisis no consideró el precipitado ácido formado durante la digestión de las muestras ya que no contenía metales pesados.

Tabla 8.22. Concentración de metales pesados (total, disuelta y en suspensión) en el lixiviado extraído de la torre de extracción 3 en muestras tomadas el 07/11/2005 y 21/11/2005.

Metal	07/11/2005						21/11/2005					
	Total		Disuelto		En suspensión		Total		Disuelto		En suspensión	
	Conc (mg/l)	Error	Conc (mg/l)	Error	Conc (mg/l)	Error	Conc (mg/l)	Error	Conc (mg/l)	Error	Conc (mg/l)	Error
Ag (mg/l)	0.0163	0.0100	0.0132	0.0569	0.0031	0.0098	0.0206	0.0100	0.0074	0.0743	0.0132	0.0098
As (mg/l)	0.3656	0.1642	0.3499	0.3727	0.0157	0.0090	0.9667	0.1639	0.9469	0.3854	0.0198	0.0090
Cd (mg/l)	0.0114	0.0082	0.0095	0.0891	0.0019	0.0106	0.0053	0.0432	<0.1	0.0738	0.0009	0.0106
Co (mg/l)	0.1371	0.5785	0.1346	0.0704	0.0024	0.0063	0.1185	0.0079	0.1174	0.0831	0.0011	0.0063
Cr (mg/l)	0.5208	0.0414	0.5105	0.1597	0.0103	0.0090	0.5312	0.0497	0.4567	0.1007	0.0746	0.0090
Cu (mg/l)	0.1593	0.1384	0.0594	0.0776	0.0999	0.0102	0.0683	0.0322	0.0494	0.0544	0.0189	0.0102
Fe (mg/l)	19.4366	1.0809	14.3338	0.9326	5.1028	0.0951	13.6037	0.7293	10.1103	1.2663	3.4934	0.0951
Hg (mg/l)	0.0728	0.1057	0.0156	0.0699	0.0573	0.0116	0.0210	0.0325	0.0154	0.1066	0.0056	0.0116
Mn (mg/l)	0.3047	0.0783	0.2414	0.0854	0.0633	0.0190	0.3036	0.0492	0.2080	0.0561	0.0956	0.0190
Ni (mg/l)	0.3580	0.0403	0.3459	0.0281	0.0121	0.0122	0.3635	0.0918	0.3268	0.1279	0.0367	0.0122
Pb (mg/l)	0.0421	0.0147	0.0342	0.1711	0.0079	0.0101	0.1331	0.0467	0.0407	0.0154	0.0924	0.0101
Zn (mg/l)	0.5526	0.1547	0.3967	0.1669	0.1560	0.0100	1.5106	0.3480	0.4974	0.3750	1.0132	0.0100

De entre los metales pesados detectados (Ag, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb y Zn), los presentes en mayores concentraciones fueron cromo, cobre, cinc, níquel, arsénico, manganeso y cobalto, metales frecuentemente detectados en lixiviados (Kjeldsen *et al.*, 2002). Los metales plata, cadmio, mercurio y plomo se encontraron a concentraciones más bajas. Las concentraciones de metales pesados en lixiviados suelen ser bajas, en el nivel de microgramos por litro a unos miligramos por litro, sobre todo en lixiviados de fase metanogénica (Christensen *et al.*, 1994; Kjeldsen *et al.*, 2002; Baun and Christensen, 2004).

En la figura 8.18 se muestra el porcentaje disuelto y en suspensión de cada uno de los metales en las dos muestras analizadas. Los metales arsénico, cadmio, cobalto, cromo, hierro, manganeso y níquel se encontraron en su mayor parte en forma disuelta, mientras que para los metales plata, cobre, mercurio, plomo y cinc el porcentaje varió según la muestra tomada. El contenido en sólidos en suspensión fue de 707.5 mg/l para la muestra tomada el 7/11/2005 y de 950 mg/l para la muestra del 21/11/2005.

## Resultados y discusión

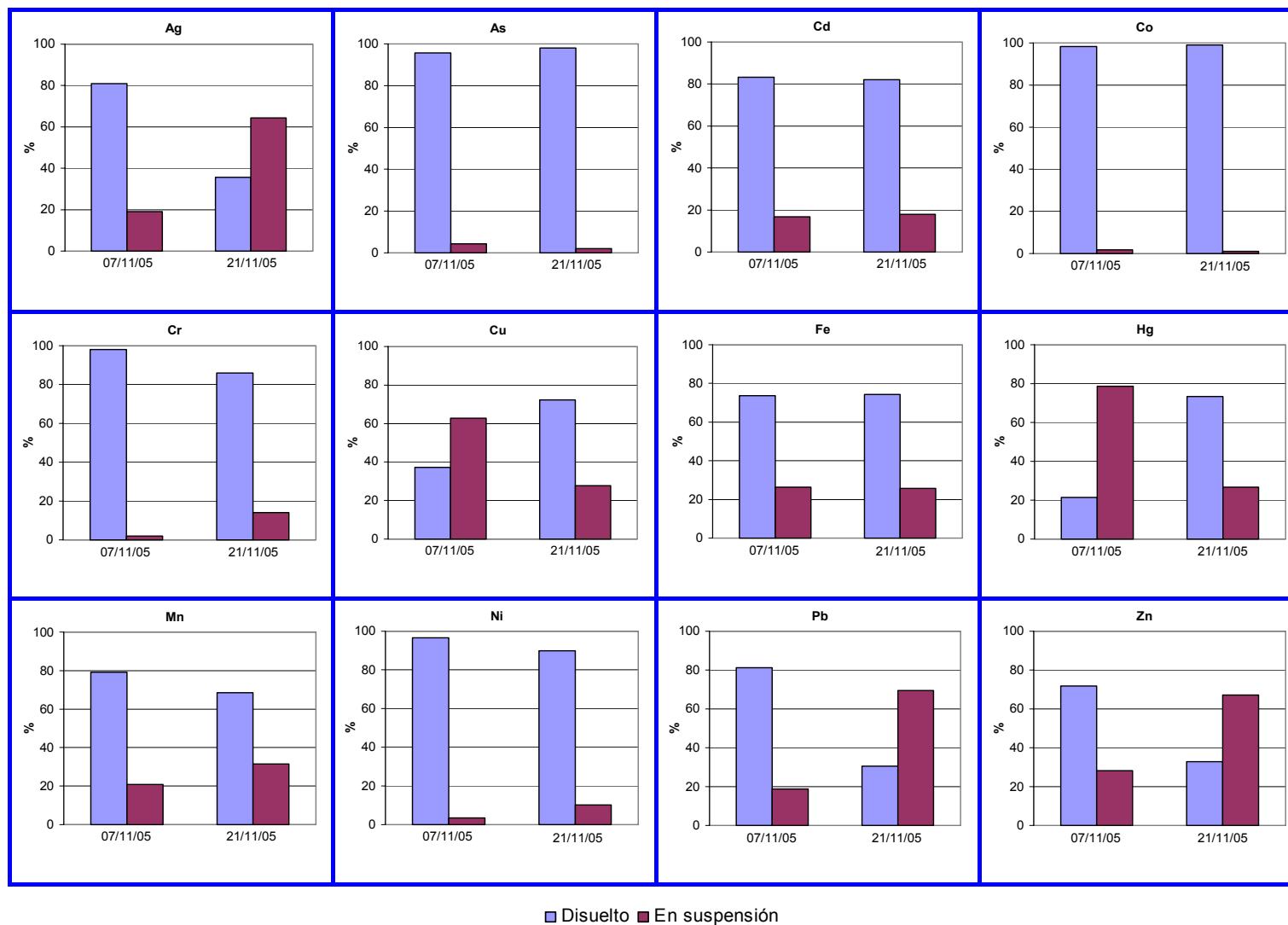


Figura. 8.18. Parte disuelta y en suspensión de los diferentes metales analizados.



Los metales en ambientes acuáticos se pueden encontrar como iones metálicos libres, complejos inorgánicos, complejos orgánicos y asociados con coloides. La distribución de los metales entre las diferentes especies dependerá de la naturaleza de cada metal así como de los diferentes parámetros químicos como el pH, condiciones redox, concentración de los principales cationes y aniones y el tipo y cantidad de material orgánico y coloidal (Baun and Christensen, 2004).

En la bibliografía se encuentran diversos estudios sobre especiación de metales pesados en lixiviados. De ellos destacan los estudios realizados por Jensen and Christensen (1999), Gounaris *et al.* (1993), Klein and Niessner (1996), Jensen *et al.* (1999), Christensen and Lun (1989), Holm *et al.* (1995), Christensen *et al.* (1999) y Papini *et al.* (2001) (Review de Baun and Christensen, 2004). La definición de la fracción disuelta difiere según el estudio. En unos casos se define como la fracción que pasa a través de un filtro de 0.45  $\mu\text{m}$ , mientras que en otros estudios se define como la fracción menor de 0.001  $\mu\text{m}$ . La mayor parte de los estudios están de acuerdo en que la principal parte de los metales pesados en el lixiviado está asociada con coloides o presente como complejos orgánicos o inorgánicos, mientras que los metales iónicos libres constituyen menos del 30%, típicamente menos del 10% de la concentración total de metales (Baun and Christensen, 2004).

Generalmente, en los estudios revisados, una amplia fracción de los metales pesados se encontró en la fracción coloidal. Los coloides asociados con los metales eran ampliamente material orgánico aunque también se han identificado coloides inorgánicos, especialmente precipitaciones de sulfuro con Cu y Zn (Jensen and Christensen, 1999; Jensen *et al.*, 1999).

En todos los estudios Cd, Cr, Cu y Pb estaban fuertemente asociados con materia coloidal. Con respecto a Ni y Zn, la distribución entre coloides inorgánicos y orgánicos varió entre las investigaciones y se encontraron también asociaciones inorgánicas significativas. As se mostró principalmente asociado con los coloides inorgánicos de mayor tamaño, mientras que Co, como la mayor parte de los otros metales pesados, se encontró ampliamente en las fracciones coloidales más pequeñas, probablemente como asociaciones orgánicas.

En cuanto a las especies disueltas, en casi todos los estudios publicados los complejos orgánicos disueltos fueron una parte muy importante (a menudo la dominante) de todas las especies para todos los metales estudiados. Aparte de complejos orgánicos sólo se encontraron unos cuantos ligandos inorgánicos (hidróxidos, carbonatos y cloruros).

La distribución de los metales puede variar según la muestra. En estudios realizados por Jensen and Christensen (1999) y Gounaris *et al.* (1993) se detectaron variaciones entre los lixiviados investigados con respecto a la distribución de los elementos entre las fracciones coloidales.

Debido a que los metales pesados en el lixiviado están significativamente asociados con partículas, la toma de muestras también influye en el contenido en metales pesados. Si el muestreo del lixiviado se realiza a través de una bomba, es importante tener en cuenta la velocidad y el tiempo de bombeo, ya que pueden influir en el desprendimiento de partículas y coloides, afectando en consecuencia el contenido en metales pesados de la muestra (Baun and Christensen, 2004). En nuestro caso, las muestras se extrajeron directamente del fondo del vertedero a través de una bomba. En consecuencia ésta pudo ser una de las causas de las diferencias detectadas entre fracciones disueltas y en suspensión entre las dos muestras tomadas del mismo pozo de extracción pero en períodos de tiempo distintos.

Se ha demostrado además una influencia de la edad del lixiviado en la especiación de los metales pesados. Papini *et al.* (2001) estudiaron la especiación de Cd, Cu y Ni en tres lixiviados de vertedero de diferente edad y para todos los metales pesados encontraron un comportamiento claramente diferente entre los lixiviados jóvenes y los más antiguos, de forma que los más antiguos presentaban una mayor capacidad de complejación con respecto a los jóvenes. También se mostró una dependencia con la edad de la distribución por tamaños, de forma que la mayor parte de los 3 metales en el lixiviado joven se encontraron en la fracción de menor tamaño, mientras que en el lixiviado antiguo se encontraron generalmente en las fracciones mayores de 0.001  $\mu\text{m}$ .

A la hora de seleccionar el sistema de tratamiento es importante conocer tanto la concentración de metales pesados como la especiación de los mismos. Su mecanismo de eliminación será distinto en función de que se encuentren en forma disuelta o en suspensión. La fracción coloidal de los metales pesados es menos tratable y más móvil que la fracción disuelta (Jensen and Christensen, 1999). Los coloides y metales complejados orgánicamente se pueden eliminar mediante un tratamiento físico-químico (ej floculación), mientras que la precipitación química directa puede ser menos eficiente debido a la baja fracción de metales iónicos libres (Baun and Christensen, 2004). Por otro lado, se han dado casos de inhibición del tratamiento biológico con altas concentraciones de ciertos metales como cobre, cinc y níquel (McBean *et al.*, 1995). Además, la presencia combinada de muchos metales pesados puede llevar a efectos sinérgicos (Çeçen *et al.*, 2000). También, la presencia de metales pesados puede dar problemas en la disposición del fango, tanto en sistemas biológicos como físico-químicos, ya que algunos metales como cinc, hierro, manganeso y plomo tienden a estar de dos a tres veces más concentrados en el fango que en el influente (McBean *et al.*, 1995).

En la tabla 8.23 se muestran las concentraciones de los principales **compuestos orgánicos xenobióticos** presentes en el lixiviado de los pozos de extracción Y1 e Y5 en muestras puntuales tomadas el 26/08/05 (Datos proporcionados por los gestores del vertedero, analizados por los servicios analíticos ALcontrol Geochem). En dicha tabla se muestran compuestos orgánicos xenobióticos como los compuestos orgánicos volátiles y otros semivolátiles, fenoles, hidrocarburos aromáticos policíclicos y ftalatos. La mayoría de estos compuestos se encuentran a bajas concentraciones, en el orden de  $\mu\text{g/l}$ .

Los compuestos presentes en el lixiviado en mayor concentración en las muestras de lixiviado analizadas fueron 4-Metilfenol y fenol. También se detectaron otros cresoles como 2-Metilfenol y 2,4-Dimetilfenol, aunque en menores concentraciones, y 2,4-Diclorofenol en concentraciones muy bajas. Otros autores también han observado la presencia de estos compuestos en muestras de lixivios de vertedero (Reinhart, 1993; Jiménez *et al.*, 2002; Slack *et al.*, 2004).

## Resultados y discusión

Tabla 8.23. Principales compuestos orgánicos xenobióticos presentes en el lixiviado del vertedero de Harnhill. Muestras puntuales tomadas el 26/08/05 de los pozos de extracción Y1 y Y5 (Datos proporcionados por los gestores del vertedero, analizados por los servicios analíticos ALcontrol Geochem).

Compuesto	Pozo de extracción		Compuesto	Pozo de extracción	
	Y1	Y5		Y1	Y5
<b>Compuestos orgánicos volátiles</b>			<b>Fenoles</b>		
Benceno (µg/l)	4	6	2-Metilfenol (µg/l)	36	30
Tolueno (µg/l)	57	103	2,4-Diclorofenol (µg/l)	3	2
p/m-Xileno (µg/l)	29	40	2,4-Dimetilfenol (µg/l)	39	36
o-Xileno (µg/l)	11	16	4-Metilfenol (µg/l)	6367	4831
Isopropilbenceno (µg/l)	2	3	Fenol (µg/l)	5685	4565
Propilbenceno (µg/l)	2	2	<b>Hidrocarburos aromáticos policíclicos</b>		
1.2.4-Trimetilbenceno (µg/l)	15	18	Fluoreno (µg/l)	2	2
4-Isopropiltolueno (µg/l)	40	51	Fluorantreno (µg/l)	2	2
1.3.5-Trimetilbenceno (µg/l)	4	5	Fenantreno (µg/l)	2	3
<b>Otros semivolátiles</b>			Pireno (µg/l)	1	1
4-Cloroanilina (µg/l)	3	2	Naftaleno (µg/l)	4	2
Carbazol (µg/l)	3	2	<b>Ftalatos</b>		
Dibenzofurano (µg/l)	1	1	Bis(2-etilhexil) ftalato (µg/l)	53	66

Entre los compuestos orgánicos volátiles destacan los hidrocarburos aromáticos (benceno, tolueno y xilenos), que son los compuestos orgánicos xenobióticos encontrados más frecuentemente en lixiviados y a mayores concentraciones (Reinhart, 1993; Riediker *et al.*, 2000; Christensen *et al.*, 2001; Kjeldsen *et al.*, 2002; Jiménez *et al.*, 2002; Slack *et al.*, 2005). También se encuentran en concentraciones más elevadas que el resto de compuestos orgánicos volátiles los compuestos 1.2.4-Trimetilbenceno y 4-Isopropiltolueno.

En relación a los hidrocarburos aromáticos policíclicos destacan los compuestos Fluoreno, Fluorantreno, Naftaleno, Fenantreno y Pireno.

De entre los ftalatos, destaca el compuesto Bis-(2-etilhexil)ftalato, que suele ser uno de los más frecuentes en lixiviados (Jiménez *et al.*, 2002; Slack *et al.*, 2005), probablemente procedente de algún residuo plástico depositado en el vertedero (Nascimento Filho *et al.*, 2003; Jonsson *et al.*, 2003).

También se encuentran presentes furanos como el dibenzofurano, detectado asimismo en lixiviados en otros estudios encontrados en la bibliografía (Pavelka *et al.*, 1993; Jiménez *et al.*, 2002).

La presencia de estos compuestos habrá de ser tenida en cuenta a la hora de la selección del sistema de tratamiento más adecuado, ya que la mayoría de estos compuestos son recalcitrantes y no degradables mediante un proceso biológico.

El **color** del lixiviado fue similar al del lixiviado de Alhendín, aunque algo menos intenso debido a que se encontraba más diluido. Como se mostró anteriormente (ver tabla 8.22), se detectó la presencia de hierro con concentraciones entre 13.60 y 19.44 mg/l. Este elemento puede ser el responsable de la coloración del lixiviado (Al Yaqout *et al.*, 2003), junto con sustancias húmicas (Tatsi *et al.*, 2002; Zouboulis *et al.*, 2004).

También presentó un fuerte **olor** desagradable, probablemente debido a un alto contenido en ácidos grasos volátiles (Inanc *et al.*, 2000). El olor fue diferente al del lixiviado del vertedero de Alhendín. Esto pudo ser debido a una mayor estabilización del lixiviado español, al ser sometido a recirculación y almacenamiento en balsas. El lixiviado de Harnhill, en cambio, no recibe ningún tipo de tratamiento previo que pueda eliminar o reducir los compuestos que le dan mal olor, ya que se extrae directamente del fondo del vertedero en contacto directo con los residuos.

En general, la concentración de la mayoría de parámetros varió en función del punto y de la fecha de muestreo. Análisis previos realizados por los gestores del vertedero también muestran variaciones en la composición del lixiviado en función del punto de muestreo (Marcus Hodges, 2004), aunque los valores se mantienen dentro de un rango. Estas diferencias entre puntos de muestreo dentro de la misma fase se deben probablemente a la coexistencia de residuos en diferentes fases de descomposición, al ser depositados en distintas fechas. También podría ser debido a un muestreo a distinta profundidad. Además es probable que se esté produciendo migración de lixiviado provenientes de las fases 1, 2 y 3 a la fase 4, así como

entrada de aguas subterráneas que podrían modificar la composición del lixiviado generado exclusivamente en la fase 4.

Sin embargo, el muestreo realizado al lixiviado del vertedero de Harnhill no es suficiente para poder determinar diferencias en la composición del lixiviado entre puntos de muestreo, ni para poder reflejar las posibles variaciones en la composición, estacionales o con la edad. Tampoco permite realizar un análisis estadístico multivariante de correlaciones de Pearson y de análisis de componentes principales como el realizado para el caso del lixiviado del vertedero de Alhendín.

Se requeriría un muestreo anual en distintas fechas de muestreo y en distintos pozos de muestreo para poder determinar la variación estacional y espacial del lixiviado del vertedero de Harnhill.

#### **b) Factores influyentes en la composición del lixiviado**

En la composición del lixiviado del vertedero de Harnhill influyen los mismos factores comentados para el caso del lixiviado del vertedero de Alhendín (forma de gestión del lixiviado y características del vertedero (forma de explotación, naturaleza de los residuos depositados, edad)) (Qasim *et al.*, 1994; Christensen *et al.*, 1994).

En relación a la gestión del lixiviado, éste extrae directamente del fondo en contacto con los residuos, sin ser sometido a ningún proceso de almacenamiento ni de recirculación como en el caso del vertedero español, procesos que contribuyen a la estabilización del lixiviado (Lee *et al.*, 1994; Tatsi *et al.*, 2002). Además, se produce una entrada de aguas subterráneas al vertedero, lo que podría también afectar a la composición del lixiviado.

En el vertedero se depositó una mezcla de residuos domésticos y comerciales sin una separación previa, por lo que el contenido en materia orgánica de los residuos susceptible de pasar al lixiviado es considerable, mayor que en el caso del vertedero de Alhendín.

En relación a la edad, la fase 4 del vertedero de Harnhill estuvo en operación desde 1996 hasta 2003. Para las muestras tomadas en septiembre de 2005 hasta enero de 2006, los residuos depositados en el vertedero tendrían una edad desde aproximadamente 3 años hasta 10 años. En este caso no hay partes activas en el vertedero, sino que todas están clausuradas. A pesar de esto, es muy probable que dentro de la misma fase del vertedero coexistan residuos en distintas fases de descomposición, ya que no se depositaron todos a la vez, sino que fueron depositándose en un período de 7 años. Además también hay constancia de entrada de agua subterránea a esta fase del vertedero y se cree también que lixiviado de las fases contiguas (fases 1, 2 y 3), donde los residuos depositados tienen una mayor edad y en consecuencia estarán en una fase más avanzada de estabilización, está migrando hasta la fase 4. Por este motivo, es difícil relacionar la composición del lixiviado con la fase de descomposición de los residuos.

Las características del lixiviado de la fase 4 del vertedero de Harnhill se corresponden en mayor medida con la de un vertedero sellado en una fase metanogénica de la descomposición que es consistente con la edad de los residuos y con el pH (Kjeldsen *et al.*, 2002).

Si se comparan con las características de distintos lixiviados procedentes de vertederos ubicados en distintas partes del mundo mostradas en las tablas 1.3 y 1.4 de la parte introductoria, se observa que sus valores no coinciden con ninguno de los vertederos mostrados en las tablas. Esto es debido a la compleja composición del lixiviado y a su variabilidad temporal, de forma que es difícil encontrar dos lixiviados con las mismas características. Incluso en el mismo vertedero, la composición del lixiviado varió en función del pozo de muestreo y de la fecha de muestreo.

### **c) Tratamientos aplicables**

Basándose fundamentalmente en el factor de biodegradabilidad, se podría seleccionar el tipo de sistema de tratamiento más adecuado para este lixiviado (Gómez, 2001), aunque sería necesario realizar un muestreo más amplio con objeto de determinar su variabilidad temporal. El sistema deberá ser flexible a los cambios

en caudal y concentración de contaminantes propio del lixiviado. A la hora del diseño del sistema de tratamiento será necesario considerar también el posible tratamiento de las aguas subterráneas contaminadas junto con el propio lixiviado.

Los valores del factor de biodegradabilidad fueron variables y oscilaron entre 0.34 y 0.57. En este caso se encontraría en el rango de aplicación de los procesos físico-químicos y de los sistemas biológicos de biopelícula fija (Gómez, 2001).

Para un buen diseño del sistema de tratamiento deberían realizarse previamente ensayos en laboratorio para seleccionar el sistema de tratamiento más adecuado para el lixiviado.

Un sistema biológico de biopelícula fija como el de los lechos inundados podría emplearse para la eliminación de la parte biodegradable del lixiviado. Un sistema físico-químico sería además necesario para eliminar los compuestos tóxicos y recalcitrantes que no pueden ser eliminados mediante un sistema de tratamiento biológico.

Considerando las ventajas de los lechos inundados y los resultados previos obtenidos con el lixiviado del vertedero de Alhendín, se seleccionó este sistema de tratamiento para la investigación realizada relativa al tratamiento del lixiviado del vertedero de Harnhill.

#### **8.1.4. Comparación entre los lixiviados analizados**

En general, el lixiviado de Alhendín presentó una mayor concentración en la mayoría de parámetros en relación al lixiviado del vertedero de Harnhill. Sin embargo, resulta difícil comparar los resultados obtenidos en cuanto a composición de los dos lixiviados analizados, principalmente debido a que el número de muestras y los períodos analizados no son los mismos, así como a la variabilidad en la composición del lixiviado en relación a la fecha de muestreo y al punto de muestreo.

A pesar de esto, las diferencias en composición entre los lixiviados analizados pueden atribuirse principalmente a una serie de factores influyentes en las características de los lixiviados como son el clima, la edad de los vertederos, la



naturaleza de los residuos depositados y la forma de gestión de los lixiviados (Qasim *et al.*, 1994; Christensen *et al.*, 1994).

En Granada el **clima** es menos lluvioso que en Inglaterra, lo que podría ser una razón por la que el lixiviado de Harnhill está más diluido que el de Alhendín. Se ha demostrado que en climas lluviosos el lixiviado tiende a estar más diluido que en climas áridos (Al-Yaqout *et al.*, 2003).

La **edad** del vertedero se ha demostrado que es uno de los factores que más influyen en la composición del lixiviado (Christensen *et al.*, 1994). En el caso de los vertederos estudiados, el de Alhendín es relativamente joven, presentando partes selladas y partes activas donde se siguen depositando residuos frescos. En el de Harnhill, por el contrario, todas las fases se encuentran ya selladas, desarrollándose entre 1966 y 2004, año en el que se selló la última fase del vertedero. La edad de los residuos se ve reflejada en la composición del lixiviado.

La **composición de los residuos** depositados en los vertederos estudiados también difiere significativamente. Al vertedero de Alhendín sólo va el rechazo de los residuos tras pasar por la planta de recuperación y compostaje. En el vertedero de Harnhill, en cambio, se depositó una mezcla de residuos domésticos, comerciales e industriales sin realizar ninguna separación previa. Esto hace que el contenido en materia orgánica de este lixiviado sea mayor que en el de Alhendín, ya que en éste, la mayor parte de la materia orgánica es separada previamente para la obtención de compost.

Por último, otros de los factores influyentes es la **forma de gestión del lixiviado**. En el vertedero de Alhendín el lixiviado se recoge en balsas en donde es almacenado y desde donde se vuelve a recircular al vertedero. Esto hace que el lixiviado reciba un tratamiento previo en el propio vertedero. En el vertedero de Harnhill, sin embargo, el lixiviado es bombeado directamente desde el fondo mediante pozos de bombeo hasta un nivel determinado y es llevado hasta una planta de tratamiento de aguas residuales urbanas cercana.

### 8.1.5. Conclusiones previas

- El lixiviado del vertedero de Alhendín presenta una elevada concentración de distintos contaminantes, provenientes de la descomposición de algún residuo presente en el vertedero. Presenta altas concentraciones de DQO (12158.33-74133.33 mgO<sub>2</sub>/l) y de DBO<sub>5</sub> (2555.83-39000.00 mgO<sub>2</sub>/l) con una biodegradabilidad media (DBO<sub>5</sub>/DQO = 0.18-0.62), mayor en la balsa B1. El contenido en sólidos totales también es elevado (14708.43-71060.00 mg/l), encontrándose la mayor parte en forma disuelta (85-99%), con fracciones fijas y volátiles en proporción variable tanto para la parte disuelta como para la parte en suspensión. La mayor parte del nitrógeno se encuentra en forma de amonio con concentraciones entre 854.08 y 4083.03 mg/l. De entre los iones destacan cloruro y sodio con concentraciones entre 3197.53-11212.97 mg/l y 1849.24-5478.65 mg/l, respectivamente. Presenta un pH ligeramente alcalino con valores comprendidos entre 7.11 y 8.17 y con cierta capacidad tamponadora. El potencial redox es negativo con valores entre -41.00 y -64.3 mV. La conductividad es elevada con valores entre 21.60 y 43.90 mS/cm. Presenta un color negro-marrón rojizo y un fuerte olor.
- Sólo existen diferencias estadísticamente significativas en relación a la balsa de lixiviados muestreada en el vertedero de Alhendín para la DBO<sub>5</sub>, SSV y pH, y estas diferencias sólo se dan entre la balsa B1 y las demás balsas, debido al aporte de materia orgánica proveniente de las pilas de compostaje, no existiendo diferencias entre las balsas B4, B5 y B6.
- El lixiviado del vertedero de Alhendín presenta una variación estacional en la composición debido principalmente a diferencias en las precipitaciones y en las temperaturas y en las tasas de evaporación.
- Existe una buena correlación entre gran parte de los parámetros analizados al lixiviado de Alhendín. Un análisis de componentes principales permite agrupar a los parámetros analizados (excluyendo a SST, N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Br<sup>-</sup> y SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) en 4 componentes. La primera

componente incluye a  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ , STF, SDV, STV,  $Na^+$ ,  $Cl^-$  y la segunda componente  $DBO_5$ , con DQO y  $F^-$  entre la primera y segunda componente. En la tercera componente se incluye SDT, ST, SDF y conductividad y en la cuarta componente pH, SSF, POR y SSV, presentando el pH una relación negativa con el resto de variables de la componente 4.

- Las características específicas del vertedero de rechazo de Alhendín y la forma de gestión del lixiviado influyen en la composición final del lixiviado generado, que difiere de otros lixiviados de la bibliografía procedentes de vertederos convencionales. El lixiviado se puede clasificar como lixiviado medio, parcialmente estabilizado por la práctica de gestión del mismo consistente en almacenamiento en balsas y recirculación y por la coexistencia en el mismo vertedero de zonas activas con residuos recientemente depositados y de zonas clausuradas con residuos de mayor edad.
- El tratamiento requerido para el lixiviado del vertedero de Alhendín, en función de sus características, consistiría en un tratamiento biológico de biopelícula fija para eliminar la parte biodegradable y un tratamiento físico-químico para la parte recalcitrante.
- El lixiviado del vertedero de Harnhill contiene diversos contaminantes, procedentes de los procesos de descomposición de los residuos depositados en el vertedero. Se encuentra a temperaturas entre 52 y 58°C. Presenta altas concentraciones de DQO (12900.00-35300.00  $mgO_2/l$ ) y de  $DBO_5$  (5800.00-18000.00  $mgO_2/l$ ), con una biodegradabilidad media ( $DBO_5/DQO = 0.34-0.57$ ). La concentración de sólidos en suspensión varía entre 403.01-950.00  $mg/l$ . Los sólidos totales disueltos se encuentran en el orden de 43500  $mg/l$ , con un 49.7% volátil. La mayor parte del nitrógeno se encuentra en forma amoniacal. De entre los iones destacan cloruro y sodio con concentraciones entre 733.93-3806.41  $mg/l$  y 2654.59-3081.80  $mg/l$ , respectivamente. Presenta un pH ligeramente alcalino con valores comprendidos entre 7.74 y 8.86 y cierta capacidad

tamponadora. A pH 5.06 se forma un precipitado blanco que se corresponde con ácido benzoico. El potencial redox es negativo con valores entre -91.50 y -31.70 mV. La conductividad es elevada con valores entre 23.60 y 33.80 mS/cm. También contiene distintos metales pesados (plata, arsénico, cadmio, cobalto, cromo, cobre, mercurio, manganeso, níquel, plomo y cinc) y distintos compuestos orgánicos xenobióticos (Fenoles y cresoles, hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos aromáticos policíclicos, ftalatos, furanos), aunque en bajas concentraciones. Presenta un color negro-marrón rojizo y un fuerte olor.

- Las características específicas del vertedero de Harnhill influyen en la composición final del lixiviado generado, que difiere de otros lixiviados de la bibliografía. La composición del lixiviado de Harnhill se corresponde con la de un lixiviado medio en fase metanogénica de la descomposición.
- Los tratamientos aplicables al lixiviado del vertedero de Harnhill, en función de sus características, son un sistema físico-químico para eliminar la parte recalcitrante en combinación con un sistema de biopelícula para retirar la parte biodegradable contenida en el lixiviado.
- Existen diferencias en cuanto a composición entre el lixiviado del vertedero de Alhendín y el de Harnhill, debidas principalmente a diferencias en factores como el clima, edad de los vertederos, naturaleza de los residuos depositados y forma de gestión del lixiviado.

## 8.2. ENSAYOS DE COAGULACIÓN-FLOCULACIÓN

Como se ha demostrado en diferentes estudios sobre caracterización de lixiviado (Alkalay *et al.*, 1998; Kjeldsen *et al.*, 2002), este efluente contiene una serie de compuestos orgánicos residuales y refractarios así como compuestos tóxicos (metales pesados, altas concentraciones de amonio, etc.) que no pueden ser eliminados mediante un tratamiento biológico, sino que es necesario aplicar un tratamiento físico-químico (Bae *et al.*, 1999; Wichitsathian *et al.*, 2004).

Como se comentó en la parte introductoria, de entre todos los sistemas de tratamiento físico-químico, la coagulación-floculación ha sido uno de los procesos más empleados y más estudiados en el tratamiento de lixiviados de vertedero, como se puede leer en los numerosos estudios realizados al respecto con lixiviados de distintas características (Diamadopoulou, 1994; Gau *et al.*, 1996; Amokrane *et al.*, 1997; Yoon *et al.*, 1998; Lin *et al.*, 2000; Ramírez *et al.*, 2000; Trebouet *et al.*, 2001; Ahn *et al.*, 2002b; Otal *et al.*, 2002; Wang *et al.*, 2002; Kargi *et al.*, 2003; Tatsi *et al.*, 2003; Monje-Ramírez *et al.*, 2004; Silva *et al.*, 2004; Bila *et al.*, 2005). Sin embargo, los reactivos empleados, dosis y pH óptimos y rendimientos de eliminación de contaminantes varían en cada estudio, en función del tipo y características del lixiviado. En consecuencia, no fue posible partir de investigaciones previas realizadas por otros investigadores, sino que hubo que realizar los ensayos para el lixiviado de Alhendín en particular, ya que no se pueden extrapolar los resultados de otros estudios debido a que cada lixiviado tiene sus características propias.

Por este motivo, se realizaron una serie de ensayos con distintos reactivos y a diferentes dosis con objeto de determinar las condiciones óptimas de funcionamiento y estudiar los rendimientos de eliminación de contaminantes del proceso de coagulación-floculación aplicado al lixiviado de Alhendín, comparándolo con los resultados previos obtenidos por otros investigadores. En el plan de trabajo se detallan los experimentos realizados.

### 8.2.1. Plan de trabajo

Los ensayos de coagulación-floculación se realizaron con lixiviado procedente del vertedero de Alhendín con muestras tomadas de las balsas B4 y B5. En la tabla 8.24 se detallan las fases seguidas durante esta parte de la investigación, especificando los reactivos y las dosis empleadas.

Tabla 8.24. Plan de trabajo seguido en los ensayos de coagulación-floculación.

Ensayos	Variable	Reactivos	Dosis	
			Coagulante	Floculante
Floculantes catiónicos	Floculante Dosis floculante	CM/25, CM/30, CM/50, CM/80, CV/300, CV/850	-	0, 0.5, 1, 2, 3, 4 mg/l
Coagulantes	Coagulante Dosis coagulante	Cloruro férrico, Ferriclar, SAL-8.2, PAX-18 y PA/15	0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1, 2, 3 ml/l	-
Coagulantes + floculantes	Coagulante Floculante Dosis floculante	Coagulantes: Cloruro férrico, Ferriclar, SAL- 8.2 y PAX-18 Floculantes: A05.L , A10.L , A20.L, A30.L y N01.L	1 ml/l	0, 3.5, 7, 10, 14, 18 ml/l
Selección dosis óptimas coagulante y floculante	Dosis coagulante Dosis floculante	Cloruro férrico +A/20.L SAL 8.2 +A/30.L PAX-18+A/30.L	0.5, 1, 1.5, 2 ml/l	3.5, 7, 10, 14, 18 ml/l
Efecto carga contaminante	[DQO] = 12075.00, 18583.33, 21250.00, 28816.67, 32583.33, 44416.67 mg O <sub>2</sub> /l	Cloruro férrico (0.5 ml/l) + A/20.L (14 ml/l) SAL 8.2 (1 ml/l) + A/30.L (10 ml/l) PAX-18 (0.5 ml/l) + A/30.L (10 ml/l)		
Efecto pH	pH= 2, 4, 6, 8, 10, 12	Cloruro férrico (0.5 ml/l) + A/20.L (14 ml/l) SAL 8.2 (1 ml/l) + A/30.L (10 ml/l) PAX-18 (0.5 ml/l) + A/30.L (10 ml/l)		

En resumen las fases seguidas fueron las siguientes:

- En primer lugar se ensayaron distintos floculantes catiónicos de diferente peso molecular y cationicidad a diferentes dosis.
- En segundo lugar se probaron distintos coagulantes de hierro y de aluminio y un coagulante orgánico a diferentes dosis.
- En una tercera fase se estudió la combinación de los coagulantes de hierro y de aluminio con distintos floculantes aniónicos y un floculante no iónico, manteniendo fija la dosis de coagulante y variando la dosis de floculante.

- Tras seleccionar las combinaciones de coagulante y de floculante óptimas se ensayaron distintas dosis de coagulante y de floculante con objeto de optimizar las dosis de reactivos.
- Una vez seleccionadas las dosis óptimas, se realizaron ensayos variando la carga orgánica del lixiviado con objeto de determinar su efecto en los rendimientos del proceso.
- En último lugar se realizaron ensayos con un ajuste previo del pH del lixiviado a distintos valores con objeto de determinar su influencia en los rendimientos del proceso, así como el pH óptimo de funcionamiento.

### **8.2.2. Ensayos con floculantes catiónicos de distinto peso molecular y cationicidad**

Los floculantes catiónicos son polímeros cargados positivamente que, debido a su carácter catiónico, pueden ser usados sin necesidad de la adición de coagulantes, actuando de forma parecida a éstos, de forma que pueden emplearse como floculantes y coagulantes al mismo tiempo (Company, 2000). Los polímeros catiónicos pueden hacer la función de coagulantes mediante la formación de puentes, o mediante neutralización de la carga, o mediante ambos procesos simultáneamente (Company, 2000). Se ha demostrado, por ejemplo, que los polielectrolitos catiónicos son capaces de eliminar sustancias húmicas, comúnmente presentes en lixiviados, mediante neutralización de cargas (Lee *et al.*, 2003).

Para los ensayos se seleccionaron varios floculantes catiónicos de distinto peso molecular y cationicidad suministrados por Chemipol<sup>®</sup>. En concreto se emplearon dos floculantes catiónicos de bajo peso molecular y baja cationicidad (Chemifloc-CM/25 y CM/30), dos de bajo peso molecular y cationicidad media-alta (Chemifloc-CM/50 y CM/80) y dos de alto peso molecular (Chemifloc-CV/300 y CV/850). Los ensayos se realizaron a pH libre sin ajuste del mismo. El pH inicial del lixiviado, situado entre 7 y 8 se encontraba dentro del rango de pH de aplicación de estos polímeros (4-8) (Company, 2000). Se aplicaron a dosis comprendidas entre 0 y 4 mg/l. El pH no sufrió modificaciones durante el tratamiento, manteniéndose en valores muy próximos al pH inicial de las muestras.

Las concentraciones medias de DQO y de sólidos totales y el pH medio del lixiviado empleado en los ensayos con floculantes catiónicos, así como sus desviaciones típicas se muestran en la tabla 8.25.

Tabla 8.25. Características del lixiviado empleado en los ensayos con floculantes catiónicos.

	Media	Desviación típica
[DQO] (mg O <sub>2</sub> /l)	30703.24	1435.35
[ST] (mg/l)	30042.85	1149.34
pH	7.46	0.25

Para el caso del lixiviado, a diferencia del tratamiento de coagulación-floculación de aguas potables y otros tipos de aguas residuales menos contaminadas, la observación de la formación de los **flóculos** y la sedimentación de los mismos se vio dificultada por el color negro del lixiviado.

Aún así, se puede hacer una descripción de los flóculos basándose en el aspecto observado en la parte superficial de los vasos y en los flóculos adheridos a las hélices del floculador tras la agitación.

La formación de los flóculos se inició a los pocos segundos de añadir los reactivos para todos los floculantes empleados y para todas las dosis ensayadas (0.5, 1, 2, 3 y 4 mg/l). Los flóculos fueron aumentando en número y tamaño con el paso del tiempo.

El aspecto de los flóculos formados no fue el mismo para todos los floculantes ensayados. Los flóculos de los floculantes de menor peso molecular y cationicidad (CM/25 y CM/30) presentaron un aspecto esponjoso-migajoso y pequeño tamaño (de 0.3-0.5 a 1-1.5 mm como máximo). Los flóculos de los floculantes de peso molecular bajo y cationicidad media-alta (CM/50 y CM/80), en cambio, se caracterizaron por ser delgados, alargados y de aspecto filamentoso, al igual que los de peso molecular alto, aunque estos últimos presentaron un aspecto más viscoso (más acentuado en CV/850) y un color marrón más claro.

La sedimentación de los flóculos no fue muy buena para los floculantes CM/25, CM/30, CM/50 y CM/80, de forma que transcurrido el tiempo de sedimentación aún



quedaban flóculos en superficie sin sedimentar. Los flóculos formados con los floculantes CV/300 y CV/850, en cambio, presentaron una mejor sedimentación.

El fango depositado en el fondo de los vasos tras el tiempo de sedimentación fue difícil de distinguir del sobrenadante debido a que ambas fases presentaron un color negro muy similar. Para los floculantes CM/25 y CM/30 sólo se observó una ligera capa de fango sedimentado, mayor en la dosis de 3 mg/l para CM/25 y en 4 mg/l para CM/30, aunque muy fina y fluida. En el caso de los floculantes CM/50 y CM/80 sólo quedó en el fondo una ligera capa de flóculos filamentosos sin llegar a formar un fango espeso. Para los floculantes CV/300 y CV/850 ocurrió algo similar.

En la figura 8.19 se representa la evolución de los rendimientos de eliminación de DQO y de sólidos totales obtenidos en función de la dosis para los distintos floculantes catiónicos ensayados.

En algunos de los floculantes los rendimientos de eliminación presentaron un máximo a una dosis determinada, a partir de la cual los rendimientos comenzaron a descender. En otros casos, en cambio, la curva presentó ascensos y descensos ilógicos en los rendimientos de eliminación. En ocasiones una dosis excesiva de coagulante puede aumentar la velocidad de la coagulación mediante dos mecanismos: 1) aumentando la concentración de hidróxido metálico precipitado y por tanto la velocidad de agregación y 2) atrapando partículas en agregados más grandes mediante coagulación por arrastre. En otros casos, por encima de la dosis óptima, puede producirse una desestabilización debido a inversión de cargas de las partículas y empeorarse la eficiencia del proceso (Stephenson and Duff, 1996). Esto podría explicar que en algunas ocasiones por encima de la dosis óptima se aumenten los rendimientos y en otras se disminuya. También podría deberse a la existencia de finos flóculos en superficie sin sedimentar que contribuyen al aumento de la DQO y de los sólidos totales y que interfieren en los análisis.

En un proceso de coagulación-floculación, la **dosis óptima** de reactivo depende de la naturaleza del agua residual, el pH, el propio reactivo empleado, así como los criterios seleccionados para juzgar qué constituye una dosis óptima (Stephenson and Duff, 1996).

Resultados y discusión

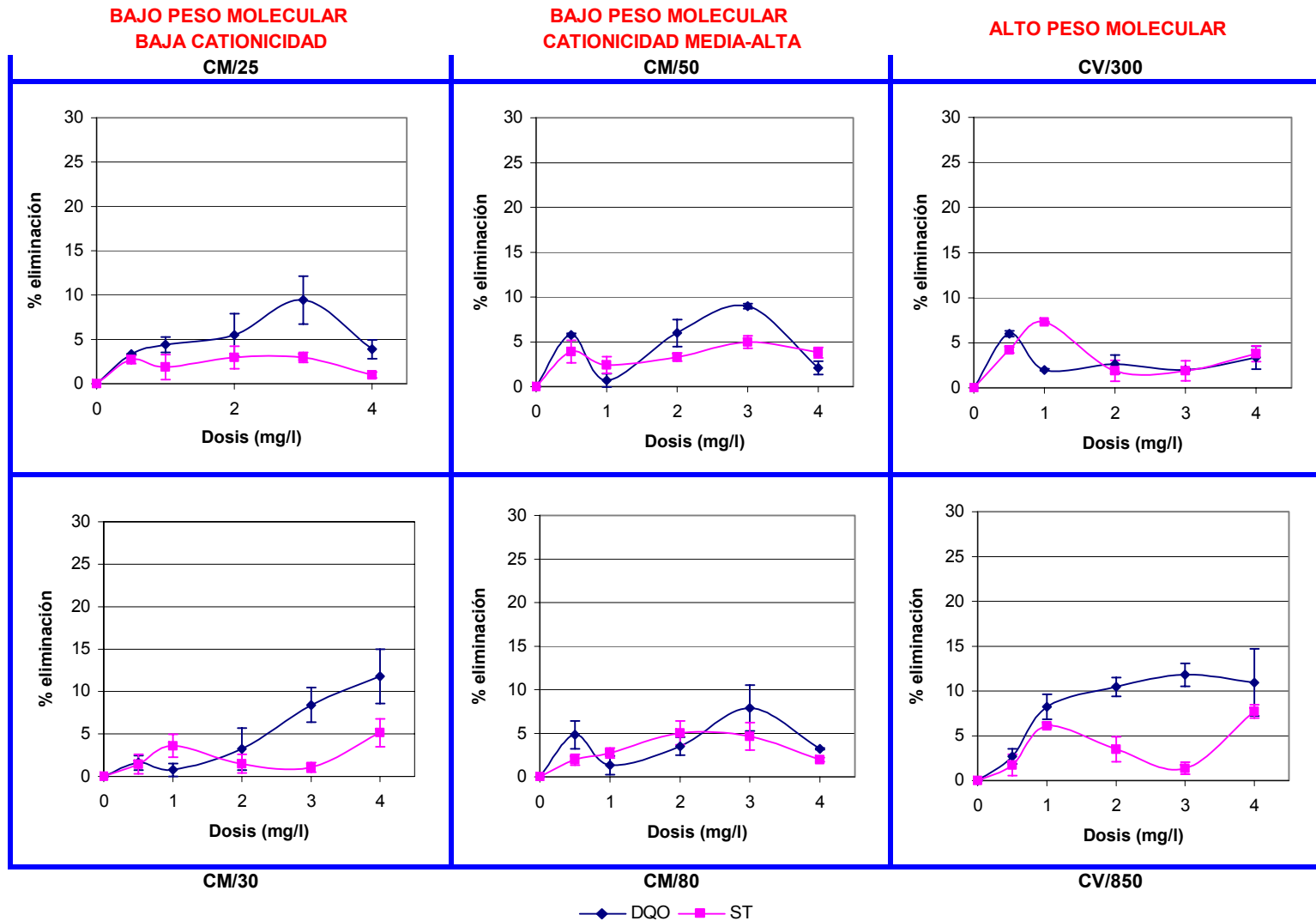


Figura 8.19. Rendimientos de eliminación de DQO y de ST en función de la dosis para los diferentes floculantes catiónicos ensayados.

En nuestro caso, los criterios empleados para seleccionar la dosis óptima se basaron fundamentalmente en los rendimientos de eliminación de DQO y de sólidos totales, así como en las características de sedimentación de los flóculos y formación de fango. Para ayudar a la selección de dicha dosis óptima se realizó también un análisis estadístico basado en un análisis de la varianza (ANOVA) y una comparación múltiple post hoc según el método de Scheffé. En la tabla 8.26 se muestran los resultados del análisis de varianza realizado.

Tabla 8.26. Análisis de varianza (ANOVA) comparando las dosis para cada floculante catiónico en relación a los rendimientos de eliminación de DQO y de sólidos totales obtenidos, respectivamente.

Floculante	DQO					ST				
	Suma de cuadrados	g.l.	Media cuadrática	F	Significación (p<0.05)	Suma de cuadrados	g.l.	Media cuadrática	F	Significación (p<0.05)
CM/25	494.113	6	82.352	33.187	0.000	88.842	6	14.807	20.669	0.000
CM/30	669.132	6	111.522	31.023	0.000	134.196	6	22.366	17.857	0.000
CM/50	461.865	6	76.977	130.993	0.000	213.718	6	35.620	60.603	0.000
CM/80	330.622	6	55.104	28.093	0.000	186.786	6	31.131	36.916	0.000
CV/300	186.165	6	31.028	66.835	0.000	277.946	6	46.324	79.676	0.000
CV/850	1330.214	6	221.702	68.770	0.000	341.713	6	56.952	76.845	0.000

Como se muestra en la tabla 8.26, todos los floculantes catiónicos ensayados presentaron diferencias estadísticamente significativas con respecto a las dosis aplicadas ( $p < 0.05$ ), tanto para la DQO como para los sólidos totales.

A pesar de que en algunos casos difiere la dosis óptima para la DQO y los sólidos totales, se puede seleccionar una dosis en la que ambos rendimientos considerados de forma global sean óptimos y, además, se presenten unas mejores características de sedimentación de los flóculos y de formación de fango.

Para el caso del floculante CM/25, los rendimientos de eliminación de DQO fueron aumentando con la dosis hasta un máximo en 3 mg/l, mientras que para los sólidos totales los rendimientos obtenidos fueron muy bajos, inferiores al 3% y muy similares a todas las dosis. Con el floculante CM/30, en cambio, los máximos se obtuvieron con la dosis de 4 mg/l. Además es en estas dosis para ambos floculantes donde se observó una mayor cantidad de fango formado. Por tanto, teniendo en cuenta esto, y considerando de forma global los rendimientos de eliminación de DQO y de sólidos totales, se podría tomar como dosis óptima 3 mg/l para CM/25

(con rendimientos de eliminación de DQO del  $9.43\pm 2.69\%$  y del  $2.96\pm 0.55\%$  de los ST) y 4 mg/l para CM/30 ( $11.78\pm 3.17\%$  para la DQO y  $5.13\pm 1.65\%$  para los ST).

El comportamiento de los dos floculantes de bajo peso molecular y cationicidad media-alta (CM/50 y CM/80) fue muy similar. Como se muestra en la figura 8.19, la forma de las curvas y los rendimientos de eliminación tanto de DQO como de sólidos totales fueron semejantes para los dos reactivos. El máximo se presentó en la dosis de 3 mg/l, por lo que podría tomarse esta dosis como óptima para ambos coagulantes. Los rendimientos obtenidos para esta dosis óptima para la DQO y los sólidos totales fueron del  $8.96\pm 0.28\%$  y  $4.97\pm 0.70\%$ , respectivamente para el floculante CM/50 y del  $7.91\pm 2.64\%$  y  $4.65\pm 1.57\%$ , respectivamente para el floculante CM/80.

Para el caso del floculante CV/300, tanto para la DQO como para los sólidos totales, los rendimientos alcanzaron un máximo a una dosis, a partir de la cual comenzaron a descender. Este máximo se alcanzó a una dosis de 0.5 mg/l para la DQO y en 1 mg/l para los sólidos totales. Con el floculante CV/850 los mejores resultados para la DQO y sólidos totales simultáneamente se obtuvieron con la dosis de 4 mg/l. En consecuencia, se podría tomar como dosis óptima 0.5 mg/l para CV/300 (con rendimientos de eliminación del  $5.99\pm 0.32\%$  de la DQO y del  $4.20\pm 0.32\%$  de los sólidos totales) y 4 mg/l para CV/850 ( $10.94\pm 3.73\%$  de la DQO y  $7.73\pm 0.75\%$  de los sólidos totales).

En la figura 8.20 se comparan los rendimientos de eliminación de DQO y de sólidos totales obtenidos con los distintos floculantes en la dosis seleccionada como óptima (0.5 mg/l para CV/300; 3 mg/l para CM/25, CM/50 y CM/80 y 4 mg/l para CM/30 y CV/850).

Los rendimientos medios obtenidos fueron en general bajos, superiores para el caso de la DQO. En la DQO se situaron entre el  $5.99\pm 0.32$  y el  $11.78\pm 3.17\%$  y en los sólidos totales entre el  $2.96\pm 0.55$  y  $7.73\pm 0.75\%$ .

## Resultados y discusión

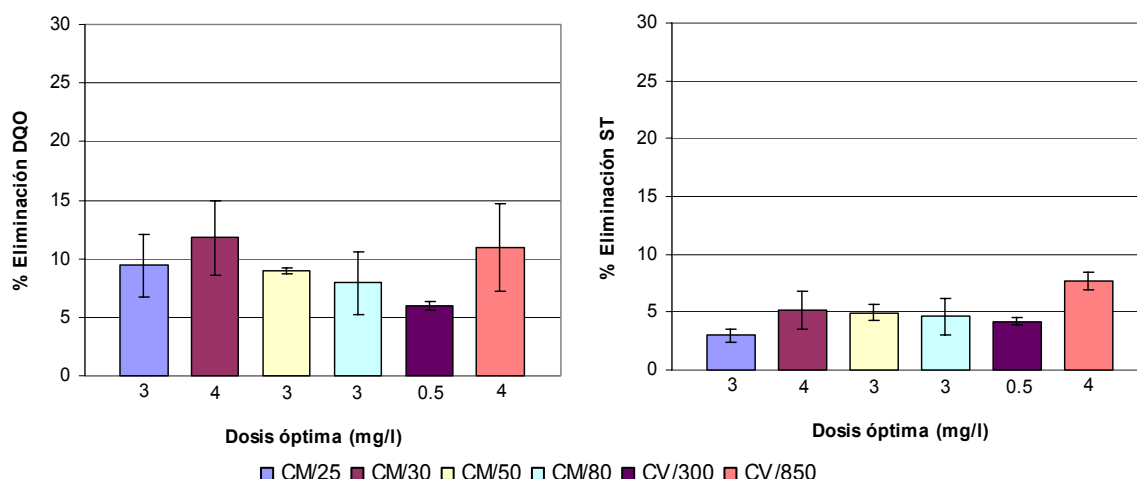


Figura 8.20. Comparativa de los resultados obtenidos con las dosis óptimas para los distintos floculantes catiónicos.

Un análisis de varianza comparando los rendimientos obtenidos con los distintos reactivos a la dosis óptima mostró que sólo existían diferencias estadísticamente significativas entre los reactivos para el caso de los sólidos totales (Tabla 8.27). Sin embargo, tras realizar una comparación múltiple según método de Scheffé se obtuvieron diferencias sólo entre el floculante CV/850 y los floculantes CM/25 y CV/300.

Tabla 8.27. Tabla ANOVA para los rendimientos de eliminación de DQO y ST de los diferentes floculantes catiónicos comparados entre sí a la dosis óptima.

Parámetro	Suma de cuadrados	g.l.	Media cuadrática	F	Significación (p<0.05)
DQO	65.237	5	13.047	2.040	0.145
ST	37.042	5	7.408	6.691	0.003

Considerando los rendimientos de eliminación tanto de DQO como de sólidos totales, sería el floculante CV/850 el reactivo con el que se obtendrían los mejores resultados, con un  $10.94 \pm 3.73\%$  de eliminación de DQO y un  $7.73 \pm 0.75\%$  de sólidos totales.

Otros autores han empleado también floculantes catiónicos en el tratamiento de lixiviado (Amokrane *et al.*, 1997; Muyibi *et al.*, 2002; Tatsi *et al.*, 2003; Silva *et al.*, 2004; Bila *et al.*, 2005), aunque en la mayoría de los casos en combinación con coagulantes. Tatsi *et al.* (2002) emplearon los floculantes catiónicos K1370 y K506

suministrados por Kemira<sup>®</sup> con y sin adición de coagulante y en el caso de emplear los floculantes por sí solos los porcentajes de eliminación de DQO no superaron el 15%. Para Amorakne *et al.* (1997), el uso de floculantes catiónicos en combinación con coagulantes resultó no ser efectivo, de forma que el tamaño de los flóculos y el tiempo de sedimentación del fango eran idénticos a los obtenidos sin polímero. Muyibi *et al.* (2002) emplearon un floculante obtenido a partir de semillas de *Moringa oleifera* que actuaba como un polielectrolito catiónico y obtuvieron una eliminación máxima de DQO del 6.67% e incluso llegaron a observar un aumento de la DQO en algunos casos de hasta el 40%, debido a que el propio floculante catiónico contenía materia orgánica.

Se ha demostrado además que los polielectrolitos catiónicos son capaces de eliminar sustancias húmicas, comunes en lixiviados, aunque es altamente dependiente de la carga y está basado en neutralización de grupos funcionales aniónicos por grupos funcionales catiónicos (Shen *et al.*, 1998).

Considerando los bajos rendimientos de eliminación de DQO y de sólidos totales obtenidos mediante el uso de diferentes floculantes catiónicos aislados, se pasó a investigar la efectividad de distintos coagulantes.

### **8.2.3. Ensayos con coagulantes**

Para los ensayos con coagulantes, de entre todos los coagulantes disponibles en el mercado, se optó por usar coagulantes de diferente naturaleza, tanto inorgánicos (de hierro y de aluminio) como orgánicos, con objeto de poder realizar una comparativa entre los mismos. Algunos autores (Tatsi *et al.*, 2003) también han empleado combinaciones de estos reactivos (hierro y aluminio al mismo tiempo) para estudiar los efectos interactivos de los coagulantes, aunque los resultados no han sido satisfactorios, posiblemente debido a que ambos reactivos presentan mecanismos de actuación similares. Por otro lado, también se recomienda el uso de un solo coagulante con vistas a la simplicidad, especialmente en los casos en los que se produzca una posterior recuperación del coagulante para ser regenerado y reutilizado (Stephenson and Duff, 1996). En consecuencia, teniendo en cuenta estas consideraciones, se descartó esta opción y se estudió sólo el uso de los coagulantes

actuando por separado. Parte de los resultados obtenidos en esta fase de la investigación se encuentran ya publicados (Gálvez *et al.*, 2005).

En concreto, se emplearon dos coagulantes de hierro (Cloruro férrico y Ferriclar) y dos de aluminio (SAL-8.2 y PAX-18) suministrados por Kemira<sup>®</sup> y un coagulante-floculante orgánico de la marca comercial Chemipol<sup>®</sup> (Chemifloc-PA/15), todos en forma líquida. El Cloruro férrico suministrado por Kemira<sup>®</sup> presentaba una riqueza en hierro del 40%, mientras que el producto comercial Ferriclar estaba formado por un sulfato férrico ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ), con un contenido en hierro del 44%. SAL-8.2 es la denominación comercial del sulfato de aluminio líquido que fabrica Kemira<sup>®</sup>, que corresponde a la fórmula química de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , con un contenido en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  del 8.2%, mientras que PAX-18 es un Policloruro de aluminio, con un contenido del 17% en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . El coagulante-floculante orgánico Chemifloc-PA/15 es una poliamina.

El poder coagulante del cloruro férrico es similar al del sulfato de aluminio (30 mg/l de sulfato de aluminio líquido frente a 27 mg/l de  $\text{FeCl}_3$  serían equivalentes) (Company, 2000). Su hidróxido es menos soluble, es más eficaz a bajas temperaturas que el sulfato de aluminio, aunque no tanto como el policloruro de aluminio y sus flóculos son más densos al tener el peso molecular mayor el hidróxido férrico que el de aluminio, originando una decantación algo más rápida y con mayor compacidad en los fangos. El sulfato férrico al igual que el cloruro férrico, forma flóculos densos y compactos al decantar, lo que le confiere al producto excelentes cualidades para la eliminación de turbidez o sólidos en suspensión. El sulfato de aluminio elimina la turbidez, reduce la coloración y los olores y elimina bacterias y virus (Company, 2000). El policloruro de aluminio ofrece las ventajas de presentar un amplio rango de pH de operación, una baja sensibilidad a la temperatura y una menor concentración residual de ión metálico (Aguilar *et al.*, 2002).

Las concentraciones medias de DQO y de sólidos totales y el pH medio del lixiviado empleado en los ensayos con coagulantes, así como sus desviaciones típicas se muestran en la tabla 8.28. Debido a la gran variabilidad en la composición

del lixiviado, como se comentó en el capítulo relativo a la caracterización del lixiviado, no fue posible utilizar un lixiviado de idéntica composición al de los ensayos realizados con floculantes catiónicos, aunque sus características fueron similares.

Tabla 8.28. Características del lixiviado empleado en los ensayos con coagulantes.

	Media	Desviación típica
[DQO] (mg O <sub>2</sub> /l)	25927.78	1704.71
[ST] (mg/l)	32534.75	1946.29
pH	7.98	0.1

El rango de pH de aplicación de estos coagulantes es 5-10 para cloruro férrico, 4.5-12 para sulfato férrico, 6-8.5 para sulfato de aluminio y 6-9 para policloruro de aluminio (Company, 2000). El rango de aplicación de pH del coagulante orgánico PA/15 se desconoce. El lixiviado empleado en los ensayos presentaba un pH inicial en torno a 8, dentro del rango de aplicación de todos los reactivos, por lo que los experimentos se realizaron a pH libre, sin necesidad de un ajuste de pH previo, al igual que los ensayos realizados con floculantes catiónicos. Los coagulantes se emplearon a dosis entre 0 y 3 ml/l (0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1, 2, 3 ml/l) sin adición de floculantes. Se tendió a usar dosis bajas, ya que dosis muy altas son consideradas imprácticas debido al coste de los coagulantes, la masa de fango producida y los niveles de hierro o aluminio residual en solución en caso de emplearse coagulantes de hierro o de aluminio (Stephenson and Duff, 1996). El pH no sufrió modificaciones durante el tratamiento, manteniéndose entre 7 y 8, con valores muy próximos al pH inicial del lixiviado.

Al igual que ocurría con los floculantes catiónicos, y a pesar de que el color negro del lixiviado impedía observar el proceso con claridad a simple vista, se pudo ver como para todos los coagulantes los flóculos comenzaban a formarse a los pocos segundos de añadir el reactivo en todas las dosis ensayadas, aumentando en número y tamaño con el paso del tiempo.

Para los coagulantes Cloruro férrico, Ferriclar, SAL-8.2 y PAX-18 a partir de una dosis determinada y a los pocos segundos de añadir el reactivo, comenzó a formarse en la superficie una especie de espuma de color marrón, más abundante y



de mayor espesor cuanto mayor era la dosis de coagulante aplicada. Las espumas formadas con los coagulantes de hierro (Cloruro férrico y Ferriclar) fueron muy similares, aunque las formadas con Ferriclar presentaron un menor espesor y un color marrón más oscuro. Para estos dos reactivos las espumas comenzaron a formarse a partir de la dosis de 0.5 ml/l, aunque para esta dosis la espuma desapareció con la agitación y para la dosis de 1 ml quedó muy reducida. Sólo fueron significativas a partir de la dosis de 2 ml/l. Las espumas formadas con PAX-18 fueron de mucho menor espesor y se formaron a partir de 0.8 ml/l aunque desaparecieron con la agitación en todas las dosis excepto en las más altas. Con SAL-8.2 las espumas formadas fueron de muy poco espesor y sólo se formaron a partir de una dosis de 1 ml/l, aunque a esta dosis fueron desapareciendo con la agitación. En la figura 8.21 se compara el aspecto de las espumas formadas con los distintos coagulantes.



Figura 8.21. Comparativa del aspecto de las espumas formadas con (de izquierda a derecha) Cloruro férrico, Ferriclar, SAL-8.2 y PAX-18.

Otros autores también han observado esta formación de espuma al añadir los coagulantes cloruro férrico, sulfato férrico y sulfato de aluminio, producidas al liberarse el  $\text{CO}_2$  formado a partir de los carbonatos contenidos en el lixiviado, a causa del descenso del pH (Çeçen *et al.*, 2000).

Con PA-15, en cambio, no se formó espuma en superficie a ninguna de las dosis aplicadas, pero sin embargo sí se produjo un cambio de color desde negro a marrón claro verdoso más intenso en las dosis más altas. En la figura 8.22 se puede observar el cambio de color producido en las dosis de 2 y 3 ml/l con respecto al lixiviado bruto. Este comportamiento también ha sido observado por otros autores, probablemente debido a la eliminación de parte de las sustancias responsables de la coloración del lixiviado (sustancias húmicas, etc.) (Amokrane *et al.*, 1997).



Figura 8.22. Cambio de color del lixiviado al añadir el coagulante PA/15 a las dosis de 2 y 3 ml/l con respecto al lixiviado bruto.

El aspecto de los flóculos también fue diferente para los distintos coagulantes ensayados. Los flóculos formados con Cloruro férrico y con Ferriclar fueron muy similares, probablemente debido a que los dos reactivos son coagulantes de hierro. Dichos flóculos presentaron un aspecto esponjoso-migajoso con formas irregulares, color marrón claro y de un tamaño entre 1 y 2.25 mm aproximadamente, aunque los formados con Ferriclar presentaron un color marrón más claro y formas más puntiagudas. Los flóculos generados con los coagulantes de aluminio (SAL-8.2 y PAX-18) también fueron similares entre sí. Presentaron formas alargadas irregulares puntiagudas y un color marrón más claro que los flóculos formados con los coagulantes de hierro, aunque el tamaño fue similar (entre 1 y 2.25 mm). Los flóculos formados con PA/15 fueron de muy pequeño tamaño ( $<0.3$  mm) y fue difícil distinguirlos a simple vista debido al color del lixiviado. Stephenson and Duff (1996), en ensayos de coagulación floculación con un efluente industrial (pulpa de papel) empleando distintos coagulantes de hierro y de aluminio (cloruro férrico, sulfato ferroso, cloruro de aluminio y sulfato de aluminio) también observaron una apariencia diferente de los flóculos para cada uno de los coagulantes añadidos.

La sedimentación de los flóculos no fue muy buena para las dosis mayores para la mayoría de coagulantes. La formación de espumas probablemente interfirió en la acción del coagulante, disminuyendo su efectividad. El fango en superficie aumentó en abundancia al aumentar la dosis, sobre todo en las dosis de 2 y 3 ml/l. En muchos de los estudios realizados sobre coagulación floculación con lixiviados empleando sólo coagulantes se ha observado también una lenta sedimentación de los flóculos. Por ejemplo, en los ensayos de Diamadopoulos (1994) después de 1 hora de sedimentación sólo había un sobrenadante claro en los primeros centímetros de la

parte superior del vaso y para Amorakne *et al.* (1997) los flóculos fueron menores de 0.1 mm de diámetro y el tiempo de sedimentación requerido fue de 2 h.

La altura del fango sedimentado no se pudo distinguir a simple vista para los coagulantes de hierro debido a que éste presentaba un color oscuro muy similar al del sobrenadante. El fango formado con Cloruro férrico y con Ferriclar estaba formado por flóculos de formas irregulares y tamaño de entre 2.25-3 mm. Con los coagulantes de aluminio y el coagulante PA/15 el fango presentó un color marrón ligeramente más claro que el sobrenadante, lo que permitió distinguir la altura de fango. Para SAL 8.2 el fango presentó un aspecto esponjoso-migajoso, sin llegar a ser espeso ni viscoso, formado por flóculos de muy pequeño tamaño de color marrón claro con formas irregulares. La altura del fango fue incrementándose ligeramente al aumentar la dosis y varió desde 0.3-0.7 cm en las dosis más bajas hasta 1.8-2.3 cm en las más altas, aunque a partir de 1 ml/l la altura no aumentó significativamente, debido a que la mayor parte de los flóculos quedaban en superficie sin sedimentar. El aspecto del fango formado con PAX-18 fue similar al generado con SAL-8.2 y al igual que ocurría con ese coagulante, el fango también fue aumentando ligeramente la altura con la dosis, variando desde 0.3-0.7 cm en las dosis más bajas hasta 0.8-1.3 cm en las más altas, sin aumentarse significativamente la altura a partir de la dosis de 1ml/l. Para PA-15 se dio este mismo comportamiento. La altura del fango varió desde 0.3 cm en las dosis más bajas hasta 1.8-2.2 cm en las más altas, sin aumentarse significativamente la altura del fango a partir de 1 ml/l. En este caso, el fango estuvo formado por flóculos de muy pequeño tamaño y difíciles de separar del sobrenadante.

En la figura 8.23 se muestra la evolución de los rendimientos de eliminación de DQO y de sólidos totales con respecto a la dosis de coagulante aplicada. La forma de ambas curvas se ajustó a una ecuación polinómica de segundo grado para todos los coagulantes ensayados. Para los coagulantes de hierro, en la mayoría de las dosis aplicadas, los rendimientos de eliminación de sólidos totales fueron ligeramente superiores a los de DQO, mientras que para SAL-8.2 y PA/15 ocurrió al contrario. Para PAX-18 ambos rendimientos de eliminación fueron prácticamente coincidentes.

Resultados y discusión

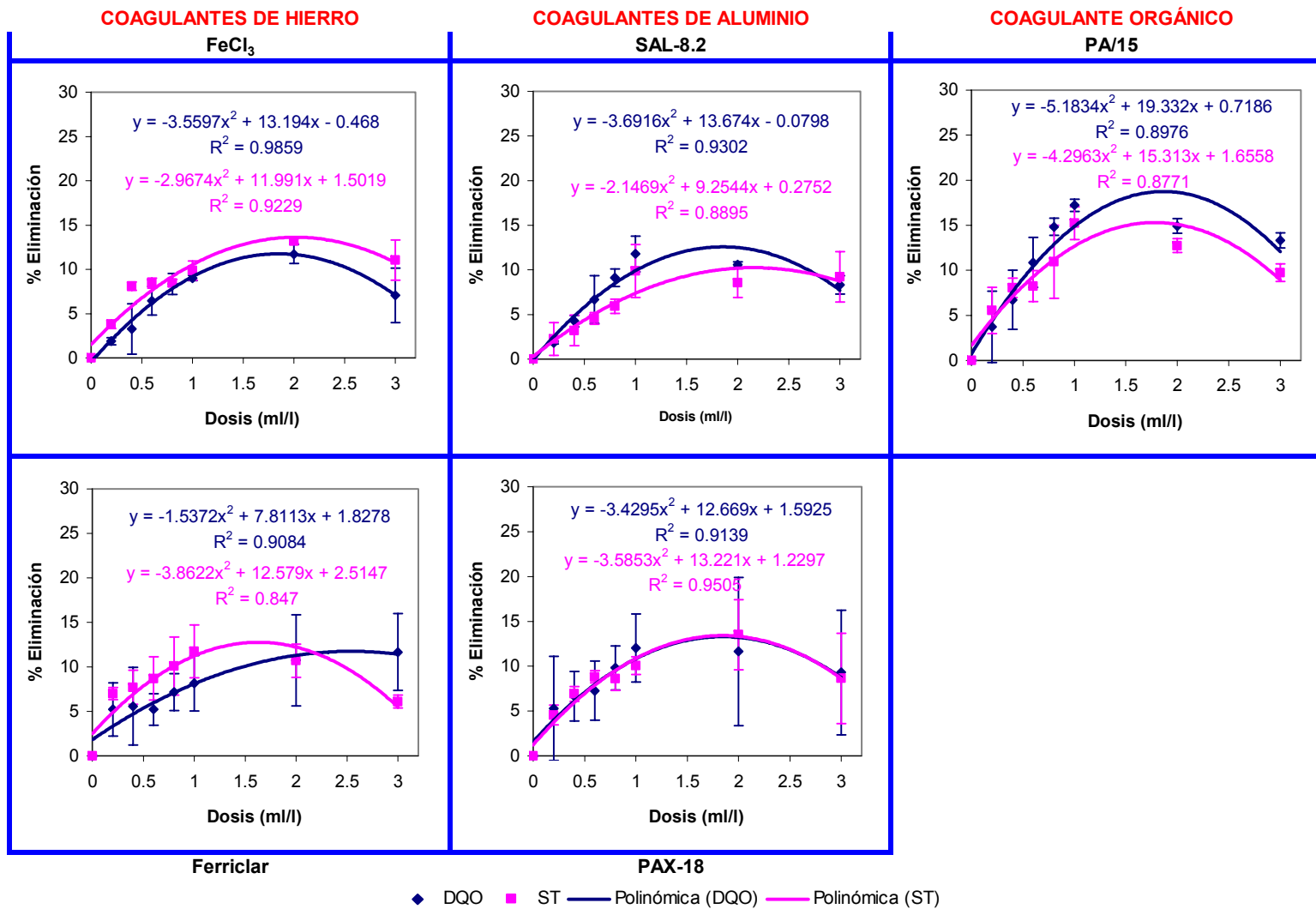


Figura 8.23. Rendimientos de eliminación de DQO y de ST en función de la dosis para los diferentes coagulantes ensayados y curvas de ajuste.

Para la selección de la **dosis óptima** de coagulante se emplearon los mismos criterios y el mismo procedimiento seguido en el caso de los floculantes catiónicos. El análisis estadístico de los resultados obtenidos, reflejado en la tabla 8.29, muestra la existencia de diferencias estadísticamente significativas entre las dosis empleadas tanto para los rendimientos de eliminación de DQO como para los de los sólidos totales, excepto para el coagulante PAX-18 en donde sólo existen diferencias para los rendimientos de eliminación de sólidos totales.

Tabla 8.29. Análisis de varianza (ANOVA) comparando las dosis para cada coagulante en relación a los rendimientos de eliminación de DQO y de sólidos totales obtenidos, respectivamente.

Coagulante	DQO					ST				
	Suma de cuadrados	g.l.	Media cuadrática	F	Significación (p<0.05)	Suma de cuadrados	g.l.	Media cuadrática	F	Significación (p<0.05)
Cloruro férrico	327.178	7	46.740	16.318	0.000	363.170	7	51.881	55.960	0.000
Ferriclar	281.544	7	40.221	3.578	0.016	283.274	7	40.468	9.708	0.000
SAL-8.2	371.777	7	53.111	30.727	0.000	268.132	7	38.305	11.439	0.000
PAX-18	322.616	7	46.088	1.949	0.127	336.328	7	48.047	8.450	0.000
PA/15	783.119	7	111.874	24.286	0.000	453.231	7	64.747	16.153	0.000

Para **Cloruro férrico** los mejores resultados se obtuvieron a la dosis de 2 ml/l, aunque sin diferencias estadísticamente significativas con respecto a la dosis de 1 ml/l. Debido a que siempre se tiende a emplear la menor dosis posible por el coste del reactivo y, considerando la formación de espumas y la peor sedimentación de los flóculos a partir de esta dosis, se tomó esta dosis como óptima, con rendimientos de eliminación de DQO del  $9.01\pm 0.31\%$  y del  $9.87\pm 1.10\%$  de los sólidos totales. Teniendo en cuenta las características de este reactivo, una dosis de 1 ml/l de Cloruro férrico equivaldría a 1.438 mg/l de producto comercial que se corresponden con 0.57 mg/l de  $\text{FeCl}_3$  y 0.19 mg/l de Fe.

Con **Ferriclar**, tras realizar un análisis post hoc según el método de Scheffé no se obtuvieron diferencias estadísticamente significativas para los rendimientos de eliminación de DQO. Considerando los criterios de selección de la dosis óptima, se podría tomar como óptima la dosis de 1 ml/l, con la que se obtendrían los mejores resultados para DQO y sólidos totales simultáneamente ( $8.16\pm 3.13\%$  de la DQO y  $11.75\pm 2.95\%$  de los sólidos totales), sin una formación excesiva de espumas y con una sedimentación de los flóculos aceptable. Teniendo en cuenta las características

de este reactivo, una dosis de 1 ml/l de Ferriclar equivaldría a 1.62 mg/l de producto comercial que se corresponden con 0.71 mg/l de  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  y 0.21 mg/l de Fe.

Con **SAL 8.2** los mejores resultados se obtuvieron para la dosis de 1 ml/l tanto para la DQO como los sólidos totales, con rendimientos de eliminación del  $11.78 \pm 1.99\%$  y del  $9.88 \pm 2.97\%$  respectivamente, coincidiendo con la dosis que presentaba unas mejores características de sedimentación del fango. Teniendo en cuenta las características de este reactivo, una dosis de 1 ml/l de SAL-8.2 equivaldría a 1.32 mg/l de producto comercial que se corresponden con 0.108 mg/l de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y 0.057 mg/l de Al.

Para **PAX-18**, aunque no existen diferencias estadísticamente significativas entre las dosis para los rendimientos de eliminación de DQO, se podría tomar como dosis óptima la de 1 ml/l, ya que en dosis por encima de ésta no se mejoran los resultados significativamente y empeora la sedimentación de los flóculos. Esta dosis presentó unos rendimientos de eliminación de DQO del  $12.02 \pm 3.79\%$  y del  $10.06 \pm 0.99\%$  de los sólidos totales. Teniendo en cuenta las características de este reactivo, una dosis de 1 ml/l de PAX-18 equivaldría a 1.36 mg/l de producto comercial que se corresponden con 0.23 mg/l de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y 0.12 mg/l de Al.

Con **PA/15**, la dosis que presentó los mayores rendimientos de eliminación de DQO y de sólidos totales simultáneamente, fue la de 1 ml/l con unas eficiencias del  $17.21 \pm 0.69\%$  para la DQO y del  $15.22 \pm 1.83\%$  para los sólidos totales, por lo que se seleccionó esta dosis como óptima.

En la figura 8.24 se comparan los resultados obtenidos a la dosis óptima para cada uno de los coagulantes ensayados. En este caso la dosis óptima seleccionada coincidió en 1 ml/l para todos los coagulantes.

La tabla de análisis de la varianza (tabla 8.30) que compara los rendimientos de eliminación obtenidos con los distintos coagulantes a la dosis óptima, muestra que sólo existen diferencias estadísticamente significativas entre los coagulantes para los rendimientos de eliminación de DQO y en este caso, según mostró el análisis post hoc por el método de Scheffé, las diferencias se dan sólo entre los coagulantes de

hierro (Cloruro férrico y Ferriclar) y el coagulante orgánico PA/15. Los rendimientos fueron ligeramente superiores con el coagulante PA/15.

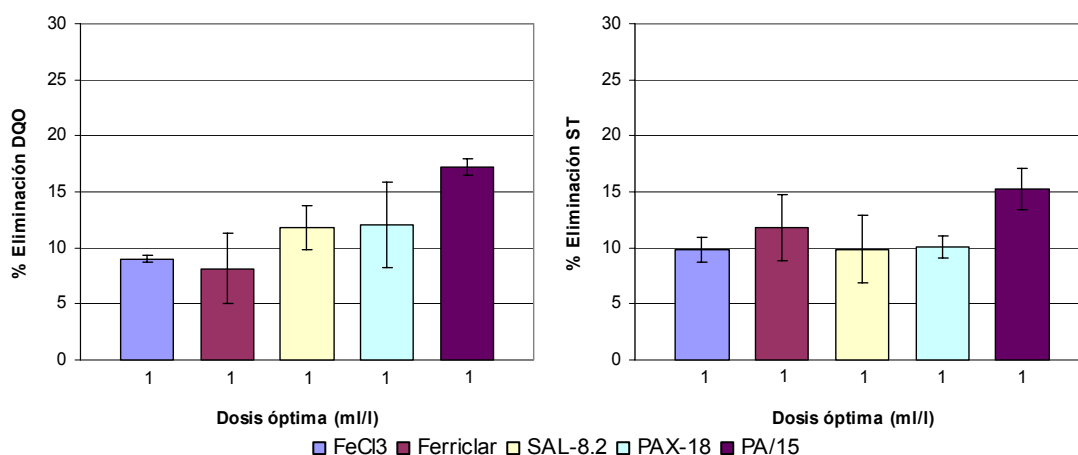


Figura 8.24. Comparativa de los rendimientos de eliminación de DQO y ST obtenidos con los distintos coagulantes a la dosis óptima (1 ml/l).

Tabla 8.30. Tabla ANOVA para los rendimientos de eliminación de DQO y ST de los diferentes coagulantes comparados entre sí a la dosis óptima.

Parámetro	Suma de cuadrados	g.l.	Media cuadrática	F	Significación (p<0.05)
DQO	150.777	4	37.694	6.564	0.007
ST	63.585	4	15.896	3.447	0.051

Como se comentó en la parte introductoria, los coagulantes cloruro férrico y sulfato de aluminio son los más comúnmente empleados en el tratamiento de lixiviado mediante coagulación-floculación, como se demuestra en los numerosos estudios realizados al respecto (Diamadopoulos, 1994; Chen, 1996; Gau *et al.*, 1996; Yoon *et al.*, 1998; Ramírez *et al.*, 2000; Trebouet *et al.*, 2001; Wang *et al.*, 2002; Ahn *et al.*, 2002b; Kargi *et al.*, 2003; Tatsi *et al.*, 2003). Los coagulantes policloruro de aluminio y sulfato férrico también se han empleado en distintos estudios aunque con menor frecuencia (Monje-Ramírez *et al.*, 2004). Los rendimientos de eliminación, así como las dosis óptimas varían en función del estudio, debido principalmente a que las características del lixiviado tratado son distintas.

Siempre se tiende a utilizar la menor dosis posible tanto por el coste de los reactivos, como para disminuir las concentraciones de hierro o de aluminio residual (en caso de emplear coagulantes de hierro o de aluminio) en el lixiviado tratado

(Company, 2000). Las dosis de cloruro férrico sin combinar con floculantes varían según el estudio, entre 800 y 3000 mg/l y las de sulfato de aluminio entre 400 y 3500 mg/l. Para Monje-Ramírez *et al.* (2004) las dosis óptimas de sulfato férrico y policloruro de aluminio fueron de 2400 y 1250 mg/l, respectivamente. En nuestro caso, las dosis óptimas fueron mucho más bajas, de sólo 0.57 mg/l de  $\text{FeCl}_3$ , 0.36 mg/l de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , 0.71 mg/l de  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  y 1.36 mg/l de policloruro de aluminio (en forma de producto comercial PAX-18). Esto puede ser debido a un menor contenido en materia orgánica del lixiviado del vertedero de Alhendín, por proceder de un vertedero de rechazo en el que gran parte de la materia orgánica se separa para producción de compost, requiriéndose en consecuencia una menor dosis de coagulante, o a que el tipo de materia orgánica presente en el lixiviado no sea eliminable mediante el proceso de coagulación-floculación y en consecuencia un aumento de la dosis no mejore los rendimientos de eliminación.

Los rendimientos de eliminación de DQO varían según el estudio (ver tabla 4.10, página 86), situándose entre el 20 y 60% para  $\text{FeCl}_3$  y entre el 38 y 51% para sulfato de aluminio. Para sulfato férrico y policloruro de aluminio los rendimientos de eliminación en un estudio realizado por Monje-Ramírez *et al.* (2004) fueron del 67 y 58%, respectivamente. Generalmente se obtienen mejores resultados empleando cloruro férrico que sulfato de aluminio (Diamadopoulos, 1994; Amokrane *et al.*, 1997; Ahn *et al.*, 2002b; Kargi *et al.*, 2003; Tatsi *et al.*, 2003; Kurniawan *et al.*, 2006; Ntampou *et al.*, 2006). En un estudio realizado por Amokrane *et al.* (1997) en el que se empleó cloruro férrico y sulfato de aluminio, aunque las dosis requeridas fueron idénticas (0.035 mol/l de Fe o Al), cloruro férrico dio mayores eliminaciones de compuestos orgánicos (55%) que aluminio (42%). Esos resultados están de acuerdo con un estudio previo llevado a cabo por Diamadopoulos (1994), en el que la máxima eliminación de DQO del 56% se logró con 0.8 g/l de  $\text{FeCl}_3$ , en comparación con un 39% de eliminación de DQO a una dosis de 0.4 g/l de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ .

Sin embargo, en nuestro estudio no se mostraron diferencias estadísticamente significativas entre los coagulantes de hierro y los de aluminio y los rendimientos de eliminación de DQO obtenidos también fueron inferiores. Esto es debido a que las



características del lixiviado son distintas y los resultados no son comparables con los obtenidos en otras investigaciones. En la mayoría de estos estudios la concentración de DQO del lixiviado tratado no supera los 7000 mgO<sub>2</sub>/l, estando en la mayoría de los casos en torno a 2000 mg/l. En cambio en nuestro estudio se empleó lixiviado de concentraciones de DQO de en torno a 26000 mgO<sub>2</sub>/l. Sólo Tatsi *et al.* (2003) emplearon lixiviados frescos con concentraciones de DQO entre 44000 y 115000 mgO<sub>2</sub>/l y obtuvieron con FeCl<sub>3</sub> eficiencias de eliminación de DQO del 20-25%, mientras que para lixiviados parcialmente estabilizados (DQO = 700-1500 mgO<sub>2</sub>/l) fueron superiores al 75%.

Los bajos rendimientos de eliminación, los extraños resultados con rendimientos de eliminación de DQO superiores a los de eliminación de sólidos totales para algunos coagulantes e inferiores para otros son un reflejo de un mal funcionamiento de los coagulantes por sí solos. La formación de espumas, la existencia de flóculos en suspensión y la mala sedimentación del fango, podrían dar lugar a interferencias en los análisis. Por este motivo se pasó a ensayar el uso de estos coagulantes en combinación con floculantes.

#### **8.2.4. Ensayos con coagulantes combinados con floculantes**

En una fase posterior se estudió la eficiencia del uso de coagulantes en combinación con floculantes, con objeto de mejorar los resultados obtenidos con el uso de coagulantes aislados. Se ha demostrado que la adición de floculantes junto con coagulantes puede mejorar la sedimentación de los flóculos (Amokrane *et al.*, 1997; Tatsi *et al.*, 2003).

Para estos ensayos sólo se emplearon los coagulantes Cloruro férrico, Ferriclar, SAL-8.2 y PAX-18, ya que, según el fabricante, el coagulante-floculante PA/15 no necesitaba de adición de floculantes.

Como floculantes se ensayaron 5 tipos de polímeros de la marca comercial Chemipol<sup>®</sup>, 4 aniónicos (Chemifloc-A/05.L, A/10.L, A/20.L, A/30.L), de distinta anionicidad y uno no iónico (Chemifloc-N/01.L).

Los floculantes aniónicos son polímeros cargados negativamente de forma que las partículas con carga positiva enlazan electrostáticamente con sus grupos activos, lo que los convierte en útiles para su utilización como coadyuvantes de la floculación, junto con sales de aluminio o hierro que proporcionan iones metálicos positivos (Company, 2000).

Los floculantes no iónicos son polímeros de carácter no iónico que son capaces de adsorber tanto las partículas positivas como las negativas y son muy efectivos en suspensiones con alto contenido en sales (alta conductividad) (Company, 2000), como es el caso del lixiviado.

En general, estos polímeros actúan mediante adsorción de partículas y posterior formación de puentes entre las partículas y el polímero, provocando un aumento en el tamaño de los flóculos cuando son añadidos junto con los coagulantes (Aguilar *et al.*, 2003).

Para los ensayos se fijó la dosis de coagulante en 1 ml (dosis óptima seleccionada previamente) y se varió sólo la dosis de floculante. Las dosis de floculante ensayadas se situaron entre 0 y 18 ml/l (0, 3.5, 7, 10, 14 y 18 ml/l) de una emulsión al 2% del reactivo original. No se sobrepasó la dosis de 18 ml/l, debido a que, según el suministrador de estos reactivos, ésta era la dosis máxima de actuación de los floculantes. De la misma forma que todos los ensayos previos realizados, estos experimentos se realizaron también a pH libre, sin un ajuste previo del pH del lixiviado. Al igual que ocurría con el uso de coagulantes aislados, el pH no sufrió modificaciones tras la adición de reactivos, manteniéndose entre 7 y 8, con valores muy próximos al pH inicial del lixiviado. En la tabla 8.31 se muestran las principales características del lixiviado empleado en estos ensayos.

Tabla 8.31. Características del lixiviado empleado en los ensayos con coagulantes combinados con floculantes.

	Media	Desviación típica
[DQO] (mg O <sub>2</sub> /l)	21974.31	2709.67
[ST] (mg/l)	30202.59	1861.12
pH	7.97	0.1

Se observó que una adición rápida del floculante impedía su completa disolución en el lixiviado, quedando en superficie sin mezclar incluso tras la sedimentación. En consecuencia, la adición del floculante se realizó lentamente y a presión con ayuda de una jeringa, dándole tiempo a disolverse por completo y a unos centímetros por debajo de la superficie.

Al igual que ocurría con los floculantes catiónicos, y a pesar de que el color negro del lixiviado impedía observar el proceso con claridad a simple vista, se pudo ver como para todos los coagulantes los flóculos comenzaban a formarse a los pocos segundos de añadir el reactivo en todas las dosis ensayadas, aumentando en número y tamaño con el paso del tiempo.

Con todos los coagulantes se formaron espumas de color marrón claro en superficie tras añadir el coagulante, aunque de escasa importancia, menos abundantes con SAL-8.2 y con la agitación y tras añadir el floculante fueron desapareciendo, quedando muy reducidas.

El aspecto de los flóculos formados tras la adición de coagulantes combinados con floculantes fue similar al de los formados sólo con adición de coagulantes, aunque de aspecto más viscoso formando agregados de mayor tamaño debido a la acción del floculante. El color negro del lixiviado dificultó la apreciación a simple vista de diferencias en las características de los flóculos entre los distintos reactivos. La sedimentación de los flóculos dependió del floculante añadido y de su dosis. En algunos casos los flóculos sedimentaron muy bien quedando una capa de fango en el fondo y en otros quedó gran cantidad de fango en superficie. La sedimentación fue mejor para los coagulantes de aluminio que para los de hierro, de forma que los de hierro presentaron más flóculos en superficie y los de aluminio un mayor espesor de fango sedimentado y más viscoso.

En la figura 8.25 se muestra su aspecto de los flóculos en superficie con los coagulantes en combinación con diferentes floculantes. La cantidad de fango en superficie dependió del tipo de floculante empleado y de su dosis así como del tipo de coagulante. En algunos casos, incluso a la dosis considerada como óptima de entre las ensayadas se observó fango en superficie sin sedimentar.

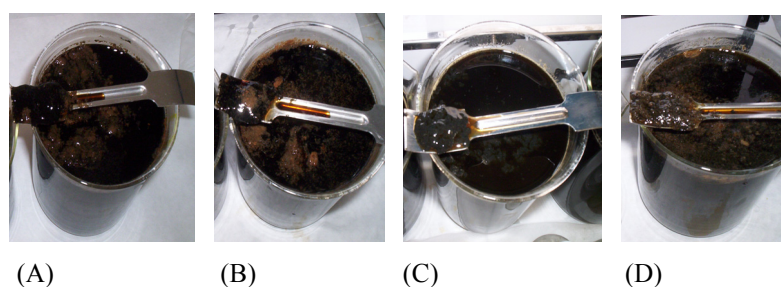


Figura 8.25. Fango en superficie tras la sedimentación formado con coagulantes combinados con flocculantes. (A) Cloruro férrico+floculante; (B) Ferriclar+ floculante; (C) SAL-8.2+floculante; (D) PAX-18+ floculante.

El fango formado fue de diferentes características según el coagulante empleado. Para un coagulante dado, el aspecto sí fue similar para todos los flocculantes, aunque el espesor de dicho fango varió en función del flocculante empleado y de su dosis. La figura 8.26 ilustra el aspecto del fango formado por cada coagulante en combinación con flocculantes. En todos los casos el fango presentó un color negro y un aspecto más viscoso y con flóculos de mayor tamaño que en el caso de no añadir flocculante. El fango formado con los coagulantes SAL-8.2 y PAX-18 en combinación con flocculantes fue más abundante y de aspecto esponjoso, siendo más espeso para PAX-18.

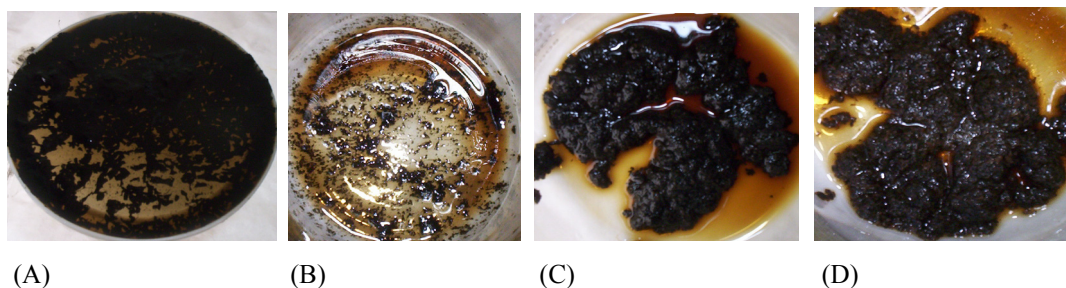


Figura 8.26. Aspecto del fango sedimentado formado con coagulantes combinados con flocculantes. (A) Cloruro férrico+floculante; (B) Ferriclar+ floculante; (C) SAL-8.2+floculante; (D) PAX-18+ floculante.

En la figura 8.27 se representa la evolución de los rendimientos de eliminación de DQO y de sólidos totales en función la dosis de flocculante añadida.

## Resultados y discusión

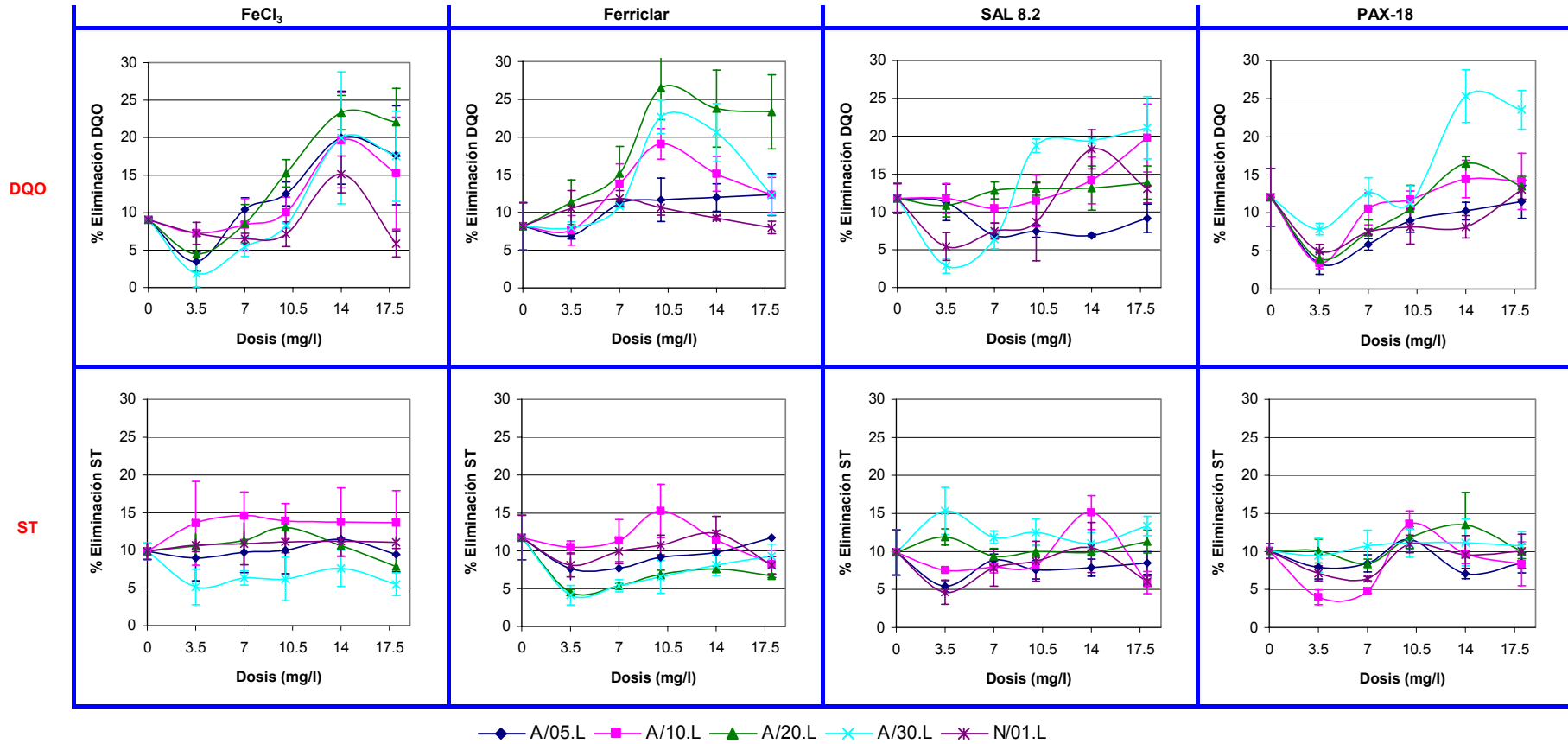


Figura 8.27. Rendimientos de eliminación de DQO y ST obtenidos con los distintos coagulantes a una dosis de 1ml/l en combinación con distintos floculantes a diferentes dosis.

## Resultados y discusión

Para el análisis de los resultados se optó por seleccionar en primer lugar la dosis óptima para cada floculante y posteriormente, comparando los rendimientos de eliminación de DQO y de sólidos totales a la dosis óptima para cada floculante, seleccionar el floculante óptimo para cada coagulante.

La selección de la **dosis óptima** de floculante se basó en los mismos criterios empleados para la selección de la dosis óptima de coagulante (rendimientos de eliminación, sedimentación de los flóculos, etc.). En la tabla 8.32 se muestran los resultados del análisis estadístico realizado comparando las dosis de floculante ensayadas para cada uno de los floculantes en combinación con los diferentes coagulantes.

Tabla 8.32. Análisis de varianza (ANOVA) comparando las dosis de floculante en combinación con los distintos coagulantes ensayados en relación a los rendimientos de eliminación de DQO y de sólidos totales obtenidos, respectivamente.

Coagulante	Floculante	DQO					ST				
		Suma de cuadrados	g.l.	Media cuadrática	F	Significación (p<0.05)	Suma de cuadrados	g.l.	Media cuadrática	F	Significación (p<0.05)
Cloruro férrico	A/05.L	538.976	5	107.795	7.284	0.002	10.543	5	2.109	0.383	0.851
	A/10.L	350.193	5	70.039	3.746	0.028	42.401	5	8.480	0.591	0.707
	A/20.L	894.663	5	178.933	25.964	0.000	43.858	5	8.772	6.583	0.004
	A/30.L	738.793	5	147.759	7.499	0.002	45.219	5	9.044	2.235	0.118
	N/01.L	175.081	5	35.016	14.618	0.000	3.653	5	0.731	0.268	0.922
Ferriclar	A/05.L	76.265	5	15.253	3.081	0.051	50.936	5	10.187	4.342	0.017
	A/10.L	282.887	5	56.577	9.564	0.001	77.593	5	15.519	2.706	0.073
	A/20.L	850.268	5	170.054	10.299	0.001	95.449	5	19.090	12.066	0.000
	A/30.L	603.883	5	120.777	19.583	0.000	115.018	5	23.004	6.852	0.003
	N/01.L	35.111	5	7.022	2.303	0.110	47.635	5	9.527	2.578	0.083
SAL-8.2	A/05.L	72.452	5	14.490	6.273	0.004	33.947	5	6.789	2.723	0.072
	A/10.L	625.593	5	125.119	15.277	0.000	155.151	5	31.030	11.035	0.000
	A/20.L	18.183	5	3.637	1.013	0.452	14.229	5	2.846	1.220	0.358
	A/30.L	862.585	5	172.517	42.342	0.000	53.942	5	10.788	2.519	0.088
	N/01.L	309.536	5	61.907	13.039	0.000	131.734	5	26.347	8.534	0.001
PAX-18	A/05.L	174.039	5	34.808	8.195	0.001	39.460	5	7.892	5.395	0.008
	A/10.L	245.875	5	49.175	7.346	0.002	192.571	5	38.514	15.459	0.000
	A/20.L	297.551	5	59.510	11.891	0.000	47.281	5	9.456	2.249	0.116
	A/30.L	774.511	5	154.902	21.739	0.000	6.365	5	1.273	0.286	0.912
	N/01.L	136.846	5	27.369	6.785	0.003	49.492	5	9.898	3.973	0.023

Para el caso de **Cloruro férrico**, el comportamiento de los distintos floculantes fue muy similar tanto para los rendimientos de eliminación de DQO como de sólidos totales. Para la DQO todos los rendimientos fueron aumentando con la dosis hasta llegar a un máximo en 14 ml/l a partir del cual los rendimientos comenzaron a descender, existiendo diferencias estadísticamente significativas con respecto a la dosis en todos los floculantes, salvo para A/10.L. Con respecto a los sólidos totales,

en cambio, los rendimientos fueron muy similares siendo la forma de las curvas casi paralela y sólo se detectaron diferencias estadísticamente significativas con respecto a la dosis para el floculante A/20.L. En las dosis más bajas se obtuvieron con la mayoría de floculantes rendimientos inferiores a los obtenidos sin floculante y en algunos casos, también en las dosis más altas tras superarse la dosis óptima. Para el floculante A/30.L no se superaron a ninguna dosis los rendimientos de eliminación de ST obtenidos sin adición de floculante y para la DQO sólo a las dosis de 14 y 18 ml/l. En la mayoría de los casos los peores resultados coincidieron con aquellas dosis en las que no se producía una buena sedimentación del fango, quedando la mayor parte en superficie. Teniendo en cuenta la forma de las gráficas con respecto a la dosis, los rendimientos de eliminación de DQO y de ST obtenidos en cada dosis y considerando el análisis estadístico post hoc realizado, así como otros aspectos como formación y sedimentación de los flóculos y formación fango, se podría tomar como dosis óptima la de 14 ml/l para todos los floculantes.

Para el caso del coagulante **Ferriclar**, para la DQO, al igual que ocurría con Cloruro férrico, con los floculantes A/10.L, A/20.L y A/30.L, los rendimientos aumentaron con la dosis hasta llegar a un máximo (10 ml/l) a partir del cual los rendimientos comenzaron a descender. Para los floculantes A/05.L y N/01.L, en cambio, no se detectaron diferencias estadísticamente significativas con respecto a la dosis para la DQO. Con respecto a los sólidos totales, los rendimientos fueron en general muy bajos. Las formas de las curvas fueron muy similares entre sí, existiendo sólo diferencias estadísticamente significativas con respecto a la dosis de floculante aplicada para los floculantes A/20.L y A/30.L. Para la mayor parte de los floculantes, a las dosis más bajas y en algunos casos para las dosis más altas tras superarse la dosis óptima, los rendimientos de eliminación de DQO fueron inferiores a los obtenidos sin el uso de floculante. Para los sólidos totales hay casos en los que los rendimientos de eliminación de ST a todas las dosis fueron inferiores a los obtenidos sin el uso de floculante (A/05.L, A/20.L y A/30.L) y en otros casos sólo se supera a una dosis (10 ml/l para A/10.L y 14 ml/l para N/01.L). Los peores resultados se obtuvieron como con Cloruro férrico en los casos con una pobre sedimentación del fango. Siguiendo los mismos criterios de selección que los

utilizados para Cloruro férrico, se podría tomar como dosis óptimas para cada floculante las siguientes: 18 ml/l para A/05.L, 10 ml/l para A/10.L, A/20.L y A/30.L y 7 ml/l para N/01.L.

Para el coagulante **SAL-8.2**, la forma de las curvas en general fue diferente para cada floculante en relación a los rendimientos de eliminación de DQO y más homogénea para los sólidos totales. En general, los rendimientos aumentaron con la dosis hasta un máximo, aunque este máximo varió según el floculante. Los porcentajes de eliminación de DQO obtenidos fueron en general bajos e inferiores a los obtenidos para el caso de la DQO. Para la DQO existieron diferencias estadísticamente significativas con respecto a la dosis en cada floculante excepto para el floculante A/20.L, mientras que para los sólidos totales sólo existieron diferencias entre las dosis aplicadas para los floculantes A/10.L y N/01.L. Para el floculante A/05.L los rendimientos tanto de DQO como de ST fueron inferiores a los obtenidos sin usar floculante a todas las dosis. Para el resto de floculantes ocurrió lo mismo sólo para las dosis más bajas y en algunos casos para las más altas, tras superarse la dosis óptima. Al igual que con los coagulantes de hierro, en general los dosis con rendimientos de eliminación más bajos coincidieron con aquellas en las que los flóculos presentaron peores características de sedimentación. Considerando los mismos criterios de selección utilizados en los coagulantes anteriores, se podría tomar como dosis óptima 3.5 ml/l para A/05.L, 14 ml/l para A/10.L, 18 ml/l para A/20.L, 10 ml/l para A/30.L y 14 ml/l para N/01.L.

En cuanto al coagulante **PAX-18**, al igual que para el resto de coagulantes, en general los porcentajes de eliminación tanto de DQO como de sólidos totales fueron aumentando con la dosis hasta un máximo. Con respecto a la DQO, existieron diferencias estadísticamente significativas entre las dosis para todos los floculantes, mientras que para los sólidos totales sólo se dieron para los floculantes A/05.L y A/10.L. En la mayoría de los casos, los rendimientos de eliminación de DQO y/o de sólidos totales fueron inferiores a las obtenidas sin el uso de floculante para las dosis por debajo o por encima de la dosis óptima. En este caso también coincidieron en general los peores resultados con una sedimentación más pobre de los flóculos. Siguiendo los mismos criterios empleados para el resto de coagulantes, se podría



tomar como dosis óptima 10 ml/l para A/05.L, 14 ml/l para A/10.L, A/20.L y A/30.L y 18 ml/l N/01.L.

Una vez seleccionada la dosis de floculante óptima para cada combinación de reactivos, se pasó a seleccionar el **floculante óptimo** para cada coagulante. En la figura 8.28 se comparan los rendimientos de eliminación de DQO y de sólidos totales obtenidos con cada floculante a la dosis óptima seleccionada en combinación con los diferentes coagulantes ensayados.

La selección del floculante óptimo se basó en criterios similares a los utilizados para la selección de la dosis óptima. Para ayudar a la selección del floculante óptimo para cada coagulante, se realizó un análisis estadístico comparando los rendimientos de eliminación de DQO y de sólidos totales obtenidos para cada coagulante en combinación con los diferentes floculantes a la dosis óptima seleccionada. Los resultados se muestran en la tabla 8.33.

Tabla 8.33. Análisis de varianza (ANOVA) comparando floculantes para cada coagulante en relación a los rendimientos de eliminación de DQO y de sólidos totales obtenidos, respectivamente.

Coagulante	DQO					ST				
	Suma de cuadrados	g.l.	Media cuadrática	F	Significación (p<0.05)	Suma de cuadrados	g.l.	Media cuadrática	F	Significación (p<0.05)
Cloruro férrico	944.517	5	188.903	13.534	0.000	66.482	5	13.296	4.161	0.007
Ferriclar	1336.172	5	267.234	38.393	0.000	178.998	5	35.800	6.467	0.001
SAL-8.2	334.085	5	66.817	3.708	0.013	157.009	5	31.402	6.442	0.001
PAX-18	549.719	5	109.944	14.649	0.000	56.473	5	11.295	3.197	0.024

Como se muestra en dicha tabla, para todos los coagulantes existieron diferencias estadísticamente significativas entre los floculantes tanto para la DQO como para los sólidos totales. Sin embargo, al realizar un análisis post hoc según el método de Scheffé no se encontraron diferencias para la DQO para el coagulante SAL 8.2 y para los sólidos totales para PAX.18.

Con **Cloruro férrico**, para la DQO sólo hubo diferencias estadísticamente significativas con respecto al uso de coagulante por sí solo, de forma que no se encontraron diferencias entre los distintos floculantes.

## Resultados y discusión

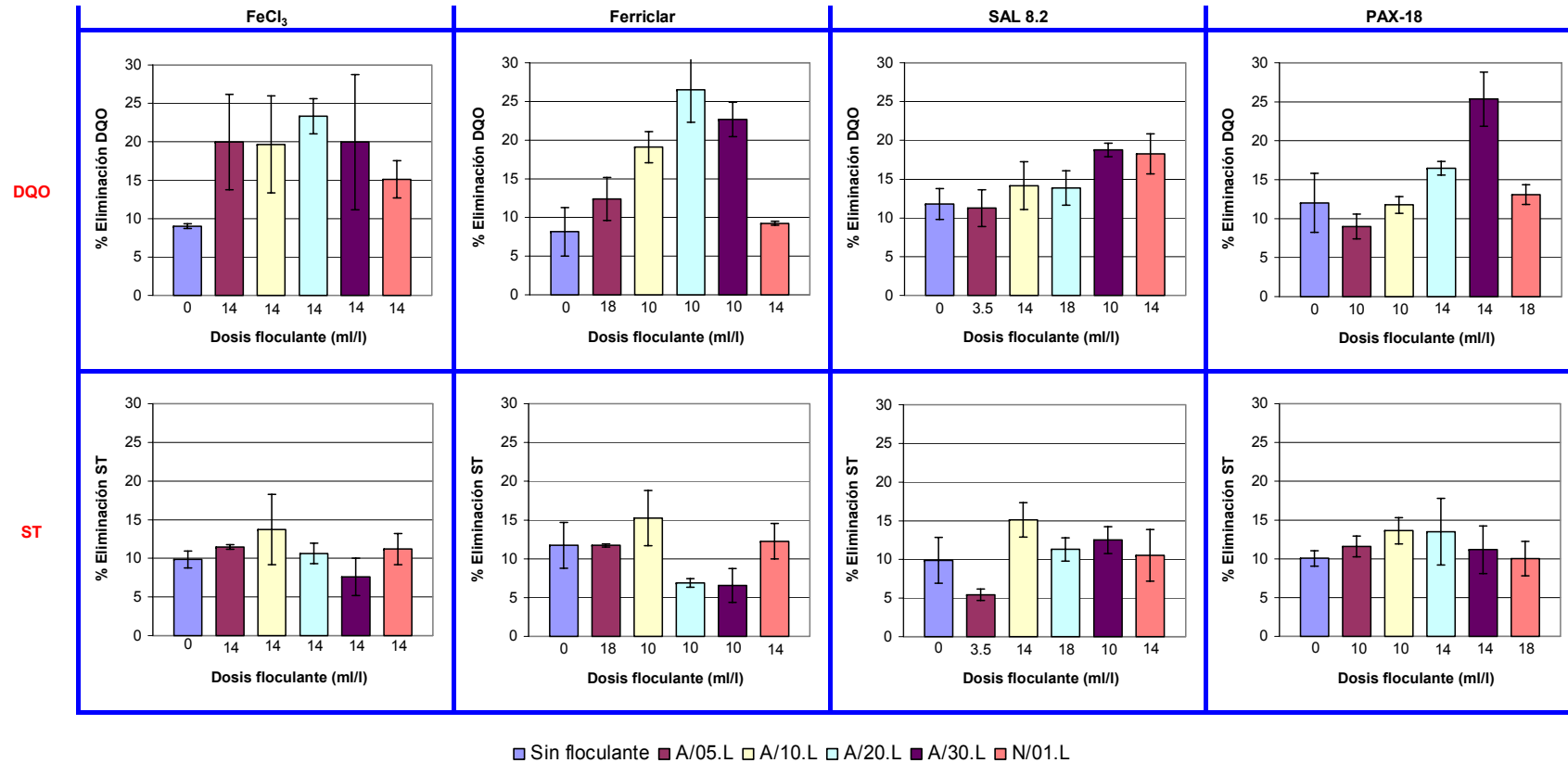


Figura 8.28. Rendimientos de eliminación de DQO y ST obtenidos para cada floculante a su dosis óptima en combinación con los distintos coagulantes a una dosis de 1ml/l y comparado con los rendimientos obtenidos sin adición de floculante.

Con respecto a los sólidos totales sólo hubo diferencias para el floculante A/30.L en relación a los demás floculantes, con rendimientos de eliminación para este floculante incluso inferiores a los obtenidos sin la adición de floculante. En consecuencia este floculante se podría descartar de la selección. Los flóculos presentaron peores características de sedimentación con los floculantes Chemifloc-A/0.5.L y N/01.L, de forma que tras la sedimentación quedaba abundante fango en superficie. Entre los restantes floculantes, se obtuvieron rendimientos de eliminación de DQO ligeramente superiores con el floculante A/20.L. En consecuencia se podría seleccionar este floculante como el óptimo (a una dosis de 14 ml/l), con rendimientos de eliminación medios del  $23.33 \pm 2.28\%$  de la DQO y del  $10.64 \pm 1.33\%$  de los sólidos totales y mejorando los resultados obtenidos sin uso de floculante.

Para **Ferriclar** los rendimientos de eliminación de DQO más altos se dieron con los floculantes A/20.L y A/30.L sin diferencias estadísticamente significativas entre ambos, aunque con rendimientos de eliminación ligeramente más altos para A/20.L. Con estos dos floculantes no se superaron los rendimientos de eliminación de sólidos totales obtenidos sin uso de floculante. De entre ellos, el A/20.L presentó una mejor sedimentación del fango, siendo más fácilmente separable del sobrenadante. Con los floculantes A/05.L y A/10.L, tras la sedimentación quedó abundante fango viscoso en superficie, mientras que con A/30.L y N01.L quedaron algunos flóculos en superficie y el fango fue más difícil de separar del sobrenadante. Teniendo en cuenta estos resultados, se optó por seleccionar como floculante óptimo el A/20.L (a una dosis de 10 ml/l) con rendimientos de eliminación medios del  $26.52 \pm 4.22\%$  de la DQO y del  $6.88 \pm 0.55\%$  de los sólidos totales, aunque en este caso se mejoraron los resultados obtenidos sin uso de floculante sólo para la DQO.

Con **SAL-8.2** no se obtuvieron diferencias estadísticamente significativas entre los floculantes para los rendimientos de eliminación de DQO y para los sólidos totales sólo se dieron entre el floculante A/05.L, con el que se obtuvieron los resultados más bajos, y los demás floculantes. Con este coagulante en general se observó una buena sedimentación de los flóculos, excepto con los floculantes A/05.L y A/20.L. La altura de fango fue mayor para A/30.L y además fue donde se

dieron los mejores rendimientos de eliminación considerando la DQO y los sólidos totales simultáneamente. En consecuencia, se seleccionó este floculante como óptimo (a una dosis de 10 ml/l), con rendimientos de eliminación medios del  $18.76 \pm 0.89\%$  de la DQO y del  $12.50 \pm 1.74\%$  de los sólidos totales y mejorando los resultados obtenidos sin uso de floculante.

Con **PAX-18** para el caso de la DQO los mejores resultados se obtuvieron con el floculante A/30.L, presentando diferencias estadísticamente significativas con el resto de floculantes y sin existir diferencias entre los demás floculantes entre sí. Para los sólidos totales, en cambio no se mostraron diferencias estadísticamente significativas entre los floculantes. Con PAX-18 las peores características de sedimentación de los flóculos se dieron con los floculantes A/05.L, A/10.L y A/20.L, en los que tras la sedimentación quedaron muchos flóculos en superficie formando una especie de fango. Con N/01.L el fango en superficie fue menos abundante y con A/30.L sólo quedó fango en superficie en las dosis por encima o por debajo de la dosis óptima. En consecuencia se seleccionó como floculante óptimo el A/30.L (a una dosis de 14 ml/l), con rendimientos de eliminación medios del  $25.33 \pm 3.47\%$  de la DQO y del  $11.17 \pm 3.08\%$  de los sólidos totales y mejorando los resultados obtenidos sin uso de floculante.

En la figura 8.29 se comparan los rendimientos de eliminación de DQO y de sólidos totales obtenidos con las combinaciones coagulante-floculante óptimas y a las dosis óptimas de floculante seleccionadas.

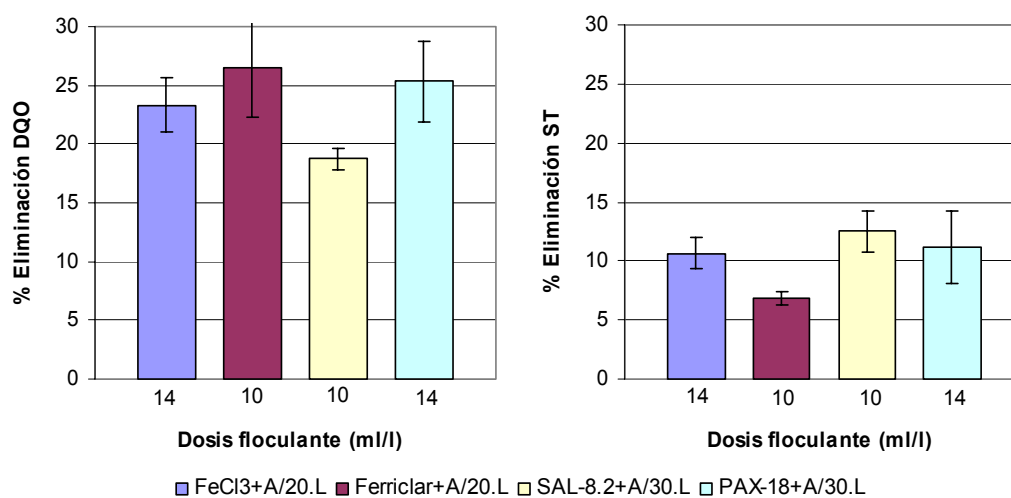


Figura 8.29. Comparativa entre las combinaciones óptimas de coagulantes+ floculantes.

El análisis estadístico realizado (tabla 8.34) sólo mostró diferencias estadísticamente significativas para los sólidos totales. El análisis post hoc realizado según el método de Scheffe mostró que estas diferencias se daban sólo entre las combinaciones Ferriclar+A/20.L y SAL 8.2+A/30.L.

Tabla 8.34. Tabla ANOVA para los rendimientos de eliminación de DQO y ST de las diferentes combinaciones óptimas coagulante+floculante seleccionadas.

Parámetro	Suma de cuadrados	g.l.	Media cuadrática	F	Significación (p<0.05)
DQO	104.992	3	34.997	3.915	0.054
ST	52.297	3	17.432	4.803	0.034

Otros autores también han empleado distintos tipos de floculantes tanto aniónicos como no iónicos, neutros y catiónicos en combinación con coagulantes de hierro y de aluminio. Entre los estudios realizados al respecto destacan los de Amokrane *et al.* (1997), Lin *et al.* (2000), Otal *et al.* (2002), Tatsi *et al.* (2003), Silva *et al.* (2004) y Bila *et al.* (2005). Los porcentajes de eliminación de DQO varían según los reactivos empleados y su dosis, así como las características de los lixiviados tratados.

Para Tatsi *et al.* (2003) el uso de polielectrolitos orgánicos combinado con coagulantes de hierro y de aluminio mejoró los rendimientos de eliminación y redujo la producción de fango, que fue un 10% del volumen inicial del lixiviado tratado. Amarakne *et al.* (1997) obtuvieron los mejores resultados con las combinaciones de  $Al_2(SO_4)_3$  / polímero aniónico y  $FeCl_3$ / polímero no iónico, eliminándose un 55 y 42% de la DQO respectivamente, aunque el lixiviado tratado era muy estabilizado con un factor de biodegradabilidad de 0.05 y una DQO de 4100  $mgO_2/l$ . Lin *et al.* (2000), empleando policloruro de aluminio en combinación con un polímero en una relación coagulante/floculante de 1/100, obtuvieron porcentajes de eliminación de DQO del mismo orden (55%). Otal *et al.* (2002), en cambio, con sulfato de aluminio en combinación con un floculante orgánico de poliacrilamida (Actipol A-401) sólo consiguieron rendimientos de eliminación de DQO del 25%, mientras que para Silva *et al.* (2004) los rendimientos de eliminación fueron del 23-27% empleando sulfato de aluminio en combinación con el polielectrolito catiónico Nalco 7128. En nuestra investigación, las eficiencias de

eliminación de DQO (21-26%) se situaron dentro del orden de estos dos últimos estudios, obteniéndose los mejores resultados en combinación con floculantes aniónicos (A/20.L para los coagulantes de hierro y A/30.L para los coagulantes de aluminio). Tatsi *et al.* (2003) observaron diferencias entre lixiviados frescos y parcialmente estabilizados, de forma que en lixiviados parcialmente estabilizados los rendimientos de eliminación de DQO fueron mayores que para los lixiviados frescos. Esto podría explicar las diferencias en cuanto a rendimientos de eliminación obtenida en distintos estudios.

Considerando los resultados obtenidos en todos los ensayos de coagulación-floculación realizados previamente, se optó por continuar la investigación con el uso de coagulantes combinados con floculantes, ya que los rendimientos de eliminación de DQO y de sólidos totales eran mayores a los obtenidos con los floculantes catiónicos y con el uso de coagulantes aislados. De entre las combinaciones de coagulantes-floculantes seleccionadas, teniendo en cuenta los bajos rendimientos de eliminación de sólidos totales obtenidos con Ferriclar+A/20.L, se optó por continuar la investigación sólo con las combinaciones Cloruro férrico+A/20.L, SAL 8.2+A/30.L y PAX.18+A/30.L.

### **8.2.5. Selección de la dosis de coagulante y floculante óptima**

En la investigación previa se seleccionaron las combinaciones de coagulante+floculante óptimas, aunque no se llegó a optimizar la dosis de coagulante. La optimización de las dosis tanto de coagulante como de floculante es necesaria para reducir los costes y asegurar un correcto funcionamiento del proceso. Por otro lado, cuando se trabaja con coagulantes de hierro y de aluminio, es preciso trabajar cerca del punto óptimo de coagulación para evitar exceso de hierro residual en el agua tratada que le confiere una coloración indeseable (Company, 2000), o de aluminio que puede llegar a ser tóxico (Silva *et al.*, 2004). En consecuencia el siguiente paso de la investigación fue el de optimizar simultáneamente las dosis de coagulante y de floculante en cada combinación de reactivos. Para ello se ensayaron varias dosis de coagulante (0.5, 1, 1.5, 2 ml/l) en combinación con varias dosis de

floculante (3.5, 7, 10, 14, 18 ml/l) en las combinaciones seleccionadas (Cloruro férrico +A/20.L, SAL 8.2 +A/30.L, PAX-18+A/30.L).

En la tabla 8.35 se muestran las concentraciones medias y desviaciones típicas de DQO y de sólidos totales así como el pH del lixiviado empleado en estos ensayos.

Tabla 8.35. Características del lixiviado empleado en los ensayos para optimización de la dosis de coagulante y de floculante.

	Media	Desviación típica
[DQO] (mg O <sub>2</sub> /l)	30815.81	7983.25
[ST] (mg/l)	36328.60	9438.84
pH	7.83	0.14

Al igual que ocurría con en los ensayos previos realizados con los coagulantes sin uso de floculante, se formaron espumas considerables tras añadir el coagulante con Cloruro férrico y PAX-18 a partir de una dosis de 1 ml/l. Con SAL 8.2 estas espumas fueron de escasa importancia.

El aspecto de los flóculos fue similar al observado con la adición de una dosis fija de coagulante de 1 ml/l. Los flóculos formados con Cloruro férrico+A/20.L fueron de mayor tamaño y un color más oscuro que los formados con PAX-18+A/30.L y SAL-8.2+A/30.L. Se observó también un ligero cambio de color en el lixiviado con los reactivos SAL 8.2+A/30.L. y PAX-18+A/30.L, en los que el sobrenadante presentó un color marrón-negro más claro que el lixiviado bruto.

Las características de sedimentación de los flóculos y el espesor del fango sedimentado variaron en función de los reactivos empleados y de la dosis de coagulante y de floculante añadida. En general, el fango formado con Cloruro férrico+A/20.L fue más fluido y más difícil de separar del sobrenadante que con los coagulantes de aluminio combinados con el floculante A/30.L, en los que el fango fue más compacto, espeso y viscoso. En la figura 8.30 se muestran los rendimientos de eliminación de DQO y de sólidos totales obtenidos en función de la dosis de coagulante y de floculante aplicada. En general, los rendimientos de eliminación de DQO fueron superiores a los de los sólidos totales.

## Resultados y discusión

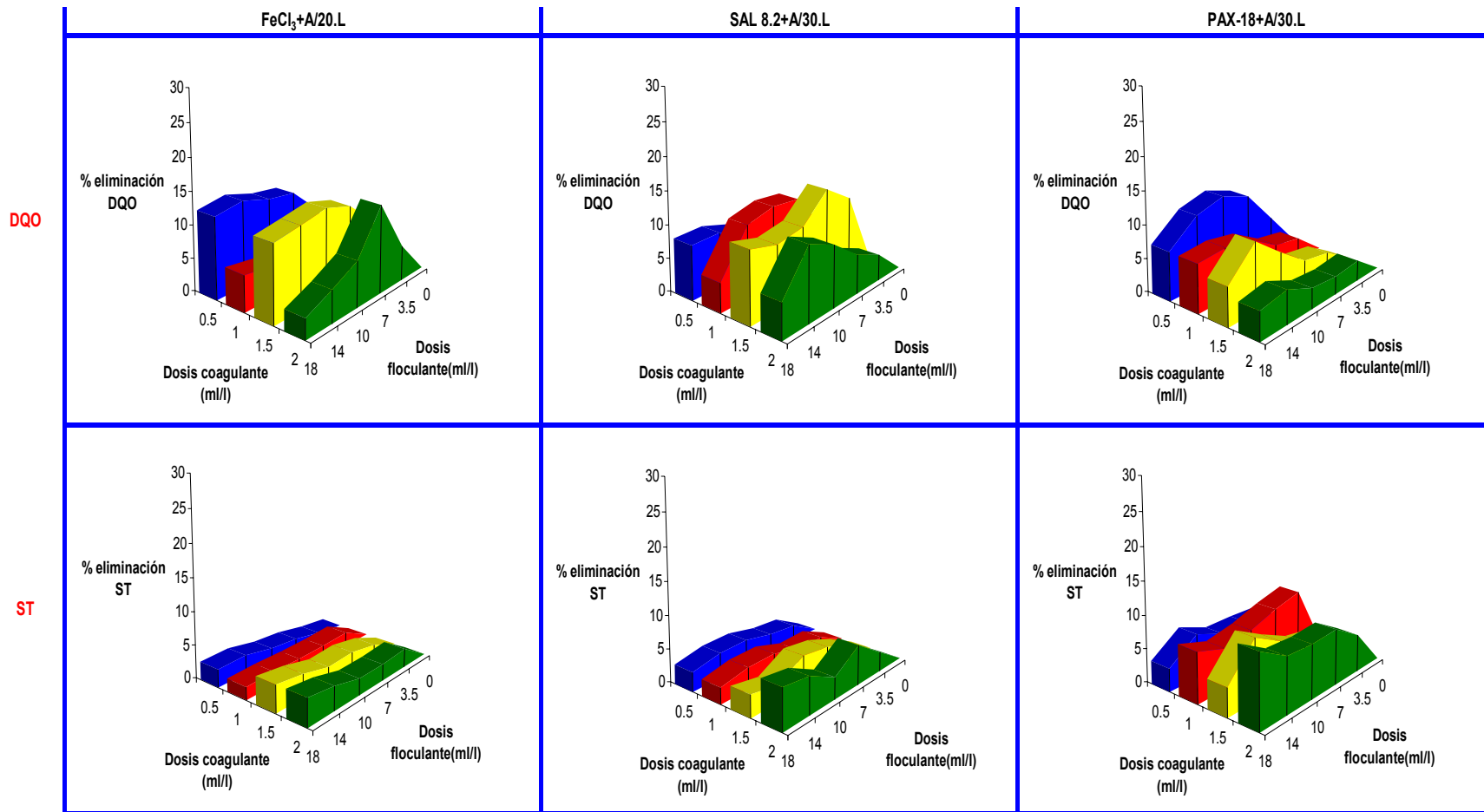


Figura 8.30. Rendimientos de eliminación de DQO y de ST a distintas dosis de coagulante y de floculante.



Al igual que en las fases previas de la investigación, la selección de las **dosis óptimas** de floculante y de coagulante se realizó basándose en criterios como los rendimientos de eliminación de DQO y de sólidos totales, ayudándose de la técnica estadística de análisis de la varianza, y las características de sedimentación de los flóculos y producción de fango. Para facilitar el análisis de los resultados y la selección de las dosis de coagulante y de floculante óptima se optó en seleccionar, para cada combinación de reactivos, en primer lugar la dosis de floculante óptima para cada dosis de coagulante y, en segundo lugar, la dosis de coagulante óptima para la dosis de floculante seleccionada.

En la figura 8.31 se muestran los rendimientos de eliminación de DQO y de sólidos totales en función de la dosis de floculante aplicada para cada dosis de coagulante y para cada combinación de reactivos. En general, la forma de la curva se ajustó a una ecuación polinómica de segundo grado con diferente bondad de ajuste.

En la tabla 8.36 se muestran los resultados del análisis estadístico realizado comparando las distintas dosis de floculante para cada dosis de coagulante en relación a los rendimientos de eliminación de DQO y de sólidos totales, para cada combinación de reactivos.

Tabla 8.36. Análisis de varianza (ANOVA) comparando las dosis de floculante para cada dosis de coagulante en las combinaciones seleccionadas, en relación a los rendimientos de eliminación de DQO y de sólidos totales obtenidos, respectivamente.

Combinación	Dosis de coagulante	DQO					ST				
		Suma de cuadrados	g.l.	Media cuadrática	F	Significación (p<0.05)	Suma de cuadrados	g.l.	Media cuadrática	F	Significación (p<0.05)
Cloruro férrico + A/20.L	0.5	71.872	4	17.968	8.259	0.003	10.474	4	2.619	5.841	0.011
	1	52.838	4	13.209	8.883	0.003	0.119	4	0.030	0.062	0.992
	1.5	48.061	4	12.015	12.108	0.001	10.247	4	2.562	5.014	0.018
	2	185.652	4	46.413	34.878	0.000	7.077	4	1.769	1.208	0.366
SAL-8.2 + A/30.L	0.5	83.104	4	20.776	7.004	0.006	4.459	4	1.115	0.372	0.823
	1	144.793	4	36.198	21.813	0.000	5.657	4	1.414	1.171	0.380
	1.5	38.583	4	9.646	7.423	0.005	12.500	4	3.125	1.360	0.315
	2	110.734	4	27.684	9.142	0.002	29.924	4	7.481	2.842	0.082
PAX-18 + A/30.L	0.5	95.868	4	23.967	4.525	0.024	15.618	4	3.904	0.666	0.630
	1	43.536	4	10.884	2.046	0.163	18.777	4	4.694	0.678	0.622
	1.5	104.255	4	26.064	4.456	0.025	62.357	4	15.589	3.088	0.067
	2	11.594	4	2.899	0.579	0.685	44.121	4	11.030	2.933	0.076

## Resultados y discusión

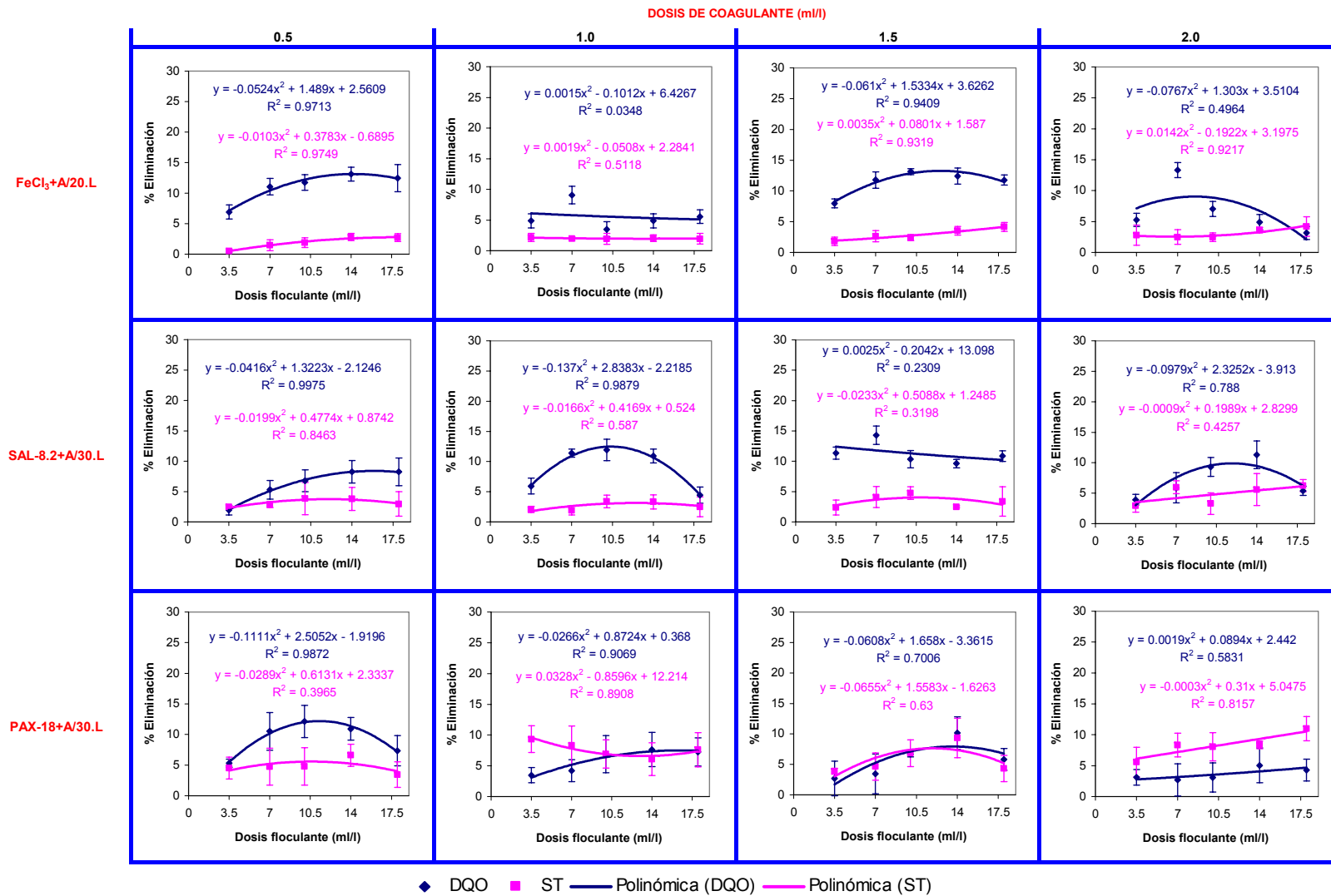


Figura 8.31. Rendimientos de eliminación de DQO y de ST a distintas dosis de coagulante y de floculante y curvas de ajuste.

Para el caso de la combinación **Cloruro férrico+A/20.L** existieron diferencias estadísticamente significativas con respecto a la dosis de floculante para todas las dosis de coagulante, para el caso de la DQO. Para los sólidos totales, en cambio, sólo se dieron estas diferencias para las dosis de coagulante de 0.5 y 1.5 ml/l. Para la dosis de 0.5 ml/l de coagulante se podría tomar como dosis óptima la de 14 ml/l, ya que es donde se obtienen los mejores resultados tanto para DQO como para sólidos totales y además, a partir de esa dosis comienzan a descender los rendimientos de eliminación. Para la dosis de coagulante de 1 ml se podría tomar como dosis óptima de floculante la de 7 ml/l, para la de 1.5 ml/l la de 10 ml/l y para la de 2 ml/l la de 7 ml/l.

Para la combinación **SAL-8.2+A/30.L** sólo se presentaron diferencias estadísticamente significativas entre las dosis de floculante aplicadas para el caso de la DQO. Por tanto, la selección de la dosis de floculante óptima para cada dosis de floculante se basó mayoritariamente en los rendimientos de eliminación de DQO, además de en otros aspectos como la formación y sedimentación de los flóculos. Las dosis óptimas de floculante seleccionadas serían 10 ml/l para las dosis de coagulante de 0.5 y 1 ml/l, 7 ml/l para la de 1.5 ml/l y 14 ml/l para la de 2 ml/l.

Para la combinación **PAX-18+A/30.L**, al igual que con SAL-8.2+A/30.L, sólo se presentaron diferencias estadísticamente significativas entre las dosis de floculante aplicadas para el caso de la DQO y sólo para las dosis de 0.5 y de 1.5 ml/l. Siguiendo los mismos criterios de selección que los utilizados en las combinaciones anteriores, se podrían tomar como dosis óptimas de floculante 10 ml/l para las dosis de coagulante de 0.5, 1 y 2 ml/l, y 14 ml/l para la de 1.5 ml/l.

Una vez seleccionada la dosis de floculante óptima se pasó a seleccionar la dosis óptima de coagulante. En la figura 8.32 se comparan los rendimientos de eliminación de DQO y de sólidos totales obtenidos para las tres parejas de reactivos a cada una de las dosis de coagulante ensayadas en combinación con la dosis óptima de floculante seleccionada previamente.

Resultados y discusión

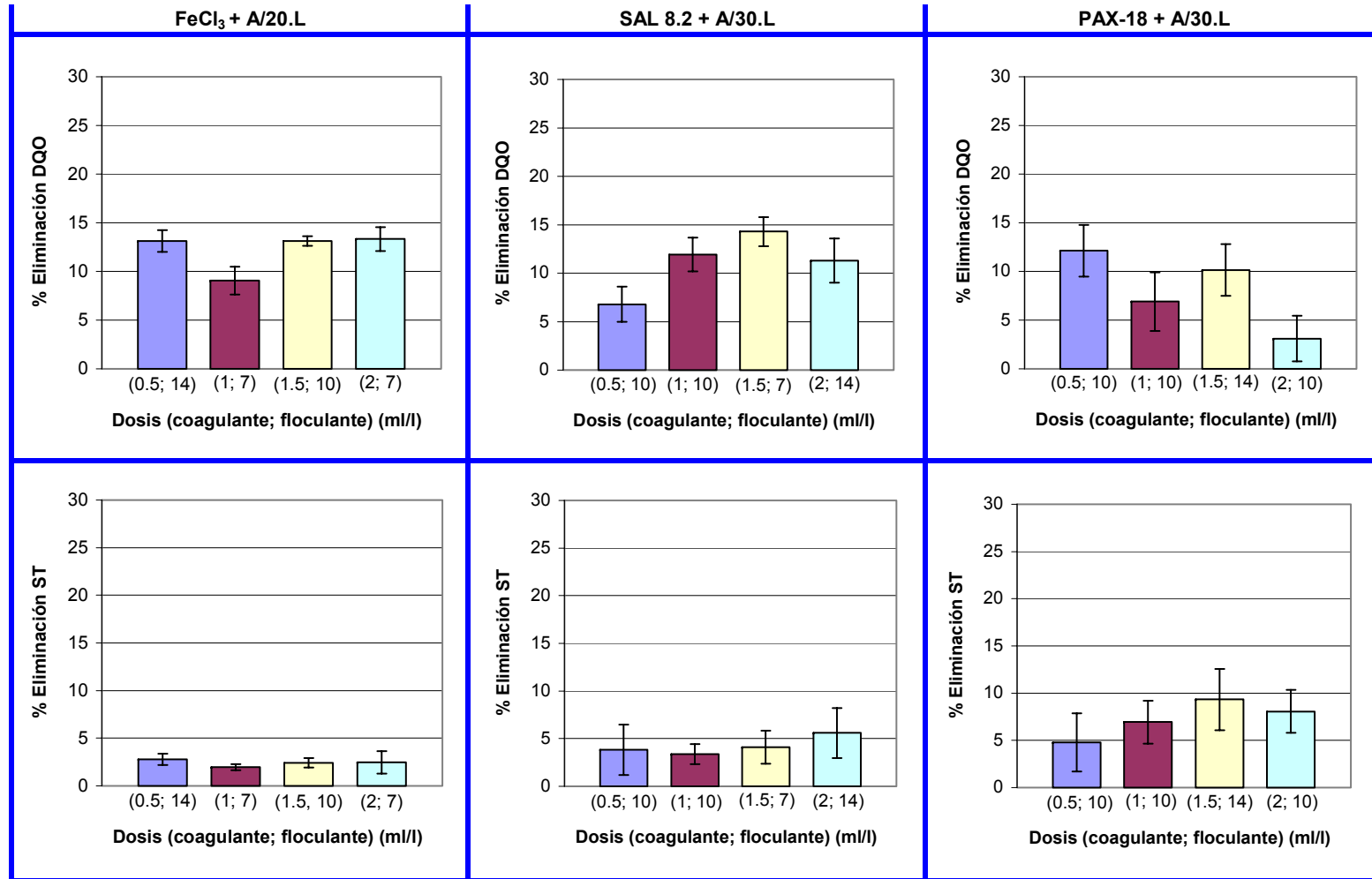


Figura 8.32. Rendimientos de eliminación de DQO y ST obtenidos para cada dosis de coagulante a su dosis óptima de floculante para cada combinación de reactivos.

En la tabla 8.37 se recogen los resultados del análisis estadístico realizado para cada pareja de reactivos comparando las dosis de coagulante en combinación con la dosis de floculante óptima, en relación a los rendimientos de eliminación de DQO y de sólidos totales.

Tabla 8.37. Análisis de varianza (ANOVA) comparando dosis de coagulante para cada combinación a su dosis de floculante óptima en relación a los rendimientos de eliminación de DQO y de sólidos totales obtenidos.

Coagulante	DQO					ST				
	Suma de cuadrados	g.l.	Media cuadrática	F	Significación (p<0.05)	Suma de cuadrados	g.l.	Media cuadrática	F	Significación (p<0.05)
Cloruro férrico + A/20.L	38.277	3	12.759	10.182	0.004	1.076	3	0.359	0.679	0.589
SAL-8.2 + A/30.L	88.180	3	29.393	8.543	0.007	8.253	3	2.751	0.610	0.627
PAX-18 + A/30.L	141.026	3	47.009	6.554	0.015	33.530	3	11.177	1.473	0.293

Con respecto a la dosis de coagulante, comparándolas con sus respectivas dosis de floculante óptimas, sólo existieron diferencias estadísticamente significativas para los rendimientos de eliminación de DQO. En consecuencia, la selección de la dosis de coagulante óptima se realizó fundamentalmente basándose en los resultados de eliminación de DQO, además de otros factores como la formación y sedimentación de los flóculos.

Para la combinación **Cloruro férrico+A/20.L** sólo existieron diferencias estadísticamente significativas con respecto a la DQO entre la dosis de 1 ml y las demás dosis. Los resultados para las dosis de 0.5, 1.5 y 2 ml/l fueron prácticamente coincidentes. Sin embargo, las características de sedimentación del fango fueron mejores para la dosis de 0.5 ml/l, quedando un fango abundante en superficie difícil de separar en las dosis de 1, 1.5 y 2 ml/l. Por tanto, se seleccionó como dosis óptima la menor de ellas por los mejores resultados, así como por el ahorro de reactivos. En consecuencia las dosis óptimas serían 0.5 ml/l de Cloruro férrico combinados con 14 ml/l del floculante A/20.L, con rendimientos de eliminación medios del  $13.12 \pm 1.12\%$  de la DQO y del  $2.80 \pm 0.59\%$  de los sólidos totales.

Para la combinación **SAL-8.2+A/30.L** el análisis post hoc mediante el método de Scheffé mostró que no existían diferencias estadísticamente significativas entre

las dosis de 1, 1.5 y 2 ml/l. La dosis de 2 ml/l se descartó por quedar fango en superficie. Se tomó como dosis óptima la de 1 ml/l por ser la menor dosis, lo que supondría un menor coste por ahorro de reactivo. Las dosis óptimas para esta combinación serían 1 ml/l de SAL-8.2 y 10 ml/l de A/30.L, con rendimientos de eliminación medios del  $11.92 \pm 1.74\%$  de la DQO y del  $3.38 \pm 1.05\%$  de los sólidos totales.

Para la combinación **PAX-18+A/30.L**, al igual que con SAL-8.2+A/30.L, se descartó la dosis de 2 ml/l de coagulante al quedar un fango abundante en superficie difícil de separar. El análisis post hoc mediante el método de Scheffé mostró que no existían diferencias estadísticamente significativas entre las dosis de 0.5, 1 y 1.5 ml/l. En la dosis menor (0.5 ml/l) los rendimientos eran ligeramente superiores y además se presentaban mejores características de sedimentación de los flóculos. Por tanto se seleccionó esta dosis. Las dosis óptimas para esta combinación serían 0.5 ml/l de PAX-18 y 10 ml/l de A/30.L, con rendimientos de eliminación medios del  $12.13 \pm 2.65\%$  de la DQO y del  $4.79 \pm 3.07\%$  de los sólidos totales.

En la figura 8.33 se comparan los rendimientos de eliminación de DQO y de sólidos totales obtenidos en las combinaciones coagulante-floculante seleccionadas y a las dosis óptimas respectivas de coagulante y de floculante.

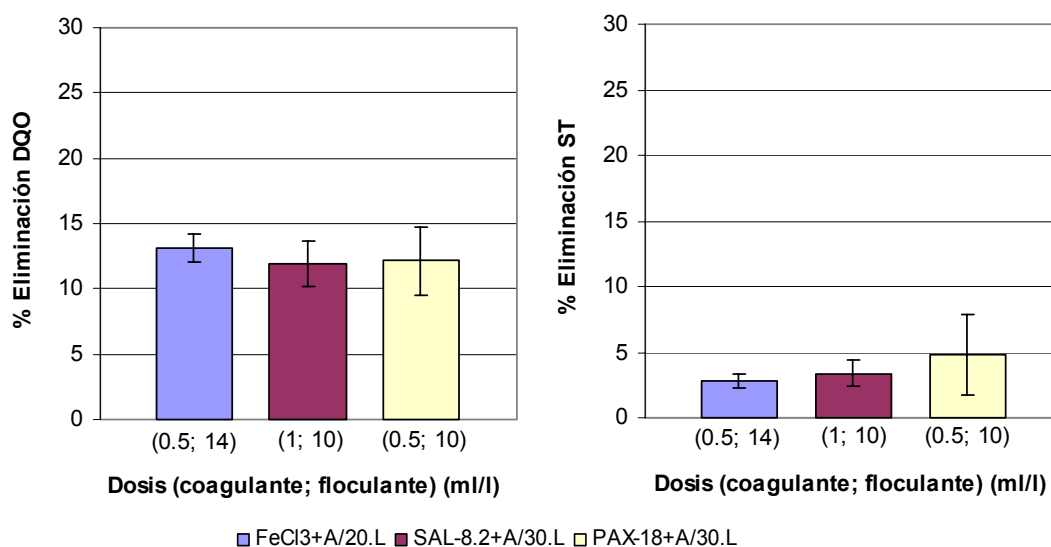


Figura 8.33. Comparación entre las combinaciones seleccionadas a las dosis óptimas respectivas de coagulante y de floculante.

En la tabla 8.38 se muestran los resultados del análisis estadístico realizado comparando las combinaciones óptimas de coagulante+floculante a sus dosis óptimas respectivas.

Tabla 8.38. Tabla ANOVA para los rendimientos de eliminación de DQO y ST de las diferentes combinaciones óptimas coagulante+floculante seleccionadas a sus dosis óptimas respectivas.

Parámetro	Suma de cuadrados	g.l.	Media cuadrática	F	Significación (p<0.05)
DQO	2.450	2	1.225	0.325	0.735
ST	6.239	2	3.120	0.864	0.468

Como se muestra en dicha tabla, no se obtuvieron diferencias estadísticamente significativas ni para los rendimientos de eliminación de DQO ni para los de los sólidos totales. Para la DQO los rendimientos de eliminación medios se situaron en torno al 12%, mientras que los de los sólidos totales estuvieron en torno al 3%. En consecuencia, se optó por continuar la investigación con las 3 combinaciones de reactivos seleccionadas.

Los rendimientos de eliminación tanto de DQO como de sólidos totales obtenidos en los ensayos de optimización de dosis fueron inferiores a los obtenidos en los ensayos previos con coagulantes combinados con floculantes a una dosis de coagulante fija de 1 ml/l. Esto pudo ser debido a que se empleó en los ensayos lixiviado de diferentes características, tomado en distintas fechas. El tipo de compuestos presentes en el mismo pudo diferir y modificarse en consecuencia las reacciones de coagulación-floculación y afectar a los rendimientos del proceso. Por este motivo, la siguiente fase de la investigación se dedicó al estudio de la influencia de la carga contaminante del lixiviado en los rendimientos del proceso.

### **8.2.6. Influencia de la carga contaminante del lixiviado en las combinaciones seleccionadas**

Para el estudio de la influencia de la carga contaminante del lixiviado sobre los rendimientos del proceso de coagulación floculación, se emplearon 6 lixivios de distinta concentración tomados de la misma balsa del vertedero Alhendín, pero en distintas fechas de muestreo, aprovechando su variación estacional. En la tabla 8.39

## Resultados y discusión

se muestran las concentraciones medias de DQO y de sólidos totales, así como el pH de cada uno de los lixiviados empleados, tomados de la balsa de lixiviados B5.

Tabla 8.39. Características de los lixiviados empleados en los ensayos para determinar la influencia de la carga contaminante del lixiviado.

Lixiviado	[DQO] (mg O <sub>2</sub> /l)		[ST] (mg/l)		pH	
	Media	Desv típica	Media	Desv típica	Media	Desv típica
Lix 1	12075.00	250.00	14573.33	227.45	8.17	0.01
Lix 2	18583.33	1607.28	20286.67	98.66	8.10	0.06
Lix 3	21250.00	1322.88	25086.67	285.89	8.17	0.23
Lix 4	28816.67	763.76	33433.33	535.29	7.92	0.04
Lix 5	32583.33	2020.73	37353.33	376.47	8.14	0.01
Lix 6	44416.67	1527.53	47206.67	400.17	8.09	0.05

La investigación se realizó con las 3 combinaciones de reactivos seleccionadas previamente, ya que no se encontraron diferencias estadísticamente significativas entre ellas y a las dosis óptimas seleccionadas.

Los rendimientos de eliminación de DQO y de sólidos totales obtenidos con cada reactivo para cada concentración de DQO se muestran en la figura 8.34. También se muestra la variación del pH. El análisis estadístico realizado se muestra en la tabla 8.40.

Tabla 8.40. Análisis de varianza (ANOVA) comparando cargas de DQO para cada uno de los reactivos seleccionados a su dosis óptima en relación a los rendimientos de eliminación de DQO y de sólidos totales obtenidos.

Coagulante	DQO					ST				
	Suma de cuadrados	g.l.	Media cuadrática	F	Significación (p<0.05)	Suma de cuadrados	g.l.	Media cuadrática	F	Significación (p<0.05)
Cloruro férrico + A/20.L	181.511	5	36.302	4.069	0.022	20.954	5	4.191	2.687	0.075
SAL-8.2 + A/30.L	40.563	5	8.113	4.652	0.014	31.637	5	6.327	7.384	0.002
PAX-18 + A/30.L	62.978	5	12.596	3.166	0.047	28.919	5	5.784	5.311	0.008

Tras realizar un análisis estadístico comparando las cargas de DQO aplicadas para cada uno de los reactivos seleccionados, se obtuvieron diferencias estadísticamente significativas al 5% con respecto a la DQO para todos los reactivos y para los sólidos totales sólo para SAL-8.2+A/30.L y para PAX-18+A/30.L.



Resultados y discusión

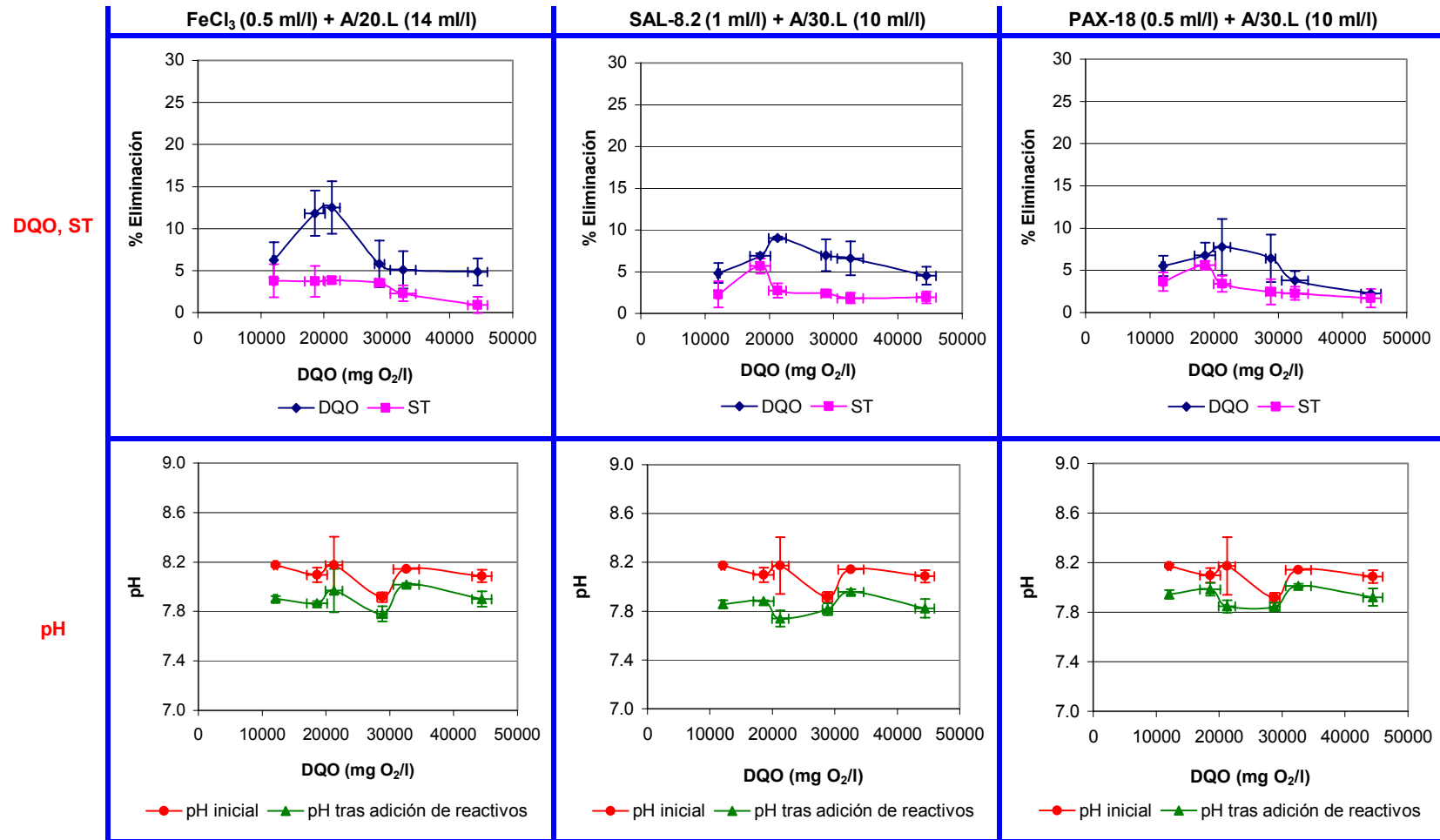


Figura 8.34. Comparación de los rendimientos de eliminación de DQO y de sólidos totales y variación en el pH para las distintas combinaciones de reactivos seleccionadas tras aplicarlos a lixiviados de diferente concentración.

Sin embargo, tras realizar un análisis post hoc según el método de Scheffé, para el caso de la DQO sólo se encontraron diferencias estadísticamente significativas para el reactivo SAL 8.2. En este caso, para la DQO las diferencias sólo se dieron entre el lixiviado 6 y 3. Con respecto a los sólidos totales las diferencias se dieron entre el lixiviado 2 y los lixiviados 1, 4, 5 y 6. Para PAX-18+A/30.L las diferencias sólo se dieron entre el lixiviado de menor concentración y el de mayor concentración (Lixiviados 1 y 6). Para Cloruro férrico+A/20.L no se encontraron diferencias estadísticamente significativas ni para la DQO ni para los sólidos totales. Para todos los reactivos los mejores resultados se obtuvieron con el lixiviado 3 (DQO = 21250 mg O<sub>2</sub>/l).

Como se muestra en la figura 8.35 el descenso de pH tras la adición de reactivos no fue elevado, siendo menor de 0.5 unidades de pH. El pH final se situó por encima de 7.7, por lo que no sería necesario corregirlo en caso de un postratamiento biológico.

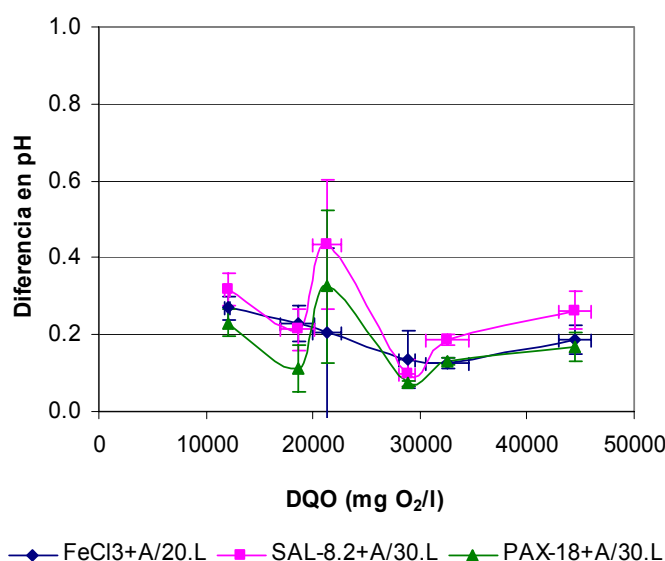


Figura 8.35. Unidades de diferencia de pH tras la adición de reactivos.

En todos los ensayos realizados previamente, tanto con floculantes catiónicos, como con coagulantes aislados y coagulantes combinados con floculantes, la concentración media de DQO del lixiviado empleado varió entre 21974.31 y 30815.81 mgO<sub>2</sub>/l y la de los sólidos totales entre 30042.85 y 36328.60 mg/l (tablas 8.25, 8.28, 8.31 y 8.35). Estas concentraciones estarían en el rango de

concentraciones de los lixiviados 3, 4 y 5 (tabla 8.39). Entre estos lixiviados no se mostraron diferencias estadísticamente significativas en cuanto a los rendimientos de eliminación de DQO y de sólidos totales para ninguno de los reactivos empleados. Por tanto los resultados de los ensayos serían comparables a pesar de no haberse empleado un lixiviado de las mismas características debido a la gran variación estacional en la composición del lixiviado.

Según algunos autores, especialmente en el caso de aguas que contienen una elevada cantidad de materia orgánica, existe con frecuencia una relación estequiométrica entre el contenido orgánico y la dosis requerida de coagulante (O'Melia *et al.*, 1999; Ntampou *et al.*, 2006). En un estudio realizado por Lin *et al.* (2000) en el que se empleó policloruro de aluminio en combinación con un polímero, se varió la concentración inicial de DQO del lixiviado entre 1500 y 4000 mgO<sub>2</sub>/l y la dosis de coagulante entre 400 y 1000 mg/l, fijando la dosis de floculante. Los resultados mostraron una relación lineal entre la DQO inicial y la dosis de coagulante necesaria. También se ha demostrado que la demanda de coagulante es fuertemente dependiente de la concentración de sustancias húmicas (Dentel, 1988).

En consecuencia, teniendo en cuenta las diferencias estadísticamente significativas en cuanto a rendimientos de eliminación de DQO y sólidos totales obtenidas con algunos reactivos, sobre todo entre los lixiviados de menor y mayor concentración, y considerando la relación entre la DQO inicial del lixiviado y la dosis de coagulante necesaria demostrada por otros autores, en caso de tratarse un lixiviado de alta concentración de contaminantes se recomendaría realizar nuevos ensayos para optimización de las dosis, ya que podría ser necesario aumentar la dosis de coagulante y de floculante. A cargas similares se podrían usar las mismas dosis seleccionadas sin necesidad de nuevos ensayos.

### **8.2.7. Efecto del ajuste de pH en las combinaciones seleccionadas**

Como se comentó en la parte introductoria, el pH es un factor de gran importancia en el proceso de coagulación-floculación. Cada coagulante tiene un rango de pH de funcionamiento óptimo y además suele observarse un descenso del

pH del sobrenadante con el aumento de la dosis de coagulante si la alcalinidad no es elevada (Ntampou *et al.*, 2006), debido al carácter ácido de los coagulantes (Amokrane *et al.*, 1997). Durante los experimentos realizados no se observó un descenso significativo del pH, debido probablemente, como se describió en la parte de resultados de caracterización (sección 8.1), a la capacidad tamponadora del lixiviado por su alto contenido en carbonatos y bicarbonatos. Sin embargo, como han demostrado numerosos investigadores, el control de pH en muchas ocasiones mejora las eficiencias de eliminación de materia orgánica (Chen, 1996; Tatsi *et al.*, 2003; Monje-Ramírez *et al.*, 2004; Bila *et al.*, 2005). Por este motivo, en último lugar se decidió investigar si un ajuste previo del pH mejoraba los rendimientos de eliminación de DQO y de sólidos totales en los reactivos seleccionados y a las dosis seleccionadas.

En la tabla 8.41 se muestran las principales características del lixiviado utilizado en estos ensayos.

Tabla 8.41. Características del lixiviado empleado en los ensayos para determinar la influencia del pH.

	Media	Desviación típica
[DQO] (mg O <sub>2</sub> /l)	26343.06	7366.31
[ST] (mg/l)	31617.50	7970.22
pH	7.98	0.1

Al igual que en el estudio realizado sobre la influencia de la carga orgánica, los ensayos se realizaron con los reactivos Cloruro férrico+A/20.L, SAL-8.2+A/30.L y PAX-18+A/30.L a las dosis óptimas seleccionadas. El pH se ajustó con ácido sulfúrico 8 N para pH ácidos y con NaOH 8 N para pH básicos, antes de añadir las dosis respectivas de coagulante y de floculante. Al ajustar pH con ácido sulfúrico a pH 2, 4 y 6 se formaron espumas abundantes. En la figura 8.36 se muestra el aspecto de las espumas formadas. Éstas fueron más abundantes cuanto mayor fue la cantidad de sulfúrico añadida. Nanny *et al.* (2002) observaron también un intenso burbujeo al añadir ácido clorhídrico concentrado debido a la liberación de CO<sub>2</sub> durante la acidificación. Por el contrario, al subir el pH a 10 y 12 con NaOH, no se formaron estas espumas.



Figura 8.36. Aspecto de las espumas formadas al ajustar el pH con ácido sulfúrico 8 N.

Para evitar que estas espumas interfiriesen en el proceso de coagulación-floculación, fue necesario añadir el ácido lentamente y esperar a que las espumas se redujesen antes de añadir el coagulante y el floculante. Aún así las espumas persistieron en algunos casos incluso después del tiempo de sedimentación, sobre todo a pH 2 en donde las espumas fueron más abundantes. Esta abundante formación de espuma a determinados pH ácidos pudo evitar que el coagulante y floculante se mezclasen bien, impidiendo una actuación óptima de los mismos.

En todos los valores de pH ajustados, la simple adición de ácido o base para el ajuste produjo un efecto en el lixiviado. En la figura 8.37 se muestra el aspecto del lixiviado tras ajustar el pH a 2 con ácido sulfúrico 8 N y una vez las espumas se habían reducido. Se puede observar como el lixiviado cambió de color negro a marrón verdoso.



Figura 8.37. Cambio de color tras ajuste a pH 2.

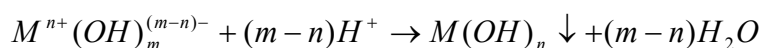
Este cambio de color producido en el lixiviado tras ajustar el pH también ha sido observado por otros autores. Aziz *et al.* (2007) estudiaron el efecto del pH en la eliminación de color (a pH entre 2 y 14) sin adición de ningún coagulante y los resultados indicaron que el color del lixiviado cambiaba desde negro a marrón claro a menores y mayores valores de pH, siendo menor la eliminación de color a pH entre 5 y 9 y sin formación de flóculos significativos.

A pH 2 en el fondo del vaso también se observó un precipitado formado por flóculos muy finos sin formar un fango espeso y difícil de separar del sobrenadante. A pH 4 se produjo algo similar a lo ocurrido a pH 2, aunque el cambio de color fue menos acusado y el precipitado formado fue menos abundante. A pH 6 no se apreciaron cambios de color importantes ni precipitados en el fondo. A pH 10 y 12 sí se observó formación de flóculos tras añadir NaOH, pero de pequeño tamaño. En el fondo se observó un precipitado, fácil de separar, más abundante a pH 12, aunque de menor espesor que en los casos en los que se añadieron reactivos de coagulación-floculación.

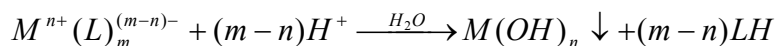
Rivas *et al.* (2004) también obtuvieron un precipitado que sedimentó en el fondo del recipiente, tras ajustar el pH del lixiviado a valores por debajo de 4, estando el pH inicial del lixiviado entre 8 y 9.

La adición de un ácido o una base al lixiviado puede producir reacciones de diferente naturaleza que pueden modificar la composición del lixiviado. La formación del precipitado observado tras el ajuste de pH a distintos valores puede ser explicado por (Rivas *et al.*, 2004):

- 1) La existencia de especies metálicas de carácter anfótero,



- 2) El desplazamiento de complejos solubles por óxidos insolubles o hidróxidos,



- 3) O probablemente por la existencia de sustancias (como las sustancias húmicas) de diferente solubilidad dependiendo del pH que pueden contribuir a la formación de un precipitado a valores de pH bajos.

Según algunos autores la base añadida al lixiviado se consume principalmente en 3 tipos de reacciones químicas (Sletten *et al.*, 1995):

- 1) Desprotonación de especies carbonatadas disueltas (ácido carbónico e ión bicarbonato) y posterior precipitación de carbonato cálcico.

- 2) Oxidación y precipitación de Fe y Mn.
- 3) Neutralización de ácidos orgánicos (ácido acético, propiónico, butírico, isobutírico, etc.).

En la figura 8.38 se muestra el aspecto del lixiviado tras una coagulación-floculación con **Cloruro férrico+A/20.L** a distintos valores de pH comparado con el lixiviado bruto y en la figura 8.39 el aspecto del sobrenadante. Los flóculos en general, fueron más abundantes y de mayor tamaño que en el caso de no ajustar el pH, sobre todo a pH 10 y 12. A pH 2, 4 y 6 la sedimentación de los flóculos no fue buena, de forma que la mayor parte del fango quedó en superficie, siendo difícil de separar del sobrenadante. A pH 10 y 12, en cambio, los flóculos sedimentaron muy bien y todo el fango formado se depositó en el fondo.



Figura 8.38. Aspecto del lixiviado tras coagulación-floculación con Cloruro férrico+A/20.L a distintos valores de pH (lixiviado bruto sin adición de reactivos, pH 2, 4, 6, 8 (sin ajuste), 10 y 12, respectivamente).



Figura 8.39. Aspecto del sobrenadante a distintos valores de pH tras coagulación-floculación con Cloruro férrico+A/20.L.

Como se puede apreciar en las figuras 8.38 y 8.39, a medida que el pH descendía, el sobrenadante pasó progresivamente de color negro a marrón claro verdoso. Este cambio de color fue más intenso a pH 2.

El fango formado a pH 10 y 12 fue viscoso, espeso y muy fácil de separar del sobrenadante, más abundante a pH 12. En la figura 8.40 se muestra el aspecto del fango formado tras la adición de Cloruro férrico+A/20.L a pH 10 y 12.

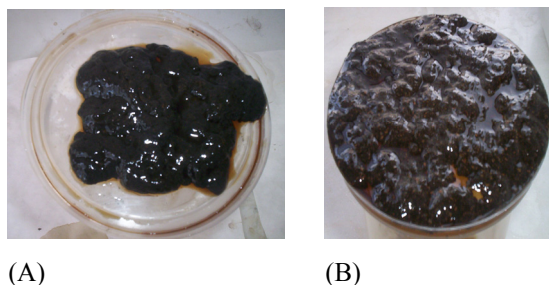


Figura 8.40. Fango formado con Cloruro férrico+A/20.L. (A) A pH 10; (B) A pH 12.

A pH libre sin ajuste (pH en torno a 8) el fango sedimentado fue menos abundante que a pH 10 o 12 y con flóculos más dispersos y más difícil de separar del sobrenadante.

En la figura 8.41 se muestra el aspecto del lixiviado tras una coagulación-floculación con SAL-8.2+A/30.L a distintos valores de pH comparado con el lixiviado bruto y en la figura 8.42 el aspecto del sobrenadante a los distintos valores de pH. Los flóculos en general presentaron un aspecto migajoso, un color grisáceo y un mayor tamaño que en el caso de no ajustar el pH. Al igual que con Cloruro férrico+A/20.L, a pH 2, 4 y 6 los flóculos quedaron en su mayor parte en superficie sin sedimentar y fue difícil separarlos del sobrenadante, sobre todo a pH 2. A pH 10 y 12, en cambio, todo el fango se depositó en el fondo.

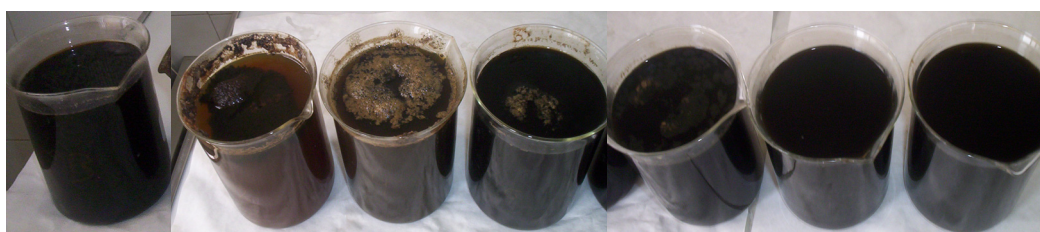


Figura 8.41. Aspecto del lixiviado tras coagulación-floculación con SAL-8.2+A/30.L a distintos valores de pH (lixiviado bruto sin adición de reactivos, pH 2, 4, 6, 8 (sin ajuste), 10 y 12, respectivamente).



Como se aprecia en las figuras 8.41 y 8.42, de pH 6 a pH 2, el sobrenadante cambió progresivamente de color negro a marrón claro amarillento, más claro a medida que el pH era más bajo.

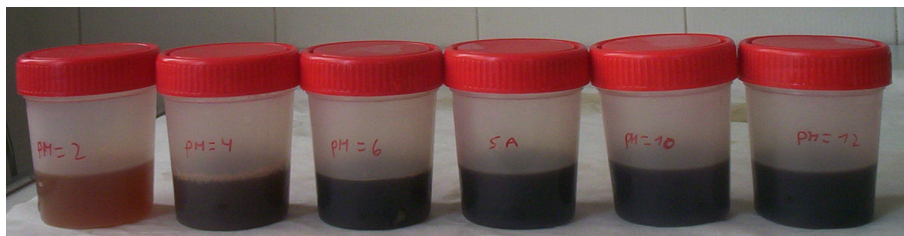


Figura 8.42. Aspecto del sobrenadante a distintos valores de pH tras coagulación-floculación con SAL-8.2+A/30.L.

El fango formado a pH 10 y 12 fue más voluminoso y abundante que en el caso de no ajustar el pH y muy fácil de separar del sobrenadante. El fango fue más abundante a pH 12. En la figura 8.43 se muestra su aspecto.



Figura 8.43. Fango formado con SAL-8.2+A/30.L a pH 12.

A pH libre sin ajuste (pH en torno a 8) la sedimentación de los flóculos fue muy buena y el fango fue más compacto y de flóculos de menor tamaño.

En la figura 8.44 se muestra el aspecto del lixiviado tras una coagulación-floculación con **PAX-18+A/30.L** a distintos valores de pH comparado con el lixiviado bruto y en la figura 8.45 el aspecto del sobrenadante a los distintos valores de pH. Los flóculos en general fueron de mayor tamaño que en el caso de no ajustar el pH. Al igual que con los reactivos anteriores, a pH 2, 4 y 6 los flóculos quedaron en su mayor parte en superficie sin sedimentar junto con algo de espuma, siendo más abundantes a pH más bajo. A pH 10 y 12, en cambio los flóculos sedimentaron muy bien, de forma que todo el fango se depositó en el fondo.

Como se puede apreciar en la figuras 8.44 y 8.45, y al igual que ocurría con los reactivos anteriores, de pH 6 a pH 2, el sobrenadante cambió progresivamente a un color marrón claro amarillento-verdoso, más claro a medida que el pH era más bajo.



Figura 8.44. Aspecto del lixiviado tras coagulación-floculación con PAX-18+A/30.L a distintos valores de pH (lixiviado bruto sin adición de reactivos, pH 2, 4, 6, 8 (sin ajuste), 10 y 12, respectivamente).



Figura 8.45. Aspecto del sobrenadante a distintos valores de pH tras coagulación-floculación con PAX-18+A/30.L.

A pH 2, 4 y 6 el fango fue muy difícil de separar del sobrenadante al no sedimentar bien y quedarse en su mayor parte en superficie. A pH 10 y 12 el fango sedimentado fue más abundante y fácil de separar. El fango presentó un aspecto migajoso no viscoso y un color gris, ligeramente más abundante a pH 12. A pH libre sin ajuste (pH en torno a 8) el fango presentó también muy buenas características de sedimentación de forma que todo el fango sedimentó en el fondo y fue fácil de separar.

En la figura 8.46 se muestran los rendimientos de eliminación de DQO y de sólidos totales obtenidos con cada reactivo tras el ajuste de pH, comparado con los rendimientos obtenidos sólo con ajuste de pH.

El análisis estadístico realizado se muestra en la tabla 8.42.

Resultados y discusión

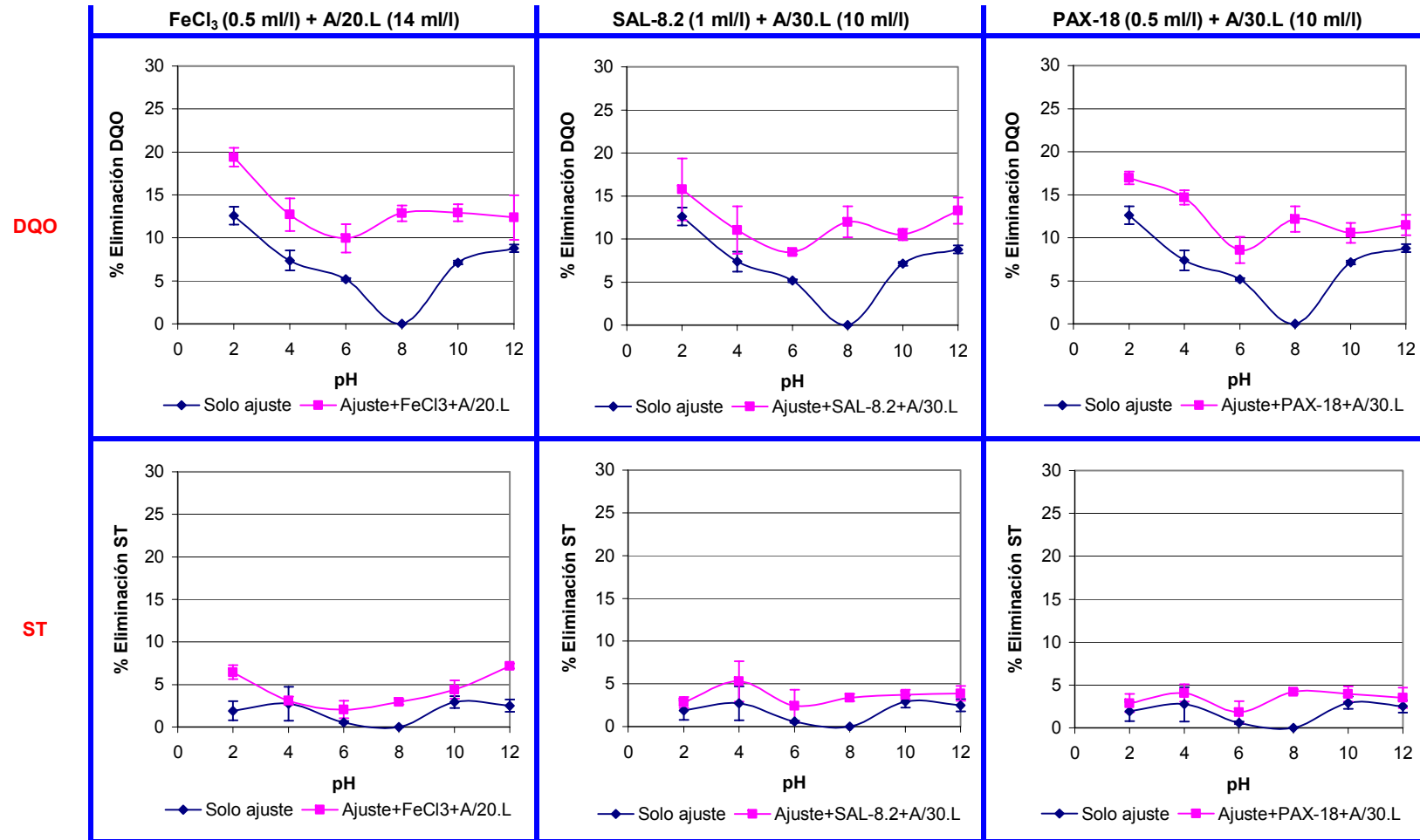


Figura 8.46. Rendimientos de eliminación de DQO y de sólidos totales obtenidos con los distintos reactivos en función del pH y comparados con los obtenidos con el simple ajuste de pH.

## Resultados y discusión

Tabla 8.42. Análisis de varianza (ANOVA) comparando valores de pH previos a la adición de reactivos (2, 4, 6, 8, 10 y 12) para cada uno de los reactivos seleccionados a su dosis óptima, en relación a los rendimientos de eliminación de DQO y de sólidos totales obtenidos.

Coagulante	DQO					ST				
	Suma de cuadrados	g.l.	Media cuadrática	F	Significación (p<0.05)	Suma de cuadrados	g.l.	Media cuadrática	F	Significación (p<0.05)
Cloruro férrico+A/20.L	149.360	5	29.872	11.164	0.000	63.255	5	12.651	22.734	0.000
SAL-8.2+A/30.L	93.712	5	18.742	4.201	0.019	14.717	5	2.943	1.656	0.220
PAX-18+A/30.L	134.761	5	26.952	18.735	0.000	12.472	5	2.494	2.478	0.092

Para Cloruro férrico+A/20.L se obtuvieron diferencias estadísticamente significativas para los distintos valores de pH tanto para la DQO como para los sólidos totales. Tras realizar un análisis post hoc mediante el método de Scheffé se obtuvo que para Cloruro férrico+A/20.L para la DQO las diferencias sólo se daban entre pH 2 y los demás valores de pH, dándose los mayores rendimientos de eliminación a este pH ( $19.39 \pm 1.08\%$ ). En el resto de valores de pH los rendimientos de eliminación de DQO se situaron en torno al 12%, muy próximos a los obtenidos sin un ajuste previo del pH. Para los sólidos totales los mejores rendimientos se obtuvieron a pH 2 y 12 sin diferencias entre los mismos con porcentajes de eliminación del  $6.44 \pm 0.83\%$  y  $7.18 \pm 0.31\%$ , respectivamente.

Para SAL-8.2+A/30.L sólo se obtuvieron diferencias estadísticamente significativas entre los distintos valores de pH para la DQO y para este parámetro sólo se dieron entre pH 6, en donde se obtuvieron los rendimientos más bajos ( $8.47\% \pm 0.25$ ) y pH 2 en donde se dieron los rendimientos más altos ( $15.76 \pm 3.61\%$ ). En el resto de valores de pH los rendimientos se situaron en torno al 11%, muy próximos a los obtenidos sin un ajuste previo del pH. Los rendimientos de eliminación de sólidos totales se situaron entre el  $2.45 \pm 1.87\%$ , obtenido a pH 6 y  $5.29 \pm 2.35\%$ , obtenido a pH 4.

Para PAX-18+A/30.L, al igual que para SAL-8.2+A/30.L sólo se obtuvieron diferencias estadísticamente significativas entre los distintos valores de pH para la DQO. Los mayores rendimientos de eliminación de DQO se dieron a pH 4 y 2 con porcentajes de eliminación del  $14.66 \pm 0.85\%$  y  $16.96 \pm 0.74\%$ , respectivamente. Los

rendimientos de eliminación de sólidos totales se situaron entre el  $1.83\pm 1.28\%$ , obtenido a pH 6 y el  $4.07\pm 1.00\%$ , obtenido a pH 4.

Comparando los reactivos tampoco se obtuvieron diferencias estadísticamente significativas entre los mismos.

Como se puede observar en la figura 8.46, el simple ajuste de pH consiguió reducir las concentraciones de DQO y de sólidos totales. La reducción de DQO se situó entre un  $5.17\pm 0.17\%$  a pH 6 hasta un  $12.60\pm 1.04\%$  a pH 2 y la de sólidos totales entre un  $0.57\pm 0.14\%$  y un  $2.94\pm 0.71\%$ . Las mayores reducciones se produjeron a pH 2. Çeçen *et al.* (2000) consiguieron reducciones de DQO del 8% (desde 32000 a 29430 mgO<sub>2</sub>/l) tras ajustar el pH a 10 en un lixiviado joven. Para Rivas *et al.* (2004), en un lixiviado estabilizado con una DQO inicial de 7000-8000 mgO<sub>2</sub>/l y una relación DBO<sub>5</sub>/DQO de 0.05, sólo con un ajuste de pH por debajo de 3 se consiguieron eliminaciones de DQO del 25%.

En la mayoría de los casos los mejores rendimientos de eliminación de DQO y de sólidos totales se dieron a pH 2. Sin embargo, a este pH la sedimentación de los flóculos no fue buena y la mayor parte del fango quedó en superficie. Además, la mayor parte de la DQO ( $12.60\pm 1.04\%$ ) y de los sólidos totales ( $1.91\pm 1.13\%$ ) eliminados se deben al simple hecho de ajustar el pH. En consecuencia, se podría concluir que no es necesario un ajuste previo del pH, ya que empeora las características de sedimentación del fango, además del mayor coste por adición de reactivos, sin mejorar significativamente los rendimientos de eliminación de DQO ni de sólidos totales.

Chen (1996) realizó un estudio similar empleando como coagulantes cloruro férrico y policloruro de aluminio (PAC) sobre un rango de pH de 2-9 y 4-9, respectivamente, a una dosis fija de coagulante y el pH óptimo resultó ser de 7 para cloruro férrico y de 8 para policloruro de aluminio. Para Wang *et al.* (2002), empleando cloruro férrico, la eliminación de DQO aumentó con el descenso de pH en un rango de pH de 3-8, aunque los rendimientos de eliminación de DQO no superaron el 25%.

Sin embargo, el pH óptimo, al igual que la dosis óptima, varía en función del estudio y del tipo de lixiviado. En general, el pH óptimo se encuentra entre 4 y 6.2 para cloruro férrico (Diamadopoulos, 1994; Gau *et al.*, 1996; Amokrane *et al.*, 1997; Yoon *et al.*, 1998; Ramírez *et al.*, 2000; Trebouet *et al.*, 2001; Wang *et al.*, 2002; Ahn *et al.*, 2002b; Kargi *et al.*, 2003; Bila *et al.*, 2005), entre 4.5 y 6.82 para sulfato de aluminio (Diamadopoulos, 1994; Amokrane *et al.*, 1997; Ramírez *et al.*, 2000; Otal *et al.*, 2002; Ahn *et al.*, 2002b; Kargi *et al.*, 2003; Silva *et al.*, 2004; Bila *et al.*, 2005), entre 4 y 5 para sulfato férrico (Monje-Ramírez *et al.*, 2004) y entre 5 y 6 para policloruro de aluminio (Lin *et al.*, 2000; Monje-Ramírez *et al.*, 2004). Tatsi *et al.* (2003), en cambio trabajaron a pH 7 y 10 con sulfato de aluminio y con cloruro férrico. Para Zouboulis *et al.* (2004), el pH óptimo para un biofloculante fue de 7-7.5.

La coagulación química y precipitación es un fenómeno altamente dependiente del pH, debido a que éste influye en qué especies metálicas poliméricas se forman cuando el coagulante metálico se disuelve en agua y afecta a la solubilidad de los sólidos precipitados con el metal del coagulante (Stephenson and Duff, 1996).

La influencia del pH en la coagulación se puede resumir como un balance entre dos fuerzas competitivas: 1) entre  $H^+$  y los productos de la hidrólisis metálica por los ligandos orgánicos y 2) entre iones hidróxido y aniones orgánicos por los productos de la hidrólisis metálica (Stephenson and Duff, 1996; Tatsi *et al.*, 2003). Si el pH es demasiado bajo, los protones compiten con los productos de hidrólisis del metal por los ligandos orgánicos y se produce una pobre eliminación debido a que algunos de los ácidos orgánicos no son precipitados. A un pH más elevado, los iones  $OH^-$  compiten con los compuestos orgánicos por los sitios de adsorción de los metales y la precipitación de hidróxidos metálicos se produce mediante coprecipitación. Bajo condiciones más alcalinas, las especies coagulantes se vuelven menos cargadas positivamente, disminuyendo su atracción hacia los compuestos aniónicos orgánicos.

Por otro lado, la eliminación de sustancias húmicas también es fuertemente dependiente del pH. Los mejores resultados se obtienen a valores de pH de

aproximadamente 5-6, valores en los que las sustancias húmicas están cargadas negativamente, mientras que los hidróxidos de Al y Fe están cargados positivamente, en consecuencia resultando en una fuerte adsorción y neutralización de cargas (Ntampou *et al.*, 2006).

### **8.2.8. Consideraciones finales**

En general, los rendimientos de eliminación de DQO y de sólidos totales obtenidos tanto con el empleo de floculantes catiónicos o de coagulantes aislados como mediante el uso de coagulantes combinados con floculantes fueron bajos, inferiores al 27% para la DQO e inferiores al 13% para los sólidos totales.

La efectividad del proceso de coagulación-floculación, además de las variables estudiadas en los distintos ensayos (reactivos empleados, dosis, pH y concentración de compuestos orgánicos), depende también de otros factores como la edad del lixiviado (Amokrane *et al.*, 1997; Tatsi *et al.*, 2003; Rivas *et al.*, 2004) o de la naturaleza de los compuestos orgánicos (Stephenson and Duff, 1996).

Se ha demostrado que la capacidad de eliminación de DQO no es la misma para lixiviados frescos que para lixiviados estabilizados, sino que existe una relación entre el factor de biodegradabilidad (relación  $DBO_5/DQO$ ) y el efecto de la coagulación, de forma que la coagulación es efectiva para el tratamiento de lixiviados de vertederos antiguos (con baja relación  $DBO_5/DQO$ ), pero inadecuado para la coagulación de lixiviados jóvenes (de mayor relación  $DBO_5/DQO$ ) (Amokrane *et al.*, 1997; Tatsi *et al.*, 2003). Según algunos estudios, el porcentaje de eliminación de DQO obtenido mediante coagulación-floculación se encuentra generalmente entre el 10-25% para lixiviados jóvenes y entre el 50-65% para lixiviados estabilizados (Amokrane *et al.*, 1997). Otros autores han obtenido eficiencias de eliminación de DQO para lixiviados frescos entre el 20 y 38% (Tatsi *et al.*, 2003) y para lixiviados estabilizados entre el 20% (Wang *et al.*, 2002), 23-27% (Silva *et al.*, 2003), 35-56% (Diamadopoulos, 1994), 45-60% (Kargi *et al.*, 2003), 50-55% (Trebouet *et al.*, 2001), 57% (Gau *et al.*, 1996) y 56-75% (Tatsi *et al.*, 2003). Según otros autores, sólo en lixiviados de fase metanogénica

( $\text{DBO}_5/\text{DQO} \ll 0.1$ ) la eliminación de DQO está en el rango del 40-60% (Cossu *et al.*, 1995).

Los menores rendimientos en lixiviados frescos son atribuidos a una mayor presencia de sustancias húmicas y a un mayor contenido en ácidos grasos volátiles con bajo peso molecular que no pueden ser precipitados (Cossu *et al.*, 1995; Tatsi *et al.*, 2003). Como se comentó en la parte introductoria, se ha observado que la coagulación elimina más fácilmente los compuestos orgánicos de mayor tamaño (Gau *et al.*, 1996; Yoon *et al.*, 1998), siendo más efectiva en la eliminación de materia orgánica hidrofóbica de alto peso molecular y de alto grado de aromaticidad (He *et al.*, 2006). En consecuencia, la materia orgánica presente en el lixiviado tras la coagulación está formada principalmente por compuestos de bajo peso molecular (Trebouet *et al.*, 2001; Wu *et al.*, 2004).

En nuestro caso, para el lixiviado del vertedero de Alhendín, los rendimientos de eliminación de DQO obtenidos tras el proceso de coagulación-floculación (inferiores al 27%) se ajustan más a los resultados obtenidos por otros investigadores para lixiviados jóvenes. En cambio, como se comentó en la parte de resultados de caracterización, este lixiviado presenta las características de un lixiviado medio, parcialmente estabilizado por la práctica de gestión del mismo consistente en almacenamiento en balsas y recirculación y por la coexistencia en el mismo vertedero de zonas activas con residuos recientemente depositados y de zonas clausuradas con residuos de mayor edad. Por otro lado, el lixiviado analizado presentaba además la particularidad de provenir de un vertedero de rechazo en donde sólo se deposita la fracción de los residuos no recuperable, reciclable ni compostable así como el rechazo de los residuos tratados, lo que reduce considerablemente la cantidad de materia orgánica que va a vertedero, ya que ésta es utilizada para la producción de compost. Esta menor presencia de materia orgánica podría contribuir a que la efectividad del proceso de coagulación-floculación fuese menor.

También habría que considerar una gestión del fango generado en el proceso, seleccionando la más adecuada en función de las características del fango generado



y su volumen. En un estudio realizado por El-Fadel *et al.* (2003) el fango generado en el proceso de coagulación floculación fue depositado en un vertedero. Esta podría ser una solución en el caso de generarse poca cantidad de fango.

Debido a los bajos rendimientos de eliminación de contaminantes obtenidos con el tratamiento del lixiviado del vertedero de Alhendín mediante coagulación-floculación y su incapacidad para producir por sí solo un efluente con calidad aceptable, hacen necesaria su combinación con otro u otros sistemas de tratamiento.

En la bibliografía se combina con frecuencia la coagulación-floculación con otros sistemas de todo tipo tanto como pre- o como post-tratamiento. Así por ejemplo, se ha usado como pre-tratamiento de sistemas de membranas como la ósmosis inversa (Amokrane *et al.*, 1997) o la nanofiltración (Trebouet *et al.*, 2001) con objeto de reducir los contaminantes que pueden llevar a una obstrucción de las membranas; o como post-tratamiento de un fango activo (Gau *et al.*, 1996; Chen, 1996). También es común el uso de este sistema en combinación con otros tratamientos físico-químicos (Diamadopoulos *et al.*, 1994; Ramírez *et al.*, 2000; Otal *et al.*, 2002; Wang *et al.*, 2002; Monje-Ramírez *et al.*, 2004) o como una etapa de un tratamiento en el que se combinan sistemas físico-químicos y biológicos (Siegrist *et al.*, 1998; Lin *et al.*, 2000; Ahn *et al.*, 2002b; Kargi *et al.*, 2003; Bila *et al.*, 2005).

En el caso de combinación con un tratamiento biológico se ha empleado tanto como pre-tratamiento (Lin *et al.*, 2000; Kargi *et al.*, 2003) o como post-tratamiento (Gau *et al.*, 1996). La coagulación-floculación se podría aplicar como una etapa de pre-tratamiento previa a un tratamiento biológico, especialmente para lixiviados frescos, ya que eliminaría parcialmente la materia orgánica y los posibles tóxicos existentes (metales pesados), reduciendo por tanto la carga inicial de contaminantes y permitiendo la aplicación de un tratamiento biológico secundario más eficiente (Tatsi *et al.*, 2003). Además, este proceso puede eliminar compuestos orgánicos recalcitrantes, no degradables mediante un tratamiento biológico (Silva *et al.*, 2004), lo que lo haría útil también como post-tratamiento para lixiviados parcialmente estabilizados.

Por otro lado, se ha demostrado la capacidad de eliminación de nutrientes del proceso de coagulación-floculación, de forma que en algunos estudios se ha logrado la casi completa eliminación del fósforo del lixiviado (presente en bajas concentraciones) (Tatsi *et al.*, 2003), aunque la eliminación de nitrógeno es menos efectiva (Chen, 1996; Silva *et al.*, 2004). En caso de optar por un tratamiento biológico tras la coagulación-floculación habrá que tener en cuenta esta eliminación de nutrientes para garantizar la relación C:N:P necesaria para el crecimiento bacteriano (Tatsi *et al.*, 2003). También sería necesario tener en cuenta las concentraciones finales de aluminio o de hierro (según el coagulante empleado) en el lixiviado pre-tratado. Una elevada concentración de aluminio podría causar toxicidad y afectar al post-tratamiento biológico (Silva *et al.*, 2004). La presencia de altas concentraciones de hierro podría dar lugar a precipitaciones de este metal en los sistemas biológicos y podría llevar a problemas relacionados con los equipos de aireación y la cantidad de fango (Çeçen *et al.*, 2000). Por el contrario, la relación DBO<sub>5</sub>/DQO, no cambia significativamente en el lixiviado tratado mediante coagulación-floculación, a pesar de comprender principalmente fracciones hidrofílicas de bajo peso molecular (Bila *et al.*, 2005; He *et al.*, 2006).

La coagulación-floculación podría ser usada en combinación con un sistema de tratamiento biológico de lechos inundados como pre- o post-tratamiento con buenos resultados. Se suele usar como pre-tratamiento para lixiviados frescos y como post-tratamiento para lixiviados estabilizados. Sin embargo, al presentar el lixiviado unas características intermedias y no ajustarse a ninguna de estas dos situaciones será necesaria la realización de ensayos tanto como pre- o post-tratamiento para seleccionar la configuración óptima.

### **8.2.9. Conclusiones previas**

- La aplicación de floculantes catiónicos consigue rendimientos de eliminación de hasta el  $11.80 \pm 1.27\%$  de la DQO y de hasta el  $7.73 \pm 0.75\%$  de los sólidos totales, obteniéndose los mejores resultados con el floculante de mayor peso molecular (CV/850), a una dosis de 4 mg/l, aunque sin diferencias estadísticamente significativas con respecto al resto de

floculantes para los rendimientos de eliminación de DQO. La forma de los flóculos, características de sedimentación y formación de fango, así como las dosis óptimas y rendimientos de eliminación de DQO y de sólidos totales difieren en función del tipo de floculante empleado.

- La aplicación de coagulantes consigue rendimientos de eliminación de hasta el  $17.21 \pm 0.69\%$  de la DQO y de hasta el  $15.22 \pm 1.83\%$  de los sólidos totales, obteniéndose los mejores resultados con el coagulante-floculante orgánico PA/15, aunque sin diferencias estadísticamente significativas con respecto a los rendimientos de eliminación de sólidos totales. La dosis óptima para todos los coagulantes empleados es de 1 ml/l. A determinadas dosis, por encima de 1 ml/l en la mayoría de los casos, se produce formación de espuma en superficie. La forma de los flóculos, características de sedimentación y formación de fango, así como los rendimientos de eliminación de DQO y de sólidos totales difieren en función del tipo de coagulante empleado.
- La adición de floculantes en combinación con coagulantes de hierro y de aluminio mejora significativamente los rendimientos de eliminación de DQO y de sólidos totales. Los mejores resultados se obtienen con las combinaciones Cloruro férrico+A/20.L, Ferriclar+ A/20.L, SAL 8.2+A/30.L y PAX-18+A/30.L, con rendimientos de eliminación de DQO de hasta el  $26.52 \pm 4.22\%$  y de hasta el  $12.51 \pm 1.74\%$  de los sólidos totales.
- En el tratamiento del lixiviado del vertedero de Alhendín mediante coagulación-floculación, las combinaciones óptimas de reactivos así como sus dosis óptimas de coagulante y de floculante son: Cloruro férrico (0.5 ml/l) + A/20.L (14 ml), SAL 8.2 (1 ml/l) + A/30.L (10 ml/l) y PAX-18 (0.5 ml/l) + A/30.L (10 ml/l) con rendimientos de eliminación medios de hasta el  $13.12 \pm 1.12\%$  de la DQO y de hasta el  $4.79 \pm 3.07\%$  de los sólidos totales.
- La carga orgánica del lixiviado influye significativamente en el proceso de coagulación-floculación, por lo que en casos de lixiviados muy concentrados sería recomendable realizar nuevos ensayos para optimización de las dosis.

- El proceso de coagulación floculación aplicado al tratamiento del lixiviado del vertedero de Alhendín permite eliminar parte de la DQO y de los sólidos totales presentes en el lixiviado, aunque es incapaz de producir por sí solo un efluente con calidad aceptable, lo que hace necesaria su combinación con otro u otros sistemas de tratamiento.

### **8.3. ENSAYOS CON PLANTAS DE LECHOS INUNDADOS A ESCALA DE LABORATORIO**

Los experimentos realizados con la planta de lechos inundados se realizaron en su mayor parte en Granada aunque también se realizó otra parte en Bristol (Inglaterra). Por tratarse de plantas a escala de laboratorio de distinta dimensión y de lixiviados de distinta procedencia (vertederos de Alhendín y de Harnhill), los resultados obtenidos se han dividido en dos apartados, separando la investigación realizada en Granada de la realizada en Bristol, a pesar de tratarse de un mismo sistema. A continuación se recogen los resultados obtenidos en esta parte de la investigación así como la discusión de los mismos.

#### **8.3.1. Planta de lechos inundados a escala de laboratorio de Granada**

##### **8.3.1.1. Plan de trabajo**

Los ensayos con la planta de lechos inundados a escala de laboratorio de Granada se realizaron con lixiviado procedente del vertedero de Alhendín con muestras tomadas de las balsas B4 y B5. Las fases seguidas durante la investigación realizada en Granada relativa al tratamiento del lixiviado del vertedero de Alhendín (Granada) mediante el sistema de lechos inundados fueron las siguientes:

- El primer paso fue el diseño y montaje de la planta a escala de laboratorio y la selección y caracterización del material de relleno a utilizar como material soporte para el crecimiento de la biopelícula.
- El siguiente paso tras el montaje de la planta, fue la puesta en marcha y el estudio del crecimiento de la biopelícula sobre el material soporte.
- Una vez formada una biopelícula estable adherida al soporte, se pasó al estudio de los rendimientos de eliminación de contaminantes del lixiviado, modificando las principales variables de interés. En la tabla 8.43 se muestran las fases seguidas así como los valores de las variables ensayadas. La toma de muestras y su análisis se realizó en la entrada y salida de cada columna con una periodicidad diaria.

## Resultados y discusión

Tabla 8.43. Fases y valores de las variables ensayadas durante la investigación realizada en Granada con el sistema de lechos inundados.

Ensayos	Configuración	Ch (m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> d)	Cv (kg DQO/m <sup>3</sup> d)	TRH (h)	Recirc (%)	Temp (°C)	Ciclos
Comparación pre- y post-desnitrificación	Columnas en serie en Pre- y Post-desnitrificación	0.71	11.48-26.37	15.95	100, 250, 500	Temp ambiente	7 días-lavado
Comparación condiciones aireadas y no aireadas	Columnas por separado aireada y no aireada	0.71	15.66, 25.06, 31.06	15.95	250	Temp ambiente	7 días-lavado-7 días
Efecto carga volúmica y Recirculación	Columna aireada	0.71	19.21, 27.12, 36.42, 45.67	15.95	200, 300, 400	Temp ambiente	7 días-lavado-7 días
Efecto carga hidráulica	Columna aireada	0, 0.71, 1.41, 2.83, 4.24	20, 40, 80, 120, 160, 240	15.95, 7.97, 3.99, 2.66	200	Temp ambiente	7 días-lavado

- Los primeros ensayos se realizaron con dos columnas conectadas en serie en pre- y post-desnitrificación.
- En la siguiente fase se trabajó con dos columnas por separado en condiciones aireadas y no aireadas, respectivamente, comparando los rendimientos de eliminación de contaminantes.
- En las fases posteriores se trabajó sólo en condiciones aireadas. En primer lugar se estudió el efecto de la carga volúmica y de la recirculación aplicada en los rendimientos del proceso en condiciones aireadas.
- Finalmente, se investigó el efecto de la carga hidráulica en la eficiencia del proceso en condiciones aireadas.

### **8.3.1.2. Descripción de la planta de lechos inundados a escala de laboratorio utilizada en la investigación realizada en Granada**

Para la evaluación de la capacidad de eliminación de contaminantes del sistema biológico de lechos inundados aplicado al tratamiento del lixiviado del vertedero de Alhendín se optó por emplear una planta a escala de laboratorio. Los ensayos de laboratorio son el primer paso cuando se considera diseñar una nueva planta de tratamiento biológico (Malmqvist *et al.*, 1998). Estos ensayos se pueden usar para

optimizar el proceso y obtener datos de diseño, minimizando la necesidad de ensayos más caros a mayor escala. También permiten predecir posibles resultados de forma muy precisa y proporcionan información útil sobre la mayoría de parámetros de proceso, como la máxima eliminación de DQO, tiempo de retención hidráulica necesario, carga orgánica máxima, información sobre toxicidad, necesidad de control de pH o temperatura, etc. (Malmqvist *et al.*, 1998).

En caso de obtenerse resultados satisfactorios en la planta a escala de laboratorio, la siguiente fase sería realizar ensayos en planta piloto, colocando la planta en el propio vertedero con todas las variaciones naturales tanto en el lixiviado influente como en las condiciones ambientales. Por último, una vez optimizadas todas las variables de diseño y de proceso, se realizarían los ensayos con una planta a escala real.

La planta de lechos inundados a escala de laboratorio usada en los experimentos realizados en Granada se diseñó teniendo en cuenta los resultados obtenidos en otras investigaciones previas en el tratamiento de aguas residuales (Gálvez, 2001) y de efluentes industriales (Ramos, 2003) mediante lechos inundados. El aspecto de la planta se muestra en la figura 8.47 y sus características en la tabla 8.44.



Tabla 8.44 .Características de la planta de lechos inundados a escala de laboratorio empleada en Granada.

CARACTERÍSTICA	VALOR
Diámetro	6 cm
Altura de las columnas	2 m
Altura del lecho	1 m
Superficie	0.002827 m <sup>2</sup>
Volumen 1 lecho	0.002827 m <sup>3</sup>
Volumen total efectivo ocupado por el relleno	0.001498 m <sup>3</sup>
	(53%)

Figura 8.47. Planta de lechos inundados a escala de laboratorio empleada en Granada.

La planta se ubicó en la estación depuradora de aguas residuales del Puente de los Vados (Granada). Estaba formada por dos cilindros de metacrilato, conectados por la parte inferior mediante vasos comunicantes formando una “U”. Se eligió este material para las columnas debido a que facilita la observación de los ciclos de lavado, permite examinar el rendimiento en la difusión de aire (observando la formación o no de caminos preferenciales), colmataciones e incluso visualizar la actividad bacteriana (tamaño de la biopelícula). Ambos cilindros tenían una altura de 2 m, con una altura de relleno de 1 m y un diámetro interno de 6 cm. Para el aporte de lixiviado a la planta y para la recirculación del mismo se usaron bombas peristálticas Watson Marlow<sup>®</sup> 505S. El aporte de aire de proceso y de lavado se realizó mediante un compresor modelo LT270 de la marca ABAC<sup>®</sup>. Para el lavado se colocó una entrada de aire y otra de agua en la parte inferior y una salida de agua de lavado en la parte superior. Una llave de paso en la conexión entre las dos columnas permitía el lavado por separado de cada columna así como comunicar o aislar las mismas. La toma de muestras se realizó cada 24 horas a través de salidas ubicadas en la parte inferior de cada columna.

Inicialmente se trabajó con las dos columnas conectadas por la parte inferior, una con aporte de aire y la otra sin aporte de aire. Posteriormente se pasó a realizar ensayos en condiciones aireadas con las dos columnas por separado, cerrando la llave de paso que las conectaba. El esquema de funcionamiento de la planta con las dos columnas por separado se muestra en la figura 8.48.

El caudal de aire suministrado a la planta de lechos inundados se reguló mediante un manoreductor de aguja Air Liquide<sup>®</sup> con un rango de 0-15 l/min de caudal de aire, el cual mide en continuo bajo una presión de  $3.5 \pm 0.7$  bar. Cada 24 horas se procedió a la revisión del manoreductor corrigiéndose en caso necesario.

El caudal de entrada de lixiviado y de recirculación se reguló al inicio de cada experimento y durante el desarrollo de los ensayos se controló diariamente con objeto de verificar que el caudal se mantenía constante, reajustándose en caso contrario. Su medida se realizó con probeta graduada y cronómetro. Se midió el



volumen obtenido en un determinado tiempo, calculándose el caudal como el cociente entre el volumen obtenido y el tiempo.

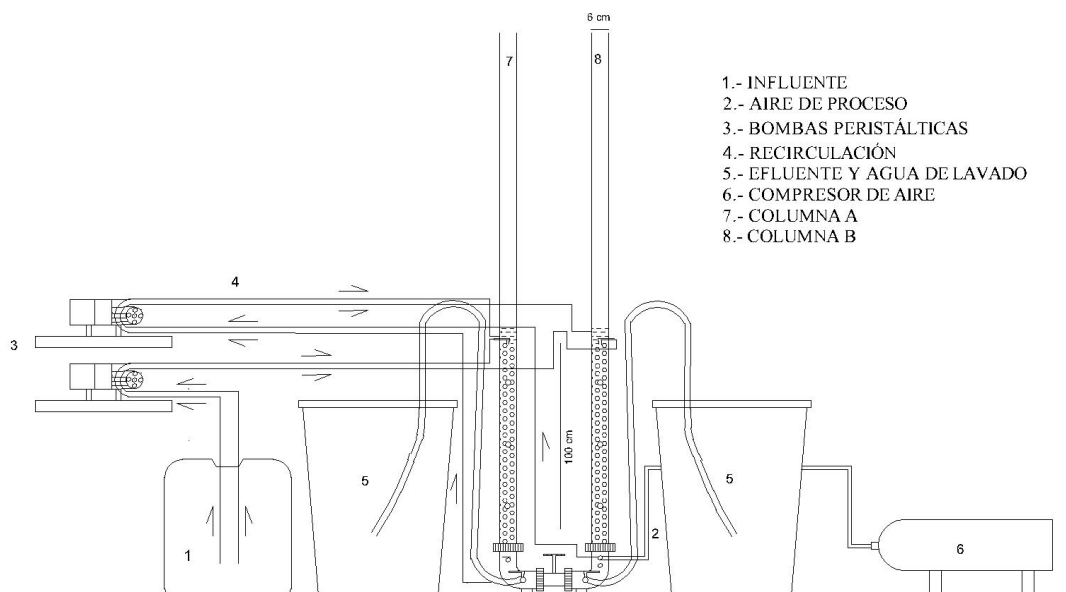


Figura 8.48. Esquema de funcionamiento de la planta de lechos inundados a escala de laboratorio utilizada en Granada.

### 8.3.1.3. Material de relleno

La selección del material soporte para la formación de la biopelícula se realizó basándose en investigaciones previas con sistemas de lechos inundados realizadas dentro del grupo de investigación MITA de la Universidad de Granada.

De entre estas investigaciones destaca la realizada por Zamorano (1996), en la que se compararon distintos rellenos de materiales reciclados de origen plástico y cerámico, recomendándose el cerámico por su mayor superficie específica y nula flotabilidad. Basándose en estos resultados, el relleno cerámico se ha utilizado en distintas investigaciones posteriores en el tratamiento de efluentes mediante sistemas de lechos inundados. Así por ejemplo, en el tratamiento de agua residual urbana, Osorio (1998) empleó un relleno cerámico de esquistos arcillosos procedente de los residuos de una fábrica de materiales de construcción (Cerámicas Siles, Jun, Granada) de 2 a 5 mm de diámetro. Este mismo material cerámico, aunque con un mayor tamaño (5-7 mm), fue utilizado también por Gálvez (2001) para el tratamiento de agua residual urbana. Ramos (2003) empleó también con

éxito este material (2-5 mm de diámetro) para la depuración de un efluente industrial con alta carga en compuestos nitrogenados y fenólicos. Además, este material de ladrillo, al proceder del rechazo por roturas por deficiente manipulación en fabricación o colocación en obras de construcción, está catalogado como residuo (CER 170103) por la legislación europea y española.

Teniendo en cuenta estas investigaciones, se seleccionó el relleno cerámico de trozos de ladrillo, por un lado por haberse obtenido resultados óptimos en otras investigaciones previas y por otro, por estar valorizándose un residuo. Este material de relleno se ha demostrado que posee además cierta capacidad reguladora del pH (Ramos, 2003). El tamaño del medio tiene también una fuerte influencia en el funcionamiento del proceso. Un medio de menor tamaño ofrece una mayor área superficial por unidad de volumen para el desarrollo de la biopelícula y además minimiza el volumen requerido del reactor, pero aumenta los requerimientos de lavado (Moore *et al.*, 2001). Se han recomendado diferentes tamaños de medio para diferentes aplicaciones. En caso de no realizarse ningún pretratamiento del agua a tratar se recomienda un tamaño mayor de 6 mm (Moore *et al.*, 2001). Teniendo en cuenta esto, el tamaño del material de relleno se seleccionó entre 6-8 mm (mediante molienda y cribado en tamizadora vibratoria), de forma que fuese adecuado para permitir el lavado con agua y aire. El tamaño del relleno es mayor que otros materiales soporte empleados por otros investigadores en sistemas de lechos inundados como por ejemplo arcilla vitrificada (3-4 mm) (Pujol *et al.*, 1998), gránulos de polietileno (3.0-3.5 mm) (Punzava *et al.*, 2001), cerámica (1.7-6 mm) (Bouwer *et al.*, 2000) o porcelana (4mm) (Fernández Polanco *et al.*, 2000), aunque de menor tamaño que los anillos de polipropileno (13mm) empleados por Oh *et al.* (2001).

En la figura 8.49 se muestra el aspecto del material soporte empleado en los experimentos. La tabla 8.45 incluye el resultado de los análisis realizados al material soporte para su caracterización (densidad aparente, densidad real, porosidad y superficie específica).



Tabla 8.45. Características del material soporte empleado en la planta de lechos inundados de Granada.

CARACTERÍSTICA	VALOR
Diámetro (mm)	6-8
Densidad aparente ( $D_a$ ) ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	0.76
Densidad real ( $D_r$ ) ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	2.87
Porosidad (%)	47
Superficie específica ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	<50

Figura 8.49. Material soporte usado en Granada.

El cálculo de la densidad aparente ( $D_a$ ) dio un valor de  $0.76 \text{ g}/\text{cm}^3$ . Este valor considera tanto el volumen de las partículas como el de los poros. Como era lo esperado, la densidad real, la cual no incluye el espacio poroso sino sólo el volumen de las partículas dio un valor mayor ( $2.87 \text{ g}/\text{cm}^3$ ). El relleno presentó una porosidad del 47%, es decir el 47% del volumen lo constituyen espacios vacíos, por los que puede circular el lixiviado a tratar y el aire en caso de aplicarse aireación. Este valor de porosidad obtenido es muy próximo al de un material de porcelana (Porosidad del 48%) empleado por Fernández Polanco *et al.* (2000) y al de un material cerámico (Porosidad del 49%) utilizado por Bouwer *et al.* (2000) aunque es inferior a la de los anillos de polipropileno (Porosidad del 93%) usados por Oh *et al.* (2001).

Los análisis realizados al material soporte también incluyeron el cálculo de la superficie específica, con objeto de determinar la superficie total (externa e interna) disponible para el crecimiento de la biopelícula. Los resultados obtenidos en la determinación de la superficie específica mostraron que el relleno no presentaba microporosidad, la cual abarca todos los poros comprendidos entre 0 y 2 nm de diámetro, ni tampoco mesoporosidad (poros entre 2 y 50 nm). Ambos tipos de poros son los que contribuyen principalmente al área superficial de los materiales. Por tanto, el área que presenta el material de relleno para la formación de la biopelícula es sólo la superficie externa, siendo menor de  $50 \text{ m}^2/\text{g}$ , que es el límite de detección del método empleado.

Por otro lado se determinó también la composición elemental del material soporte mediante un sistema de microanálisis por energía dispersiva de rayos-X

(EDAX). En un principio, el análisis se realizó en distintas zonas dentro de un mismo trozo de material soporte. En la figura 8.50 se muestran los resultados obtenidos en una de las muestras de material soporte analizadas. En dicha figura se indica en una fotografía de microscopía electrónica de barrido ambiental la zona analizada y la composición obtenida.

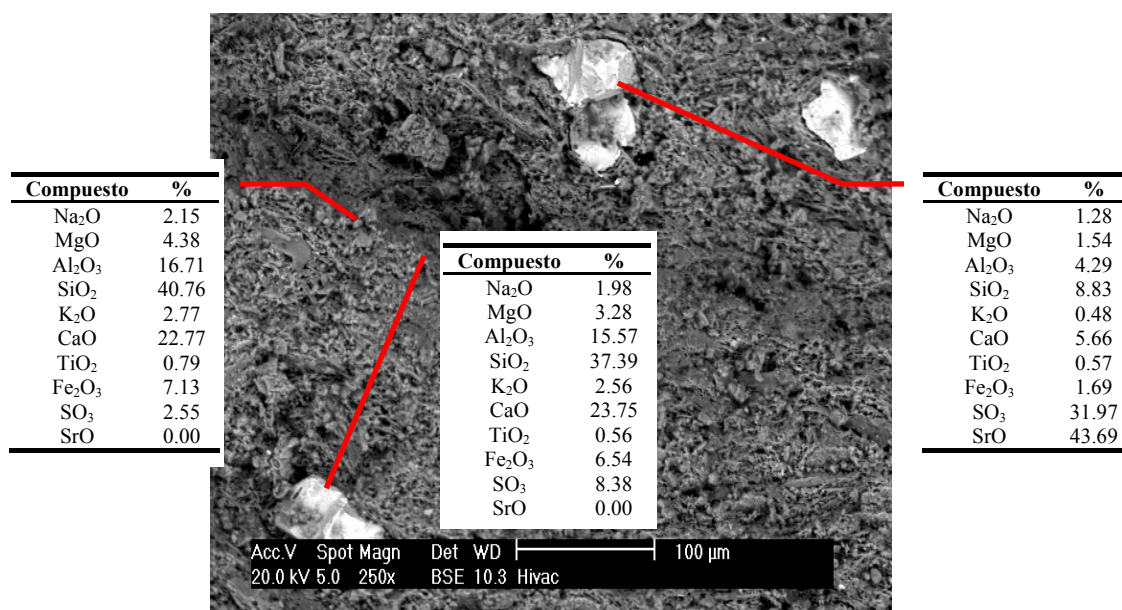


Figura 8.50. Fotografía de microscopía electrónica de barrido ambiental del material de relleno usado en Granada, indicando la variación en composición según la zona analizada.

Los principales elementos detectados fueron silicio, aluminio y calcio. El porcentaje de cada uno de estos elementos en las muestras analizadas se indica en forma del óxido correspondiente. También contiene pequeñas cantidades de sodio, potasio, magnesio, calcio, hierro, azufre y titanio e incluso se llegó a detectar gran cantidad de estroncio en alguno de los análisis. Sin embargo, su composición no fue homogénea sino que varió dependiendo de la zona de análisis, teniendo unas zonas más ricas en determinados compuestos.

Por este motivo se realizaron también análisis a muestras del material de relleno triturado. En la figura 8.51 se comparan los resultados obtenidos en muestras sin triturar y trituradas, respectivamente. En muestras trituradas los resultados fueron más homogéneos como se refleja en la reducida desviación típica obtenida.

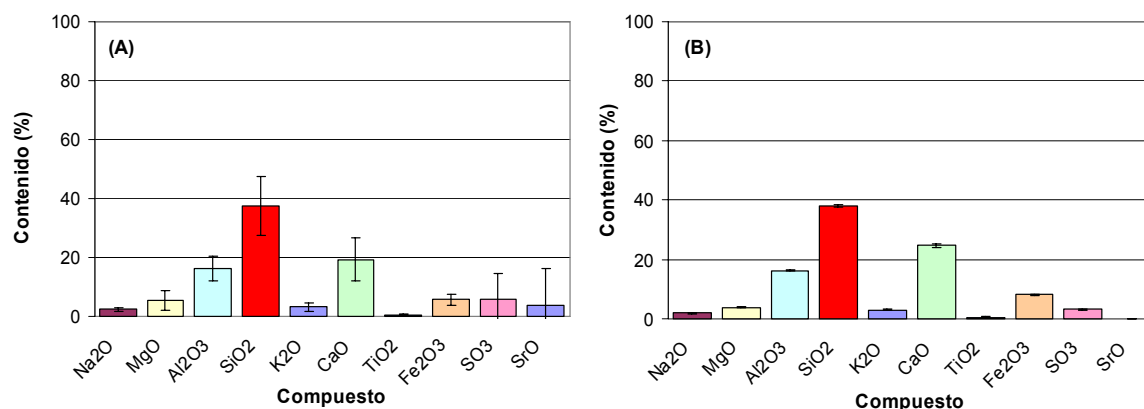


Figura 8.51. Principales componentes detectados en el material soporte empleado en los experimentos realizados en Granada: (A) en muestras sin triturar, (B) en muestras trituradas.

Los elementos detectados en las muestras iniciales se detectaron también en las muestras trituradas, con la excepción de estroncio. Los principales elementos detectados en las muestras trituradas fueron silicio, calcio, aluminio y hierro, con una abundancia media en las muestras trituradas del  $38.11 \pm 0.51\%$ ,  $24.67 \pm 0.66\%$ ,  $16.28 \pm 0.28\%$  y  $8.16 \pm 0.30\%$ , respectivamente.

Vílchez (2005) realizó un análisis cualitativo de este mismo tipo de relleno y obtuvo resultados similares, siendo los elementos mayoritarios hierro, calcio, silicio, aluminio y potasio. La composición obtenida demuestra la naturaleza arcillosa del relleno. Son bien conocidas las propiedades de intercambio iónico de las arcillas, propiedad que puede ser útil en la aplicación que se le da en esta investigación, tanto para la formación de la biopelícula como para la depuración del efluente.

#### **8.3.1.4. Puesta en marcha. Formación de la biopelícula**

La puesta en marcha de la planta de lechos inundados requirió la formación de una biopelícula estable adherida al material soporte, encargada de eliminar los contaminantes contenidos en el lixiviado.

El proceso de formación de la biopelícula se puede realizar mediante una inoculación de los microorganismos adecuados o usando los propios microorganismos presentes en el agua residual (Moreno *et al.*, 2005b).

El lixiviado contiene una alta diversidad de microorganismos, como se ha demostrado en diversos estudios (Huang *et al.*, 2004; Huang *et al.*, 2005), los cuales, antes de formar parte del lixiviado se encontraban en el vertedero participando en el proceso de degradación de los residuos.

Con objeto de determinar si el lixiviado del vertedero de Alhendín presentaba una masa microbiana aclimatada a este tipo de influente, se realizó un recuento de microorganismos mesófilos totales tras una incubación de 24 h a 30°C en cultivo de TSA. Se obtuvieron  $1.6 \times 10^6$  ufc/ml, lo que es una cifra aceptable para la formación de la biopelícula.

También se estudió la velocidad de crecimiento de estos microorganismos realizando cultivos enriquecidos con etanol (hasta conseguir una relación C:N de aproximadamente 1.35:1). Los resultados obtenidos se muestran en la figura 8.52.

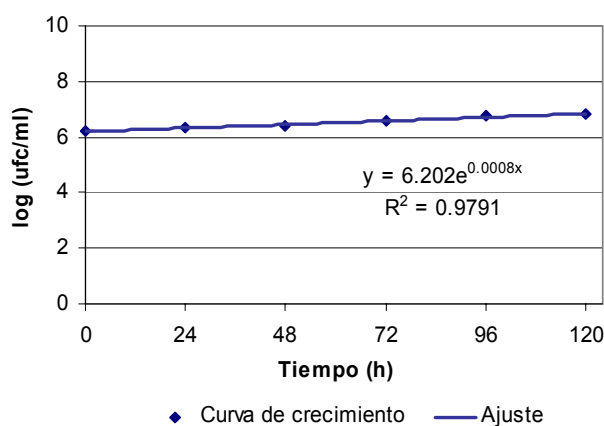


Figura 8.52. Curva de crecimiento de los microorganismos mesófilos totales contenidos en el lixiviado.

Como se aprecia en la figura 8.52, donde se representa el crecimiento microbiano con respecto al tiempo, se obtuvo un crecimiento de tipo exponencial.

Todo esto daba inicialmente cierta garantía de que esta densidad de microorganismos formaría una biopelícula sobre el material de relleno del lecho inundado, sin necesidad de realizar una inoculación previa del sistema empleando un inoculante específico. Esto permitiría un ahorro de costes y reduciría el tiempo de

puesta en marcha, al ser una microbiota ya aclimatada (Ramos, 2003). Por tanto se pasó a la inoculación del lecho inundado con el propio lixiviado.

Otros estudios previos involucrando sólo lixiviado han requerido 3 meses para desarrollar una biopelícula en el medio (Im *et al.*, 2001). Teniendo en cuenta esto, y con objeto de acelerar la formación de la biopelícula y ahorrar en costes de inoculación, se exploró la posibilidad de usar licor mezcla del reactor biológico de una planta depuradora de agua residual (Planta de “Los Vados”, Granada, España). Esta planta, en cuyas instalaciones se encontraba ubicada la planta de lechos inundados, trataba lixiviado de otro vertedero (vertedero de Víznar, Granada, actualmente sellado) dosificándolo, mezclado con agua residual, mediante un proceso de fangos activos. Por tanto, los microorganismos del reactor biológico de esta depuradora deberían estar aclimatados al lixiviado y podrían crecer en presencia este influente sin problemas. Para comprobar si crecerían en el lixiviado de Alhendín, se tomó una mezcla de lixiviado y licor mezcla al 50% y se monitoreó durante 168 h. La muestra de licor mezcla presentaba un contenido en microorganismos mesófilos totales a 30°C de  $3 \times 10^6$  ufc/ml. Como se muestra en la figura 8.53, la concentración de DQO se redujo con el tiempo de forma lineal, demostrando que los microorganismos eran capaces de sobrevivir en la mezcla y además de eliminar materia orgánica.

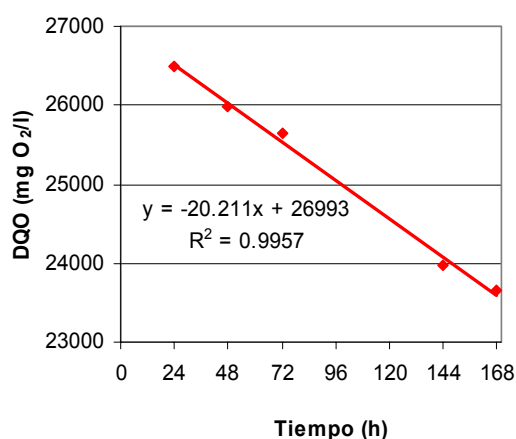


Figura 8.53. Evolución de la DQO en una mezcla de lixiviado y de licor mezcla al 50%.

Otros autores han empleado también licor mezcla de una planta de tratamiento de agua residual para la puesta en marcha de sistemas de película fija (Jokela *et al.*,

2002) y de sistemas de cultivo en suspensión como reactores SBR (Zouboulis *et al.*, 2001) o un proceso de fangos activos (Hoilijoki *et al.*, 2000) para el tratamiento de lixiviado. Considerando estos resultados, se decidió usar una mezcla de lixiviado y licor mezcla para ayudar al desarrollo de la biopelícula.

Para ello se preparó un cultivo con licor mezcla y lixiviado al 50%. El cultivo presentaba un pH de 7.73, una conductividad de 13.38 mS y una carga bacteriana de  $10^7$  ufc/ml (crecimiento a 30 °C en solución salina al 0.9%). La mezcla se hizo pasar a través del sistema durante 6 días. Las condiciones de trabajo para acometer la formación de la biopelícula fueron 2 l/d de caudal de entrada y 100% de recirculación interna, condiciones que permitieron un tiempo de retención hidráulica de 15.95 h en cada columna, lo que favorecía la fijación de la microbiota y una recirculación que retornase y aumentase la densidad de microorganismos en el fluido y mejorara dicha fijación al soporte.

Transcurrido el tiempo de inoculación se comenzó a alimentar la planta sólo con lixiviado, dejando reemplazar progresivamente el contenido de las columnas. Una vez comprobada la formación de una biopelícula estable adherida al material soporte, se comenzó a estudiar la capacidad del sistema de eliminación de contaminantes del lixiviado, así como la influencia de distintas variables en los rendimientos del proceso.

Las puestas en marchas posteriores, en casos de paradas temporales, fueron muy rápidas y no fue necesaria una nueva inoculación sino que la biopelícula se recuperó con gran velocidad. Esto es debido a una de las ventajas del sistema de biopelícula de lechos inundados, de una puesta en marcha rápida, de forma que pueden volver a activarse rápidamente, incluso después de varios meses parados (Pujol *et al.*, 1994; Zamorano, 1996; Hamoda y Al-Ghusain, 1998; Tejero, 1998; Séguret y Racault, 1998; Osorio, 1998 y Gómez, 1998).



### 8.3.1.5. Consideraciones previas

#### A) Alcance del estado estacionario

Durante los experimentos, la planta se mantuvo en las mismas condiciones durante 1 ó 2 semanas (dependiendo de la estabilidad del sistema) con objeto de obtener datos representativos de las condiciones estudiadas. Si se alimenta de forma continua a una tasa adecuada un sistema biológico como el empleado, se alcanza eventualmente un estado estacionario, es decir la formación de nueva biomasa es equilibrada por la pérdida de células en el reactor (Stanbury *et al.*, 1995) y los resultados no varían con el tiempo. En la figura 8.54 se muestra un ejemplo de la evolución temporal de los rendimientos de eliminación de DQO obtenidos durante los experimentos. En general, se alcanzó el estado estacionario al segundo o tercer día de funcionamiento, manteniéndose en condiciones más o menos estables durante el período de estudio. La evolución de los rendimientos de eliminación se ajustó generalmente a una ecuación logarítmica como la que se muestra en la figura 8.54.

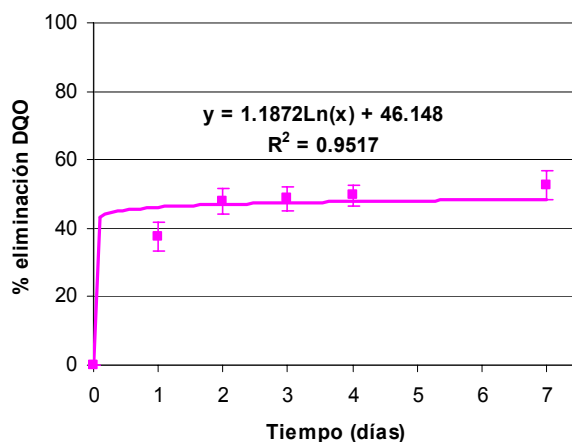


Figura 8.54. Ejemplo de evolución temporal de los rendimientos de eliminación de DQO obtenidos a lo largo de los experimentos. Alcance del estado estacionario.

En el análisis estadístico de los resultados se emplearon todos los datos diarios en condiciones estables, una vez alcanzado el estado estacionario. Para representaciones gráficas y comparaciones entre distintas condiciones se utilizó la media y desviación típica del período de funcionamiento a partir del alcance del estado estacionario. La desviación típica reflejó las oscilaciones producidas durante

el funcionamiento de la planta. En general, estas oscilaciones fueron inferiores al 5%.

### **B) Lavado del biofiltro**

Como se comentó en la parte introductoria, este sistema requiere un lavado periódico, ya que se va colmatando por efecto, de una parte, de los sólidos retenidos, y de otra, del crecimiento de la biomasa, provocando una pérdida de carga que va aumentando con el tiempo. La finalidad del lavado es la de eliminar las partículas que progresivamente van atascando el filtro al ser retenidas al paso del agua, además de controlar el desarrollo de la biomasa que constituye la biopelícula. El lavado del biofiltro constituye también una parte importante del proceso de depuración, ya que un lavado incorrecto puede llevar a una pérdida de biopelícula del filtro si el lavado es excesivo o a un rápido deterioro de la eficacia del proceso si el lavado es escaso (Stevenson, 1995).

El lavado de la planta se realizó en cada columna por separado. Como agua de lavado se utilizó el propio lixiviado de salida de la planta. Para la columna aireada se realizó primero un esponjado con aire, después un lavado con aire y el propio efluente de salida de la planta y por último un aclarado con el lixiviado tratado.



Figura 8.55.

Bomba de lavado.

El agua de lavado se aportó mediante una bomba Rover® pompe IP 55. Su aspecto se refleja en la figura 8.55. El material soporte fue esponjado con aire con un flujo constante de aire ( $0.13 \text{ m}^3/\text{m}^3\text{min}$ ) durante 1 minuto y posteriormente mediante un flujo ascendente constante de lixiviado tratado ( $3.33 \text{ m}^3/\text{m}^3\text{min}$ ) y aire ( $0.13 \text{ m}^3/\text{m}^3\text{min}$ ) durante 1 minuto. Finalmente se le aplicó un flujo ascendente de lixiviado tratado ( $1.33 \text{ m}^3/\text{m}^3\text{min}$ ) durante 1 minuto para eliminar la biopelícula restante.

En la primera fase, con el aporte de aire se consigue romper la obstrucción del biofiltro y desprender la biopelícula más débil; la posterior aplicación de aire y de agua consigue arrastrar el exceso de biopelícula sin elevar el relleno de forma

considerable y, finalmente, el aporte de agua de lavado permite sacar la biopelícula arrastrada fuera del biofilm (Ramos, 2003). Se ha demostrado que la utilización conjunta de aire de lavado y agua tratada puede reducir en un 20% aproximadamente el consumo de agua con relación al lavado sólo con agua (Metcalf y Eddy, 1995). En la columna no aireada el lavado se realizó siguiendo las mismas fases pero sólo con agua de lavado con objeto de evitar que la introducción de aire en el reactor afectase al funcionamiento del proceso. La duración de cada fase se determinó basándose en los tiempos empleados en tesis realizadas con anterioridad sobre lechos inundados aplicados al tratamiento de agua residual industrial (Ramos, 2003). Para los caudales de agua y de aire de lavado se seleccionaron aquéllos en los que se observó una disminución del fango en exceso (biopelícula) sin disminución del rendimiento del proceso (Gálvez, 2001).

Para determinar la frecuencia del lavado se realizó un estudio manteniendo las dos columnas en las mismas condiciones durante 14 días (condiciones aireadas con una carga hidráulica de  $0.71 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{d}$ , una recirculación del 200% y una carga volumétrica en torno a  $26 \text{ kg DQO}/\text{m}^3\text{d}$ ). A la columna 1 se le realizó un lavado a los 7 días, mientras que la columna 2 se dejó sin lavar. En la figura 8.56 se muestran los rendimientos de eliminación de DQO obtenidos para cada una de las dos columnas.

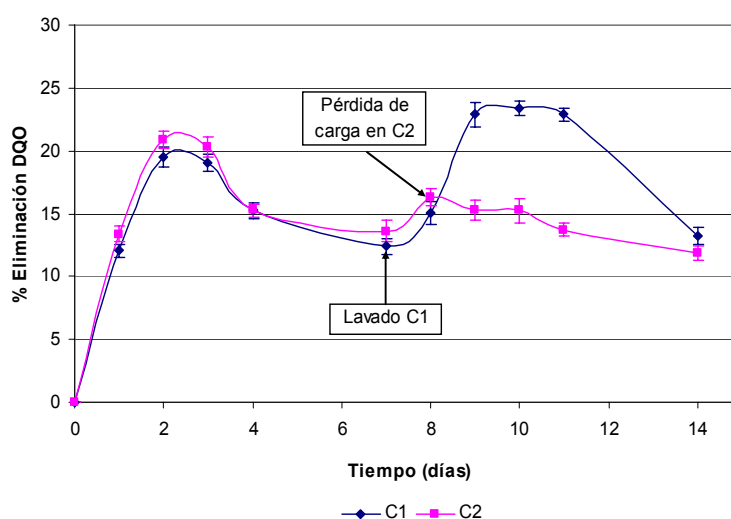


Figura 8.56. Estudio del lavado.

Para el caso de la columna 1, la biopelícula se recuperó rápidamente tras el lavado y comenzaron a aumentar los rendimientos de eliminación de DQO, incluso

por encima de los que se obtuvieron previos al lavado, hasta estabilizarse de nuevo. Posteriormente, comenzaron a descender de nuevo los rendimientos hasta volver a igualarse a los de la columna 2. Para la columna 2, a partir del 7º día se comenzaron a detectar pérdidas de carga en con subida de la lámina de agua que fue aumentando con el tiempo hasta una altura de 8 cm, mientras que los rendimientos de eliminación fueron descendiendo ligeramente. El desarrollo de biopelículas muy gruesas genera un problema con relación al transporte de oxígeno a las bacterias. Generalmente, la penetración media del oxígeno dentro del biofilm es alrededor de 100 a 200  $\mu\text{m}$  (De Beer *et al.*, 1993). Todo esto motiva fijar una frecuencia de lavado no basada exclusivamente en pérdida de carga hidráulica (debida a colmataciones) sino también en la pérdida de la actividad deseada (Gálvez, 2001).

Teniendo en cuenta estos resultados, se fijó la frecuencia de lavado en 7 días. De esa forma, manteniendo ciclos de 7 días, además de evitarse pérdidas de carga y reducción en los rendimientos, se permitía obtener un estudio estadístico homogéneo en los distintos experimentos realizados. Manteniendo estas condiciones de lavado no se observó pérdida de carga durante el funcionamiento de la planta en las distintas condiciones ensayadas. Esto podría ser debido a que se trabajó con caudales pequeños (2 l/d) en la mayor parte de los experimentos o a que el contenido en sólidos en suspensión del lixiviado no es elevado, al reducirse tras el almacenamiento en balsas en el vertedero. Además, en los casos en que se trabajó en condiciones aireadas, la aireación podría ayudar a desprender el exceso de biopelícula evitando que ésta sea excesivamente gruesa de forma que obstruya los poros del biofiltro (Rusten, 1984). Esto se demostró por un aumento en los sólidos en suspensión volátiles detectados en la salida con respecto al lixiviado de entrada en la mayor parte de los experimentos realizados en condiciones aireadas.

Sin embargo, la frecuencia, duración del lavado y caudales necesarios de agua y de aire de lavado dependen de factores como el nivel de contaminación del agua de entrada, la cantidad de sólidos retenidos en el seno del biofiltro y del estado de la biomasa (nivel de actividad microbiológica, densidad, espesor, etc.) (Ramos, 2003). Por tanto sería necesaria una investigación exclusivamente dedicada al estudio de los lavados para determinar las necesidades de cada momento. La optimización del

lavado no era uno de los objetivos fijados inicialmente, por lo que se propone como una de las líneas futuras de investigación.

Para el correcto funcionamiento del sistema se realizó con una periodicidad semanal la limpieza de todas las conducciones de agua (tubos de silicona), evitándose el desarrollo de una biopelícula que pudiera alterar el comportamiento del agua influente. También fue necesario cubrir las columnas con plásticos opacos para evitar la penetración de luz y el desarrollo de algas.

#### **8.3.1.6. Ensayos preliminares en pre- y post-desnitrificación**

Los primeros experimentos se realizaron con las dos columnas conectadas en serie por la parte inferior, una de ellas con aporte de aire y la otra sin airear. Las columnas trabajaron en dos configuraciones: pre- y post-desnitrificación. En pre-desnitrificación la columna no aireada se colocó en primera posición, mientras que en post-desnitrificación fue la columna aireada la que recibió el lixiviado bruto. En el proceso en post-desnitrificación no se añadió fuente de carbono (metanol, etc.), considerando el alto contenido en materia orgánica del lixiviado.

Las variables estudiadas en estos experimentos fueron la configuración (pre- o post-desnitrificación), el tipo de columna (aireada o no aireada) y la recirculación aplicada (100, 250 y 500%). El caudal de trabajo se fijó en 2 l/d, equivalente a una carga hidráulica de  $0.7 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{d}$ , valor próximo al utilizado por otros autores en lechos inundados para el tratamiento de aguas residuales industriales (Pujol *et al.*, 1998; Ramos, 2003). Los parámetros seleccionados para determinar el efecto de estas variables fueron DQO, DBO<sub>5</sub>, SST, nitrógeno total Kjeldahl, nitrógeno amoniacal y pH.

Se ensayaron las configuraciones en pre- y post-desnitrificación, teniendo en cuenta los resultados satisfactorios obtenidos por Gálvez (2001) en la eliminación de materia orgánica y de nitrógeno de agua residual urbana, en una planta de lechos inundados de similares características funcionando en ambas configuraciones.

La recirculación (tanto por ciento de efluente que se devuelve al sistema en relación al caudal de influente) se consideró necesaria por varias razones. Por un

lado, porque se tiende a producir una mejora del rendimiento, ya que un aumento de la recirculación implica aumentar el tiempo de contacto entre el contaminante y la microbiota responsable de su degradación, así como un incremento en la velocidad de flujo que puede mejorar la transferencia entre la fase líquida y la biopelícula (De Beer, 1997). Por otra parte, para el proceso de pre-desnitrificación la recirculación es imprescindible, ya que aporta las formas oxidadas de nitrógeno al lecho anóxico. Por otro lado, la recirculación podría eliminar la posible inhibición microbiana causada por un alto contenido en amonio, habitual en lixiviados (Alkalay *et al.*, 1998; Li *et al.*, 1999). Normalmente se necesita aplicar una alta relación de recirculación del efluente, por encima del 300-400% para mantener una baja concentración de amonio en los reactores biológicos, aunque para minimizar los costes de operación, la tasa de recirculación en el proceso debería reducirse lo máximo posible (Li *et al.*, 2001).

Además, la recirculación produce otros efectos (Gálvez, 2001):

- Efectúa una dilución del influente, reduciendo el efecto que pueda producirse de una sobrecarga instantánea, provocando una amortiguación de cargas contaminantes del sistema.
- Reduce la tasa de crecimiento de la película biológica por el mismo efecto de dilución.
- Produce un mayor arrastre de las partes no activas de la película biológica, procurando un contacto más efectivo de la película con el influente.
- Tiende a procurar una distribución vertical más uniforme de la biopelícula.

Sin embargo, en caso de que se desee eliminar también nitrógeno por procesos de nitrificación-desnitrificación, no se deben de aplicar recirculaciones muy elevadas en pre-desnitrificación, ya que podrían introducir oxígeno en el lecho anóxico, inhibiendo la actividad desnitrificante. Según Karschunke and Sieker (1997), el óptimo de recirculación para procesos en pre-desnitrificación se limita a 400-500% para impedir la inhibición de la desnitrificación causada por el oxígeno recirculado.

En consecuencia, teniendo en cuenta estas consideraciones se decidió ensayar las recirculaciones 100, 250 y 500%. Recirculaciones del mismo orden fueron aplicadas también por Ramos (2003) en el tratamiento de un efluente industrial con una planta de lechos inundados de características similares a la empleada en esta investigación.

El principal objetivo de estos ensayos preliminares fue el de determinar la viabilidad del proceso de lechos inundados aplicado al tratamiento de lixiviado y su capacidad de eliminación de materia orgánica, nitrógeno y sólidos en suspensión mediante el empleo de dos columnas conectadas en serie, una aireada y otra no aireada en pre- y post-desnitrificación. A continuación se muestran los resultados obtenidos.

**a) Eliminación de DQO y de DBO<sub>5</sub>**

En la tabla 8.46 se recoge la media y desviación típica de los valores de DQO y de DBO<sub>5</sub> de entrada y de salida de cada una de las columnas en pre- y post-desnitrificación para cada una de las recirculaciones ensayadas.

Tabla 8.46. Media y desviación típica de los valores de DQO y de DBO<sub>5</sub> de entrada y de salida de cada una de las columnas en pre- y post-desnitrificación para cada una de las recirculaciones ensayadas.

Config	Recirc. (%)	DQO			DBO <sub>5</sub>		
		E (mgO <sub>2</sub> /l)	S no aireada (mgO <sub>2</sub> /l)	S aireada (mgO <sub>2</sub> /l)	E (mgO <sub>2</sub> /l)	S no aireada (mgO <sub>2</sub> /l)	S aireada (mgO <sub>2</sub> /l)
Pre	100	23773.33±1494.88	17473.33±1556.49	15073.33±2267.74	18600.00±1673.32	10900.00±651.92	8200.00±1565.25
	250	25706.67±7521.35	14673.33±1525.34	13040.00±2007.98	18800.00±1923.54	9500.00±500.00	8000.00±935.41
	500	15362.50±1262.31	6154.17±1423.06	5195.83±1373.90	10250.00±1258.31	3375.00±478.71	2875.00±250.00
Post	100	23240.00±3523.63	11473.33±1890.68	12240.00±1397.14	17800.00±836.66	7600.00±894.43	9100.00±1387.44
	250	17855.56±1470.70	4355.56±1925.46	5577.78±1289.56	10600.00±894.43	800.00±836.66	1200.00±447.21
	500	27036.67±2889.61	10268.89±1351.25	10557.78±1362.00	17600.00±1673.32	4500.00±353.55	4700.00±570.09

En estos ensayos preliminares se trabajó con lixiviado bruto, tal y como era extraído de las balsas de almacenamiento, sin ajustar la concentración mediante diluciones. Debido al amplio período para completar esta fase de la investigación (3 meses), no fue posible emplear el mismo lixiviado en todos los ensayos, sino que se trabajó con lixiviado tomado de la misma balsa de almacenamiento, pero en distintas fechas. A causa de la variabilidad estacional en la composición del lixiviado (comentada en el capítulo relativo a la caracterización del lixiviado), las

concentraciones de entrada difieren ligeramente entre ensayos. La amplitud de esta variabilidad se refleja en la tabla 8.46 en los valores de entrada de DQO y de DBO<sub>5</sub>.

En las figuras 8.57 y 8.58 se representan los rendimientos de eliminación de DQO y de DBO<sub>5</sub>, respectivamente, de cada una de las columnas así como los rendimientos totales para cada una de las recirculaciones y para las configuraciones en pre- y post-desnitrificación.

Si se comparan los resultados obtenidos por **columnas**, como se muestra en la tabla 8.47, para todos los ensayos realizados tanto para la DQO como para la DBO<sub>5</sub> existieron diferencias estadísticamente significativas entre las columnas.

Tabla 8.47. Análisis de varianza comparando las columnas aireada y no aireada en relación a los rendimientos de eliminación de DQO y de DBO<sub>5</sub> en pre- y post-desnitrificación.

Config.	DQO					DBO <sub>5</sub>				
	Suma de cuadrados	g.l.	Media cuadrática	F	Sig. (p<0.05)	Suma de cuadrados	g.l.	Media cuadrática	F	Sig. (p<0.05)
Pre	10600.762	1	10600.762	71.438	0.000	12240.714	1	12240.714	131.155	0.000
Post	27179.919	1	27179.919	349.885	0.000	32457.168	1	32457.168	193.071	0.000

En pre-desnitrificación la columna no aireada fue la que mostró los mejores rendimientos de eliminación, mientras que en post-desnitrificación fue la columna aireada. En definitiva, la columna que se encontró en primer lugar, recibiendo el lixiviado bruto fue la más eficiente. La columna colocada en segunda posición presentó unos rendimientos de eliminación tanto de DQO como de DBO<sub>5</sub> muy bajos, sin aportar mejoras significativas a los rendimientos de eliminación totales.

Este comportamiento puede ser debido a que la primera de las columnas elimine toda la materia orgánica más fácilmente biodegradable y que la segunda columna se encuentre con contaminantes difíciles de degradar e incluso con determinados elementos a concentraciones tóxicas que impidan la obtención de altos porcentajes de eliminación. Además, en la primera de las columnas se produce un efecto de dilución al recibir el lixiviado recirculado, lo que podría impedir que se alcanzasen concentraciones tóxicas de sustancias inhibitoras de los procesos microbiológicos.



## Resultados y discusión

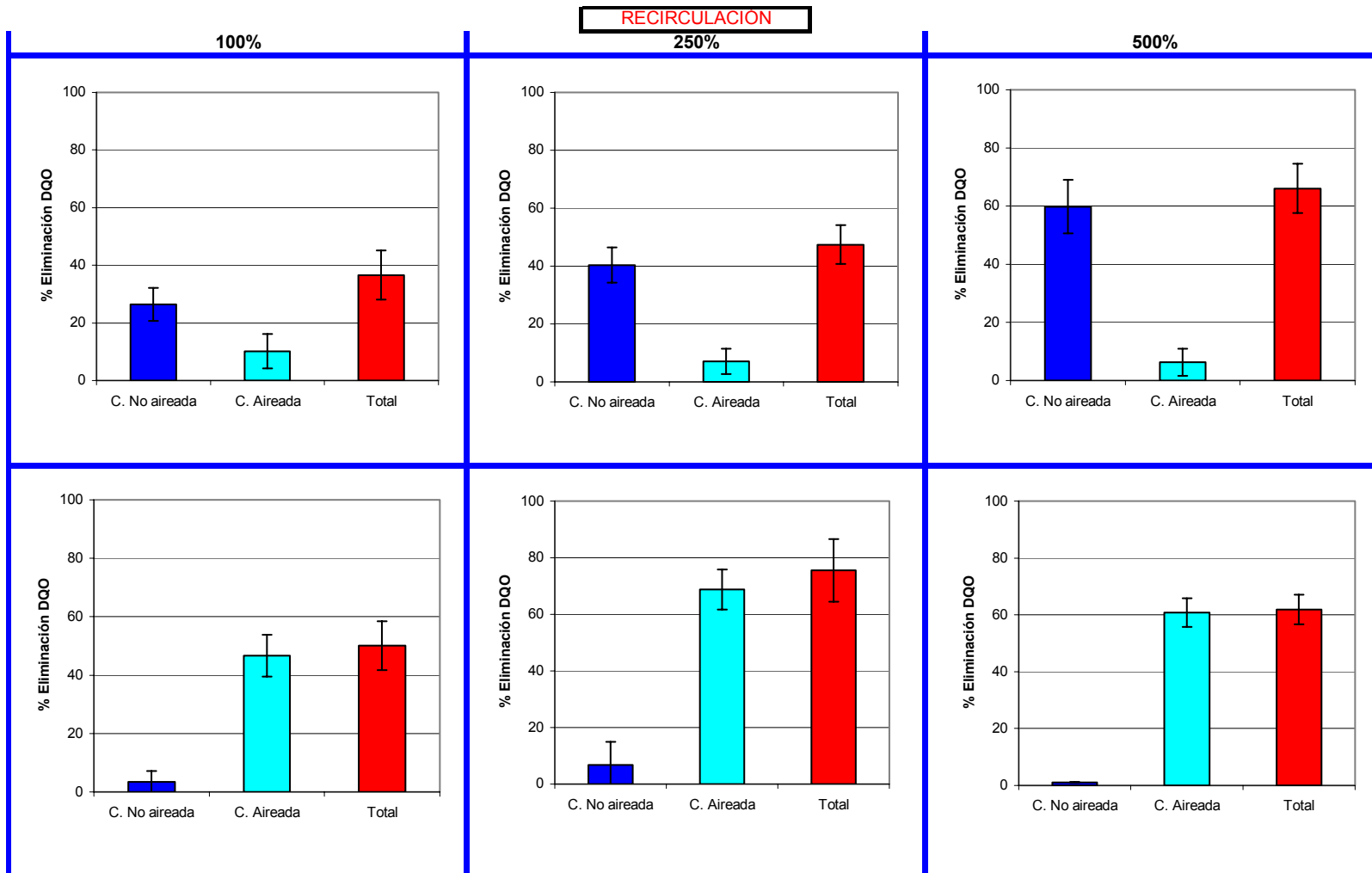


Figura 8.57. Comparativa de los rendimientos de eliminación de DQO para las recirculaciones ensayadas (100, 250 y 500%) en pre- y post-desnitrificación.

## Resultados y discusión

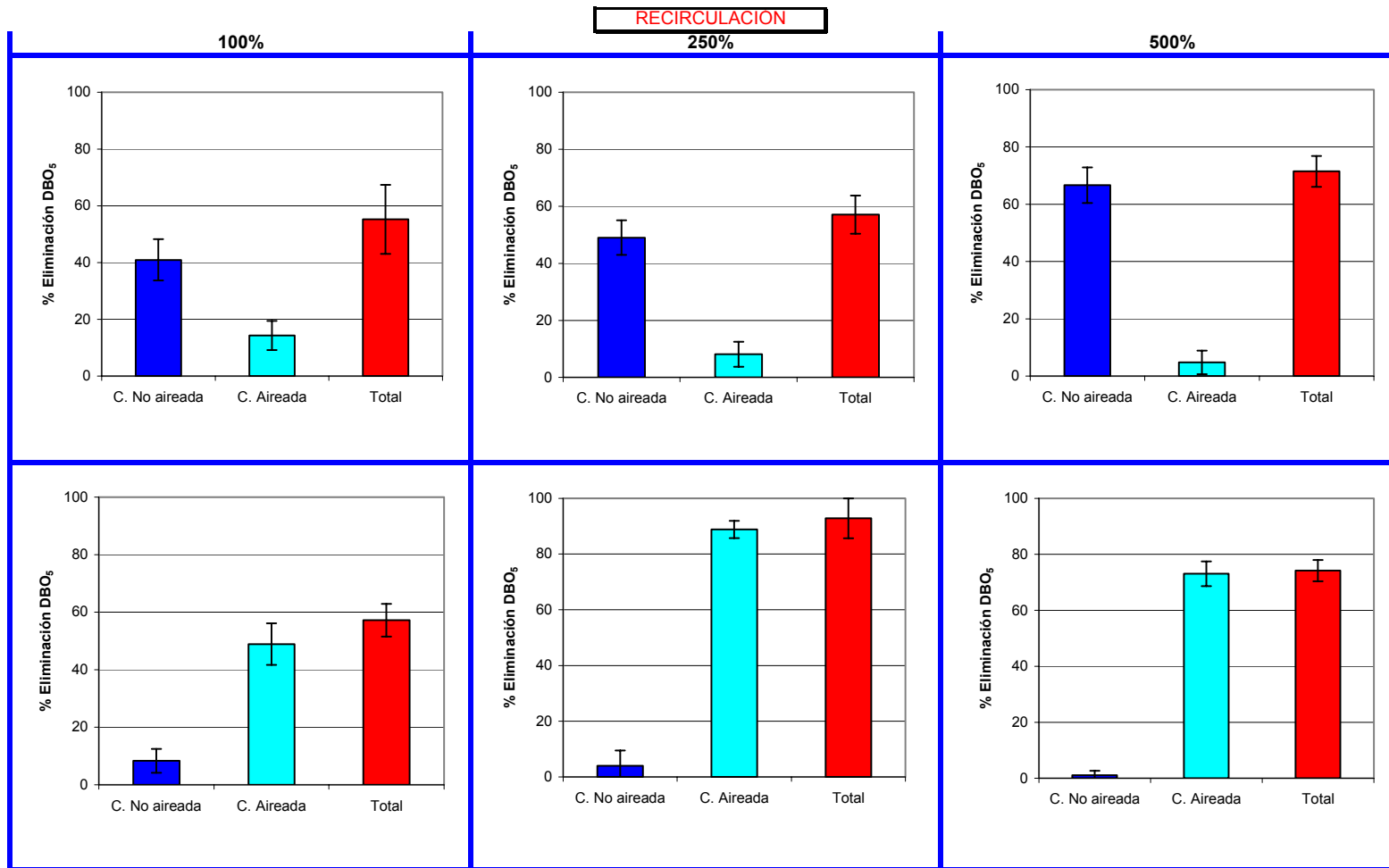


Figura 8.58. Comparativa de los rendimientos de eliminación de  $DBO_5$  para las recirculaciones ensayadas (100, 250 y 500%) en pre- y post-desnitrificación.

Gálvez (2001), en el tratamiento de agua residual urbana con una planta de lechos inundados similar a la empleada en esta investigación, también obtuvo que trabajando en post-desnitrificación la columna anóxica no ejercía efecto eliminador de materia orgánica.

En relación al efecto de la **recirculación** aplicada, en la figura 8.59 se muestran los rendimientos totales medios de DQO y de DBO<sub>5</sub>, respectivamente, obtenidos en las distintas recirculaciones.

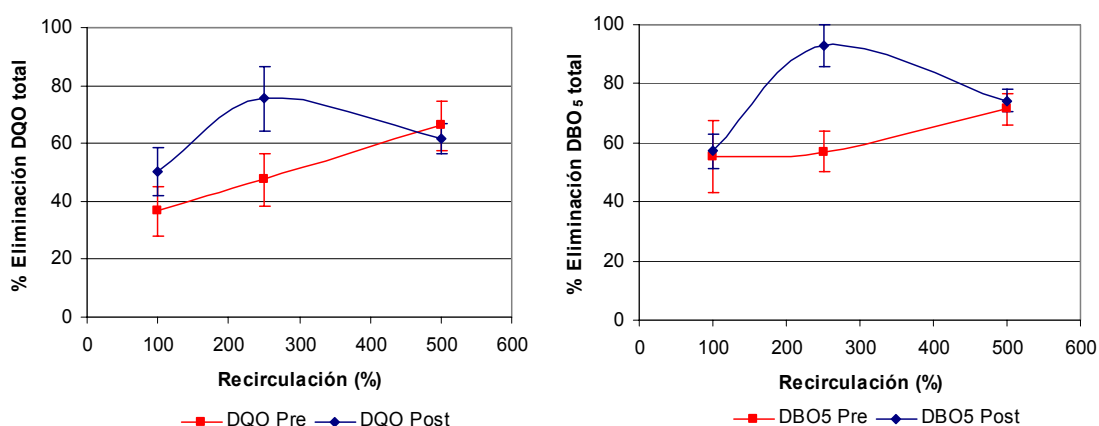


Figura 8.59. Rendimientos de eliminación totales medios de DQO y de DBO<sub>5</sub> en función de la recirculación aplicada.

Tanto para la DQO como para la DBO<sub>5</sub> el comportamiento fue muy similar. Como se muestra en la tabla 8.48 de análisis de la varianza de los rendimientos de eliminación de DQO y de DBO<sub>5</sub>, existen diferencias estadísticamente significativas entre las recirculaciones para estos dos parámetros.

Tabla 8.48. Análisis de varianza comparando recirculaciones en relación a los rendimientos de eliminación totales de DQO y de DBO<sub>5</sub> en pre- y post-desnitrificación.

Config.	DQO					DBO <sub>5</sub>				
	Suma de cuadrados	g.l.	Media cuadrática	F	Sig. (p<0.05)	Suma de cuadrados	g.l.	Media cuadrática	F	Sig. (p<0.05)
Pre	2667.602	2	1333.801	17.628	0.000	675.821	2	337.911	4.331	0.041
Post	1945.306	2	972.653	13.371	0.000	3179.369	2	1589.685	48.631	0.000

Para la DQO en pre-desnitrificación se obtuvieron los mejores resultados con una recirculación del 500% (66.09±8.50%), mientras que en post-desnitrificación fue con una recirculación del 250% (75.53±11.03%). Para la DBO<sub>5</sub>, en post-desnitrificación también se obtuvieron los mejores rendimientos con la recirculación

250% ( $92.85 \pm 7.15\%$ ), pero en cambio en pre-desnitrificación no se obtuvieron diferencias estadísticamente significativas entre las recirculaciones, aunque los rendimientos fueron ligeramente superiores con la recirculación 500% (con un  $71.46 \pm 5.37\%$  frente a un  $57.09 \pm 6.72\%$  con una recirculación del 250%).

Im *et al.* (2001) emplearon un sistema anaerobio-aerobio similar, formado por un biofiltro anaerobio y un fango activo aerobio seguido de un clarificador y, tras aplicar una recirculación del 300% desde el reactor aerobio al anaerobio, consiguieron una eliminación de DQO del 80%.

El que un aumento en recirculación no suponga aumentar el rendimiento de eliminación de DQO, podría ser indicativo de la existencia de sustancias de difícil biodegradación.

Ramos (2003) tampoco obtuvo mejoras significativas en los rendimientos al aumentar la recirculación, en este caso de 400 a 600%, implicando que este aumento de recirculación sólo supondría elevar los costes sin conseguir mejorar los rendimientos de forma apreciable.

Comparando la **configuración** (pre- y post-desnitrificación) y considerando los rendimientos de eliminación totales, se obtuvieron diferencias estadísticamente significativas tanto para la DQO como para la DBO<sub>5</sub> (Tabla 8.49) al 5%, aunque no al 1%. Los rendimientos de eliminación totales medios fueron ligeramente superiores en post-desnitrificación ( $62.49 \pm 13.36\%$  de la DQO y  $74.74 \pm 15.97\%$  de la DBO<sub>5</sub> frente a un  $50.04 \pm 14.96\%$  de la DQO y  $60.54 \pm 10.86\%$  de la DBO<sub>5</sub> en pre-desnitrificación). Sin embargo la utilización de dos columnas no mejora significativamente los resultados.

Tabla 8.49. Análisis de varianza comparando la configuración (pre- y post-desnitrificación) en relación a los rendimientos de eliminación totales de DQO y de DBO<sub>5</sub>.

Parámetro	Suma de cuadrados	g.l.	Media cuadrática	F	Significación (p<0.05)
DQO	1394.151	1	1394.151	6.931	0.013
DBO <sub>5</sub>	1459.564	1	1459.564	7.718	0.010

**b) Eliminación de sólidos en suspensión totales**

En el caso de los sólidos, en estos ensayos preliminares sólo se estudiaron los rendimientos de eliminación de sólidos en suspensión totales.

En la tabla 8.50 se muestra para cada recirculación, tanto en pre- como en post-desnitrificación, la media y desviación típica de los valores de SST de entrada y de salida de cada una de las columnas.

Tabla 8.50. Media y desviación típica de los valores de SST de entrada y de salida de cada una de las columnas en pre- y post-desnitrificación para cada una de las recirculaciones ensayadas.

Configuración	Recirculación (%)	SST		
		E (mg/l)	S no aireada (mg/l)	S aireada (mg/l)
Pre	100	4278.33±2727.33	1506.67±121.62	960.32±61.73
	250	4546.67±1415.04	2058.89±321.56	1325.00±408.94
	500	1453.33±487.14	871.67±439.98	647.50±326.68
Post	100	4458.33±2551.77	1958.89±704.84	2481.94±824.00
	250	3606.67±446.80	1378.61±523.97	1820.13±390.93
	500	2168.33±758.04	1423.89±746.18	1672.19±747.51

En la figura 8.60 se representan los rendimientos de eliminación de SST, de cada una de las columnas así como los rendimientos totales para cada una de las recirculaciones y para las configuraciones en pre- y post-desnitrificación.

Por **columnas**, como se muestra en la tabla 8.51 y al igual que ocurría para la DQO y la DBO<sub>5</sub>, para todos los ensayos realizados existieron diferencias estadísticamente significativas entre las columnas, siendo la columna situada en primer lugar la más eficiente, es decir la columna no aireada en pre-desnitrificación y la aireada en post-desnitrificación. La presencia de una segunda columna no aportó mejoras significativas a los rendimientos de eliminación totales.

Tabla 8.51. Análisis de varianza comparando las columnas aireada y no aireada en relación a los rendimientos de eliminación de SST en pre- y post-desnitrificación.

Configuración	SST				
	Suma de cuadrados	g.l.	Media cuadrática	F	Significación (p<0.05)
Pre	7609.073	1	7609.073	22.898	0.000
Post	4661.931	1	4661.931	22.562	0.000

## Resultados y discusión

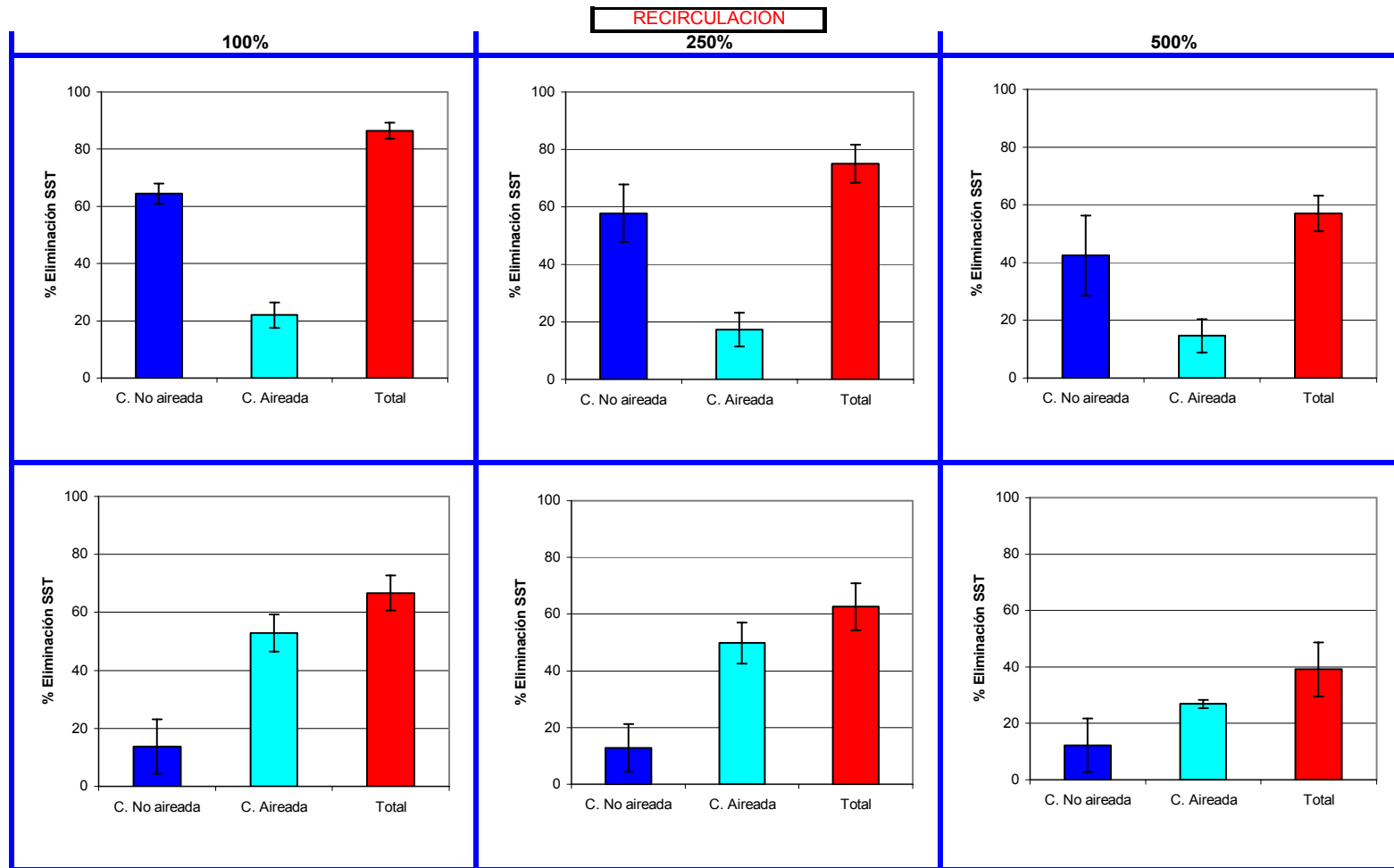


Figura 8.60. Comparativa de los rendimientos de eliminación de SST para las recirculaciones ensayadas (100, 250 y 500%) en pre- y post-desnitrificación.

En relación al efecto de la **recirculación**, en la figura 8.61 se muestran los rendimientos totales medios de SST obtenidos en las distintas recirculaciones aplicadas. En este caso los porcentajes de eliminación descendieron al aumentar la recirculación, sobre todo a partir de una recirculación del 250%.

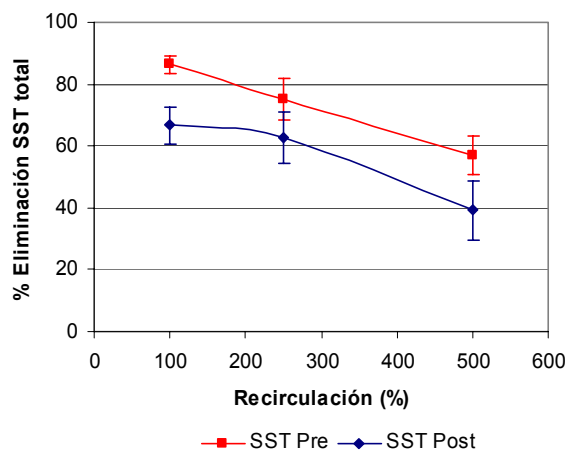


Figura 8.61. Rendimientos de eliminación totales medios de sólidos en suspensión totales en función de la recirculación aplicada.

En la tabla 8.52 se muestran los resultados del análisis estadístico realizado. En este caso sólo se presentaron diferencias estadísticamente significativas entre las recirculaciones aplicadas en post-desnitrificación y estas diferencias sólo se dieron entre la recirculación 250% y la 500%.

Tabla 8.52. Análisis de varianza comparando recirculaciones en relación a los rendimientos de eliminación de SST en pre- y post-desnitrificación.

Configuración	SST				Significación (p<0.05)
	Suma de cuadrados	g.l.	Media cuadrática	F	
Pre	363.386	2	181.693	0.539	0.594
Post	2275.710	2	1137.855	5.497	0.016

La eliminación de sólidos en suspensión en un lecho inundado puede ser explicada por la estructura empaquetada del material soporte y la rugosidad de la superficie de la biopelícula que facilita la retención de sólidos en suspensión (Characklis *et al.*, 1990; Gálvez *et al.*, 2003). Una recirculación elevada, al aumentar el flujo de lixiviado pudo provocar desprendimientos de biopelícula, lo que daría lugar a un incremento en los sólidos en suspensión y, en consecuencia, a un descenso en los rendimientos de eliminación. Esto podría ser una explicación de los

menores rendimientos de eliminación totales de sólidos en suspensión en las recirculaciones más elevadas. En la columna aireada las burbujas de aire ascendentes pudieron también provocar desprendimiento de biopelícula y erosión del filtro dando lugar a un aumento de la fracción de las partículas en suspensión y en consecuencia reduciendo los rendimientos de eliminación.

Con respecto a la **configuración** (pre- y post-desnitrificación), considerando los rendimientos de eliminación totales, se obtuvieron diferencias estadísticamente significativas al 5%, aunque no al 1% (Tabla 8.53). Al contrario de lo que ocurría con la DQO y DBO<sub>5</sub>, los rendimientos de eliminación totales medios fueron ligeramente superiores en pre-desnitrificación (63.37±17.86% frente a un 48.64±17.79% en post-desnitrificación).

Tabla 8.53. Análisis de varianza comparando la configuración (pre- y post-desnitrificación) en relación a los rendimientos de eliminación totales de SST.

Suma de cuadrados	g.l.	Media cuadrática	F	Significación (p<0.05)
1950.253	1	1950.253	6.138	0.018

### c) Eliminación de nitrógeno

Para el caso del nitrógeno se estudió la capacidad de eliminación de nitrógeno total Kjeldahl y de nitrógeno en forma amoniacal. Como se comentó en la parte de resultados de caracterización del lixiviado del vertedero de Alhendín (Sección 8.1.2), la mayor parte del nitrógeno se encuentra en forma de amonio (por encima del 90%), siendo el contenido en nitrógeno orgánico muy bajo. La concentración de nitrógeno en forma amoniacal fue elevada, en el rango de 854.08-4083.03 mg/l dependiendo de la fecha de muestreo. Esta presencia de altas concentraciones de amonio puede causar toxicidad y problemas de olores durante los procesos de tratamiento (Bae *et al.*, 1997).

En la tabla 8.54 se muestra para cada recirculación tanto en pre- como en post-desnitrificación, la media y desviación típica de los valores de NTK y de N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> de entrada y de salida de cada una de las columnas.



## Resultados y discusión

Tabla 8.54. Media y desviación típica de los valores de NTK y de N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> de entrada y de salida de cada una de las columnas en pre- y post-desnitrificación para cada una de las recirculaciones ensayadas.

Config.	Recirc. (%)	NTK			N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>		
		E (mg/l)	S no aireada (mg/l)	S aireada (mg/l)	E (mg/l)	S no aireada (mg/l)	S aireada (mg/l)
Pre	100	2048.90±96.48	1793.82±60.47	1658.57±93.20	1930.45±72.74	1705.66±96.20	1510.99±55.39
	250	2007.73±109.33	1764.08±54.04	1635.42±56.20	1875.84±119.47	1635.93±72.17	1478.72±71.65
	500	981.96±33.53	866.15±54.48	822.72±37.09	851.67±47.94	772.05±42.61	723.81±22.45
Post	100	1912.61±77.23	1537.06±27.54	1597.65±24.97	1800.71±28.81	1386.47±49.10	1433.26±43.06
	250	1705.49±65.85	1168.29±31.54	1303.13±92.62	1638.35±84.15	1079.63±33.21	1176.80±75.42
	500	1873.11±39.45	1381.52±72.31	1418.25±73.13	1784.59±51.06	1214.84±38.94	1252.51±42.53

En las figuras 8.62 y 8.63 se representan los rendimientos de eliminación de nitrógeno total Kjeldahl y de nitrógeno en forma amoniacal, respectivamente, de cada una de las columnas así como los rendimientos totales para cada una de las recirculaciones y para las configuraciones en pre- y post-desnitrificación. Debido a que el nitrógeno total Kjeldahl incluye al nitrógeno en forma amoniacal (junto con el nitrógeno orgánico), el comportamiento de ambos fue muy similar.

Comparando los resultados entre **columnas**, como se muestra en la tabla 8.55 tanto para el nitrógeno total Kjeldahl como para el nitrógeno en forma amoniacal, para todos los ensayos realizados existieron diferencias estadísticamente significativas entre las columnas.

Tabla 8.55. Análisis de varianza comparando las columnas aireada y no aireada en relación a los rendimientos de eliminación NTK y N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> en pre- y post-desnitrificación.

Config.	NTK					N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>				
	Suma de cuadrados	g.l.	Media cuadrática	F	Sig. (p<0.05)	Suma de cuadrados	g.l.	Media cuadrática	F	Sig. (p<0.05)
Pre	342.929	1	342.929	26.182	0.000	87.018	1	87.018	4.949	0.033
Post	2242.156	1	2242.156	87.859	0.000	4565.254	1	4565.254	192.964	0.000

Al igual que para la DQO, DBO<sub>5</sub> y SST, la columna más eficiente fue la no aireada en pre-desnitrificación y la aireada en post-desnitrificación. Los rendimientos de eliminación de nitrógeno total Kjeldahl y de nitrógeno en forma amoniacal fueron en general muy bajos, inferiores al 34%.

## Resultados y discusión

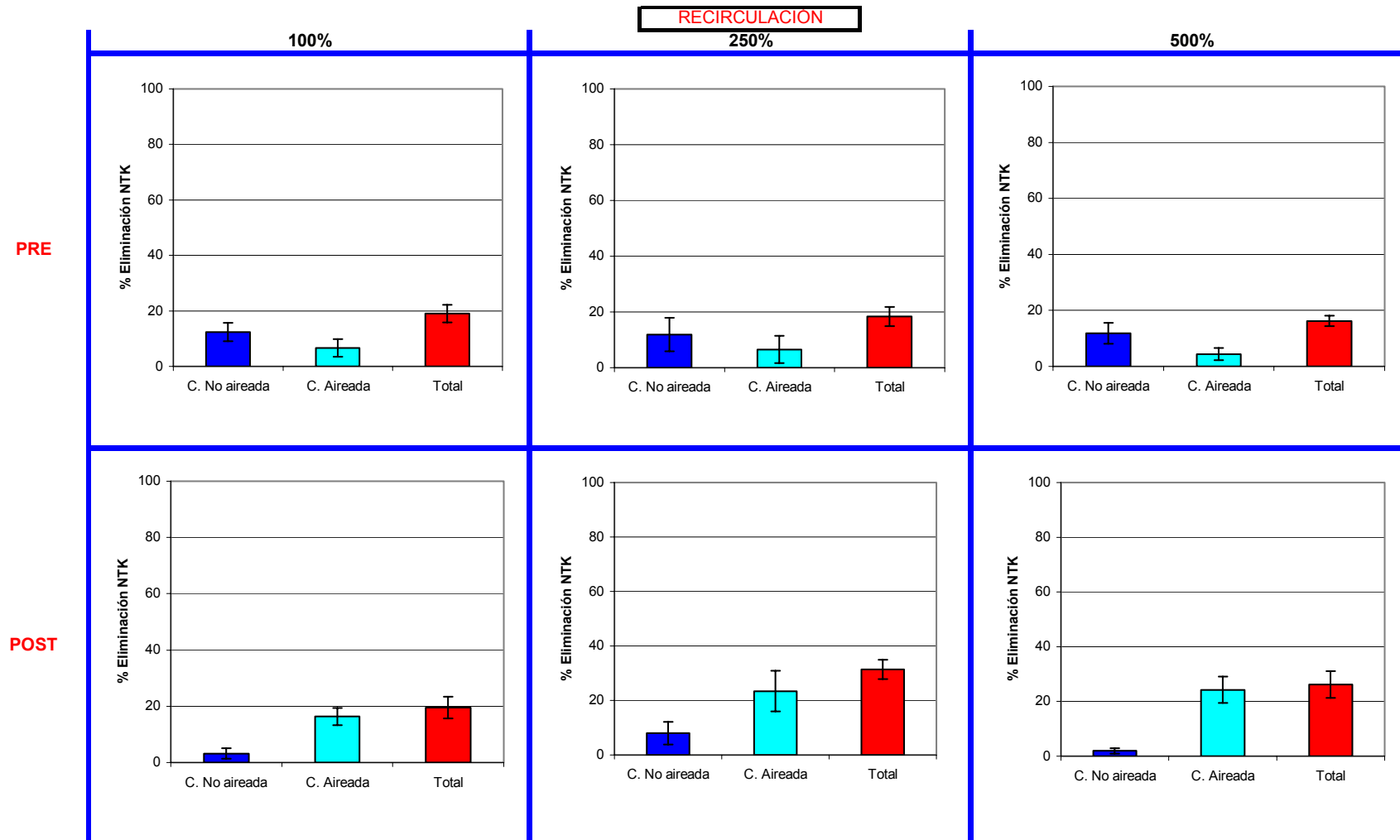


Figura 8.62. Comparativa de los rendimientos de eliminación de NTK para las recirculaciones ensayadas (100, 250 y 500%) en pre- y post-desnitrificación.

## Resultados y discusión

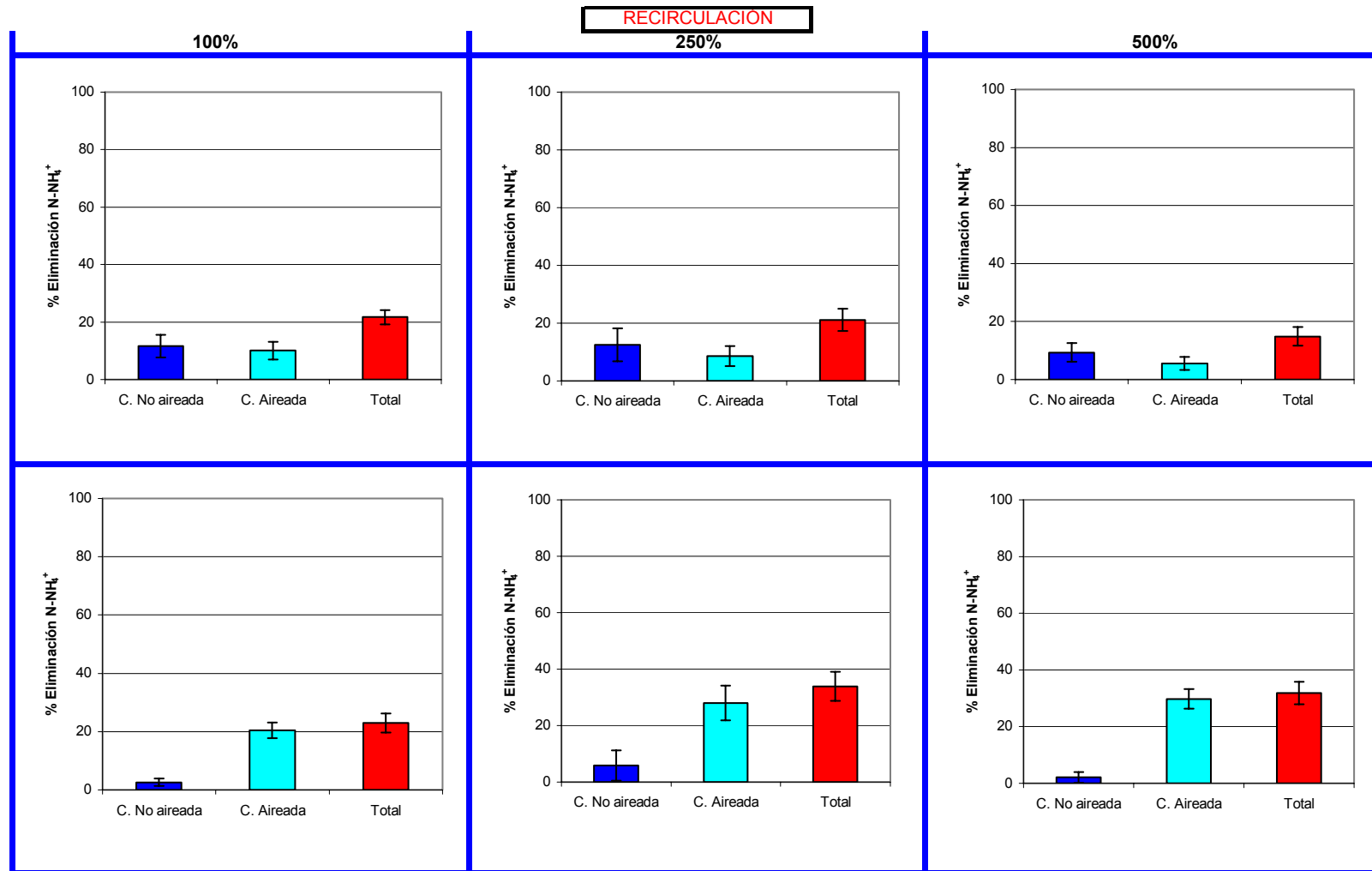


Figura 8.63. Comparativa de los rendimientos de eliminación de N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> para las recirculaciones ensayadas (100, 250 y 500%) en pre- y post-desnitrificación.

En cuanto al efecto de la **recirculación**, en las figura 8.64 se muestran los rendimientos totales medios de nitrógeno total Kjeldahl y de nitrógeno amoniacal, respectivamente, obtenidos en las distintas recirculaciones aplicadas.

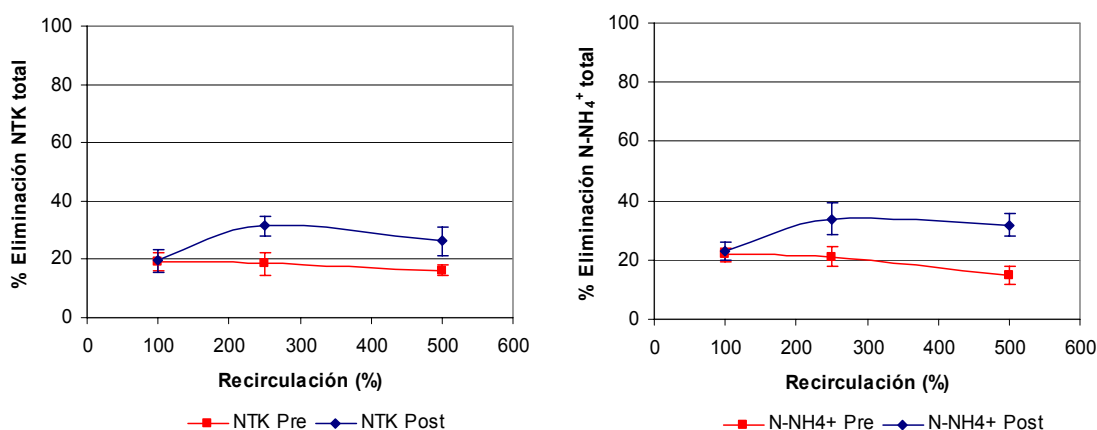


Figura 8.64. Rendimientos de eliminación totales medios de nitrógeno total Kjeldahl y de nitrógeno amoniacal en función de la recirculación aplicada.

Como se muestra en la tabla 8.56 de análisis de la varianza de los rendimientos de eliminación de nitrógeno total Kjeldahl y de nitrógeno en forma amoniacal, existen diferencias estadísticamente significativas entre las recirculaciones, excepto para el NTK en pre-desnitrificación.

Tabla 8.56. Análisis de varianza comparando recirculaciones en relación a los rendimientos de eliminación de NTK y N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> en pre- y post-desnitrificación.

Config.	NTK					N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>				
	Suma de cuadrados	g.l.	Media cuadrática	F	Sig. (p<0.05)	Suma de cuadrados	g.l.	Media cuadrática	F	Sig. (p<0.05)
Pre	26.010	2	13.005	1.381	0.282	169.696	2	84.848	9.043	0.003
Post	391.140	2	195.570	11.820	0.001	403.716	2	201.858	11.315	0.001

Para el NTK en post-desnitrificación sólo se mostraron diferencias entre la recirculación 100 y 250%, obteniéndose los mejores resultados con la recirculación del 250% (31.41±3.49%). Para el nitrógeno en forma amoniacal, en pre-desnitrificación sólo se dieron diferencias entre la recirculación 500% y las demás, siendo los rendimientos para la 100% y 250% casi coincidentes (en torno al 21%). Este descenso de los rendimientos de eliminación a partir de la recirculación 250% en pre-desnitrificación podría ser debido a la introducción de oxígeno en la columna no aireada, al recibir el lixiviado recirculado desde la columna aireada. En post-

desnitrificación también se dieron diferencias sólo entre la recirculación 100% y las demás, aunque en este caso se dieron mejores resultados con las recirculaciones 250 y 500%, con rendimientos de eliminación casi coincidentes, en torno al 32%.

Con respecto a la **configuración**, considerando los rendimientos de eliminación totales, se mostraron diferencias estadísticamente significativas entre los resultados obtenidos en pre- y post-desnitrificación tanto para el nitrógeno total Kjeldahl como para el nitrógeno amoniacal. En la tabla 8.57 se muestran los resultados del análisis estadístico realizado.

Tabla 8.57. Análisis de varianza comparando la configuración (pre- y post-desnitrificación) en relación a los rendimientos de eliminación totales de NTK y N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>.

Parámetro	Suma de cuadrados	g.l.	Media cuadrática	F	Sig. (p<0.05)
NTK	467.434	1	467.434	19.338	0.000
N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	965.241	1	965.241	33.428	0.000

En este caso, al igual que ocurría para la DQO y DBO<sub>5</sub>, los rendimientos de eliminación totales medios fueron ligeramente superiores en post-desnitrificación (25.32±6.36% del NTK y 29.57±6.28% del N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> frente a un 17.89±3.14% del NTK y 19.21±4.27% del N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> en pre-desnitrificación).

La eliminación biológica de nitrógeno dentro del lecho inundado se produce principalmente por procesos de nitrificación-desnitrificación. En la columna aireada se produce la nitrificación, transformándose el amonio a nitrato, mientras que en la columna no aireada se desnitrifica, transformando el nitrato formado en nitrógeno gas. Los máximos rendimientos globales medios de eliminación de nitrógeno total Kjeldahl y de nitrógeno en forma amoniacal obtenidos fueron del 31.41±3.49% y del 33.9±5.16%, respectivamente. Esta eliminación pudo ser debida a otros procesos además de a la nitrificación-desnitrificación.

Uno de estos procesos pudo ser asimilación de nitrógeno por parte de las bacterias para la formación de estructuras celulares. Según Degrémont (1991) del 2 al 4% del nitrógeno que entra al sistema es asimilado. Otro de los posibles procesos es la adsorción en la biopelícula. Debido a la carga negativa en la superficie de muchos constituyentes de la materia orgánica del agua residual, hay un potencial

para la adsorción de iones cargados positivamente, como el ión amonio hacia la biopelícula (Wik, 1999).

En la columna aireada, esta eliminación de amonio puede deberse también al lavado por aire (Çeçen *et al.*, 2000). Además en esta columna, debido a la baja carga hidráulica y a las características de la biopelícula, donde coexisten zonas aeróbicas y anóxicas, se pueden producir también procesos de desnitrificación de forma que nitrificación y desnitrificación se realizarían simultáneamente en una misma comunidad microbiana (Kuenen and Robertson, 1994). Además de esto, hay dos formas esenciales descritas en la literatura de eliminación de nitrógeno en presencia de oxígeno. Primero, la deamonificación aerobia, que significa la transformación directa de amonio a  $N_2$  bajo limitación de oxígeno (Hippen *et al.*, 1997), y en segundo lugar, la desnitrificación aerobia descrita por Lloyd *et al.* (1987), que postulan la existencia de un sistema de enzimas desnitrificantes bajo condiciones aerobias.

También es posible una oxidación anaerobia del amonio (Proceso “Anammox”), que es un mecanismo de oxidación anóxica del amonio realizada por microorganismos autótrofos, donde el amonio es el donador en la cadena de transferencia de electrones y el nitrito se utiliza como aceptor. Domínguez *et al.* (2005) demostraron la existencia de este proceso en una planta de tratamiento de lixiviado de vertedero.

En lixiviados también se ha demostrado la posibilidad de emplear una nitrificación seguida de una desnitrificación autotrófica (Koenig and Liu, 1996). En este proceso las bacterias autotróficas oxidan sulfuro elemental a sulfato a la vez que reducen nitrato a nitrógeno gas, en consecuencia eliminando la necesidad de añadir fuente de carbono.

Como se comentó anteriormente, en el proceso en post-desnitrificación no se añadió fuente de carbono (metanol, etc.), considerando el alto contenido en materia orgánica del lixiviado. Shiskowski and Mavinic (1998) en el tratamiento de lixiviado en un sistema biológico anóxico-aerobio en pre-desnitrificación añadieron como fuente de carbono metanol para la puesta en marcha del sistema. Ilies and

Mavinic (2001) también añadieron esta misma fuente de carbono en el tratamiento de lixiviado mediante un sistema de fangos activos en distintas etapas anóxicas y aerobias. Welander *et al.* (1998), en el tratamiento de lixiviado mediante un sistema de lecho fluidizado, también añadieron fuente de carbono, aunque la concentración de DQO inicial del lixiviado (800-2000 mgO<sub>2</sub>/l) fue muy inferior a la del lixiviado del vertedero de Alhendín. Añadieron en primer lugar ácido acético, aunque una sobredosis accidental llevó a un descenso en el pH que perturbó severamente a la nitrificación y en consecuencia, para evitar esto se pasó a dosificar metanol. Una dosis baja de fuente de carbono dio lugar a una menor eliminación de nitrógeno, mientras que una sobredosis aumentó la DQO y DBO<sub>5</sub> a la salida. Consiguieron eliminaciones de nitrógeno del 90%, pero sólo del 20% de la DQO, debido a la baja biodegradabilidad del lixiviado empleado en los ensayos.

#### d) Comportamiento del pH

En la tabla 8.58 se muestra para cada recirculación tanto en pre- como en post-desnitrificación, la media y desviación típica de los valores de pH de entrada y de salida de cada una de las columnas.

Tabla 8.58. Media y desviación típica de los valores de pH de entrada y de salida de cada una de las columnas en pre- y post-desnitrificación para cada una de las recirculaciones ensayadas.

Configuración	Recirculación (%)	pH		
		E	S no aireada	S aireada
Pre	100	8.20±0.13	8.48±0.13	9.16±0.32
	250	8.15±0.46	9.01±0.70	9.56±0.23
	500	8.18±0.05	8.56±0.03	9.10±0.06
Post	100	8.10±0.04	8.89±0.10	8.93±0.13
	250	8.72±0.08	9.34±0.07	9.30±0.08
	500	8.06±0.07	9.14±0.11	9.05±0.11

El pH del lixiviado de entrada se encuentra dentro del rango de pH (7-9) de los procesos unitarios de tratamiento biológico aerobio (Chen, 1996).

En la figura 8.65 se muestran los valores de pH a la salida de cada una de las columnas comparados con los valores de entrada, en función de la recirculación aplicada. En general el pH de salida fue superior al de entrada tanto para la columna aireada como para la no aireada. En post-desnitrificación los valores de pH de salida

de las dos columnas fueron prácticamente coincidentes. En cambio en pre-desnitrificación la columna aireada presentó valores de pH más elevados.

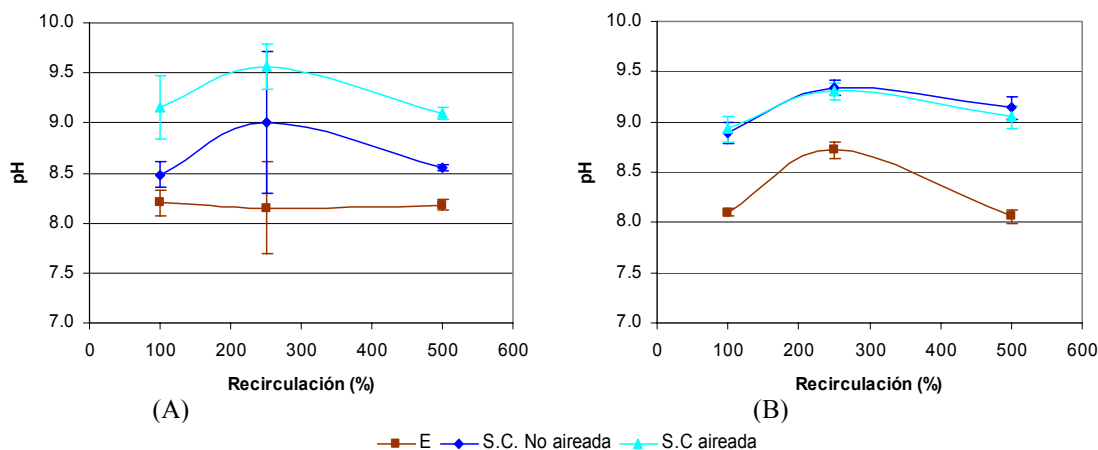


Figura 8.65. Valores de pH de entrada y de salida de cada una de las columnas en función de la recirculación aplicada. (A) pre-desnitrificación, (B) post-desnitrificación.

El pH puede afectar a los procesos de nitrificación desnitrificación (Fernández-Polanco *et al.*, 1995; Bae *et al.*, 1997; Villaverde *et al.*, 1997). Para el proceso de nitrificación el óptimo de pH se encuentra en el rango comprendido entre 7.0 y 8.0 mientras que el pH óptimo para la desnitrificación está próximo a la neutralidad, ligeramente alcalino (7.0-8.5), aunque el valor varía con la especie (Thomas *et al.*, 1994). Calli *et al.* (2005) observaron un descenso en la eficiencia de la nitrificación debido a valores de pH elevados (8.6-9.0), resultantes del exceso de carga de alcalinidad y de oxidación heterotrófica del carbono en el reactor y fue necesario un ajuste de pH por debajo de 8.5. Los elevados niveles de pH aumentan además la posibilidad de inhibición por amoníaco libre (Bae *et al.*, 1997; Hoilijoki *et al.*, 2000; Im *et al.*, 2001). En un estudio realizado por Shiskowski and Mavinic (1998) el aumento del pH elevó la fracción de amoníaco libre en casi un orden de magnitud y causó un fallo en la nitrificación. Todo esto podría justificar los bajos rendimientos de eliminación de nitrógeno obtenidos.

Tras estos experimentos se pudo concluir que no tenía sentido mantener dos columnas en serie ya que una segunda columna no mejoraba significativamente los rendimientos de eliminación de ninguno de los parámetros analizados. Sin embargo, no quedó claro cual de las dos columnas presentaría mejores resultados trabajando



por sí sola, ya que en los experimentos realizados esto dependía de en qué posición se encontrara la columna. En consecuencia, en la siguiente fase de la investigación se decidió trabajar con las dos columnas por separado, comparando condiciones aireadas y no aireadas con objeto de determinar la columna más eficiente. Teniendo en cuenta los beneficios de la recirculación y los mejores resultados obtenidos en una recirculación del 250% en la mayoría de parámetros, en estos experimentos ésta se fijó en un 250%.

#### **8.3.1.7. Comparación de los rendimientos de eliminación de contaminantes en condiciones aireadas y no aireadas**

Las variables estudiadas en esta parte de la investigación fueron el aporte o no de aire (aireada o no aireada) y la carga volúmica ( $15.66 \pm 0.75$ ,  $25.06 \pm 2.58$  y  $31.06 \pm 1.51$  kg DQO/m<sup>3</sup>d). Los parámetros seleccionados para determinar el efecto de estas variables fueron DQO, DBO<sub>5</sub>, sólidos (SST, SSV, ST), N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> y pH. Además se estudió el comportamiento de los principales cationes (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>) y aniones (F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>).

El caudal de aire aportado a la columna aireada se fijó en 0.3 m<sup>3</sup>aire/m<sup>3</sup>d tras probar distintos caudales, al considerarse el más adecuado. Caudales por encima de éste provocaban formación de espumas y un burbujeo excesivo en el interior de la columna. Hay que tener en cuenta que una aireación elevada podría llegar a tener un efecto contraproducente por la posibilidad de desprendimiento de biopelícula por arrastre con aire (Gálvez, 2001), además de aumentar el gasto energético y en consecuencia los costes. En función de los rangos de sistemas de tratamiento, los lechos inundados requieren tres veces menos volumen de aireación que los fangos activos y 20 veces menos que los lechos bacterianos (Smith and Hardy, 1992). El efecto del caudal de aire sobre los rendimientos de eliminación de contaminantes no se fijó como uno de los objetivos y se dejó como línea futura de investigación.

A continuación se muestran los resultados obtenidos. Parte de estos resultados se encuentran ya publicados (Gálvez *et al.*, 2006).

**a) Eficiencias de eliminación de DQO y de DBO<sub>5</sub>**

En la tabla 8.59 se recoge la media y desviación típica de los valores de DQO y de DBO<sub>5</sub> de entrada y de salida de cada una de las columnas para cada una de las cargas volúmicas de DQO aplicadas.

Tabla 8.59. Media y desviación típica de los valores de DQO y de DBO<sub>5</sub> de entrada y de salida de cada una de las columnas para cada una de las cargas volúmicas de DQO aplicadas.

Cv (kg DQO/m <sup>3</sup> d)	DQO			DBO <sub>5</sub>		
	E (mgO <sub>2</sub> /l)	S no aireada (mgO <sub>2</sub> /l)	S aireada (mgO <sub>2</sub> /l)	E (mgO <sub>2</sub> /l)	S no aireada (mgO <sub>2</sub> /l)	S aireada (mgO <sub>2</sub> /l)
15.66±0.75	11734.09±562.06	9552.27±1343.76	5370.45±1540.37	2516.25±309.12	1951.25±219.22	217.50±63.25
25.06±2.58	18775.00±1932.09	15525.00±2068.43	6316.67±1813.25	3550.00±137.48	2999.00±322.98	548.00±241.53
31.06±1.51	23275.00±1130.67	21108.33±1544.17	13358.33±2250.84	3587.00±233.17	3257.00±165.14	1266.80±132.10

En la figura 8.66 se muestran las eficiencias de eliminación de DQO y de DBO<sub>5</sub> para cada una de las columnas en función de la carga volúmica aplicada. El comportamiento para ambos parámetros fue similar debido a la relación existente entre ambos. Los porcentajes de eliminación de DBO<sub>5</sub> fueron mayores debido a que la DBO<sub>5</sub> representa la fracción biodegradable de la materia orgánica.

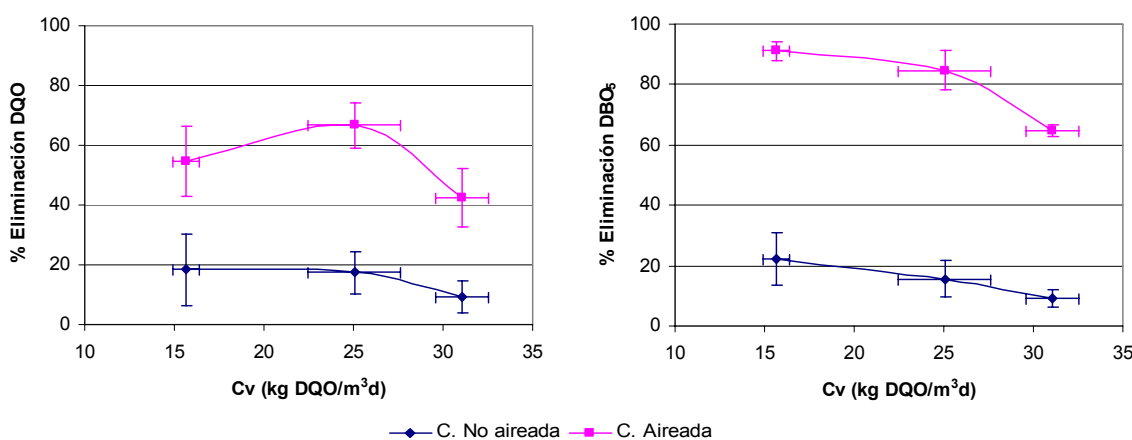


Figura 8.66. Eficiencias de eliminación de DQO y DBO<sub>5</sub> en función de la carga volúmica de DQO aplicada.

Comparando los resultados obtenidos por **columnas** tanto para la DQO como para la DBO<sub>5</sub>, los mejores resultados se obtuvieron para la columna aireada con diferencias estadísticamente significativas ( $p < 0.05$ ) entre las dos columnas (tabla 8.60). Los rendimientos de eliminación de DQO medios se situaron entre el  $9.28 \pm 5.55\%$  y  $18.42 \pm 12.03\%$  para la columna no aireada y entre el  $42.57 \pm 9.71\%$  y el  $66.68 \pm 7.65\%$  para la columna aireada, mientras que para la DBO<sub>5</sub> se encontraron

entre el  $9.11\pm 2.76\%$  y  $22.06\pm 8.72\%$  para la columna no aireada y entre el  $64.74\pm 1.95\%$  y el  $91.17\pm 3.19\%$  para la columna aireada. Esto implica una influencia de la presencia de aire (y por tanto del oxígeno) en la eliminación de materia orgánica.

Tabla 8.60. Análisis de varianza comparando columnas aireada y no aireada en relación a los rendimientos de eliminación de DQO y DBO<sub>5</sub>.

Parámetro	Suma de cuadrados	g.l.	Media cuadrática	F	Significación (p<0.05)
DQO	27535.146	1	27535.146	198.371	0.000
DBO <sub>5</sub>	28897.080	1	28897.080	272.516	0.000

En relación a la **carga volúmica**, como se muestra en la figura 8.66, tanto la columna aireada como la no aireada aumentaron los porcentajes de eliminación de DQO con la carga volúmica aplicada hasta llegar a un máximo en la carga volúmica de 25.06 kg DQO/m<sup>3</sup>d, mientras que para la DBO<sub>5</sub>, los porcentajes de eliminación disminuyeron con el aumento de la carga volúmica aplicada. También se presentaron diferencias estadísticamente significativas entre las cargas volúmicas aplicadas para las dos columnas tanto para la DQO como para la DBO<sub>5</sub> (tabla 8.61).

Tabla 8.61. Análisis de varianza para cada una de las columnas comparando las cargas volúmicas aplicadas en relación a los rendimientos de eliminación de DQO y DBO<sub>5</sub>.

Parámetro	C. No aireada					C. Aireada				
	Suma de cuadrados	g.l.	Media cuadrática	F	Sig. (p<0.05)	Suma de cuadrados	g.l.	Media cuadrática	F	Sig. (p<0.05)
DQO	585.477	2	292.739	4.066	0.027	3487.670	2	1743.835	18.227	0.000
DBO <sub>5</sub>	375.258	2	187.629	5.179	0.026	1768.287	2	884.144	45.256	0.000

En el caso de la DQO, estas diferencias sólo se dieron entre la carga volúmica más baja y la más alta, siendo los rendimientos de eliminación de DQO muy similares con las cargas volúmicas medias de  $15.66\pm 0.75$  y de  $25.06\pm 2.58$  kg DQO/m<sup>3</sup>d (en torno al 18%). A partir de la carga de  $25.06\pm 2.58$  kg DQO/m<sup>3</sup>d, los rendimientos de eliminación comenzaron a descender. Para la columna aireada, sí se presentaron diferencias estadísticamente significativas entre las 3 cargas, obteniéndose también los mejores resultados en la carga de  $25.06\pm 2.58$  kg DQO/m<sup>3</sup>d, a partir de la cual los rendimientos comenzaron a descender.

En cuanto a la DBO<sub>5</sub>, para la columna no aireada, al igual que para la DQO sólo se mostraron diferencias estadísticamente significativas entre la carga más baja y la

más alta, descendiendo los rendimientos de eliminación a medida que aumentaba la carga volúmica aplicada. Para la columna aireada, se presentaron diferencias estadísticamente significativas entre la carga más alta y las demás en donde se obtuvieron los menores rendimientos de eliminación. Estos rendimientos también descendieron al aumentar la carga volúmica.

Estos resultados se reflejan también en el factor de biodegradabilidad. En la figura 8.67 se muestra la evolución de este factor en función de la carga volúmica aplicada para cada una de las columnas.

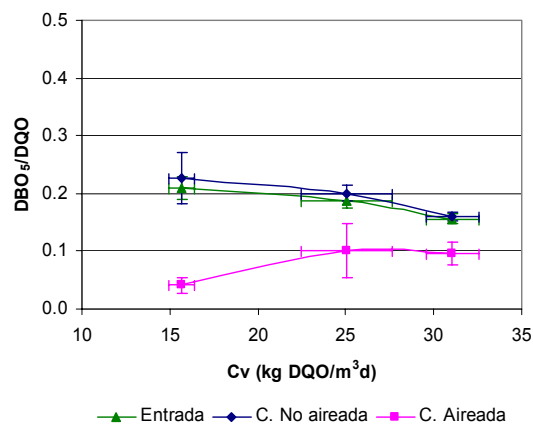


Figura 8.67. Evolución del factor de biodegradabilidad a la entrada y a la salida de cada una de las columnas en función de la carga volúmica de DQO aplicada.

Con respecto a la columna no aireada, debido a que tanto DQO como DBO<sub>5</sub> se eliminaron en la misma proporción, el factor de biodegradabilidad se mantuvo en valores similares a los del lixiviado sin tratar. Esto muestra que no toda la materia orgánica biodegradable había sido aún eliminada del lixiviado. Sin embargo, en la columna aireada, como la DBO<sub>5</sub> fue eliminada en una mayor proporción que la DQO, el factor de biodegradabilidad disminuyó. Esto sería indicativo de que la mayor parte de la materia orgánica había sido degradada, permaneciendo sólo la parte no biodegradable que es la detectada en la DQO.

Estos resultados son acordes con Matarán *et al.* (2002) quienes obtuvieron unas eliminaciones máximas de DQO del 88% en un reactor aerobio y del 38% en un reactor anaerobio. Por otro lado, Im *et al.* (2001) observaron una máxima eliminación de DQO del 80% a una carga orgánica de 15.2 kg DQO/m<sup>3</sup>d usando un

reactor de biopelícula anaerobio de flujo ascendente. Jokela *et al.* (2002) consiguieron eficiencias de eliminación de DQO de entre el 26 y 62% con un filtro aerobio de flujo ascendente relleno de ladrillos triturados. Tales diferencias en los resultados entre estudios similares pueden ser debidas a diferencias en las características del lixiviado tratado, ya que son altamente variables y dependen de varios factores tales como la composición de los residuos, la edad del vertedero o las condiciones climatológicas (Qasim *et al.*, 1994).

Se ha demostrado que el lixiviado contiene compuestos que son recalcitrantes a la degradación biológica y que no son biodegradables aeróbica ni anaeróbicamente (Alkalay *et al.*, 1998). Además, el lixiviado puede también contener compuestos tóxicos que pueden inhibir el tratamiento biológico. El tratamiento biológico anaerobio es generalmente más susceptible al envenenamiento por sustancias tóxicas, especialmente metales pesados, fenoles y compuestos orgánicos clorados (Cossu *et al.*, 1995). Sin embargo, los procesos aerobios tienen la capacidad de aclimatarse a la presencia de ciertas sustancias orgánicas tóxicas, que pueden además oxidar en algunos casos y a la presencia de iones de metales pesados, aunque en este último caso las sustancias tóxicas no son oxidables biológicamente, sino que son absorbidas por los flóculos biológicos.

Altas concentraciones de nitrógeno amoniacal pueden también causar una toxicidad significativa en los microorganismos en los procesos de tratamiento biológico. Li *et al.* (1999) investigaron la inhibición de la actividad microbiana en un proceso de fangos activos y observaron que la eliminación de DQO descendía de un 95.1 a un 79.1% cuando la concentración de nitrógeno amoniacal aumentaba progresivamente de 50 mg/l a 800 mg/l. En nuestro caso, este descenso en las eficiencias de eliminación tuvo lugar a una concentración de nitrógeno amoniacal de 1392 mg/l. El nivel de toxicidad de nitrógeno amoniacal universalmente aceptado es de 3000 ppm, aunque se han encontrado algunos ejemplos de aclimatación microbiana al doble de esta cifra (Alkalay *et al.*, 1998). Además hay evidencias de que una concentración amoníaco superior a 10000 mg/l no es bactericida sino sólo bacteriostática y que la actividad es restablecida 7-10 días después de reducir las concentraciones por debajo de 3000 mg/l (Speece *et al.*, 1991).

**b) Eficiencias de eliminación de sólidos**

En la tabla 8.62 se muestra la media y desviación típica de las concentraciones de SST y de SSV de entrada y de salida de cada una de las columnas para cada una de las cargas volúmicas de DQO aplicadas y en la tabla 8.63 la de los sólidos totales.

Tabla 8.62. Media y desviación típica de los valores de SST y de SSV de entrada y de salida de cada una de las columnas para cada una de las cargas volúmicas de DQO aplicadas.

Cv (kg DQO/m <sup>3</sup> d)	SST			SSV		
	E (mg/l)	S no aireada (mg/l)	S aireada (mg/l)	E (mg/l)	S no aireada (mg/l)	S aireada (mg/l)
15.66±0.75	356.20±54.56	204.91±24.38	271.11±49.36	219.25±27.05	127.58±23.94	188.92±30.88
25.06±2.58	470.71±40.78	296.53±56.72	343.61±59.35	324.79±41.61	200.31±32.65	243.33±48.33
31.06±1.51	548.12±30.36	351.81±48.37	466.42±31.26	371.60±40.15	221.94±38.34	341.16±35.17

Tabla 8.63. Media y desviación típica de los valores de ST de entrada y de salida de cada una de las columnas para cada una de las cargas volúmicas de DQO aplicadas.

Cv (kg DQO/m <sup>3</sup> d)	ST		
	E (mg/l)	S no aireada (mg/l)	S aireada (mg/l)
15.66±0.75	14203.64±389.55	13729.90±509.03	12761.82±975.81
25.06±2.58	22025.00±297.15	20632.39±654.00	17245.00±1196.91
31.06±1.51	26728.33±333.63	25506.67±324.89	23640.00±685.17

En la figura 8.68 se muestran los porcentajes de eliminación de SST, SSV y de ST, así como los valores de la relación SSV/SST en función de la carga volúmica aplicada para las columnas aireada y no aireada.

Si se comparan los resultados por **columnas**, se obtuvieron diferencias estadísticamente significativas tanto para los SST, SSV y ST (Tabla 8.64).

Tabla 8.64. Análisis de varianza comparando columnas aireada y no aireada en relación a los rendimientos de eliminación de SST, SSV y ST.

Parámetro	Suma de cuadrados	g.l.	Media cuadrática	F	Significación (p<0.05)
SST	4689.105	1	4689.105	53.439	0.000
SSV	10335.033	1	10335.033	76.662	0.000
ST	1688.942	1	1688.942	61.917	0.000

Para el caso de los sólidos en suspensión totales y volátiles, al contrario de lo que ocurría con la eliminación de materia orgánica, la columna no aireada resultó ser más eficiente que la aireada, mientras que para los sólidos totales fue la columna aireada la más eficiente. Los porcentajes de eliminación medios máximos de SST, SSV y ST para la columna no aireada fueron del 41.95±5.94%, 41.40±11.53% y

6.31±3.15%, respectivamente mientras que para la aireada fueron del 26.91±11.22%, 24.59±13.98% y 21.69±5.56%, respectivamente.

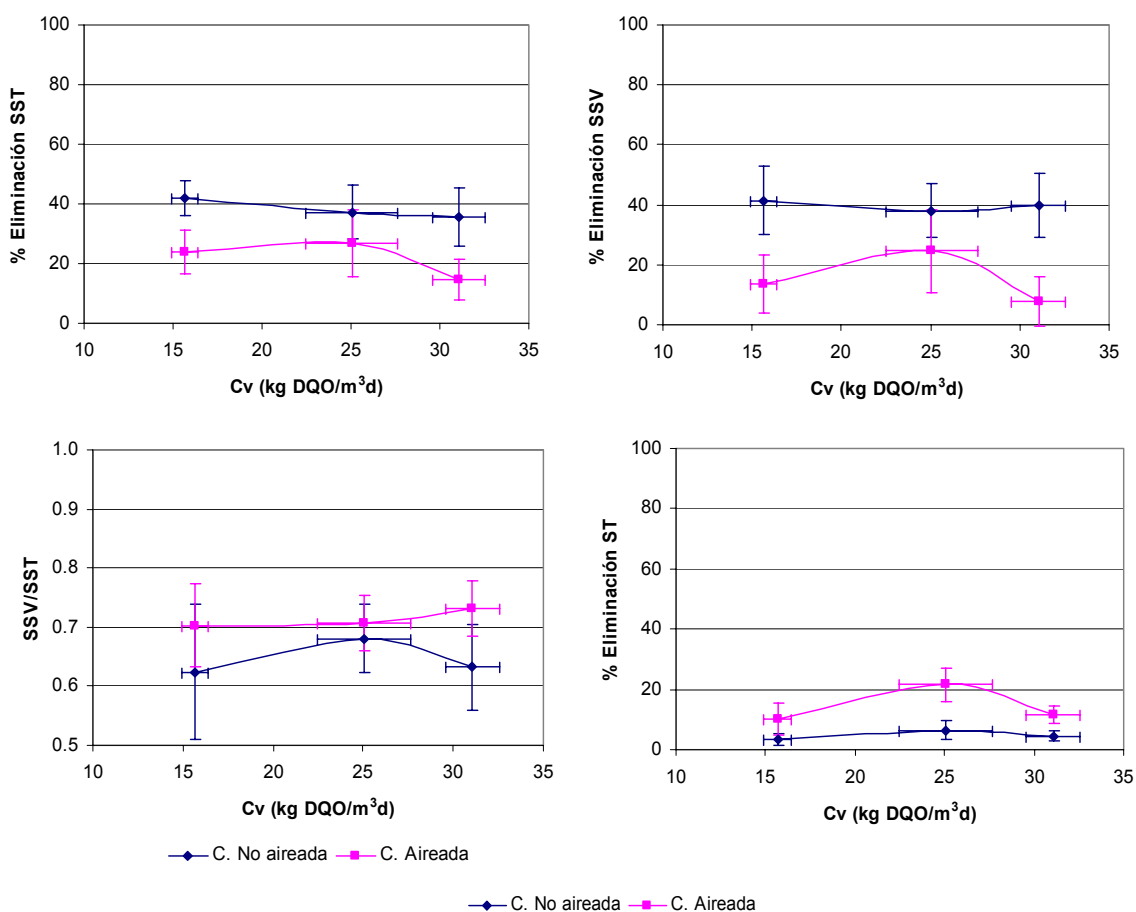


Figura 8.68. Eficiencias de eliminación de SST, SSV y ST y relación SSV/SST en función de la carga volúmica de DQO aplicada.

En relación a la **carga volúmica**, en la tabla 8.65 se muestran los resultados del análisis estadístico realizado, comparando las cargas volúmicas aplicadas para cada una de las columnas. Para la columna no aireada sólo se mostraron diferencias estadísticamente significativas entre las cargas volúmicas aplicadas para los sólidos totales, mientras que para la aireada se dieron diferencias para todas las fracciones de sólidos analizadas. Para la columna no aireada en el caso de los sólidos totales estas diferencias sólo se dieron entre la carga de 15.66±0.75 y la de 25.06±2.58 kg DQO/m³d, siendo esta última con la que se obtuvieron los mejores resultados, aunque los rendimientos de eliminación fueron muy bajos, inferiores al 7%.

Tabla 8.65. Análisis de varianza para cada una de las columnas comparando las cargas volúmicas aplicadas en relación a los rendimientos de eliminación de SST, SSV y ST.

Parámetro	C. No aireada					C. Aireada				
	Suma de cuadrados	g.l.	Media cuadrática	F	Sig. (p<0.05)	Suma de cuadrados	g.l.	Media cuadrática	F	Sig. (p<0.05)
SST	248.595	2	124.297	1.727	0.194	963.528	2	481.764	6.288	0.005
SSV	67.991	2	33.995	0.312	0.734	1736.233	2	868.116	7.175	0.003
ST	51.256	2	25.628	4.907	0.014	926.243	2	463.121	20.866	0.000

Para la columna aireada, tanto para los SST como para los SSV sólo se presentaron diferencias estadísticamente significativas entre las cargas volúmicas de  $25.06 \pm 2.58$  y  $31.06 \pm 1.51$  kg DQO/m<sup>3</sup>d, siendo los rendimientos más bajos con la carga volúmica más alta. Para la columna aireada para los sólidos totales estas diferencias se dieron entre la carga de  $25.06 \pm 2.58$  kg DQO/m<sup>3</sup>d y las demás, siendo ésta en donde se dio el máximo (en torno al 22%), siendo los rendimientos de eliminación inferiores por encima y por debajo de esta carga.

Las menores eficiencias de eliminación de sólidos en suspensión totales obtenidas en la columna aireada pueden ser atribuidas a desprendimiento de biopelícula y a erosión del filtro causado por las burbujas de aire ascendentes, resultando en un aumento de la fracción de las partículas en suspensión. La relación SSV/SST apoya esta teoría, ya que sus valores son superiores para la columna aireada, mostrando aumento en la parte orgánica de los sólidos en suspensión, debido probablemente a desprendimiento de biopelícula.

Los sólidos totales incluyen a los sólidos en suspensión y disueltos. Debido a que los sólidos disueltos en el lixiviado bruto son mucho mayores que los sólidos en suspensión, su comportamiento con respecto a las condiciones aireadas y no aireadas es similar al de la materia orgánica, siendo la columna aireada una vez más la más efectiva. El aumento de las eficiencias de eliminación con la aireación puede también ser atribuido a la precipitación de algunos sólidos inorgánicos que son incluidos en los sólidos totales (Martin, 1991).

### c) Eficiencias de eliminación de N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>

En relación a la eliminación de nitrógeno, sólo se estudió la evolución del nitrógeno en forma amoniacal, por ser la forma de nitrógeno predominante en las muestras de lixiviado. En la tabla 8.66 se muestra la media y desviación típica de las



concentraciones de  $N-NH_4^+$  de entrada y de salida de cada una de las columnas para cada una de las cargas volúmicas de DQO aplicadas.

Tabla 8.66. Media y desviación típica de los valores de  $N-NH_4^+$  de entrada y de salida de cada una de las columnas para cada una de las cargas volúmicas de DQO aplicadas.

Cv (kg DQO/m <sup>3</sup> d)	N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>		
	E (mg/l)	S no aireada (mg/l)	S aireada (mg/l)
15.66±0.75	1537.95±134.92	1268.48±195.41	1216.79±115.57
25.06±2.58	1841.88±167.52	1427.47±178.99	1252.97±238.26
31.06±1.51	1911.92±145.30	1566.90±153.16	1397.84±257.19

En la figura 8.69 se muestra la evolución de los porcentajes de eliminación de nitrógeno en forma amoniacal en función de la carga volúmica aplicada.

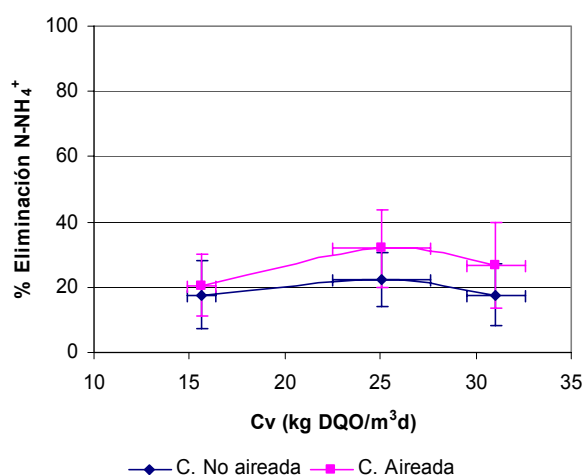


Figura 8.69. Eficiencias de eliminación de  $N-NH_4^+$  en función de la carga volúmica de DQO aplicada.

En relación a las **columnas**, en este caso, como se muestra en la tabla 8.67, también se presentaron diferencias estadísticamente significativas entre las dos columnas y al igual que ocurría con la DQO, DBO<sub>5</sub> y ST la columna aireada fue la que presentó los mejores resultados.

Tabla 8.67. Análisis de varianza comparando columnas aireada y no aireada en relación a los rendimientos de eliminación de  $N-NH_4^+$ .

Parámetro	Suma de cuadrados	g.l.	Media cuadrática	F	Significación (p<0.05)
N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	969.085	1	969.085	8.251	0.006

Los rendimientos medios máximos de eliminación de nitrógeno en forma amoniacal fueron del  $22.36 \pm 8.07\%$  para la columna no aireada y del  $31.92 \pm 11.78\%$ , para la aireada, obtenidos a una carga volúmica de  $25.06 \pm 2.58$  kg DQO/m<sup>3</sup>d.

En relación a la **carga volúmica**, como se muestra en la tabla 8.68, en este caso, no se presentaron diferencias estadísticamente significativas entre las cargas volúmicas aplicadas para ninguna de las dos columnas. Los rendimientos de eliminación de nitrógeno amoniacal para ambas columnas fueron ligeramente superiores en la carga volúmica de  $25.06 \pm 2.58$  kg DQO/m<sup>3</sup>d, en donde se presentó un máximo.

Tabla 8.68. Análisis de varianza para cada una de las columnas comparando las cargas volúmicas aplicadas en relación a los rendimientos de eliminación de N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>.

Parámetro	C. No aireada					C. Aireada				
	Suma de cuadrados	g.l.	Media cuadrática	F	Sig. (p<0.05)	Suma de cuadrados	g.l.	Media cuadrática	F	Sig. (p<0.05)
N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	156.931	2	78.465	0.937	0.405	490.430	2	245.215	1.700	0.202

En la configuración anterior, con las dos columnas conectadas en serie, los procesos de nitrificación-desnitrificación se complementaban en las dos columnas; en la columna aireada se producía la nitrificación, transformándose el amonio a nitrato, mientras que en la columna no aireada en donde se producía la desnitrificación ese nitrato formado era transformado a nitrógeno gas. En este caso, por el contrario, las dos columnas se encuentran aisladas entre sí, por lo que los dos procesos se encuentran separados. En consecuencia, la eliminación de nitrógeno no puede atribuirse sólo a procesos de nitrificación-desnitrificación.

Como se comentó en la parte de resultados de caracterización del lixiviado del vertedero de Alhendín (Sección 8.1.2), las concentraciones de nitrato y de nitrito fueron despreciables debido a las condiciones reductoras predominantes en las balsas de lixiviados, encontrándose la mayor parte del nitrógeno en forma de amonio. Este amonio podrá transformarse a nitrato en la columna aireada a través de un proceso de nitrificación, reduciéndose en consecuencia su concentración. En cambio, en la columna no aireada no puede producirse esta nitrificación al requerirse oxígeno, ni tampoco desnitrificación al ser la concentración de nitratos casi despreciable y al no producirse formación de los mismos dentro del lecho. Sin

embargo, se detectó una eliminación de amonio media de hasta el 22.36% en la columna no aireada. Esto pudo ser debido a otros procesos que pudieron tener lugar en esta columna, como asimilación de nitrógeno por parte de las bacterias para la formación de estructuras celulares (Degrémont, 1991) o adsorción en la biopelícula (Wik, 1999). Aunque esta adsorción no afecta a la concentración de este ión cuando se alcanzan condiciones estacionarias, sí se observan variaciones en la concentración del efluente cuando existen aumentos o disminuciones de la carga de amonio como en los ensayos realizados. También pudo producirse una oxidación anaerobia del amonio (Proceso “Anammox”) (Domínguez *et al.*, 2005).

En la columna aireada se obtuvieron rendimientos de eliminación de amonio medios de hasta el  $31.92 \pm 11.78\%$ . En esta columna, además de producirse estos procesos comentados anteriormente se puede producir nitrificación, aunque con los valores de pH elevados medidos a la salida, así como los elevados niveles de amonio, es probable que se produjese una inhibición de la nitrificación. Stephenson *et al.* (2004) consiguieron eliminaciones de amonio del lixiviado del 33% (próximas a las obtenidas en nuestra investigación), con un filtro biológico aireado trabajando a pH 9.2, mientras que tras ajustar el pH a 7.2 la eliminación de amoníaco aumentó al 97%. Según estos autores la eliminación de amonio producida a pH 9.2 fue debida principalmente a lavado con aire. En un estudio realizado por Çeçen *et al.* (2000) también se observó que la aireación eliminaba parte del amoníaco por lavado con aire. También pudo eliminarse el amonio en la columna aireada por deamonificación aerobia (Hippen *et al.*, 1997) o producirse una desnitrificación aerobia (Lloyd *et al.*, 1987) o una nitrificación y desnitrificación simultánea al coexistir zonas aeróbicas y anóxicas (Kuenen and Robertson, 1994).

### **d) Comportamiento del pH**

En la tabla 8.69 se muestra la media y desviación típica de los valores de pH de entrada y de salida de cada una de las columnas para cada una de las cargas volúmicas de DQO aplicadas.

## Resultados y discusión

Tabla 8.69. Media y desviación típica de los valores de pH de entrada y de salida de cada una de las columnas para cada una de las cargas volúmicas de DQO aplicadas.

Cv (kg DQO/m <sup>3</sup> d)	pH		
	E	S no aireada	S aireada
15.66±0.75	8.22±0.15	8.17±0.09	8.93±0.14
25.06±2.58	8.16±0.08	8.06±0.05	8.54±0.08
31.06±1.51	8.26±0.13	8.12±0.08	8.48±0.04

En la figura 8.70 se comparan los valores de pH de entrada y de salida de cada una de las columnas en función de la carga volúmica de DQO aplicada.

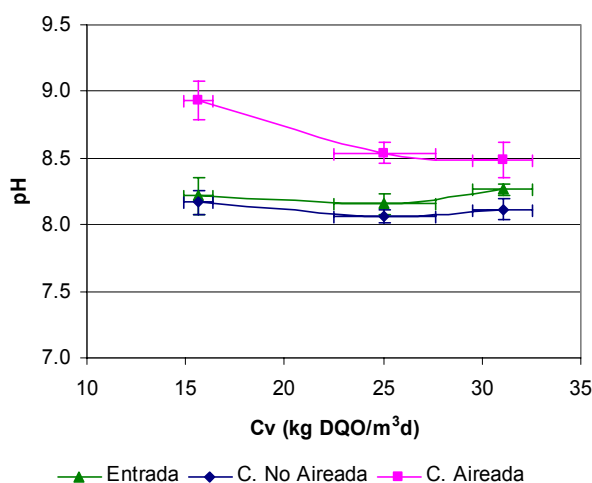


Figura 8.70. Comparación de los valores de pH de entrada y de salida de las columnas no aireada y aireada en función de la carga volúmica de DQO aplicada.

Los valores de pH de la columna no aireada se mantuvieron en torno a los valores de entrada o incluso disminuyeron ligeramente. Los valores de pH de la columna aireada, en cambio, aumentaron a valores por encima de 8.5. Considerando las diferencias de pH entre la entrada y la salida, se presentaron diferencias estadísticamente significativas entre las dos columnas (tabla 8.70), siendo la columna aireada la que presentó una mayor variación con respecto a los valores de entrada.

Tabla 8.70. Análisis de varianza comparando columnas aireada y no aireada en relación a la diferencia de pH.

Parámetro	Suma de cuadrados	g.l.	Media cuadrática	F	Significación (p<0.05)
pH	4.873	1	4.873	129.379	0.000

En la tabla 8.71 se muestran los resultados del análisis estadístico realizado para la columna aireada y la no aireada, comparando las diferencias de pH con respecto a la entrada a las diferentes cargas volúmicas. Para las dos columnas se mostraron diferencias estadísticamente significativas entre las cargas volúmicas aplicadas. Tanto para la columna no aireada como para la aireada, estas diferencias se dieron sólo entre la carga volúmica más alta y la más baja. Para la columna no aireada fue en la carga volúmica más alta en donde las diferencias de pH entre la entrada y la salida fueron mayores, en este caso con valores inferiores a los de entrada. Para la columna aireada, en cambio las mayores diferencias se dieron en la carga volúmica más baja, y al contrario de lo que ocurría con la columna no aireada los valores fueron superiores a los de entrada.

Tabla 8.71. Análisis de varianza para cada una de las columnas comparando las cargas volúmicas aplicadas en relación a la diferencia de pH.

Parámetro	C. No aireada					C. Aireada				
	Suma de cuadrados	g.l.	Media cuadrática	F	Sig. (p<0.05)	Suma de cuadrados	g.l.	Media cuadrática	F	Sig. (p<0.05)
pH	0.059	2	0.030	4.898	0.014	1.435	2	0.717	26.236	0.000

Estas variaciones en el pH de salida tras el tratamiento también han sido observadas por otros autores. Kalyuzhnyi *et al.* (2003), en el tratamiento de lixiviado mediante un reactor UASB combinado con un biofiltro aerobio-anóxico, observaron un ligero aumento de pH a la salida del reactor anaerobio y un aumento significativo (de alrededor de una unidad) tras el biofiltro aerobio. El aumento del pH a la salida del reactor anaerobio se explicó por una eliminación de ácidos grasos volátiles, mientras que en el biofiltro aerobio se atribuyó a la aireación. Los efluentes anaerobios se encontraban saturados en CO<sub>2</sub>, el cual fue lavado fuera del sistema durante la aireación elevando el pH. En un estudio realizado por Çeçen *et al.* (2000) se observó un aumento en el pH desde 8 hasta 10 tras 3 horas de aireación a un caudal de 2 l/min. Esto explicaría el aumento de pH producido en la columna aireada tras el aporte de aire. Im *et al.* (2001) también observaron un aumento de pH en un reactor aerobio para tratamiento de lixiviado debido a la eliminación de ácidos orgánicos. Un pH elevado puede además causar pérdidas de amoníaco por volatilización (Jokela *et al.*, 2002).

**e) Eficiencias de eliminación de cationes y de aniones**

Paralelo a la eliminación de materia orgánica y de sólidos, se observó también el comportamiento de diferentes cationes ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ ) y aniones ( $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  y  $\text{Br}^-$ ). Debido a que la mayoría de estos elementos se encuentran en el lixiviado en concentraciones elevadas, se convierten también en un contaminante a eliminar para obtener un efluente de calidad aceptable.

En las tablas 8.72 y 8.73 se muestra la media y desviación típica de las concentraciones de entrada y de salida de los principales **cationes** analizados para cada una de las columnas y para cada una de las cargas volúmicas aplicadas.

Tabla 8.72. Media y desviación típica de los valores de  $\text{Na}^+$  y de  $\text{K}^+$  de entrada y de salida de cada una de las columnas para cada una de las cargas volúmicas aplicadas.

$\text{Na}^+$				$\text{K}^+$			
Cv (kg $\text{Na}^+/\text{m}^3\text{d}$ )	E (mg/l)	S no aireada (mg/l)	S aireada (mg/l)	Cv (kg $\text{K}^+/\text{m}^3\text{d}$ )	E (mg/l)	S no aireada (mg/l)	S aireada (mg/l)
3.22±0.20	2411.21±148.97	1995.55±242.08	2084.73±83.02	1.63±0.05	1221.49±37.98	1082.84±83.61	1157.38±31.27
4.36±0.50	3269.58±375.28	2214.11±718.63	2119.72±532.15	2.31±0.19	1727.62±144.12	1314.74±216.15	1392.61±242.11
5.28±0.55	3955.97±409.50	2999.56±551.26	2979.55±449.50	3.01±0.12	2255.12±93.52	1817.25±133.18	1829.15±134.72

Tabla 8.73. Media y desviación típica de los valores de  $\text{Ca}^{2+}$  y de  $\text{Mg}^{2+}$  de entrada y de salida de cada una de las columnas para cada una de las cargas volúmicas aplicadas.

$\text{Ca}^{2+}$				$\text{Mg}^{2+}$			
Cv (kg $\text{Ca}^{2+}/\text{m}^3\text{d}$ )	E (mg/l)	S no aireada (mg/l)	S aireada (mg/l)	Cv (kg $\text{Mg}^{2+}/\text{m}^3\text{d}$ )	E (mg/l)	S no aireada (mg/l)	S aireada (mg/l)
0.18±0.02	136.48±14.06	97.06±12.70	71.86±16.62	0.23±0.06	175.44±46.82	104.44±35.16	90.79±36.60
0.27±0.07	198.63±50.57	143.33±39.56	85.24±21.31	0.31±0.03	234.12±21.77	183.68±26.93	157.76±25.73
0.39±0.07	292.73±52.53	153.14±49.74	112.54±35.93	0.32±0.03	241.14±25.48	192.28±19.63	164.19±30.14

En la figura 8.71 se representan los rendimientos de eliminación de los distintos cationes en función de la carga volúmica aplicada. En este caso, la reducción en la concentración se encuentra expresada en función de la carga volúmica específica de cada catión, ya que la carga aplicada no fue la misma para todos los cationes y aniones, debido a que su concentración en el lixiviado bruto varió dependiendo del elemento.

Por **columnas**, para los cationes  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$  las curvas fueron casi coincidentes para la columna aireada y no aireada, sin mostrar diferencias estadísticamente significativas (tabla 8.74). Estos resultados muestran que la aplicación de aire no tiene ninguna influencia en la eliminación de  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$ .

## Resultados y discusión

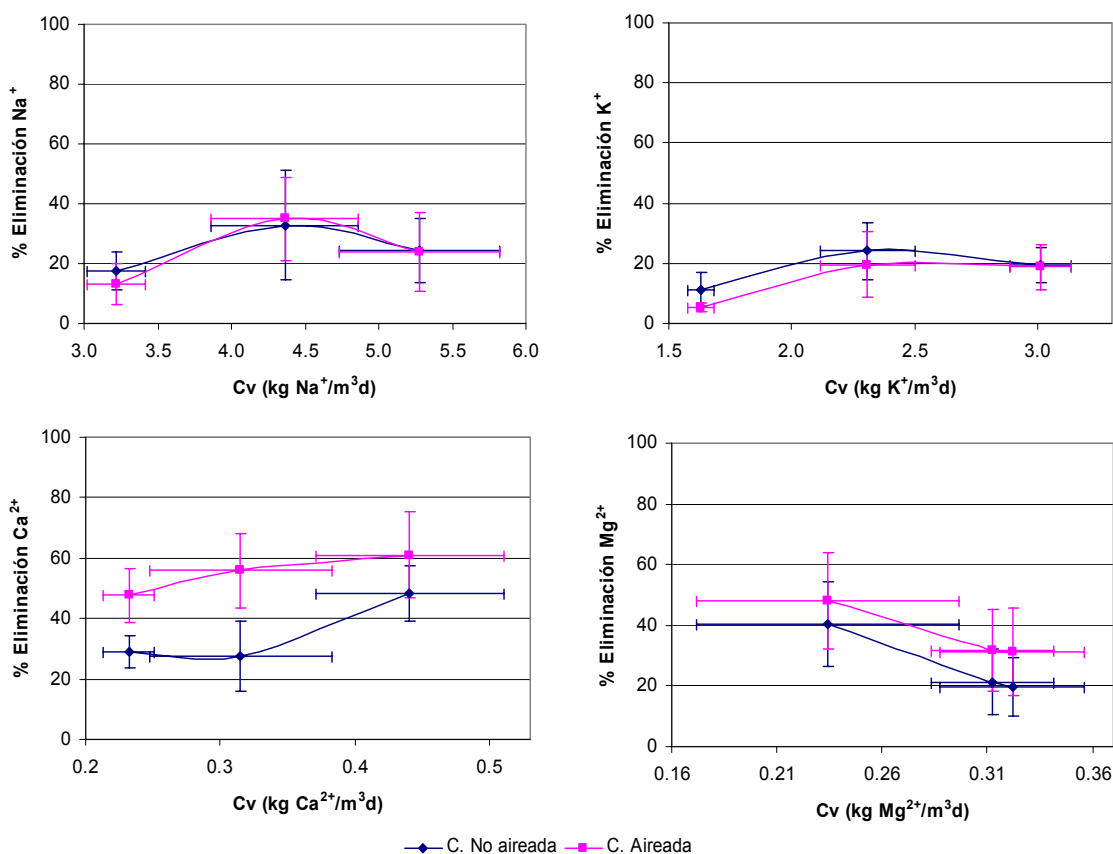


Figura 8.71. Eficiencias de eliminación de cationes en función de la carga aplicada.

Como se puede observar en la tabla 8.74 sólo se mostraron diferencias estadísticamente significativas entre las columnas en cuanto a los rendimientos de eliminación de cationes para  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ , siendo para estos dos parámetros la columna aireada la más eficiente. Esta diferencia podría ser explicada por una precipitación tras la aireación (Martin, 1991).

Tabla 8.74. Análisis de varianza comparando columnas aireada y no aireada en relación a la reducción de la concentración de los cationes  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ .

Parámetro	Suma de cuadrados	g.l.	Media cuadrática	F	Significación ( $p < 0.05$ )
$\text{Na}^+$	0.033	1	0.033	0.000	0.990
$\text{K}^+$	148.704	1	148.704	1.763	0.190
$\text{Ca}^{2+}$	5881.283	1	5881.283	31.739	0.000
$\text{Mg}^{2+}$	1584.272	1	1584.272	8.024	0.006

En relación al efecto de la **carga volúmica**, éste varió según el catión y la columna. En la tabla 8.75 se muestran los resultados del análisis estadístico realizado a los diferentes cationes analizados comparando las cargas volúmicas aplicadas. Para el catión sodio, para la columna no aireada no se mostraron

diferencias estadísticamente significativas entre las cargas volúmicas aplicadas, mientras que en la columna aireada estas diferencias sólo se dieron entre la carga volúmica más baja y la intermedia. Para ambas columnas se presentó un máximo en la carga volúmica intermedia ( $4.36 \pm 0.50 \text{ kg Na}^+/\text{m}^3\text{d}$ ) con unas reducciones medias en la concentración del  $32.80 \pm 18.31\%$  para la columna no aireada y del  $35.05 \pm 13.86\%$  para la columna aireada. Para el catión potasio para ambas columnas las diferencias sólo se dieron entre la carga volúmica más baja y la intermedia ( $2.31 \pm 0.19 \text{ kg K}^+/\text{m}^3\text{d}$ ), en donde se presentó un máximo del  $24.07 \pm 9.33\%$  para la columna no aireada y del  $19.54 \pm 10.83\%$  para la aireada.

Tabla 8.75. Análisis de varianza para cada una de las columnas comparando las cargas volúmicas aplicadas en relación a la reducción de la concentración de los cationes  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ .

Parámetro	C. No aireada					C. Aireada				
	Suma de cuadrados	g.l.	Media cuadrática	F	Sig. (p<0.05)	Suma de cuadrados	g.l.	Media cuadrática	F	Sig. (p<0.05)
$\text{Na}^+$	944.138	2	472.069	2.410	0.110	1831.011	2	915.506	5.654	0.009
$\text{K}^+$	574.043	2	287.021	5.163	0.013	803.190	2	401.595	5.496	0.010
$\text{Ca}^{2+}$	2990.133	2	1495.066	15.209	0.000	644.132	2	322.066	2.000	0.156
$\text{Mg}^{2+}$	1637.114	2	818.557	6.962	0.004	1124.237	2	562.118	2.790	0.080

Para los cationes calcio y magnesio, sólo se mostraron diferencias estadísticamente significativas entre las cargas volúmicas aplicadas para el caso de la columna no aireada. Sin embargo, hubo una respuesta opuesta al incremento en la carga orgánica de estos dos cationes. Para esta columna, en el caso del calcio los mejores resultados se obtuvieron con la carga volúmica más alta ( $0.39 \pm 0.07 \text{ kg Ca}^{2+}/\text{m}^3\text{d}$ ), mientras que para el magnesio fue para la carga volúmica más baja ( $0.23 \pm 0.06 \text{ kg Mg}^{2+}/\text{m}^3\text{d}$ ). Las máximas reducciones en la concentración fueron para el calcio del  $48.47 \pm 9.19\%$  para la columna no aireada y del  $60.99 \pm 14.16\%$  para la aireada y para el magnesio del  $40.32 \pm 13.97\%$  para la columna no aireada y del  $48.01 \pm 15.76\%$  para la aireada.

Independientemente de la influencia del aire, este descenso en la concentración de cationes podría ser atribuida a adsorción en el material soporte, ya que las arcillas están cargadas negativamente y pueden retener elementos cargados positivamente en su superficie (Porta *et al.*, 1999). Los microorganismos tienen también una carga negativa neta y son por tanto capaces de realizar un intercambio catiónico con iones



metálicos en solución (Qasim *et al.*, 1994). Las propiedades aniónicas de las biopelículas vienen dadas por la presencia de ácidos urónicos (Singh *et al.*, 2006).

En las tablas 8.76 y 8.77 se muestra la media y desviación típica de las concentraciones de entrada y de salida de los principales **aniones** analizados para cada una de las columnas y para cada una de las cargas volúmicas aplicadas.

Tabla 8.76. Media y desviación típica de los valores de F<sup>-</sup> y de Cl<sup>-</sup> de entrada y de salida de cada una de las columnas para cada una de las cargas volúmicas aplicadas.

Cv (kg F <sup>-</sup> /m <sup>3</sup> d)	F <sup>-</sup>			Cl <sup>-</sup>			
	E (mg/l)	S no aireada (mg/l)	S aireada (mg/l)	E (mg/l)	S no aireada (mg/l)	S aireada (mg/l)	
0.11±0.02	78.91±12.23	74.45±11.52	0.00±0.00	4.30±0.08	3218.76±61.52	3108.98±71.53	3123.85±100.46
0.12±0.02	90.32±14.27	82.74±14.80	0.58±1.91	6.57±0.38	4920.98±287.36	4722.60±338.60	4578.30±313.98
0.14±0.01	106.38±10.57	94.65±11.09	11.49±14.88	8.11±0.15	6078.99±112.97	5976.27±113.82	5894.49±105.71

Tabla 8.77. Media y desviación típica de los valores de Br<sup>-</sup> de entrada y de salida de cada una de las columnas para cada una de las cargas volúmicas aplicadas.

Cv (kg Br <sup>-</sup> /m <sup>3</sup> d)	Br <sup>-</sup>		
	E (mg/l)	S no aireada (mg/l)	S aireada (mg/l)
0.051±0.001	38.43±0.62	36.83±1.16	34.25±1.89
0.054±0.001	40.47±0.59	38.36±1.26	35.25±1.03
0.065±0.002	48.53±1.74	45.98±1.92	42.75±2.10

En la figura 8.72 se representan los rendimientos de eliminación de los distintos aniones en función de la carga volúmica aplicada. Al igual que para los cationes, la reducción en la concentración se encuentra expresada en función de la carga volúmica específica de cada anión.

Comparando los resultados obtenidos por **columnas**, para los tres aniones analizados se mostraron diferencias estadísticamente significativas entre las columnas, siendo la columna aireada la más eficiente en todos los casos (tabla 8.78).

Tabla 8.78. Análisis de varianza comparando columnas aireada y no aireada en relación a la reducción de la concentración de los aniones F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup> y Br<sup>-</sup>.

Parámetro	Suma de cuadrados	g.l.	Media cuadrática	F	Significación (p<0.05)
F <sup>-</sup>	108045.018	1	108045.018	1719.655	0.000
Cl <sup>-</sup>	39.973	1	39.973	5.993	0.018
Br <sup>-</sup>	727.753	1	727.753	88.221	0.000

Las mayores diferencias observadas entre condiciones aireadas y no aireadas fueron para el anión F<sup>-</sup>, el cual alcanzó una eliminación máxima del 100% en la

columna aireada frente a un máximo de sólo el  $11.0 \pm 5.82\%$  en la columna no aireada. Para los otros dos aniones los rendimientos de eliminación fueron muy bajos para ambas columnas, inferiores al  $6.96 \pm 3.23\%$  para el  $\text{Cl}^-$  e inferiores al  $12.87 \pm 3.04\%$  para el  $\text{Br}^-$ .

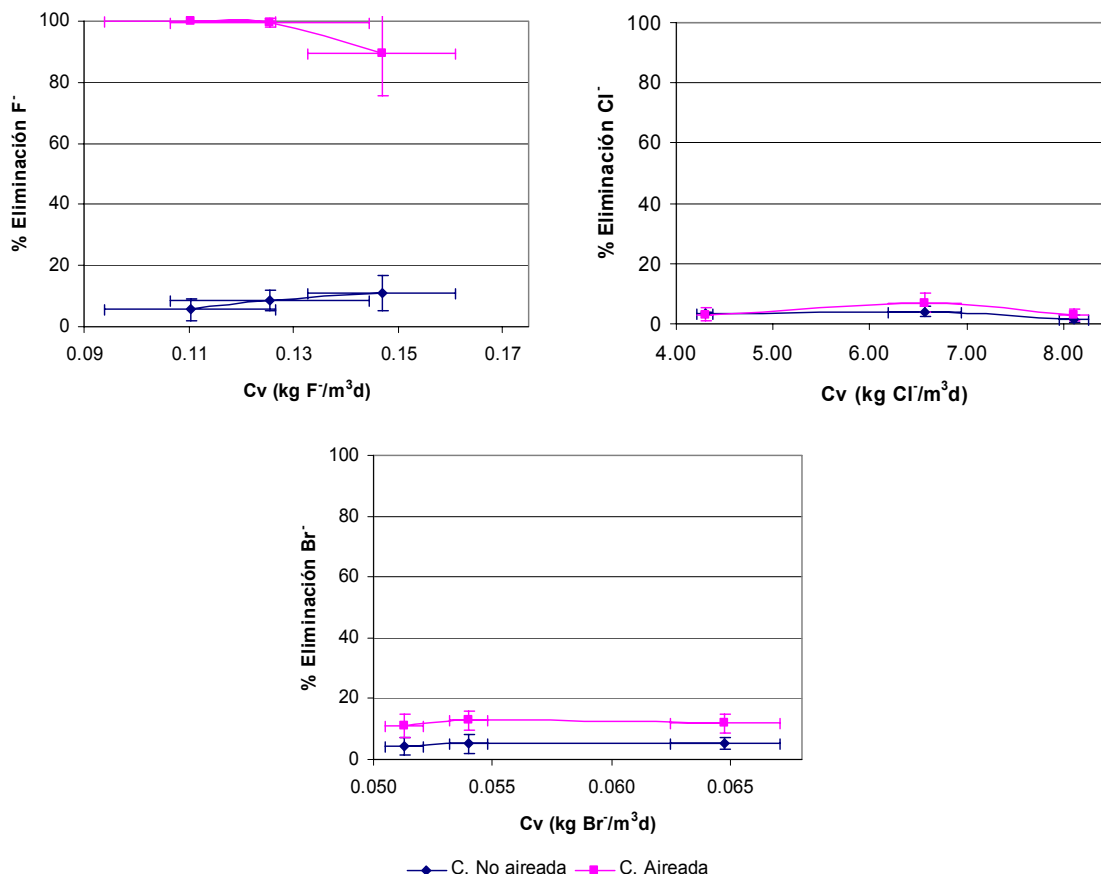


Figura 8.72. Eficiencias de eliminación de aniones en función de la carga aplicada.

En la tabla 8.79 se muestran los resultados del análisis estadístico realizado para los distintos aniones analizados comparando las cargas volúmicas aplicadas para las columnas aireada y no aireada. Para el caso del fluoruro, debido a que las concentraciones medias de  $\text{F}^-$  en el lixiviado bruto eran bajas (100 mg/l) las cargas volúmicas aplicadas fueron también bajas ( $<0.1 \text{ kg F}^-/\text{m}^3\text{d}$ ). No se presentaron diferencias estadísticamente significativas con respecto a la carga volúmica para la columna no aireada. El análisis post hoc realizado tampoco mostró diferencias para la columna aireada. Para el cloruro se mostraron diferencias estadísticamente significativas para ambas columnas obteniéndose los mejores resultados para la carga volúmica intermedia ( $6.57 \pm 0.38 \text{ kg Cl}^-/\text{m}^3\text{d}$ ), en donde se presentó un

máximo. Para el bromuro las cargas volúmicas aplicadas fueron muy bajas, ya que las concentraciones de  $\text{Br}^-$  en el lixiviado bruto eran igualmente muy bajas y no se presentaron diferencias estadísticamente significativas entre las cargas volúmicas aplicadas para ninguna de las dos columnas.

Tabla 8.79. Análisis de varianza para cada una de las columnas comparando las cargas volúmicas aplicadas en relación a la reducción de la concentración de los aniones  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  y  $\text{Br}^-$ .

Parámetro	C. No aireada					C. Aireada				
	Suma de cuadrados	g.l.	Media cuadrática	F	Sig. (p<0.05)	Suma de cuadrados	g.l.	Media cuadrática	F	Sig. (p<0.05)
$\text{F}^-$	109.366	2	54.683	2.583	0.095	739.846	2	369.923	4.539	0.020
$\text{Cl}^-$	35.961	2	17.981	8.303	0.002	110.327	2	55.163	8.392	0.002
$\text{Br}^-$	4.781	2	2.390	0.363	0.699	14.690	2	7.345	0.703	0.504

En el caso de los aniones, una reducción en la concentración podría ser explicada por adsorción en la biopelícula. Las biopelículas pueden jugar un papel importante como sorbentes de contaminantes y como sitios de sorción pueden actuar el EPS, las paredes celulares, las membranas celulares o el citoplasma celular (Flemming, 1995).

En estos experimentos se demostró la mayor eficiencia de eliminación de contaminantes trabajando en condiciones aireadas. El empleo de una columna aireada puede resultar más costoso en términos energéticos debido a la necesidad de equipos para la aireación. Sin embargo, en la columna aireada, debido a la gran anaerobiosis del lixiviado y a la imposibilidad de aportar todo el aire necesario por provocar desprendimientos de biopelícula, es probable que a lo largo de la columna coexistan zonas óxicas y anóxicas por lo que la diversidad microbiana de la biopelícula será más rica que en el caso de emplear una columna no aireada. Estudios con electrodos en miniatura han mostrado que el oxígeno puede ser consumido en las capas superficiales de la biopelícula, dando lugar a nichos anaerobios en las capas más profundas (De Beer *et al.*, 1994). La aireación del lixiviado puede también reducir la concentración de metales, especialmente hierro y manganeso, transformándolos en compuestos insolubles. Estos precipitados tienen también una alta capacidad de sorción para otros metales (Çeçen *et al.*, 2000). La aireación del lixiviado puede también eliminar carbono orgánico volátil (Çeçen *et al.*, 2000).

Considerando los resultados obtenidos en esta fase de la investigación, en fases posteriores se trabajó sólo con las columnas por separado funcionando en condiciones aireadas. Teniendo en cuenta los bajos rendimientos de eliminación de amonio obtenidos, y al trabajarse sólo con una columna aireada, se decidió en fases posteriores estudiar sólo la eliminación de DQO, DBO<sub>5</sub> y sólidos, dejando la eliminación de nitrógeno para las líneas futuras de investigación.

#### **8.3.1.8. Efecto de la carga volúmica y de la recirculación aplicada en los rendimientos del proceso condiciones aireadas**

Una vez seleccionada la columna aireada como la más eficiente se pasó a estudiar el efecto de distintas variables sobre este sistema. Al observarse en los experimentos anteriores un efecto de la carga volúmica se decidió estudiar su influencia en los rendimientos de eliminación en condiciones aireadas. También se estudió la influencia de la recirculación. Las variables estudiadas en esta fase de la investigación fueron la carga volúmica (19.21±1.49, 27.12±3.58, 36.42±2.99 y 45.67±3.81 kg DQO/m<sup>3</sup>d) y la recirculación (con valores de 200, 300 y 400%). Los parámetros seleccionados para determinar el efecto de estas variables fueron DQO, DBO<sub>5</sub>, sólidos totales, pH y potencial de óxido reducción. A continuación se muestran los resultados obtenidos.

##### **a) Eficiencias de eliminación de DQO y de DBO<sub>5</sub>**

En la tabla 8.80 se incluye la media y desviación típica de los valores de DQO y de DBO<sub>5</sub> de entrada y de salida para cada una de las cargas volúmicas de DQO aplicadas y para las distintas recirculaciones ensayadas.

En la figura 8.73 se muestran los rendimientos de eliminación de DQO y de DBO<sub>5</sub> en función de la **recirculación** aplicada para cada una de las cargas volúmicas ensayadas. Para el caso de la DQO, el comportamiento con respecto a la recirculación fue diferente para las distintas cargas volúmica aplicadas, mostrando diferencias estadísticamente significativas (tabla 8.81) y obteniéndose los mejores resultados para la recirculación del 200%. Para la DBO<sub>5</sub>, en cambio, no se presentaron diferencias entre las distintas recirculaciones aplicadas, siendo el comportamiento muy similar para todas las recirculaciones.

## Resultados y discusión

Tabla 8.80. Media y desviación típica de los valores de DQO y de DBO<sub>5</sub> de entrada y de salida para cada una de las cargas volúmicas de DQO aplicadas y para las distintas recirculaciones ensayadas.

Cv (kg DQO/m <sup>3</sup> d)	Recirc. (%)	DQO		DBO <sub>5</sub>	
		E (mgO <sub>2</sub> /l)	S (mgO <sub>2</sub> /l)	E (mgO <sub>2</sub> /l)	S (mgO <sub>2</sub> /l)
19.21±1.49	200	14536.36±1173.21	6513.64±2106.58	3605.00±67.18	588.40±222.29
	300	14703.10±980.98	7529.55±678.40	3360.00±212.29	683.50±374.57
	400	13938.64±1136.68	6825.00±689.20	4279.50±180.36	684.40±227.77
27.12±3.58	200	20513.64±2440.19	10150.00±1788.85	3824.00±460.09	732.00±164.87
	300	20013.64±3722.17	10013.64±1776.10	3589.38±582.41	683.00±46.03
	400	20422.73±1765.84	9877.27±2029.33	4085.00±120.00	1045.60±242.73
36.42±2.99	200	26063.64±1274.88	12624.24±1661.33	4025.00±200.00	1143.20±241.78
	300	27209.09±2309.84	21118.18±3942.26	4290.87±357.31	1365.60±223.77
	400	28603.03±2363.87	23663.64±2188.12	4018.73±438.69	1415.20±217.96
45.67±3.81	200	33093.94±2144.26	16290.91±1735.26	4025.00±80.00	1320.00±168.03
	300	32209.09±1647.16	22693.94±2719.55	4339.00±311.18	1420.00±166.69
	400	37360.61±1420.63	29724.24±4155.56	4145.00±22.36	1351.20±85.31

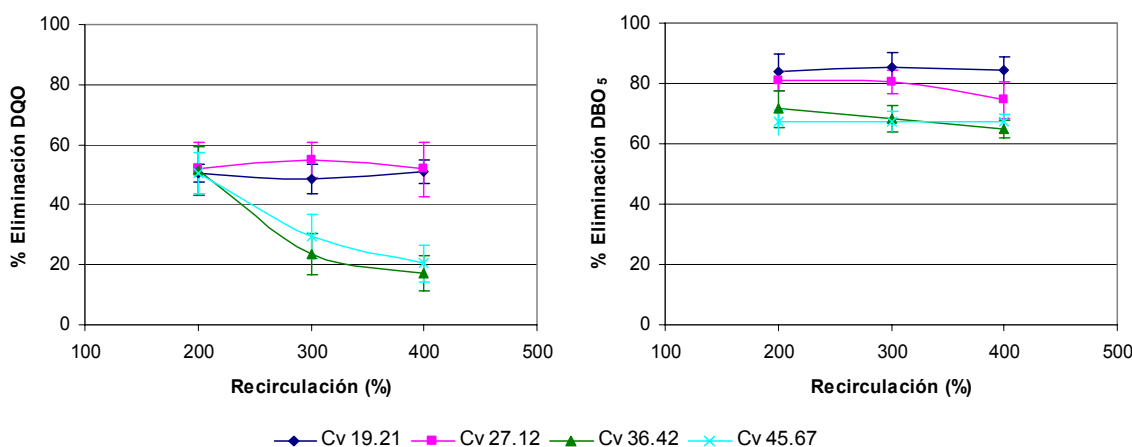


Figura 8.73. Rendimientos de eliminación de DQO y de DBO<sub>5</sub> en función de la recirculación aplicada para cada una de las carga volúmicas de DQO (kgDQO/m<sup>3</sup>d) ensayadas.

Este descenso observado en los rendimientos de eliminación en las cargas volúmicas más elevadas en las recirculaciones 300 y 400% pudo ser debido a una acumulación de sustancias tóxicas o de compuestos no biodegradables no eliminables mediante un sistema biológico como el empleado.

Tabla 8.81. Análisis de varianza para los rendimientos de eliminación de DQO y de DBO<sub>5</sub> comparando las distintas cargas volúmicas y recirculaciones aplicadas.

Fuente de variación	DQO					DBO <sub>5</sub>				
	Suma de cuadrados	g.l.	Media cuadrática	F	Sig. (p<0.05)	Suma de cuadrados	g.l.	Media cuadrática	F	Sig. (p<0.05)
Cv	12079.759	3	4026.586	22.653	0.000	2305.894	3	768.631	24.041	0.000
Recirc.	7294.730	2	3647.365	17.086	0.000	74.923	2	37.462	0.499	0.610

En la figura 8.74 se puede observar mejor el efecto de la **carga volúmica** en los rendimientos de eliminación de DQO y de DBO<sub>5</sub>. Para estos dos parámetros se mostraron diferencias estadísticamente significativas entre las cargas volúmicas aplicadas (tabla 8.81). Los mejores rendimientos se obtuvieron con las cargas volúmicas de 19.21±1.49 y 27.12±3.58 kg DQO/m<sup>3</sup>d. Los rendimientos de eliminación descendieron al aumentar la carga volúmica aplicada, excepto para la recirculación del 200%, en la que los rendimientos fueron muy similares para todas las cargas volúmicas aplicadas. Los máximos rendimientos de eliminación de DQO y de DBO<sub>5</sub> se situaron en el 54.76±5.98% y 85.19±5.01%, respectivamente. Estos resultados están de acuerdo con los obtenidos en la fase previa de la investigación comparando condiciones aireadas y no aireadas, en donde los mejores resultados se obtuvieron con una carga volúmica de 25.06±2.58 kg DQO/m<sup>3</sup>d.

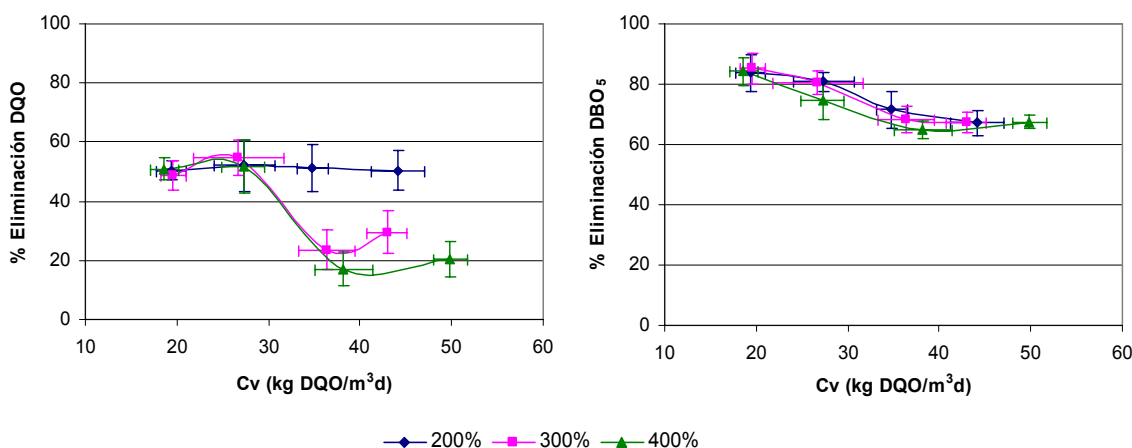


Figura 8.74. Rendimientos de eliminación de DQO y de DBO<sub>5</sub> en función de la carga volúmica de DQO aplicada para cada una de las recirculaciones ensayadas.

### b) Eficiencias de eliminación de sólidos

En estos experimentos sólo se estudió la eliminación de sólidos totales. En la tabla 8.82 se muestra la media y desviación típica de las concentraciones de sólidos totales a la entrada y salida para cada una de las cargas volúmicas de DQO aplicadas y para las distintas recirculaciones ensayadas.

## Resultados y discusión

Tabla 8.82. Media y desviación típica de las concentraciones de sólidos totales a la entrada y salida para cada una de las cargas volúmicas de DQO aplicadas y para las distintas recirculaciones ensayadas.

Cv (kg DQO/m <sup>3</sup> d)	Recirc. (%)	ST	
		E (mg/l)	S (mg/l)
19.21±1.49	200	18847.27±249.84	17583.64±551.64
	300	18558.18±409.14	16998.18±764.90
	400	18000.00±271.74	15945.45±479.84
27.12±3.58	200	27863.64±598.65	23987.27±646.17
	300	27300.00±562.64	23400.00±495.10
	400	26850.91±391.24	22840.00±424.36
36.42±2.99	200	34130.91±636.64	27323.64±1301.96
	300	37070.91±1467.25	33829.09±2306.33
	400	39785.45±648.94	37567.27±819.23
45.67±3.81	200	42336.36±578.68	33350.91±1941.02
	300	42587.27±668.75	38076.36±1964.22
	400	49863.64±698.85	46510.91±910.66

En la figura 8.75 se muestra la evolución de los rendimientos de eliminación de sólidos totales en función de la carga volúmica de DQO aplicada y de la recirculación.

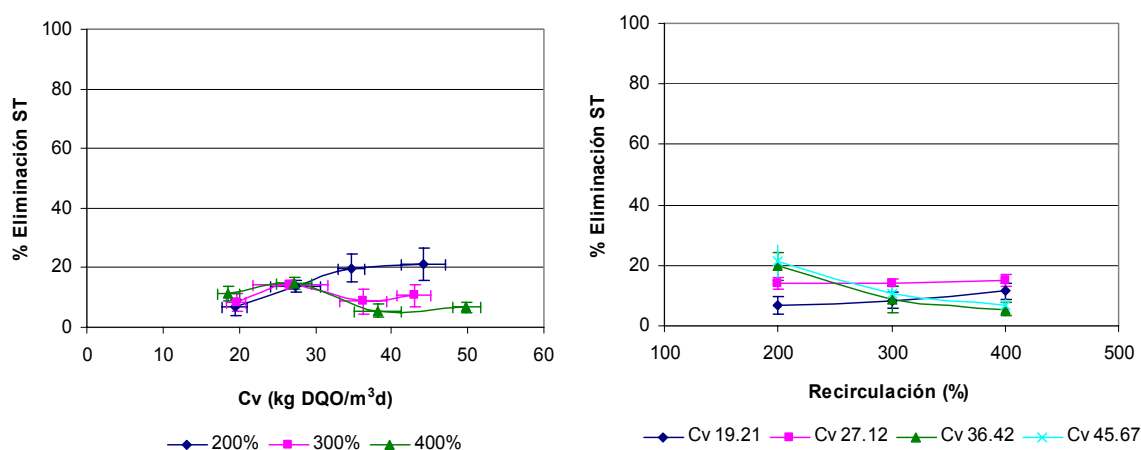


Figura 8.75. Rendimientos de eliminación de sólidos totales en función de la carga volúmica de DQO aplicada y de la recirculación.

Se presentaron diferencias estadísticamente significativas tanto entre las cargas volúmicas aplicadas como entre las recirculaciones (tabla 8.83). El comportamiento fue muy similar al de la DQO. Con respecto a **la recirculación**, al igual que con la DQO, los mejores resultados se obtuvieron con la recirculación del 200%. En relación a la **carga volúmica** los mayores rendimientos de eliminación también se obtuvieron con las cargas volúmicas de 19.21±1.49 y 27.12±3.58 kg DQO/m<sup>3</sup>d y descendieron al aumentar la carga volúmica, excepto para la recirculación del 200%,

en la que los rendimientos aumentaron. Los rendimientos de eliminación de sólidos totales fueron en general muy bajos, inferiores al 20% en la mayoría de los casos.

Tabla 8.83. Análisis de varianza para los rendimientos de eliminación de ST comparando las distintas cargas volúmicas y recirculaciones aplicadas.

Fuente de variación	ST				Significación (p<0.05)
	Suma de cuadrados	g.l.	Media cuadrática	F	
Cv	545.009	3	181.670	6.065	0.001
Recirculación	849.637	2	424.819	15.528	0.000

### c) pH y potencial redox

En la tabla 8.84 se muestra la media y desviación típica de los valores de pH y de potencial de óxido reducción a la entrada y salida para cada una de las cargas volúmicas de DQO aplicadas y para las distintas recirculaciones ensayadas.

Tabla 8.84. Media y desviación típica de los valores de pH y de potencial de óxido reducción de entrada y de salida para cada una de las cargas volúmicas de DQO aplicadas y para las distintas recirculaciones ensayadas.

Cv (kg DQO/m <sup>3</sup> d)	Recirc. (%)	pH		POR	
		E	S	E (mV)	S (mV)
19.21±1.49	200	8.44±0.07	8.83±0.11	-81.89±4.28	-105.44±6.75
	300	8.44±0.17	8.74±0.13	-81.50±10.84	-99.88±7.79
	400	8.45±0.15	8.71±0.06	-84.56±8.50	-99.50±3.17
27.12±3.58	200	8.45±0.18	8.89±0.12	-82.25±10.81	-109.19±7.44
	300	8.45±0.18	8.89±0.10	-81.83±11.32	-108.38±5.78
	400	8.32±0.09	8.79±0.11	-76.40±5.66	-104.64±6.52
36.42±2.99	200	8.52±0.16	8.66±0.09	-90.65±9.29	-98.79±5.35
	300	8.32±0.23	8.62±0.08	-76.80±13.21	-94.95±4.55
	400	8.28±0.10	8.66±0.07	-74.00±6.24	-96.75±4.32
45.67±3.81	200	8.29±0.16	8.71±0.05	-76.53±9.42	-101.58±3.31
	300	8.26±0.15	8.71±0.08	-73.62±8.98	-100.00±4.82
	400	8.32±0.07	8.64±0.13	-76.32±4.17	-95.93±8.09

En todos los casos se produjo un aumento de pH a la salida con respecto a la entrada y una disminución del potencial de óxido reducción. La cuantía de esta diferencia dependió de las condiciones del ensayo.

Los valores negativos del potencial redox del lixiviado a la salida son indicativos de su naturaleza reductora (Suna Erses and Onay, 2003) y reflejan un ambiente predominantemente anaerobio en el interior del lecho inundado. Estos valores de potencial redox serían más favorables para microorganismos anaerobios. A pesar de estar aportándose aire no se produjo un aumento del potencial redox. Esto indica que



todo el aire aportado está siendo consumido en las distintas reacciones relacionadas con las diferentes sustancias reductoras presentes en el lixiviado. Debido a la gran anaerobiosis del lixiviado no fue posible aportar todo el aire necesario, ya que provocaría un excesivo desprendimiento de biopelícula. En consecuencia coexistirán dentro de la biopelícula zonas óxicas y anóxicas (De Beer *et al.*, 1994), por lo que habrá una gran diversidad de microorganismos formando la biopelícula.

La evolución del pH y del potencial de óxido reducción a la salida en función de la carga volúmica de DQO aplicada y de la recirculación se encuentra representada en las figuras 8.76 y 8.77, respectivamente.

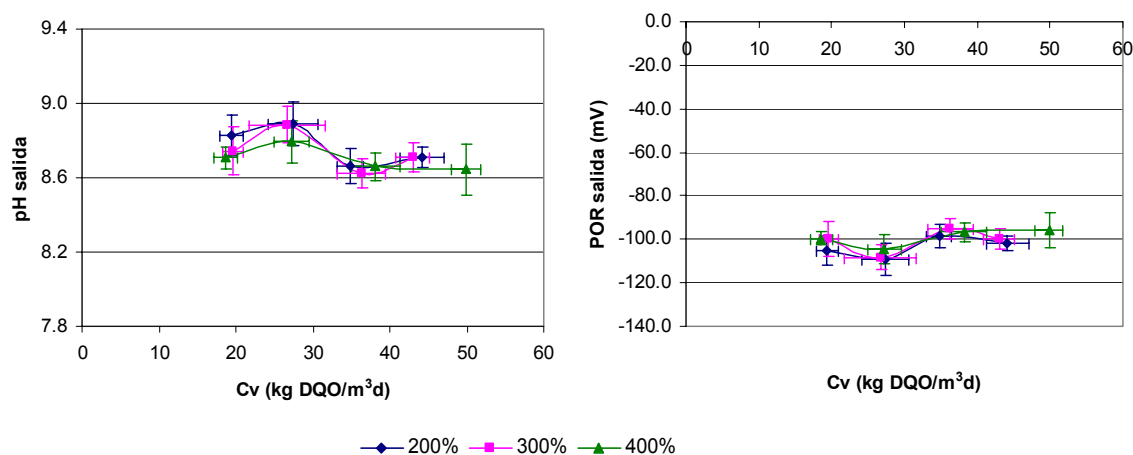


Figura 8.76. Valores de pH y de potencial de óxido reducción a la salida en función de la carga volúmica de DQO aplicada para cada una de las recirculaciones ensayadas.

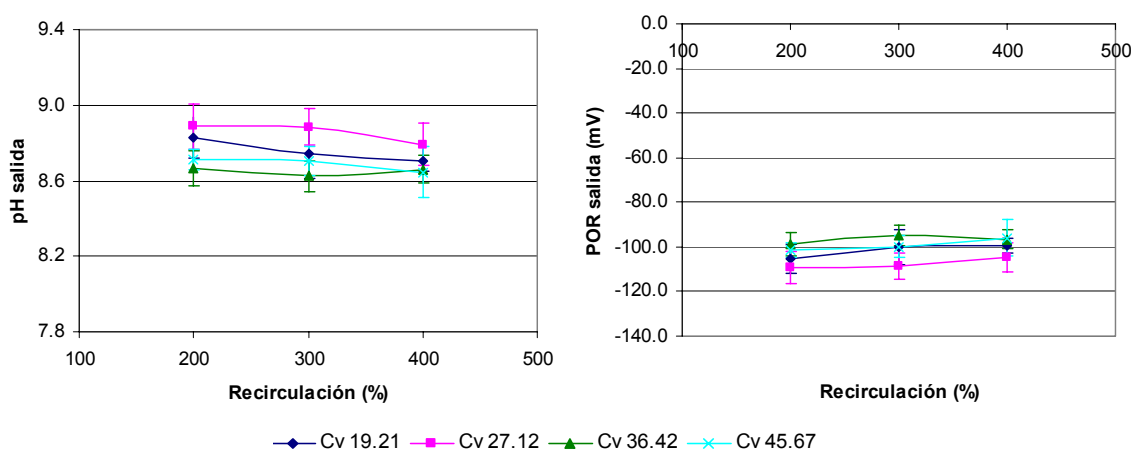


Figura 8.77. Valores de pH y de potencial de óxido reducción a la salida en función de la recirculación aplicada para cada una de las cargas volúmica de DQO ensayadas (kg DQO/m³d).

Como se muestra en la tabla 8.85, no se mostraron diferencias estadísticamente significativas con respecto a la recirculación aplicada para ninguno de estos dos parámetros, pero sí para la carga volúmica aplicada. Tanto para el pH como para el potencial de óxido reducción las mayores diferencias con respecto a la entrada se produjeron para las dos cargas volúmicas más bajas ( $19.21 \pm 1.49$  y  $27.12 \pm 3.58$  kg DQO/m<sup>3</sup>d).

Tabla 8.85. Análisis de varianza para los rendimientos de eliminación de pH y de POR comparando las distintas cargas volúmicas y recirculaciones aplicadas.

Fuente de variación	pH					POR				
	Suma de cuadrados	g.l.	Media cuadrática	F	Sig. (p<0.05)	Suma de cuadrados	g.l.	Media cuadrática	F	Sig. (p<0.05)
Cv	0.593	3	0.198	5.718	0.001	2334.430	3	778.143	6.096	0.001
Recirc.	0.013	2	0.006	0.164	0.849	47.935	2	23.967	0.166	0.847

Considerando los beneficios de la recirculación comentados en el apartado 8.3.1.6, se decidió en ensayos posteriores seguir recirculando. Teniendo en cuenta los resultados obtenidos, sin una mejora significativa en los rendimientos de eliminación de contaminantes al aumentar la recirculación, y considerando los mayores costes de un aumento de la recirculación, se seleccionó una recirculación del 200% como óptima que se fijó en los ensayos posteriores.

### **8.3.1.9. Efecto de la carga hidráulica aplicada en los rendimientos del proceso en condiciones aireadas**

Finalmente, en la última fase de la investigación se estudió el efecto de la carga hidráulica en la eficiencia del proceso en condiciones aireadas. Como se comentó en la parte introductoria, el caudal de lixiviado puede cambiar drásticamente en un intervalo de tiempo relativamente corto a causa de precipitaciones en el vertedero. Para responder a la variabilidad de caudales del lixiviado se plantean varias opciones como, por ejemplo, disponer de un sistema de almacenamiento temporal del lixiviado (tanques o balsas de almacenamiento), tratar un volumen constante de lixiviado y recircular el exceso de lixiviado al vertedero en períodos con caudales elevados o utilizar un sistema de tratamiento flexible en el que los componentes del sistema de tratamiento estén diseñados para adaptarse a los aumentos de caudal (McBean *et al.*, 1995).

En este sentido, los sistemas de biopelícula como el estudiado tienen la ventaja de ser capaces de soportar variaciones moderadas de caudal, ya que la biomasa se encuentra adherida a un soporte y hacen posible un menor tiempo de retención hidráulica y menores volúmenes de reactor (Smith, 1995b). Sin embargo, la exposición rápida de la biopelícula (establecida en proporción al caudal y concentraciones orgánicas medias) a mayores cargas orgánicas al aumentar el flujo de lixiviado, puede llevar a un deterioro del proceso de depuración (Smith, 1995b). Una carga hidráulica elevada puede producir un desprendimiento masivo de la biopelícula adherida al material soporte y un lavado de biomasa del reactor (Chua *et al.*, 1997). Es por ello que la determinación de la capacidad del sistema de soportar variaciones de carga hidráulica es un asunto crítico de diseño en la aplicación de biofiltros a lixiviados.

Durante esta fase de la investigación se trabajó en primer lugar en modo discontinuo y posteriormente en modo continuo, variando el caudal de entrada de lixiviado. El estudio del efecto de la carga hidráulica se realizó con lixiviado del vertedero de Alhendín de 3 concentraciones diferentes.

En la tabla 8.86 se muestran los valores medios de entrada de los lixiviados empleados en los experimentos.

Tabla 8.86. Características de los lixiviados empleados en la investigación del efecto de la carga hidráulica en los rendimientos del proceso.

Parámetro	Lixiviado 1		Lixiviado 2		Lixiviado 3	
	Media	Desv. típica	Media	Desv. típica	Media	Desv. típica
DQO (mg O <sub>2</sub> /l)	5132.81	379.26	15187.50	492.23	30125.00	873.21
DBO <sub>5</sub> (mg O <sub>2</sub> /l)	1386.25	135.56	5808.75	69.09	11090.00	2166.12
DBO <sub>5</sub> /DQO	0.27	0.02	0.38	0.02	0.37	0.06
SST (mg/l)	239.83	46.18	2864.05	669.47	4685.90	980.09
SSV (mg/l)	162.92	40.64	1402.50	351.86	2161.01	351.62
ST (mg/l)	7627.75	334.45	20475.00	1330.32	39366.00	1900.92
pH	8.48	0.04	8.11	0.16	7.97	0.07
POR (mV)	-83.97	2.39	-63.04	6.53	-51.97	4.74
Conductividad (mS/cm)	11.04	0.31	16.85	0.34	32.33	0.72

Los parámetros seleccionados para determinar el efecto de la carga hidráulica fueron DQO, DBO<sub>5</sub>, sólidos (SST, SSV, ST), pH, POR y conductividad. A continuación se muestran los resultados obtenidos.

### A) Experimentos en modo discontinuo (Batch)

En estos experimentos se mantuvo a la columna aireada funcionando de forma discontinua con el mismo lixiviado durante 1 semana, con objeto de determinar cuáles eran los máximos rendimientos de eliminación alcanzables y cuánto tiempo tardaban en conseguirse.

#### a) Eficiencias de eliminación de DQO y de DBO<sub>5</sub>

En la figura 8.78 se muestra la evolución de la DQO a la salida así como los porcentajes de eliminación de DQO para cada uno de los tres lixiviados empleados en función del tiempo.

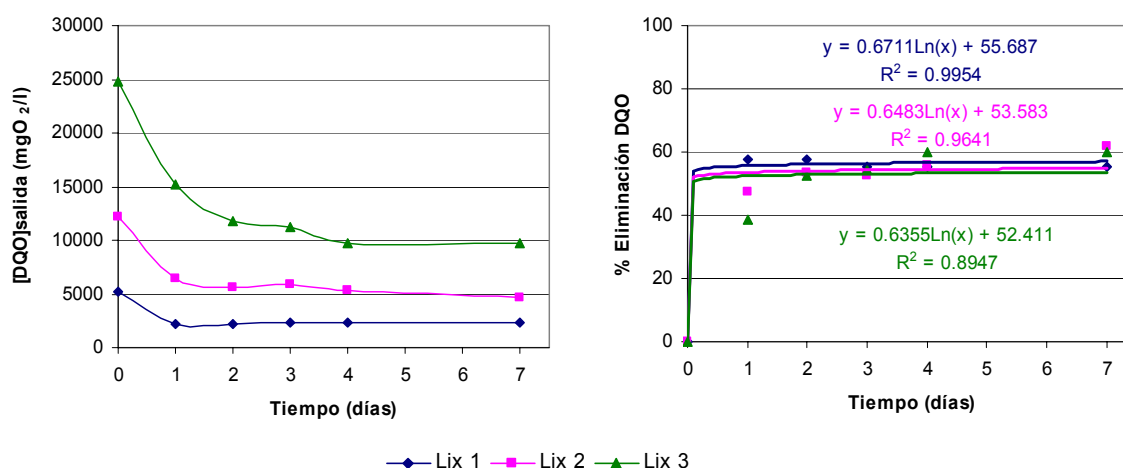


Figura 8.78. Evolución de la concentración de DQO a la salida y porcentajes de eliminación de DQO durante los 7 días de funcionamiento en modo discontinuo con los 3 lixiviados de concentraciones diferentes.

La evolución de los rendimientos de eliminación de DQO con respecto al tiempo se ajustó a una ecuación logarítmica. A partir del 2º día, correspondiéndose con un tiempo de retención hidráulica de 48 h, los rendimientos de eliminación de DQO se mantuvieron prácticamente constantes (en torno al 56-60% para los tres lixiviados empleados) y sin existir diferencias estadísticamente significativas entre ellos (Tabla 8.87). La concentración de DQO a la salida tras los 7 días de funcionamiento fue de

2312.50 mgO<sub>2</sub>/l para el lixiviado 1, de 4625.00 mgO<sub>2</sub>/l para el lixiviado 2 y de 9750.00 mgO<sub>2</sub>/l para el lixiviado 3. Estos resultados están de acuerdo con los obtenidos por Agdag *et al.* (2005) en el tratamiento de lixiviado mediante un sistema biológico combinado anaerobio/aerobio con dos reactores a diferentes cargas volúmicas. A pesar de que los valores de DQO iniciales en el lixiviado eran muy diferentes, los valores finales en el efluente del reactor aerobio fueron muy similares y se correspondían principalmente con la materia orgánica no biodegradable del lixiviado.

Tabla 8.87. Análisis de varianza comparando los resultados obtenidos con los lixiviados 1, 2 y 3 en relación a los rendimientos de eliminación de DQO y DBO<sub>5</sub>.

Parámetro	Suma de cuadrados	g.l.	Media cuadrática	F	Significación (p<0.05)
DQO	29.255	2	14.628	0.413	0.671
DBO <sub>5</sub>	62.704	2	31.352	0.339	0.725

Algo similar se produjo con respecto a la DBO<sub>5</sub>. En la figura 8.79 se muestran los valores de DBO<sub>5</sub> a la salida, así como los rendimientos de eliminación en función del tiempo para cada uno de los tres lixiviados analizados.

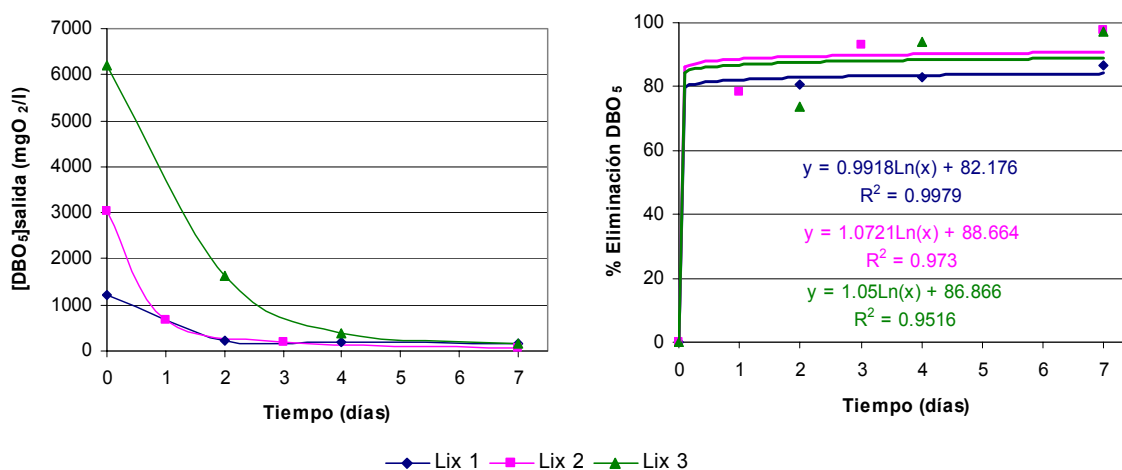


Figura 8.79. Evolución de la concentración de DBO<sub>5</sub> a la salida y porcentajes de eliminación de DBO<sub>5</sub> durante los 7 días de funcionamiento en modo discontinuo con los 3 lixiviados de concentraciones diferentes.

En este caso los rendimientos de eliminación de DBO<sub>5</sub> también se ajustaron a una ecuación logarítmica y se estabilizaron en los primeros días de funcionamiento, manteniéndose entre el 83 y 97%, sin existir tampoco diferencias estadísticamente

significativas entre los tres lixiviados con respecto a los rendimientos de eliminación (Tabla 8.87). La concentración de  $\text{DBO}_5$  a la salida tras los 7 días de funcionamiento fue de 161.25  $\text{mgO}_2/\text{l}$  para el lixiviado 1, de 73.75  $\text{mgO}_2/\text{l}$  para el lixiviado 2 y de 175.00  $\text{mgO}_2/\text{l}$  para el lixiviado 3.

En la figura 8.80 se muestra la evolución del factor de biodegradabilidad para cada uno de los lixiviados analizados durante el período en que se mantuvo la planta funcionando en modo discontinuo.

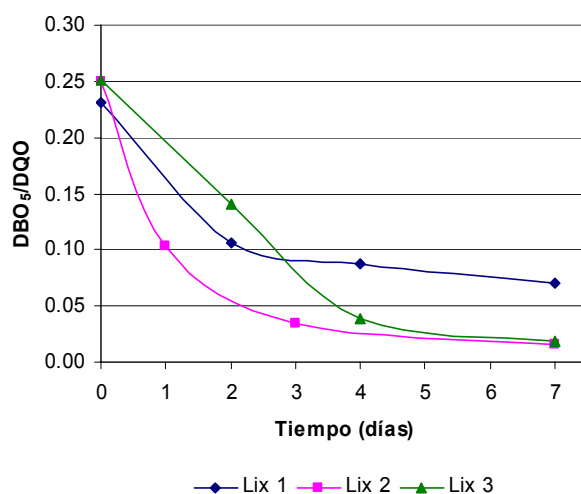


Figura 8.80. Evolución de la relación  $\text{DBO}_5/\text{DQO}$  a la salida durante los 7 días de funcionamiento en modo discontinuo con los 3 lixiviados de concentraciones diferentes.

Los tres lixiviados presentaron una biodegradabilidad similar. El valor de la relación  $\text{DBO}_5/\text{DQO}$  para los lixiviados 2 y 3 fue de 0.25, mientras que el del lixiviado 1 fue de 0.23. Los valores de esta relación fueron descendiendo con el tiempo hasta mantenerse en 0.07 para el lixiviado 1 y 0.02 para los lixiviados 2 y 3. Como han indicado otros autores en estudios sobre tratamiento biológico de lixiviado, la baja  $\text{DBO}_5$  del efluente en comparación con la  $\text{DQO}$  sería indicativo de que prácticamente toda la fracción biodegradable contenida en el lixiviado había sido eliminada, quedando sólo material recalcitrante o difícilmente biodegradable (Zaloum *et al.*, 1997). Hoilijoki *et al.* (2000) observaron que tras un tratamiento biológico anaerobio-aerobio los valores de la  $\text{DBO}_7$  eran el 28-45% de los valores de la  $\text{DBO}_{25}$ , indicando la presencia en el lixiviado de material lentamente

biodegradable. Robinson and Maris (1985) obtuvieron que la DBO<sub>5</sub> del lixiviado de residuos frescos era el 20-75% de la DBO<sub>20</sub>.

Los resultados obtenidos por Álvarez-Vázquez *et al.* (2004) mostraron que la eliminación de DQO aumentaba al aumentar los tiempos de retención hidráulica para lixiviados con relaciones DBO<sub>5</sub>/DQO entre 0.4 y 0.8. Sin embargo, para lixiviados más antiguos de menor biodegradabilidad, un aumento en los tiempos de retención hidráulica no producía un efecto significativo en la eliminación de DQO.

Bae *et al.* (1999) obtuvieron resultados similares en el tratamiento de lixiviado mediante un sistema de fangos activos aerobio. Tras mantener el sistema funcionando en modo discontinuo durante 72 h se observó también una disminución de la biodegradabilidad del lixiviado tratado debido a la presencia de materia orgánica refractaria. Aunque se eliminó un 98% de la DBO<sub>5</sub> aún permanecieron en el lixiviado tratado 295 mg/l de carbono orgánico disuelto, 960 mg/l de DQO y 1470 mg/l de SSV.

De entre los compuestos presentes en el lixiviado de vertedero, los más resistentes a la biodegradación son los de peso molecular medio (entre 500 y 10000 Da, formados por sustancias similares a ácidos fúlvicos y compuestos con grupos carboxílicos e hidroxilo aromáticos), y sobre todo los compuestos de alto peso molecular (formados por carbohidratos, proteínas y sustancias húmicas), los cuales son orgánicos altamente refractarios y posiblemente originados a partir de celulosa o lignina contenida en los residuos del vertedero (Wichitsathian *et al.*, 2004). Bae *et al.* (1999) obtuvieron que los orgánicos de mayor tamaño, por encima de un peso molecular de 30000 eran los componentes más refractarios. Tanto sustancias fúlvicas como húmicas son difíciles de degradar mediante procesos de tratamiento biológicos, ya que son compuestos no biodegradables (refractarios) (Wichitsathian *et al.*, 2004; Zouboulis *et al.*, 2004). Esto se confirma por el hecho de que la principal fracción de carbono orgánico disuelto en lixiviados pre-tratados biológicamente está formada por sustancias húmicas, principalmente ácidos húmicos y fúlvicos (Chian and DeWalle, 1977; Kang *et al.*, 2002; Nanny and Ratasuk, 2002). El lixiviado tras un tratamiento biológico típicamente contiene

valores de DQO en el rango de 500-1000 mg/l, de los cuales alrededor del 30% está en forma de ácidos húmicos (Qasim *et al.*, 1994).

Una alta concentración de sustancias húmicas (ácidos húmicos y fúlvicos) podría además aumentar la dificultad del tratamiento biológico de lixiviado mediante una modificación de la biodisponibilidad y biotoxicidad de los compuestos peligrosos, al aumentar su solubilidad a través de complejación (Fan *et al.*, 2005).

Smith (1995b), con objeto de proporcionar una mejor percepción de la efectividad y dinamismo del tratamiento biológico de un biofiltro, representaron la calidad del efluente en términos de DQO degradable, desconsiderando la componente inerte de la DQO en el cálculo de la eficiencia de eliminación. Estimaron que el 20% de la DQO del lixiviado no tratado era no biodegradable por el filtro biológico. Sin embargo, este valor es altamente específico para cada lixiviado. Para Bae *et al.* (1999) un 30% de la DQO resultó ser no biodegradable. Algunos autores han obtenido incluso fracciones no biodegradables de hasta el 90% para el caso de lixiviados antiguos (Chian, 1977). Welander *et al.* (1997) con un lecho fluidizado sólo consiguieron eliminaciones de DQO del 20-30%, debido a que se estaba tratando lixiviado en fase metanogénica con largos períodos de retención (2-2.5 meses) en la balsa de almacenamiento.

En el caso del lixiviado del vertedero de Alhendín, considerando los resultados obtenidos tras el funcionamiento en modo discontinuo, se podría decir que en torno al 40% de la DQO es no biodegradable. En consecuencia, los máximos rendimientos alcanzables mediante el sistema biológico de lechos inundados en el tratamiento de este lixiviado serían del 55-60% de la DQO y del 83-97% de la DBO<sub>5</sub>.

### **b) Eficiencias de eliminación de sólidos**

En la figura 8.81 se muestran las concentraciones a la salida, así como los rendimientos de eliminación de SST en función del tiempo para cada uno de los lixiviados analizados y en la figura 8.82 las de los SSV.



## Resultados y discusión

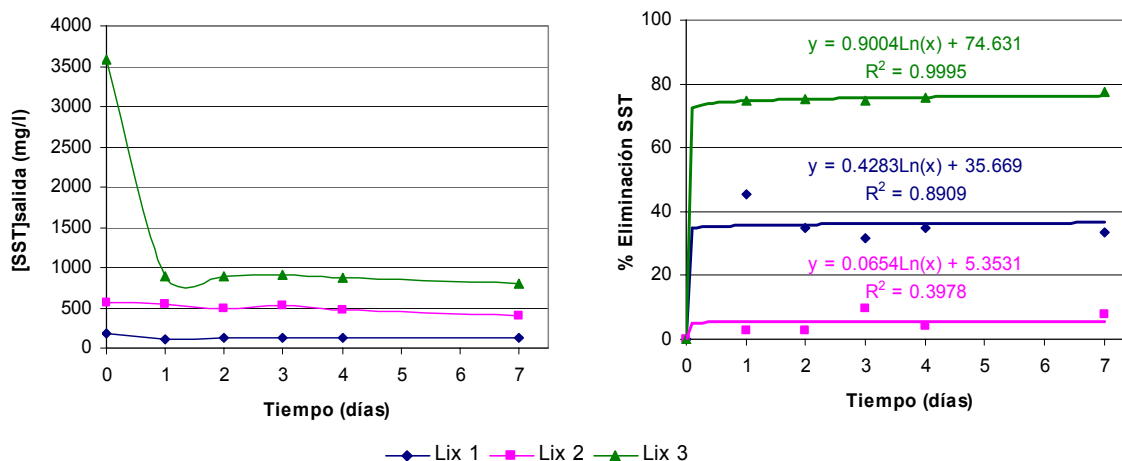


Figura 8.81. Evolución de la concentración de SST a la salida y porcentajes de eliminación de SST durante los 7 días de funcionamiento en modo discontinuo con los 3 lixiviados de concentraciones diferentes.

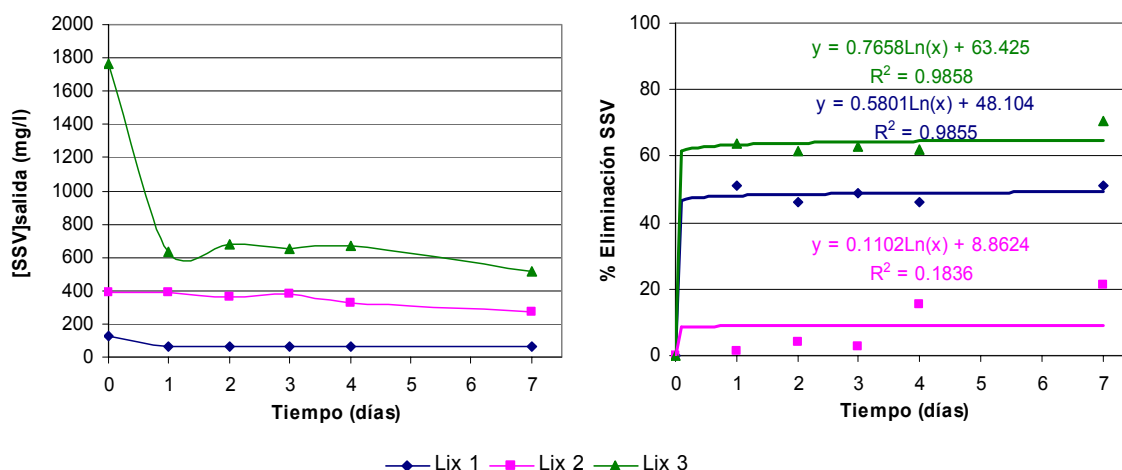


Figura 8.82. Evolución de la concentración de SSV a la salida y porcentajes de eliminación de SSV durante los 7 días de funcionamiento en modo discontinuo con los 3 lixiviados de concentraciones diferentes.

Los rendimientos de eliminación de SST y de SSV se ajustaron a una ecuación logarítmica, aunque para el lixiviado 3 este ajuste presentó un coeficiente de regresión ( $R^2$ ) bajo. Al igual que ocurría con la DQO y DBO<sub>5</sub> los rendimientos de eliminación se estabilizaron en los primeros días de funcionamiento y se mantuvieron prácticamente constantes durante todo el experimento. En este caso sí se mostraron diferencias estadísticamente significativas con respecto a los lixiviados empleados, tanto para los rendimientos de eliminación de sólidos en suspensión totales como para los de sólidos en suspensión volátiles (tabla 8.88). Los mayores

rendimientos de eliminación tanto de SST como de SSV se obtuvieron para el lixiviado de mayor concentración (lixiviado 3) y los menores para el lixiviado 2. Para los sólidos en suspensión totales los rendimientos de eliminación se situaron en torno al  $5.41 \pm 3.11\%$  para el lixiviado 2, en torno al  $36.14 \pm 5.49\%$  para el lixiviado 1 y en torno al  $75.55 \pm 1.14\%$  para el lixiviado 3. Para el caso de los SSV los rendimientos se situaron en torno al  $18.41 \pm 4.27\%$  para el lixiviado 2, en torno al  $48.70 \pm 2.64\%$  para el lixiviado 1 y en torno al  $64.20 \pm 3.80\%$  para el lixiviado 3.

Tabla 8.88. Análisis de varianza comparando los resultados obtenidos con los lixiviados 1, 2 y 3 en relación a los rendimientos de eliminación de SST, SSV y ST.

Parámetro	Suma de cuadrados	g.l.	Media cuadrática	F	Significación (p<0.05)
SST	12364.582	2	6182.291	451.106	0.000
SSV	8131.285	2	4065.643	119.776	0.000
ST	276.903	2	138.452	19.475	0.000

En la figura 8.83 se muestra la evolución de la relación SSV/SST para los tres lixiviados durante el funcionamiento de la planta en modo discontinuo. Los valores de esta relación aumentaron para el lixiviado 3, lo que podría ser indicativo de desprendimiento de biopelícula.

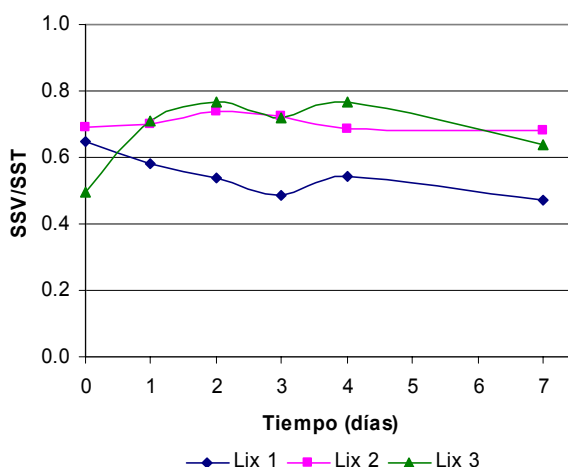


Figura 8.83. Evolución de la relación SSV/SST a la salida durante los 7 días de funcionamiento en modo discontinuo con los 3 lixiviados de concentraciones diferentes.

En la figura 8.84 se muestra la relación entre los sólidos en suspensión totales y los sólidos en suspensión volátiles a la salida, considerando los resultados obtenidos con los tres lixiviados de forma conjunta. Esta relación se ajusta a una ecuación lineal. La pendiente de la recta es muy similar a la obtenida para el lixiviado bruto

(Ver tabla 8.6 de la sección 8.1.2 relativa a la caracterización del lixiviado del vertedero de Alhendín), por lo que la relación obtenida se mantiene también tras el tratamiento.

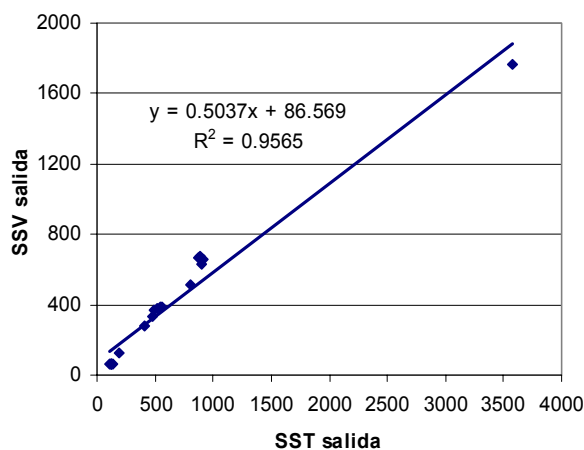


Figura 8.84. Relación entre los sólidos en suspensión totales a la salida y los sólidos en suspensión volátiles.

En la figura 8.85 se muestran las concentraciones a la salida, así como los porcentajes de eliminación de sólidos totales para cada uno de los lixiviados analizados en función del tiempo.

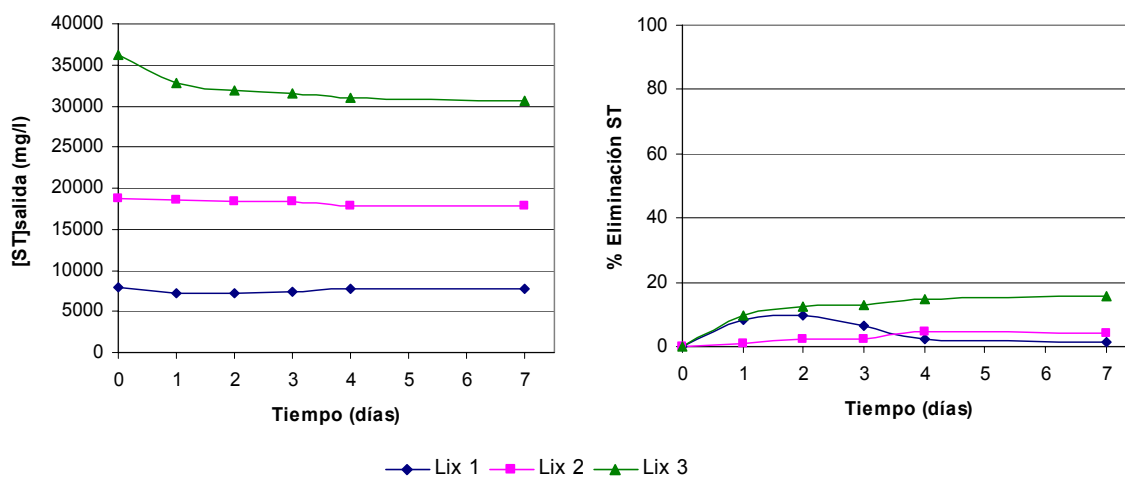


Figura 8.85. Evolución de la concentración de ST a la salida y porcentajes de eliminación de ST durante los 7 días de funcionamiento en modo discontinuo con los 3 lixiviados de concentraciones diferentes.

Al igual que en el resto de parámetros, los rendimientos de eliminación se estabilizaron en los primeros días de funcionamiento del sistema y se mantuvieron

prácticamente constantes durante el resto del experimento, excepto para el lixiviado 1 en el que se produjo una disminución de los rendimientos en los últimos días del experimento. Los rendimientos de eliminación fueron en general muy bajos, inferiores al 16%. También se mostraron diferencias estadísticamente significativas entre los 3 lixiviados (Tabla 8.88). Al igual que para los SST y SSV los rendimientos de eliminación fueron más bajos para el lixiviado 2 (en torno a un  $3.34 \pm 1.40\%$ ), frente a en torno a un  $5.66 \pm 3.63\%$  para el lixiviado 1 y en torno a un  $13.03 \pm 2.34\%$  para el lixiviado 3.

### c) pH, potencial redox y conductividad

En la figura 8.86 se muestran los valores de pH y del potencial de óxido reducción a la salida en función del tiempo para cada uno de los lixiviados analizados. La forma de las curvas de ambos parámetros se ajustó a una ecuación logarítmica para los tres lixiviados analizados.

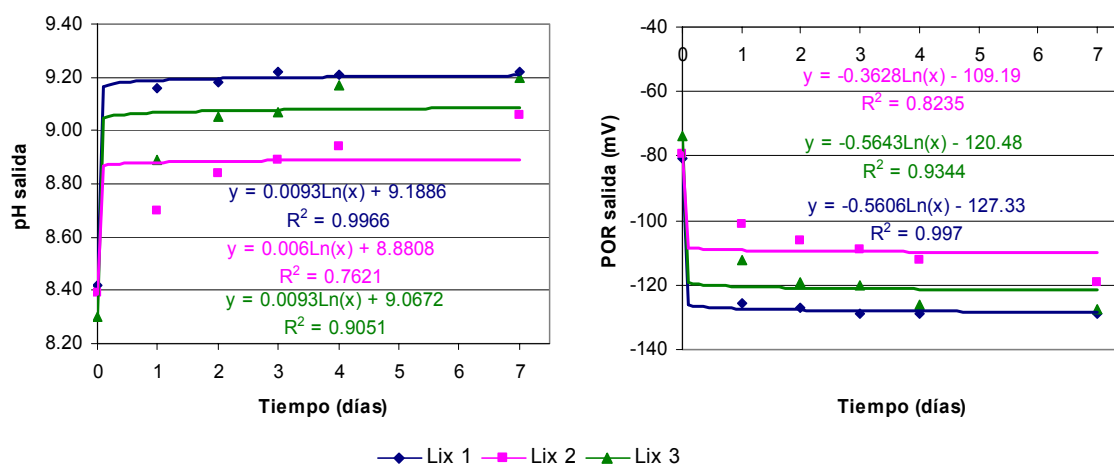


Figura 8.86. Evolución del pH y del potencial de óxido reducción (POR) a la salida durante los 7 días de funcionamiento en modo discontinuo con los 3 lixiviados de concentraciones diferentes.

El pH ascendió en todos los casos, mientras que el potencial de óxido reducción se redujo. En este caso sí se mostraron diferencias estadísticamente significativas entre los lixiviados analizados, tanto para el pH como para el potencial de óxido reducción (tabla 8.89). El pH inicial se situó entre 8.3 y 8.4 y fue ascendiendo con el tiempo hasta valores de 9.2 para los lixiviados 1 y 3 y hasta pH 9 para el lixiviado 2. El potencial de óxido reducción inicial fue de -80.9 mV para el lixiviado 1, de -79.34 mV para el lixiviado 2 y de -73.9 mV para el lixiviado 3. Descendió hasta

valores en torno a  $-111.60 \pm 5.56$  mV para el lixiviado 2, en torno a  $-123.25 \pm 4.11$  mV para el lixiviado 3 y en torno a  $-127.90 \pm 1.53$  mV para el lixiviado 1.

Tabla 8.89. Análisis de varianza comparando los resultados obtenidos con los lixiviados 1, 2 y 3 en relación al pH, POR y conductividad.

Parámetro	Suma de cuadrados	g.l.	Media cuadrática	F	Significación (p<0.05)
pH	0.263	2	0.132	11.935	0.001
POR	949.817	2	474.909	16.817	0.000
Conductividad	498.074	2	249.037	23.128	0.000

El pH es una medida de la actividad de protones mientras que el potencial de óxido reducción mide la actividad de electrones, de forma que ambos parámetros se encuentran relacionados. Incluso para sistemas redox en los que no aparece de forma directa la influencia de los protones  $H^+$ , el potencial redox también puede variar en función del pH por cambios de especie, formación de hidróxidos o acción de complejantes ó precipitantes (Suna Erses and Onay, 2003). En la figura 8.87 se confirma esta relación existente entre el pH y el potencial de óxido reducción en el lixiviado de salida del lecho inundado. En dicha figura se representan de forma conjunta los datos de los tres lixiviados analizados. La relación entre estos dos parámetros se ajustó a una ecuación lineal.

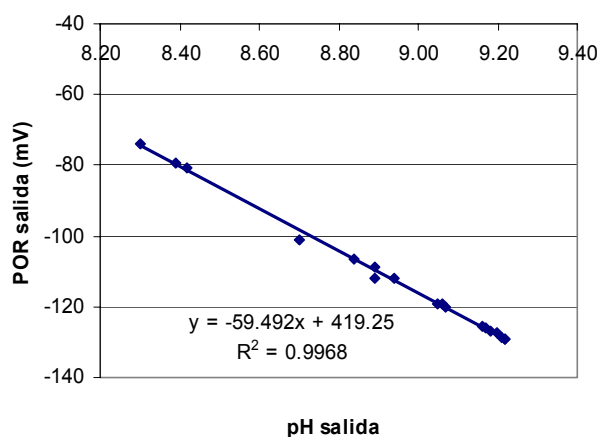


Figura 8.87. Relación entre el pH y el potencial de óxido reducción a la salida.

En la figura 8.88 se muestran los valores a la salida así como los porcentajes de eliminación de conductividad para cada uno de los lixiviados analizados. También se presentaron diferencias estadísticamente significativas entre los tres lixiviados (tabla 8.89), obteniéndose los mejores resultados con el lixiviado más concentrado

(lixiviado 3). Los rendimientos de eliminación fueron muy bajos, por debajo del 20%.

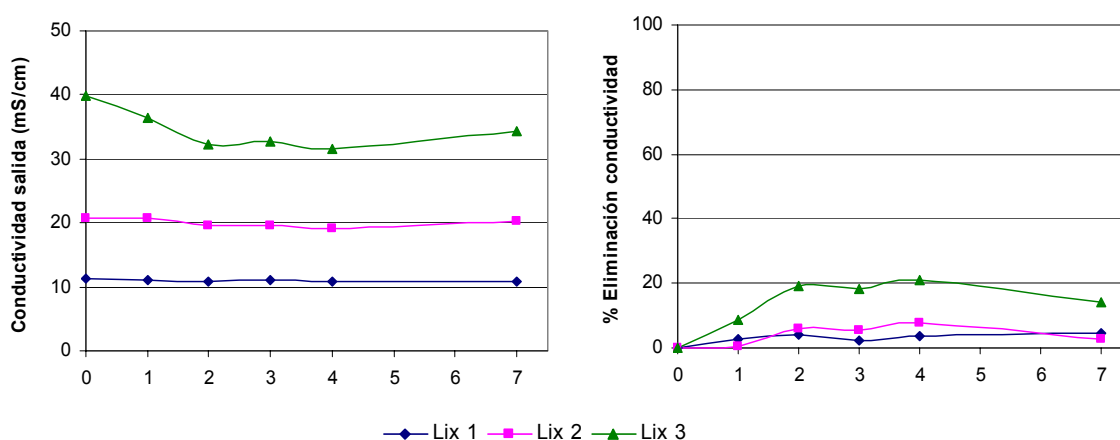


Figura 8.88. Evolución de la conductividad a la salida y porcentajes de eliminación de conductividad durante los 7 días de funcionamiento en modo discontinuo con los 3 lixiviados de concentraciones diferentes.

### **B) Experimentos en modo continuo**

En los experimentos en modo continuo se trabajó aumentando el caudal de entrada de lixiviado desde 2 l/d a 4, 8 y 12 l/d, correspondientes a cargas hidráulicas de 0.71, 1.41, 2.83 y 4.24 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>d, respectivamente y a tiempos de retención hidráulica de 15.95, 7.97, 3.99 y 2.66 horas, respectivamente.

Un mayor tiempo de retención hidráulico no siempre implica mejorar los rendimientos. Según Peladan *et al.* (1997) a mayor flujo de agua, dentro de unos límites, mayor será la transferencia de sustrato hacia la biopelícula y la distribución del flujo y de la biomasa a través del biofiltro. De Beer (1997) demostró desde el punto de vista microscópico como el incremento en velocidad de flujo mejora la transferencia entre la fase líquida y la biopelícula. A pesar de que se reduce el tiempo de contacto, el incremento de la velocidad del agua tiene un efecto positivo sobre el índice global de transferencia y por consiguiente sobre la capacidad máxima del biofiltro.

En cinética de microorganismos se define la tasa de dilución (D) (Dilution rate), la cual relaciona el flujo de medio en el reactor con el volumen del reactor. Se calcula mediante la siguiente expresión (Stanbury *et al.*, 1995):

$$D = \frac{F}{V}$$

Donde F es el caudal (dm<sup>3</sup>/h) y V es el volumen (dm<sup>3</sup>). Por tanto D se expresa en unidades de h<sup>-1</sup>.

En condiciones de estado estacionario, la tasa de crecimiento específico está controlada por esta tasa de dilución, que es una variable experimental. Un cultivo continuo puede operar sólo a tasas de dilución por debajo de la tasa máxima de crecimiento específico. Por tanto, dentro de ciertos límites, esta tasa puede ser usada para controlar la tasa de crecimiento del cultivo.

### a) Eficiencias de eliminación de DQO y de DBO<sub>5</sub>

En la tabla 8.90 se muestra la media y desviación típica de los valores de DQO y de DBO<sub>5</sub> de entrada y de salida para los distintos lixiviados ensayados y para cada una de las cargas hidráulicas aplicadas. También incluye la media y desviación típica de las cargas volúmicadas de DQO correspondientes.

Tabla 8.90. Media y desviación típica de los valores de DQO y de DBO<sub>5</sub> de entrada y de salida para los distintos lixiviados ensayados y para cada una de las cargas hidráulicas aplicadas y cargas volúmicadas de DQO correspondientes.

Lixiviado	Ch (m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> d)	Cv (kg DQO/m <sup>3</sup> d)	DQO		DBO <sub>5</sub>	
			E (mgO <sub>2</sub> /l)	S (mgO <sub>2</sub> /l)	E (mgO <sub>2</sub> /l)	S (mgO <sub>2</sub> /l)
1	0.71	7.52±0.63	5637.50±472.69	2337.50±595.56	1500.00±16.15	229.38±38.01
	1.41	13.65±0.73	5112.50±273.86	2437.50±484.12	1498.75±19.45	415.04±148.55
	2.83	27.03±3.34	5062.50±625.00	3487.50±243.67	1317.50±162.63	438.85±153.93
	4.24	37.79±2.50	4718.75±312.50	3250.00±725.29	1228.75±171.47	553.75±47.73
2	0.71	21.12±0.90	15825.00±670.82	9325.00±1291.80	5730.00±381.84	1810.00±477.30
	1.41	39.57±0.99	14825.00±370.81	11825.00±410.79	5835.00±77.78	1877.50±152.03
	2.83	78.88±2.77	14775.00±518.41	12525.00±627.50	5890.00±110.45	1985.00±38.89
	4.24	122.72±0.90	15325.00±111.80	12925.00±325.96	5780.00±80.92	2207.50±162.63
3	0.71	40.77±2.09	30550.00±1565.25	16050.00±1254.99	12740.00±76.81	3092.50±364.16
	1.41	78.61±2.23	29450.00±836.66	23350.00±1024.70	8650.00±63.90	3782.50±307.59
	2.83	156.69±6.09	29350.00±1140.18	24950.00±1151.09	9890.00±28.12	3580.00±403.05
	4.24	249.44±5.22	31150.00±651.92	27250.00±353.55	13080.00±32.74	3565.00±1032.38

En la figura 8.89 se muestran los porcentajes de eliminación de DQO y de DBO<sub>5</sub> en función de la carga hidráulica aplicada para cada uno de los lixiviados analizados. Para todos los lixiviados, tanto para la DQO como para la DBO<sub>5</sub>, se produjo un descenso de los rendimientos de eliminación al aumentar la carga hidráulica y en consecuencia disminuir los tiempos de retención hidráulica.

## Resultados y discusión

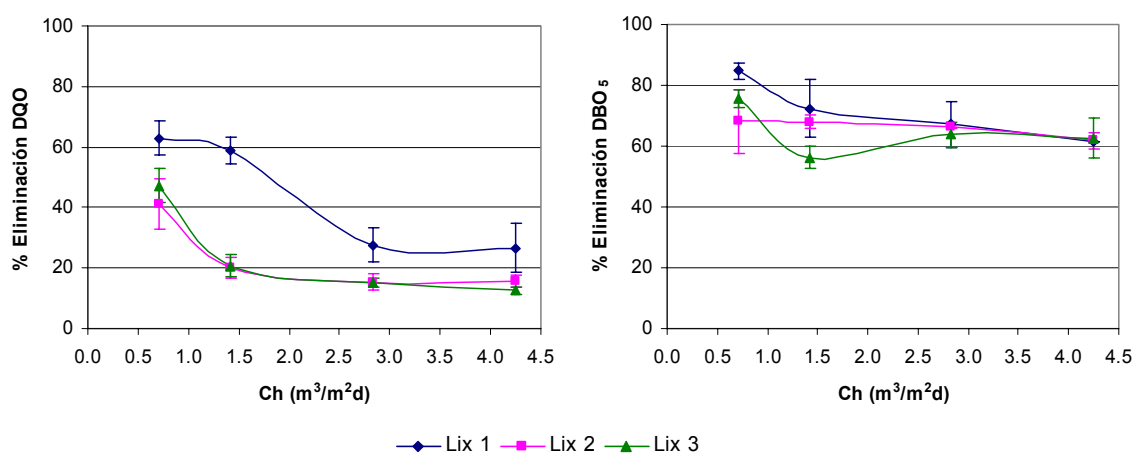


Figura 8.89. Eficiencias de eliminación de DQO y de DBO<sub>5</sub> en función de la carga hidráulica aplicada para cada uno de los lixiviados ensayados.

Para la DQO se mostraron diferencias estadísticamente significativas entre las cargas hidráulicas y entre los lixiviados analizados, mientras que para la DBO<sub>5</sub> estas diferencias sólo se dieron entre las cargas hidráulicas (Tabla 8.91).

Tabla 8.91. Análisis de varianza para los rendimientos de eliminación de DQO y de DBO<sub>5</sub> comparando las distintas cargas hidráulicas aplicadas y los 3 lixiviados empleados.

Fuente de variación	DQO					DBO <sub>5</sub>				
	Suma de cuadrados	g.l.	Media cuadrática	F	Sig. (p<0.05)	Suma de cuadrados	g.l.	Media cuadrática	F	Sig. (p<0.05)
Ch	8433.920	3	2811.307	19.320	0.000	859.791	3	286.597	5.145	0.008
Lixiviado	5295.380	2	2647.690	13.308	0.000	107.212	2	53.606	0.603	0.556

Para la DQO los mejores resultados se obtuvieron con el lixiviado menos concentrado (lixiviado 1) en las cargas hidráulicas más bajas, con rendimientos de eliminación de DQO medios en torno al 60%. Según los experimentos realizados previamente en modo discontinuo, los máximos rendimientos de eliminación de DQO serían del 61.86% y los de DBO<sub>5</sub> del 97.56%. En este caso, para las dos cargas hidráulicas más bajas (0.71 y 1.41 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>d) para el lixiviado 1 se estaría en condiciones óptimas, eliminándose toda la parte biodegradable de la DQO. Esto se correspondería con tiempos de retención hidráulica de 15.95 y 7.97 h, respectivamente. En el resto de cargas hidráulicas y con lixiviados más concentrados en donde la carga volúmica fue mayor estaría escapando en el efluente materia orgánica biodegradable. En consecuencia debería de trabajarse con cargas hidráulicas bajas de 0.71 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>d si se quiere que el efluente no contenga materia



orgánica biodegradable. El sistema sería capaz de soportar cargas hidráulicas de hasta  $4.24 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{d}$ , aunque con rendimientos de eliminación de DQO por debajo del 20% para lixiviados más concentrados y rendimientos de eliminación de  $\text{DBO}_5$  en torno al 60%.

En la figura 8.90 se muestra la evolución del factor de biodegradabilidad en función de la carga hidráulica. Los valores de la relación  $\text{DBO}_5/\text{DQO}$  a la salida fueron superiores a los obtenidos en los experimentos en modo discontinuo, lo que sería indicativo de que aún permanecía en el lixiviado materia orgánica biodegradable a la salida. Los menores valores se dieron para el lixiviado 1 en la carga hidráulica más baja.

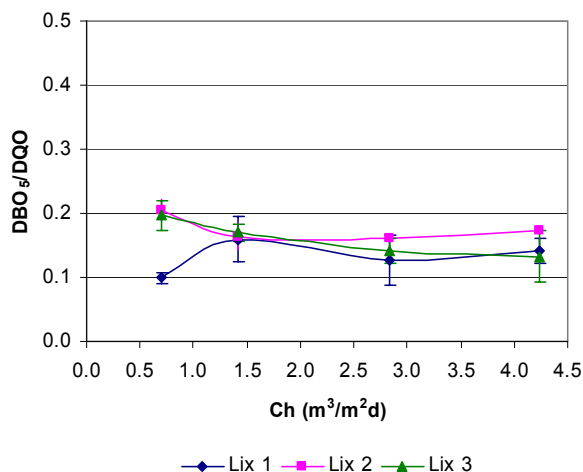


Figura 8.90. Relación  $\text{DBO}_5/\text{DQO}$  a la salida a las distintas carga hidráulicas aplicadas y para cada uno de los lixiviados ensayados.

Matarán *et al.* (2002) en el tratamiento del lixiviado del vertedero de Alhendín mediante un sistema de lechos inundados tamaño probeta también observaron un descenso de los rendimientos de eliminación de DQO al aumentar la carga hidráulica, desde el 88% en la carga hidráulica más baja ( $0.18 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{d}$ ) hasta el 32% en la carga hidráulica más alta ( $0.7 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{d}$ ).

Smith (1995b), empleando también un lecho inundado en el tratamiento de lixiviado de residuos industriales peligrosos, observaron un descenso drástico en los rendimientos de eliminación de DQO al aumentar la carga hidráulica y orgánica. A un caudal de  $1.17 \text{ l/d}$  (equivalente a un tiempo de retención hidráulica de 1.37 días)

y a cargas de 2.65 kg DQO/m<sup>3</sup>d logró una eficiencia de eliminación de DQO del 76% que descendió al 42% a un caudal de 5.69 l/d y una carga de 8.12 kg DQO/m<sup>3</sup>d y al 18% a un caudal de 13.9 l/d y una carga orgánica de 214.3 kg DQO/m<sup>3</sup>d.

Chua *et al.* (1997) estudiaron la respuesta de un reactor anaerobio de película fija a aumentos en la carga hidráulica tratando agua sintética con una DQO de 3000 mgO<sub>2</sub>/l. A un tiempo de retención hidráulica de 5.00 d se logró una eficiencia de eliminación de DQO del 98.1%, mientras que a tiempos de retención hidráulica de 2.50, 1.25 y 1.00 d (correspondientes a dos, cuatro y cinco veces la carga hidráulica inicial), la eficiencia de eliminación de DQO se redujo temporalmente entre el 84.4 y 88.3%. El reactor se pudo recuperar de la inhibición temporal debida a estos aumentos en la carga hidráulica y continuar la operación normal en 8 días. Sin embargo, a un tiempo de retención de 0.5 d (correspondientes a 10 veces la carga hidráulica inicial), la eficacia del tratamiento se deterioró drásticamente y provocó un fallo en el proceso. Cuando se retornó el tiempo de retención hidráulica a 5.00 d, el biofiltro se pudo recuperar en varios días. La estabilidad del reactor y su capacidad de recuperarse tras aumentos en la carga hidráulica se atribuyó a la inmovilización en la biopelícula. La biopelícula temporalmente inhibida no fue lavada fuera del sistema y fue capaz de reestablecer su actividad una vez que las condiciones favorables fueron restablecidas.

Una modelización matemática del flujo de oxígeno y de donadores de electrones en biopelículas fijas sugiere que la difusión de oxígeno puede limitar la capacidad de reactores aerobios de película fija de responder a rápidos aumentos en el caudal que son comunes en lixiviados (Smith, 1995b).

Al variarse el caudal de entrada, también se varió al mismo tiempo la carga volúmica, ya que en la fórmula para su cálculo se incluye al caudal. En la figura 8.91 se muestran los rendimientos medios de eliminación de DQO y de DBO<sub>5</sub> en función de la carga volúmica de DQO aplicada. Los resultados se ajustan a una ecuación potencial.

## Resultados y discusión

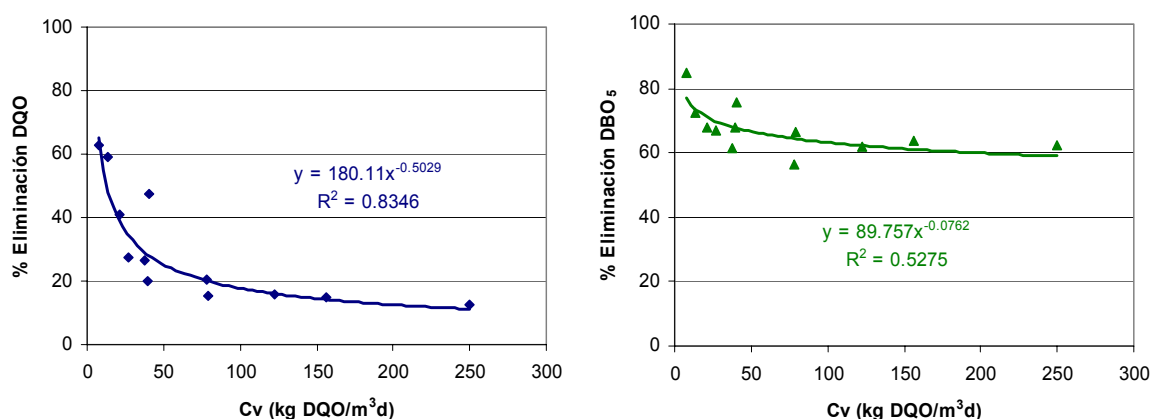


Figura 8.91. Rendimientos de eliminación de DQO y de DBO<sub>5</sub> en función de la carga volúmica de DQO aplicada y curvas de ajuste a una ecuación potencial.

Los rendimientos descendieron al aumentar la carga volúmica. Para conseguir eliminar toda la parte biodegradable de la DQO sería necesario aplicar cargas volúmicas inferiores a 14 kg DQO/m<sup>3</sup>d, ya que con cargas volúmicas superiores los rendimientos de eliminación de DQO son inferiores al 60%. Según Smith (1995b) la DQO del efluente no aumentaría al incrementar la carga hidráulica siempre que la carga orgánica permaneciese constante.

### b) Eficiencias de eliminación de sólidos

En la tabla 8.92 se muestra la media y desviación típica de los valores de SST y SSV de entrada y de salida para los distintos lixiviados ensayados y para cada una de las cargas hidráulicas aplicadas.

Tabla 8.92. Media y desviación típica de los valores de SST y SSV de entrada y de salida para los distintos lixiviados ensayados y para cada una de las cargas hidráulicas aplicadas.

Lixiviado	Ch (m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> d)	SST		SSV	
		E (mg/l)	S (mg/l)	E (mg/l)	S (mg/l)
1	0.71	280.00±63.74	195.00±28.50	164.00±35.25	128.00±11.51
	1.41	190.33±46.43	130.00±12.25	135.00±42.36	98.00±13.46
	2.83	210.67±25.32	113.33±6.24	132.67±25.54	71.33±5.06
	4.24	278.33±96.24	126.67±23.73	220.00±126.64	82.50±15.49
2	0.71	3707.50±553.44	738.67±145.40	1845.00±622.16	609.33±184.32
	1.41	2812.50±554.46	527.00±104.96	1427.50±256.54	413.00±99.05
	2.83	2070.00±638.15	502.00±71.52	987.50±288.72	350.00±45.77
	4.24	2866.20±506.47	516.67±47.32	1350.00±281.60	334.60±11.87
3	0.71	5587.14±172.64	1215.33±133.01	2306.79±220.40	962.00±132.70
	1.41	4482.40±302.41	586.67±88.91	2332.40±269.44	416.67±76.19
	2.83	3392.40±241.28	876.00±117.65	1635.00±105.84	576.67±80.97
	4.24	5281.67±428.92	1237.33±303.85	2369.83±226.91	796.67±168.52

En la figura 8.92 se muestran los rendimientos de eliminación de sólidos en suspensión totales y volátiles para cada uno de los tres lixiviados ensayados en función de la carga hidráulica aplicada.

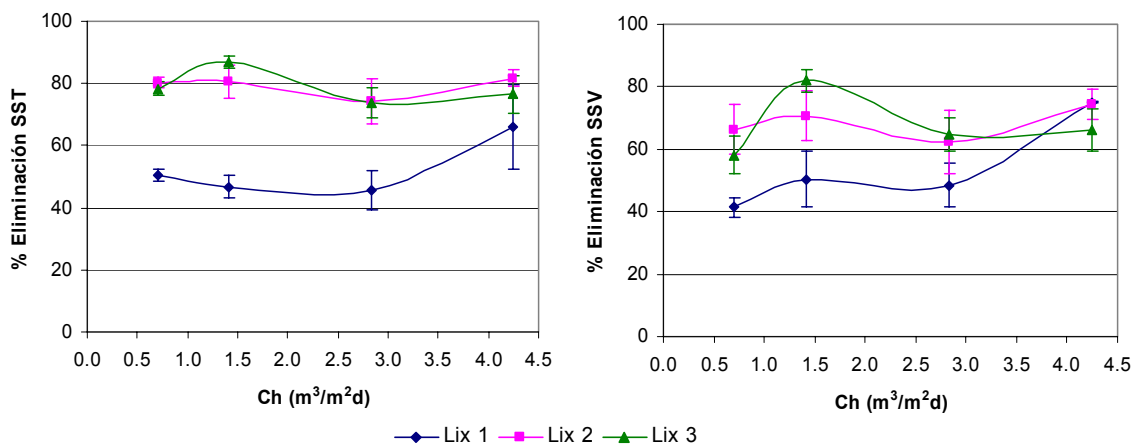


Figura 8.92. Porcentajes de eliminación de SST y de SSV en función de la carga hidráulica aplicada para cada uno de los lixiviados ensayados.

Para ninguno de estos dos parámetros se mostraron diferencias estadísticamente significativas entre las cargas hidráulicas aplicadas pero sí entre los lixiviados analizados (tabla 8.93). Estas diferencias sólo se dieron entre el lixiviado 1 y el 2 y 3, no existiendo diferencias entre los lixiviados 2 y 3. El no haber diferencias entre las cargas hidráulicas sería indicativo de que la eliminación de sólidos en suspensión es mayoritariamente física y que es capaz de producirse incluso a bajos tiempos de retención de hasta 2.66 h, correspondiente a la carga hidráulica de 4.24 m³/m²d. Los rendimientos de eliminación medios máximos alcanzaron el 86.89±2.07% para los SST y el 82.04±3.56% para los SSV.

Tabla 8.93. Análisis de varianza para los rendimientos de eliminación de SST y SSV comparando las distintas cargas hidráulicas aplicadas y los 3 lixiviados empleados.

Fuente de variación	SST					SSV				
	Suma de cuadrados	g.l.	Media cuadrática	F	Sig. (p<0.05)	Suma de cuadrados	g.l.	Media cuadrática	F	Sig. (p<0.05)
Ch	591.116	3	197.039	0.351	0.789	2273.863	3	757.954	1.430	0.244
Lixiviado	23047.075	2	11523.538	76.642	0.000	15982.723	2	7991.361	28.974	0.000

En la figura 8.93 se muestran los rendimientos de eliminación de SST y de SSV en función de las cargas volúmicas de DQO aplicadas y su ajuste a una ecuación

potencial. Al contrario de lo que ocurría con la DQO y DBO<sub>5</sub> se produjo un aumento de los rendimientos de eliminación al aumentar la carga volúmica.

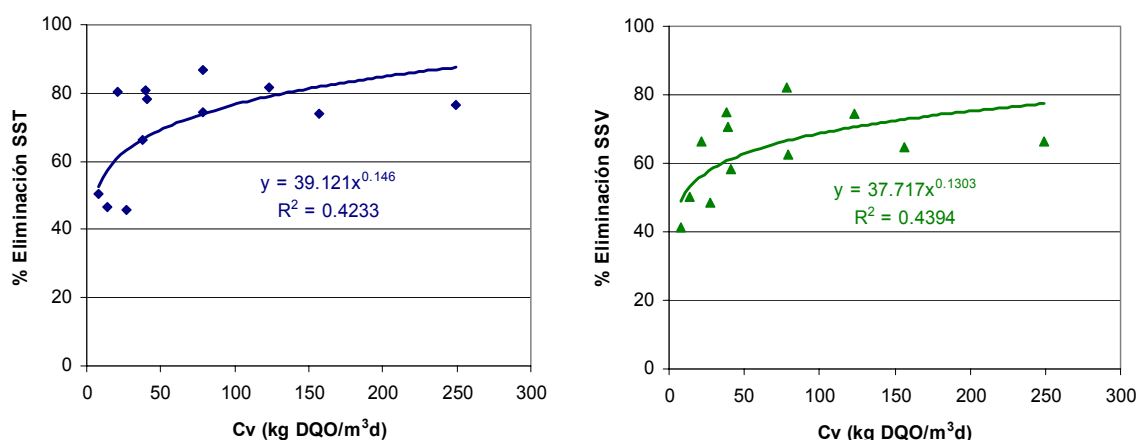


Figura 8.93. Rendimientos de eliminación de SST y SSV en función de la carga volúmica de DQO aplicada y curvas de ajuste a una ecuación potencial.

En la tabla 8.94 se muestra la media y desviación típica de los valores de ST de entrada y de salida para los distintos lixiviados ensayados y para cada una de las cargas hidráulicas aplicadas.

Tabla 8.94. Media y desviación típica de los valores de ST de entrada y de salida para los distintos lixiviados ensayados y para cada una de las cargas hidráulicas aplicadas.

Lixiviado	Ch (m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> d)	ST	
		E (mg/l)	S (mg/l)
1	0.71	8116.00±163.95	7436.00±232.98
	1.41	7572.00±289.00	7008.00±816.77
	2.83	7428.00±184.72	6992.00±144.64
	4.24	7395.00±283.49	6910.00±310.91
2	0.71	21984.00±1739.62	17188.00±663.87
	1.41	18856.00±459.65	16628.00±365.95
	2.83	20080.00±1051.95	18272.00±592.05
	4.24	20980.00±667.53	18864.00±423.41
3	0.71	39964.00±915.36	31632.00±551.29
	1.41	36976.00±655.50	31796.00±476.11
	2.83	39004.00±1267.55	35924.00±925.68
	4.24	41520.00±746.06	37916.00±808.26

En la figura 8.94 se muestran los porcentajes de eliminación de sólidos totales. En este caso si se dieron diferencias estadísticamente significativas tanto entre las cargas hidráulicas como entre los lixiviados (Tabla 8.95). Los rendimientos de eliminación de sólidos totales fueron muy bajos, inferiores al 20% en la mayoría de los casos. Los mayores rendimientos se dieron en la carga hidráulica más baja. Entre lixiviados las diferencias sólo se dieron entre el lixiviado 1 y el 2 y el 3.

## Resultados y discusión

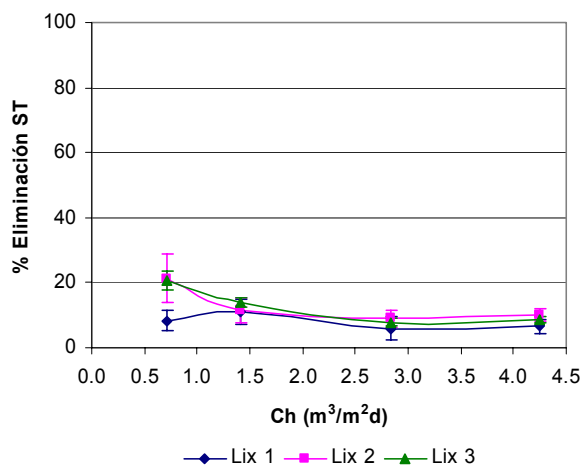


Figura 8.94. Porcentajes de eliminación de ST en función de la carga hidráulica para cada uno de los lixiviados ensayados.

Tabla 8.95. Análisis de varianza para los rendimientos de eliminación de ST comparando las distintas cargas hidráulicas aplicadas y los 3 lixiviados empleados.

Fuente de variación	ST				Significación (p<0.05)
	Suma de cuadrados	g.l.	Media cuadrática	F	
Ch	776.138	3	258.713	9.456	0.000
Lixiviado	439.460	2	219.730	6.682	0.002

En la figura 8.95 se muestran los rendimientos de eliminación de sólidos totales en función de la carga volúmica de DQO aplicada. Al igual que ocurría para la eliminación de DQO y de DBO<sub>5</sub>, los mejores resultados se obtuvieron con las cargas volúmicas más bajas. En este caso el comportamiento de los rendimientos de eliminación no se ajustó a ningún tipo de curva.

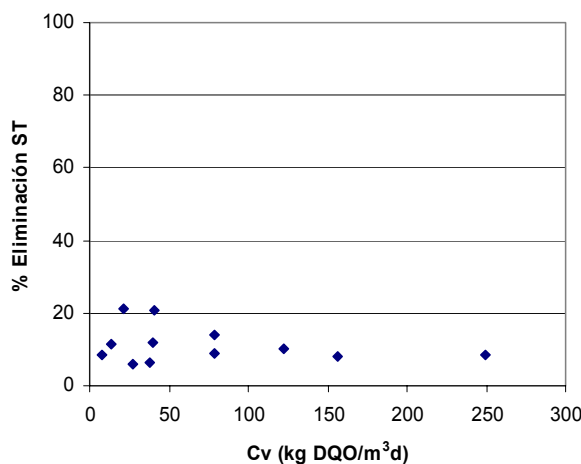


Figura 8.95. Rendimientos de eliminación de ST en función de la carga volúmica de DQO aplicada.

**c) pH y potencial redox**

En la tabla 8.96 se muestra la media y desviación típica de los valores de pH, potencial de óxido reducción y conductividad de entrada y de salida para los distintos lixiviados ensayados y para cada una de las cargas hidráulicas aplicadas.

Tabla 8.96. Media y desviación típica de los valores de pH y potencial de óxido reducción de entrada y de salida para los distintos lixiviados ensayados y para cada una de las cargas hidráulicas aplicadas.

Lixiviado	Ch (m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> d)	pH		POR	
		E	S	E (mV)	S (mV)
1	0.71	8.51±0.05	8.71±0.04	-85.48±3.49	-97.22±2.46
	1.41	8.51±0.09	8.54±0.03	-85.74±5.50	-87.84±1.63
	2.83	8.48±0.07	8.54±0.02	-84.12±4.28	-87.74±1.34
	4.24	8.43±0.10	8.52±0.03	-80.55±6.16	-86.23±1.73
2	0.71	8.30±0.17	8.25±0.07	-72.70±10.25	-69.88±4.21
	1.41	8.14±0.11	8.28±0.09	-60.96±6.71	-69.80±5.33
	2.83	8.10±0.16	8.05±0.09	-60.10±9.49	-57.22±4.74
	4.24	7.91±0.48	8.01±0.09	-58.38±9.84	-54.64±5.10
3	0.71	8.07±0.15	8.48±0.10	-58.90±9.24	-83.98±6.33
	1.41	7.93±0.06	8.33±0.05	-48.16±3.57	-72.72±3.51
	2.83	7.94±0.10	8.14±0.08	-50.46±5.57	-62.24±4.01
	4.24	7.94±0.12	8.16±0.19	-50.36±7.49	-63.90±11.68

En la figura 8.96 se muestran los valores de pH y de potencial de óxido reducción a la salida para cada uno de los lixiviados analizados en función de la carga hidráulica aplicada. Al igual que en los ensayos previos se produjo un aumento de pH a la salida con respecto a la entrada y una disminución del valor del potencial de óxido reducción. Los valores negativos del potencial de óxido reducción del lixiviado de salida de la planta de lechos inundados indican su naturaleza reductora (Suna Erses and Onay, 2003).

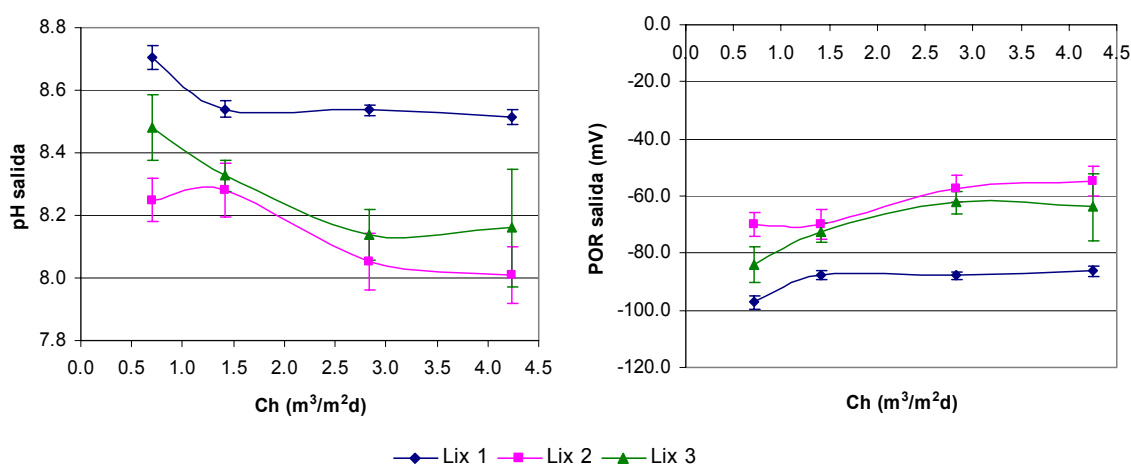


Figura 8.96. Valores de pH y de potencial de óxido reducción a la salida en función de la carga hidráulica para cada uno de los lixiviados ensayados.

Para ambos parámetros no se mostraron diferencias estadísticamente significativas en cuanto a la variación entre los valores de entrada y de salida con respecto a la carga hidráulica aplicada, pero sí para los distintos lixiviados (Tabla 8.97). El aumento de pH fue de hasta 0.48 unidades y el descenso en el potencial de óxido reducción de hasta 27 mV. Las mayores diferencias entre los valores de entrada y de salida de pH y de potencial de óxido reducción se dieron para el lixiviado 1.

Tabla 8.97. Análisis de varianza para los rendimientos de eliminación de pH y de POR comparando las distintas cargas hidráulicas aplicadas y los 3 lixiviados empleados.

Fuente de variación	pH					POR				
	Suma de cuadrados	g.l.	Media cuadrática	F	Sig. (p<0.05)	Suma de cuadrados	g.l.	Media cuadrática	F	Sig. (p<0.05)
Ch	0.149	3	0.050	1.228	0.308	721.113	3	240.371	2.080	0.113
Lixiviado	0.803	2	0.401	14.313	0.000	3726.616	2	1863.308	31.133	0.000

#### d) Eliminación de color y de olor

Aunque no se ha indicado en las fases de investigación previas, en la mayoría de los casos en los que la planta funcionó correctamente, en las muestras de salida de las columnas se detectó una eliminación de la mayor parte del mal olor y un cambio de color de negro a marrón claro con relación al lixiviado de entrada. Esto sería indicativo de que en la planta se estaban eliminando o transformando parte de las sustancias que le dan mal olor al lixiviado como los ácidos grasos volátiles (Inanc *et al.*, 2000), así como las que le dan color, como hierro (Al Yaqout *et al.*, 2003) o sustancias húmicas (Tatsi *et al.*, 2002; Zouboulis *et al.*, 2004).

En la figura 8.97 se ilustra el cambio de color producido en el lixiviado de salida en esta fase de la investigación. Este cambio de color no se distingue a simple vista en el lixiviado bruto (figura 8.97 (A)), pero sí se observa en el lixiviado tras realizar una dilución 1:100. En la figura 8.97 (B) se compara el color del lixiviado de entrada diluido 1:100 con el del lixiviado de salida con la misma dilución y con el de agua destilada.



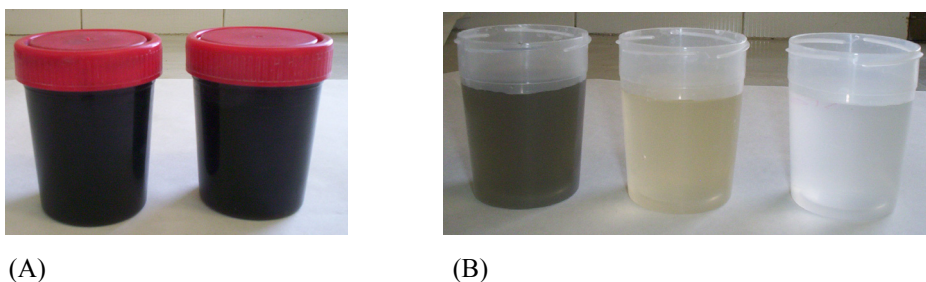


Figura 8.97. Cambio de color del lixiviado a la salida de la planta de lechos inundados. (A) Lixiviado de entrada y de salida sin diluir. (B) Lixiviado de entrada y de salida diluido 1:100 comparado con agua destilada.

### 8.3.1.10. Consideraciones finales

Los resultados obtenidos tras la investigación realizada demuestran que el sistema de lechos inundados en condiciones aireadas es una tecnología viable para la eliminación de la parte biodegradable de la materia orgánica contenida en el lixiviado del vertedero de Alhendín.

Durante los experimentos se detectaron algunos problemas operacionales como rotura y deterioro de equipos (bombas peristálticas, equipos de análisis, etc.), causados por la fuerte agresividad del lixiviado debido a su composición química. Por ello se recomienda el uso de equipos resistentes.

Sin embargo, a pesar de obtenerse buenas eficiencias de eliminación, la concentración de la mayoría de parámetros en el efluente es aún alta debido a la incapacidad de este sistema de tratamiento de eliminar compuestos recalcitrantes, lo que hace necesaria su combinación con otro u otros sistemas de tratamiento como pre- o post-tratamiento. Una eliminación de estos compuestos recalcitrantes se puede lograr mediante la aplicación de procesos físico-químicos (Ntampou *et al.*, 2006).

En la bibliografía se encuentran combinaciones de procesos biológicos y físico-químicos de todo tipo. Por ejemplo, un sistema de tratamiento físico-químico como los procesos de membranas (Baumgarten *et al.*, 1996), adsorción (Horan *et al.*, 1997; Schwarzenbeck *et al.*, 2003) o precipitación química (Li *et al.*, 2001) o bien varios sistemas de tratamiento físico-químico combinados entre sí (Uygur *et al.*, 2004; Bila *et al.*, 2005), utilizados como pre-tratamiento de un proceso biológico.

También es frecuente el uso de procesos físico-químicos, como por ejemplo procesos de membrana (Bohdziewicz *et al.*, 2001), como post-tratamiento del sistema biológico o emplear procesos físico-químicos antes y después del tratamiento biológico (Ahn *et al.*, 2002).

Para el caso del lixiviado del vertedero de Alhendín, como complemento del proceso biológico de lechos inundados, se podría aplicar un proceso físico-químico de coagulación-floculación como el investigado previamente. Este proceso ha sido aplicado por numerosos autores en combinación con tratamientos biológicos como pre- y post-tratamiento o como una etapa de un tratamiento en el que se combinan sistemas físico-químicos y biológicos (Gau *et al.*, 1996; Chen, 1996; Lin *et al.*, 2000; Ahn *et al.*, 2002b; Kargi *et al.*, 2003; Uygur *et al.*, 2004; Bila *et al.*, 2005). Sería necesario realizar nuevos ensayos combinando los dos procesos investigados, empleando el sistema de tratamiento físico-químico de coagulación como pre- y post-tratamiento del lecho inundado con objeto de determinar la configuración más eficiente. Esto se propone como una línea futura de investigación.

Debido a los bajos rendimientos de eliminación de nitrógeno obtenidos mediante el sistema de lechos inundados y considerando las altas concentraciones de amonio en el lixiviado influente, sería recomendable emplear alternativamente métodos físico-químicos para eliminar el amonio como la precipitación MAP y el lavado con aire (Kabdash *et al.*, 2000), comentados en la parte introductoria.

#### **8.3.1.11. Conclusiones previas**

- El lixiviado del vertedero de Alhendín contiene una densidad de microorganismos ( $1.6 \times 10^6$  ufc/ml de microorganismos mesófilos totales) que, con ayuda de licor mezcla de una depuradora de fangos activos, son capaces de crecer y formar una biopelícula estable adherida al relleno, sin necesidad de añadir un inóculo específico.
- La presencia de una segunda columna conectada en serie y un aumento de la recirculación por encima del 250% no mejoran significativamente los rendimientos de eliminación de contaminantes del lixiviado del vertedero de Alhendín mediante un sistema de lechos inundados.

- La introducción de aire en las columnas mejora significativamente las eficiencias de eliminación de materia orgánica, aunque las burbujas de aire ascendentes aumentan la concentración de sólidos en suspensión debido a una erosión del filtro y desprendimiento de biopelícula. Con una carga volúmica de  $25.06 \pm 2.58$  kg DQO/m<sup>3</sup>d se consiguen eficiencias máximas de eliminación de DQO, DBO<sub>5</sub> y ST del  $66.68 \pm 7.65\%$ ,  $91.17 \pm 3.19\%$  y  $21.69 \pm 5.56\%$ , respectivamente en la columna aireada. Las de SST y SSV alcanzan el  $41.95 \pm 5.94\%$  y  $41.40 \pm 11.53\%$ , respectivamente, para la columna no aireada. El sistema también permite la reducción de la concentración de distintos cationes y de aniones como consecuencia de las propiedades de carga de tanto el material soporte como de la biopelícula. Esta reducción es del  $60.99 \pm 14.16\%$  para Ca<sup>2+</sup> y del 100% para F<sup>-</sup>.
- Un aumento de la recirculación por encima del 200% no mejora significativamente los rendimientos de eliminación de contaminantes. A cargas volúmicas por encima de  $36.42 \pm 2.99$  kg DQO/m<sup>3</sup>d un aumento en la recirculación provoca un descenso en las eficiencias de eliminación de DQO.
- Tras mantener la planta de lechos inundados funcionando durante 7 días en modo discontinuo (Batch) con el mismo lixiviado, se consiguen eliminaciones máximas del 55-60% de la DQO y del 83-97% de la DBO<sub>5</sub> a partir del segundo día de funcionamiento, manteniéndose prácticamente constantes los rendimientos durante el resto de la semana. De estos resultados se deduce que en torno al 40% de la DQO del lixiviado es no biodegradable. Los porcentajes máximos de eliminación de sólidos dependen de la concentración inicial en el lixiviado.
- Un aumento de la carga hidráulica provoca un descenso en los rendimientos de eliminación de DQO, DBO<sub>5</sub> y sólidos totales. Los mejores resultados se obtienen con una carga hidráulica de  $0.71$  m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>d. La eficiencia de eliminación de sólidos en suspensión totales y volátiles no se ve significativamente afectada por la carga hidráulica.
- El sistema de lechos inundados es una tecnología viable para la eliminación de la parte biodegradable de la materia orgánica contenida en el lixiviado del

vertedero de Alhendín, aunque requiere un pre- o post-tratamiento para la eliminación de compuestos refractarios.

### 8.3.2. Planta de lechos inundados a escala de laboratorio de Bristol

#### 8.3.2.1. Plan de trabajo

Los ensayos con la planta de lechos inundados a escala de laboratorio de Bristol se realizaron con lixiviado procedente del vertedero de Harnhill. Debido a la variabilidad de composición del lixiviado en función del pozo de extracción, sólo se emplearon muestras tomadas de la torre de extracción 3, ubicada en el centro de la fase 4 del vertedero.

A continuación se describen las fases seguidas durante la investigación:

- En primer lugar se realizó el diseño y montaje de la planta a escala de laboratorio y la selección y caracterización del material de relleno a utilizar como material soporte para el crecimiento de la biopelícula.
- Tras el montaje de la planta a escala de laboratorio, se pasó a su puesta en marcha y al estudio del crecimiento de la biopelícula sobre el material soporte.
- Una vez formada una biopelícula estable sobre el material soporte, se estudió la influencia de la temperatura en los rendimientos del proceso. El experimento se realizó por triplicado, con 3 columnas aireadas idénticas, trabajando en las mismas condiciones. También se trató de establecer una columna control libre de microorganismos.

Tabla 8.98. Condiciones de operación de la planta de lechos inundados de Bristol.

Variable	Valor
Configuración	3 columnas aireadas tamaño probeta + Columna control
Caudal de entrada (Qe)	0.6 l/d
Carga hidráulica (Ch)	0.21 m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> d
Tiempo de retención hidráulica (TRH)	15.95 h
Carga volúmica (Cv)	23.51±6.31 kg DQO/m <sup>3</sup> d
Recirculación	200%
Caudal de aire (Qair)	33.96 m <sup>3</sup> aire/m <sup>3</sup> d
Temperatura	20, 30, 40, 45 °C
Ciclos	7 días-lavado

En la tabla 8.98 se muestran las condiciones de operación de esta fase de la investigación. La toma de muestras y su análisis se realizó en la entrada y salida de cada columna con una periodicidad diaria.

### **8.3.2.2. Descripción de la planta de lechos inundados a escala de laboratorio utilizada en la investigación realizada en Bristol**

Para la evaluación de la capacidad de eliminación de contaminantes del sistema biológico de lechos inundados aplicado al tratamiento del lixiviado del vertedero de Harnhill, se optó por emplear una planta a escala de laboratorio, al igual en los ensayos realizados en Granada.

La planta de lechos inundados a escala de laboratorio empleada en los experimentos de Bristol se diseñó teniendo en cuenta ensayos previos realizados con lixiviado en plantas de aspecto similar (Matarán, 2002). Las dimensiones de la planta se tomaron de forma que fuesen lo más parecidas posible a la planta usada previamente en Granada a mayor escala para que los resultados fuesen escalables. La superficie es la misma que en la planta de Granada, al tener ambas el mismo diámetro.

El aspecto de la planta y de los equipos empleados se ilustra en la figura 8.98.



Figura 8.98. Planta de lechos inundados a escala de laboratorio empleada en Bristol.

En la tabla 8.99 se recogen las principales características de la planta de lechos inundados a escala de laboratorio empleada en los experimentos realizados en Bristol.

Tabla 8.99. Características de la planta de lechos inundados a escala de laboratorio utilizada en Bristol.

CARACTERÍSTICA	VALOR
Diámetro	6 cm
Altura de las columnas	41.7 cm
Altura de lecho	30 cm
Superficie	$2.83 \times 10^{-3} \text{ m}^2$
Volumen del lecho	$8.48 \times 10^{-4} \text{ m}^3$
Volumen efectivo (44%)	$3.73 \times 10^{-4} \text{ m}^3$

La planta se ubicó en el laboratorio de microbiología de la Facultad de Ciencias Aplicadas de la Universidad del Oeste de Inglaterra (UWE, University of the West of England) de Bristol, en el interior de una campana de gases para evitar problemas de olores. Estaba formada por 4 columnas, de las cuales 3 eran idénticas, formando un triplicado, con objeto de determinar la reproducibilidad del experimento. La otra columna se pretendió que actuase como una columna control libre de microorganismos, con objeto de determinar la contribución de los microorganismos en la eliminación de contaminantes del lixiviado. Todas las columnas se colocaron en el interior de un controlador de temperatura (Stuart<sup>®</sup> Scientific) para poder estudiar también el efecto de la temperatura en el proceso.

Como columnas se tomaron probetas de 1 litro de volumen, de una altura total de 41.7 cm, con una altura de relleno de 30 cm y un diámetro interno de 6 cm. Para el aporte de lixiviado a la planta, así como para recirculación del lixiviado de salida se usó la misma bomba peristáltica del modelo Watson Marlow<sup>®</sup> 205U, de 12 canales, usando tubos de silicona de distinto diámetro. Se colocó un agitador magnético en el recipiente de entrada para homogeneizar el influente. Todas las columnas funcionaron en condiciones aireadas con aporte de aire mediante 3 bombas tipo pecera. La medición del caudal de aire se realizó determinando el volumen de agua que el aire aplicado era capaz de desplazar en un determinado tiempo, calculándose el caudal como el cociente entre el volumen de agua desplazado y el tiempo. Al igual que en los experimentos realizados en Granada, el caudal de entrada de lixiviado y de recirculación se reguló al inicio del experimento y se controló diariamente, asegurándose de que se mantenía constante y corrigiéndose en caso contrario. La toma de muestras se realizó cada 24 horas a través de una salida ubicada en la parte inferior de cada columna.

### 8.3.2.3. Material de relleno

Como material de relleno se utilizó el mismo tipo de material empleado en la planta de lechos inundados de Granada y de un tamaño muy similar (6.7-10 mm de diámetro). Su tamaño se seleccionó mediante molienda y tamizado. Este relleno cerámico se obtuvo a partir de trozos de ladrillo ingleses. A pesar de ser el mismo tipo de material, no se puede garantizar que las propiedades de ambos y su composición sean las mismas, ya que la materia prima empleada en la fabricación del ladrillo puede variar de una zona a otra y de un país a otro. Por este motivo, se realizó una caracterización del material soporte previo a la puesta en marcha de la planta de lechos inundados. El color también difería entre los rellenos, siendo el de Bristol de un color más rojizo que el de Granada (figura 8.99), probablemente debido a diferencias en las arcillas empleadas para la fabricación del ladrillo. Las principales características del material soporte (diámetro, densidad aparente, densidad real y porosidad) se muestran en la tabla 8.100.



Tabla 8.100. Características del material soporte utilizado en la planta de lechos inundados de Bristol.

CARACTERÍSTICA	VALOR
Diámetro (mm)	6.7-10
Densidad aparente (Da) (g/cm <sup>3</sup> )	1.18
Densidad real (Dr) (g/cm <sup>3</sup> )	2.68
Porosidad (%)	56.06

Figura 8.99. Material soporte usado en Bristol.

La densidad aparente presentó un valor de 1.18 g/cm<sup>3</sup>, superior al obtenido para el relleno empleado en Granada (0.76 g/cm<sup>3</sup>). La densidad real, sin embargo fue muy similar para los dos rellenos (2.68 g/cm<sup>3</sup> en el relleno de Bristol frente a 2.87 g/cm<sup>3</sup> en el relleno de Granada). El relleno de Bristol presentó además una mayor porosidad (56.06%) que el relleno de Granada (47%). Esta porosidad también fue superior a la de otros materiales cerámicos (49%) (Bouwer *et al.*, 2000) y de porcelana (48%) (Fernández Polanco *et al.*, 2000), aunque inferior a la de los anillos de polipropileno usados por Oh *et al.* (2001) que presentaron una porosidad del 93%.

En las fotografías de microscopía electrónica de barrido ambiental de la figura 8.100 se muestra el aspecto del material soporte a distinta escala de detalle. A mayor detalle, se observa en el material soporte una superficie amorfa con una alta área superficial. La superficie irregular del soporte, con abundantes oquedades y sitios de fijación para los microorganismos convierte a este material en idóneo para la formación de biopelículas (Vílchez, 2005).

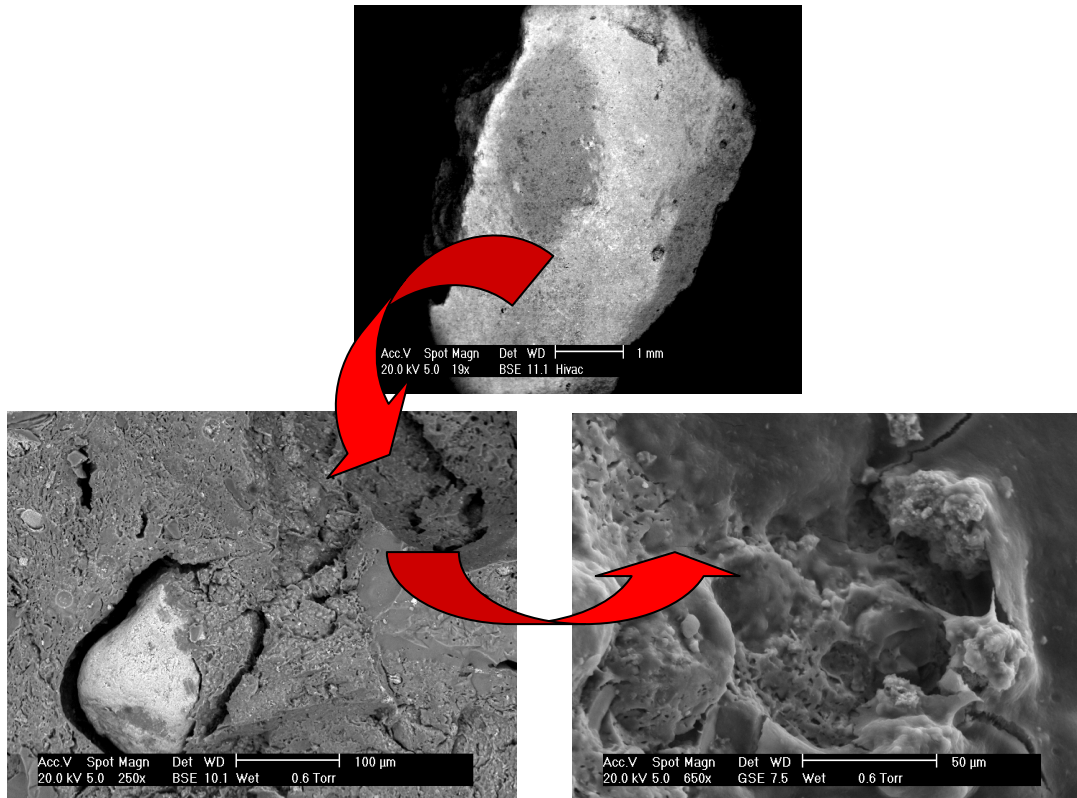


Figura 8.100. Aspecto del material soporte a distinta escala de detalle.

Por otro lado, se determinó también la composición elemental del material soporte en distintas zonas dentro de una misma muestra. En la figura 8.101 se muestra una fotografía de microscopía electrónica de barrido ambiental con los resultados obtenidos en las distintas zonas analizadas.

Al igual que ocurría con el material soporte empleado en la planta de Granada, la composición no fue homogénea a lo largo de toda la superficie, sino que varió dependiendo de la zona analizada.



## Resultados y discusión

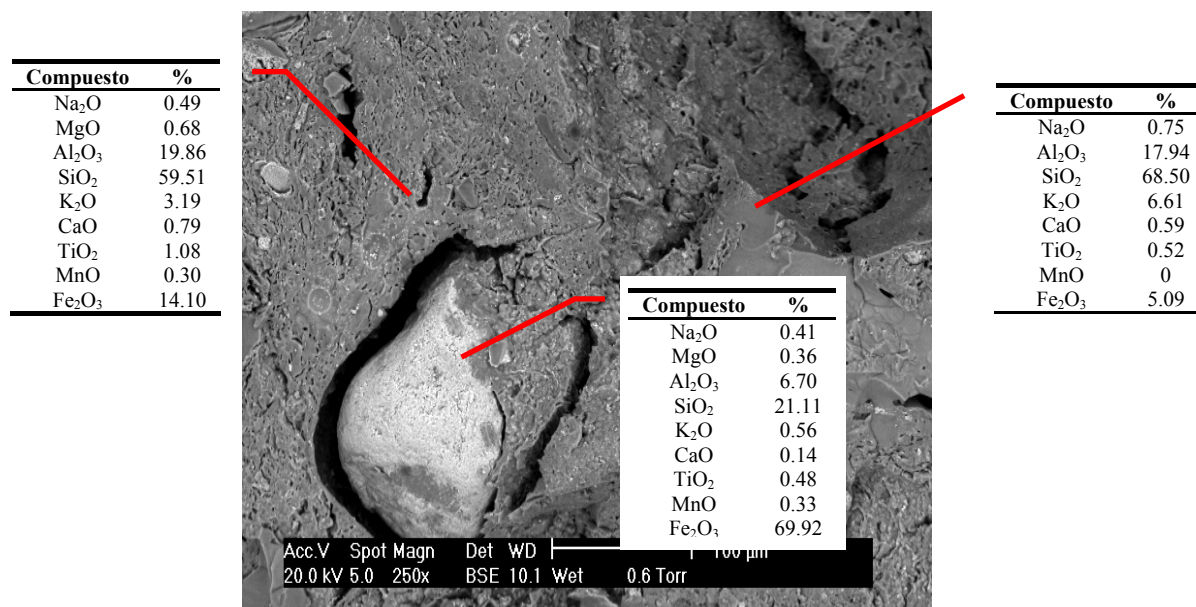


Figura 8.101. Fotografía de microscopía electrónica de barrido ambiental del material de relleno usado en Bristol, indicando la variación en composición según la zona analizada.

En muestras trituradas los resultados fueron más homogéneos (Figura 8.102). Los principales elementos detectados fueron silicio, aluminio y hierro, con una abundancia media en las muestras trituradas del  $65.41 \pm 0.30$ ,  $16.89 \pm 0.30$  y  $11.50 \pm 0.60\%$ , respectivamente. También se detectaron pequeñas cantidades de sodio, potasio, magnesio, calcio y titanio.

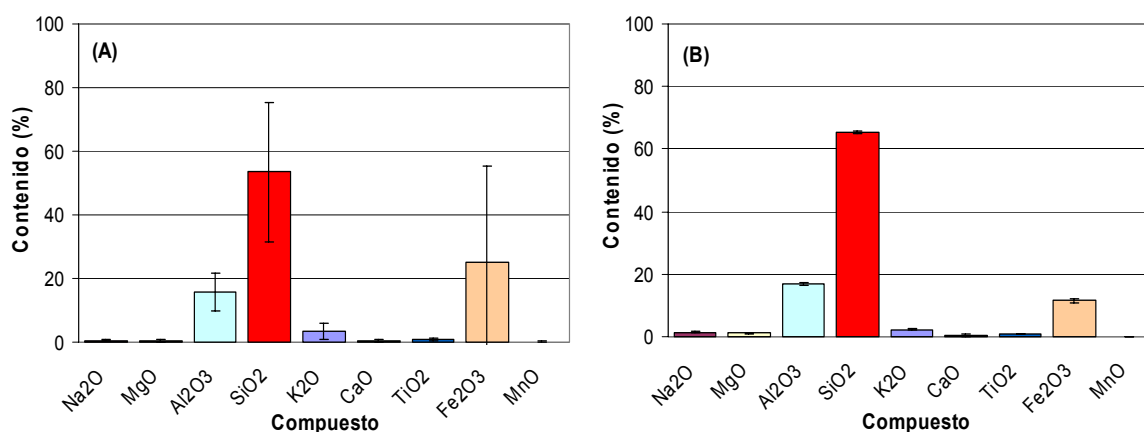


Figura 8.102. Principales componentes detectados en el material soporte empleado en los experimentos realizados en Bristol: (A) en muestras sin triturar, (B) en muestras trituradas.

En algunas de las muestras no trituradas se detectó también manganeso. Sin embargo, no se detectó estroncio ni azufre, detectado en alguna de las muestras del relleno de Granada, elementos menos comunes en materiales arcillosos. El

contenido en los distintos compuestos difiere ligeramente en relación al relleno de Granada, presentando un mayor contenido en sílice y en hierro y un menor contenido en calcio. A pesar de estas diferencias, sigue demostrándose la naturaleza arcillosa del material de relleno, cuyas propiedades de intercambio iónico pueden ser útiles tanto para la formación de la biopelícula como para la depuración del lixiviado.

#### **8.3.2.4. Puesta en marcha. Formación de la biopelícula**

En la puesta en marcha de la planta de lechos inundados de Granada, como se comentó en el apartado 8.3.1.4, tras demostrar que el lixiviado contenía una densidad de microorganismos adecuada ( $1.6 \times 10^6$  ufc/ml, microorganismos mesófilos totales) se optó por no utilizar ningún inóculo externo, sino emplear los propios microorganismos contenidos en el lixiviado. Por otro lado, basándose en las investigaciones realizadas por otros autores (Hoilijoki *et al.*, 2000; Zouboulis *et al.*, 2001; Jokela *et al.*, 2002), en las que se empleó licor mezcla de depuradoras de fangos activos para la formación de la biopelícula, se decidió utilizar también licor mezcla para acelerar la formación de la biopelícula, una vez comprobado que los microorganismos eran capaces de crecer con lixiviado.

Para la puesta en marcha de la planta de lechos inundados empleada durante la investigación realizada en Bristol, en cambio, se optó por realizar un estudio sobre el crecimiento de la biopelícula y su diversidad, así como sobre la necesidad de inocular con licor mezcla.

El experimento se realizó con cuatro columnas de lechos inundados idénticas. Tres de estas columnas (columnas 1, 2 y 3) se inocularon con licor mezcla de la depuradora de Avonmouth, cercana a la ciudad de Bristol, mientras que a la columna 4 sólo se le aportó lixiviado, dejándolo que se formara la biopelícula sólo con las bacterias contenidas en el propio lixiviado. Las columnas 1, 2 y 3 estuvieron alimentándose sólo con licor mezcla a temperatura ambiente (25 °C) durante 24 horas con un caudal de entrada de 0.85 l/d y una recirculación del 200%, mientras que la columna 4 se alimentó sólo con agua destilada. Tras 24 horas se pasó a aportar a las cuatro columnas lixiviado diluido con agua destilada en una relación

1:4, manteniendo el mismo caudal de entrada y de recirculación, dejando reemplazar el contenido de las columnas. Tras 5 días se colocó lixiviado diluido a la mitad y finalmente, al 7º día, lixiviado sin diluir.

El estudio sobre el desarrollo de la biopelícula sobre la superficie del material soporte dentro de las columnas se realizó mediante la toma de muestras de fragmentos individuales de ladrillo a diferentes intervalos de tiempo durante un período de dos semanas. Cada fragmento a extraer había sido previamente pesado y etiquetado. Tras la toma de muestras de los fragmentos correspondientes en el período de tiempo determinado, se procedió a una extracción de la biopelícula y recuento en placa de aerobios y anaerobios, expresando los resultados como número viable de células por gramo de peso del material soporte. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 8.101 para el caso de microorganismos aerobios/facultativos y en la tabla 8.102 para microorganismos anaerobios. En dichas tablas también se indica la media y desviación típica de los resultados obtenidos en las 4 columnas.

Tabla 8.101. Resultados del recuento de aerobios/facultativos de la biopelícula extraída de las distintas muestras de material soporte.

Aerobios/facultativos (ufc/g material soporte)						
Tiempo (h)	C1	C2	C3	C4	Media	Desviación típica
0	$1.67 \times 10^3$	$1.23 \times 10^3$	0	$1.75 \times 10^3$	$1.16 \times 10^3$	$8.08 \times 10^2$
0.16	$5.61 \times 10^7$	$3.07 \times 10^7$	$1.16 \times 10^7$	$1.61 \times 10^7$	$2.86 \times 10^7$	$2.00 \times 10^7$
23	$2.10 \times 10^8$	$9.83 \times 10^7$	$5.66 \times 10^7$	$6.24 \times 10^7$	$1.07 \times 10^8$	$7.14 \times 10^7$
45	$1.48 \times 10^8$	$2.81 \times 10^7$	$8.40 \times 10^7$	$1.41 \times 10^8$	$1.00 \times 10^8$	$5.59 \times 10^7$
115	$2.05 \times 10^8$	$6.69 \times 10^8$	$6.51 \times 10^7$	$2.79 \times 10^8$	$3.05 \times 10^8$	$2.59 \times 10^8$
139	$1.47 \times 10^8$	$2.10 \times 10^8$	$1.39 \times 10^8$	$5.37 \times 10^8$	$2.59 \times 10^8$	$1.89 \times 10^8$
336	$6.35 \times 10^7$	$8.90 \times 10^7$	$3.16 \times 10^7$	$3.65 \times 10^8$	$1.37 \times 10^8$	$1.54 \times 10^8$

Tabla 8.102. Resultados del recuento de anaerobios de la biopelícula extraída de las distintas muestras de material soporte.

Anaerobios (ufc/g material soporte)						
Tiempo (h)	C1	C2	C3	C4	Media	Desviación típica
0	$1.49 \times 10^3$	$1.76 \times 10^2$	$5.15 \times 10^2$	$1.94 \times 10^2$	$5.93 \times 10^2$	$6.16 \times 10^2$
0.16	$4.28 \times 10^6$	$5.05 \times 10^6$	$3.52 \times 10^6$	$1.70 \times 10^6$	$3.64 \times 10^6$	$1.44 \times 10^6$
23	$8.84 \times 10^6$	$3.59 \times 10^6$	$9.57 \times 10^6$	$1.21 \times 10^7$	$8.52 \times 10^6$	$3.58 \times 10^6$
45	$1.11 \times 10^7$	$1.70 \times 10^6$	$1.12 \times 10^7$	$3.65 \times 10^7$	$1.51 \times 10^7$	$1.49 \times 10^7$
115	$1.86 \times 10^6$	$1.64 \times 10^7$	$9.49 \times 10^6$	$1.56 \times 10^7$	$1.08 \times 10^7$	$6.72 \times 10^6$
139	$3.50 \times 10^6$	$1.14 \times 10^7$	$2.82 \times 10^6$	$1.26 \times 10^7$	$7.56 \times 10^6$	$5.12 \times 10^6$
336	$1.34 \times 10^6$	$9.62 \times 10^6$	$3.34 \times 10^6$	$2.75 \times 10^7$	$1.04 \times 10^7$	$1.19 \times 10^7$

Como se puede observar en las tablas anteriores, los resultados obtenidos sobre crecimiento de la biopelícula en las 4 columnas fueron muy similares. No se detectaron diferencias estadísticamente significativas ( $p < 0.05$ ) entre ninguna de las 4 columnas en relación al recuento de microorganismos, ni para aerobios/facultativos ni para anaerobios. De esto se deduce que no es necesario inocular las columnas con licor mezcla, sino que la biopelícula se puede formar igualmente sólo con las propias bacterias contenidas en el lixiviado. En algunos casos incluso los valores del recuento de microorganismos fueron superiores para la columna inoculada sólo con lixiviado (C4).

La evolución del crecimiento de la biopelícula con respecto al tiempo se muestra en la figura 8.103. Dicha figura representa a escala logarítmica la media de los resultados obtenidos en las 4 columnas en el período muestreado, para microorganismos aerobios/facultativos y anaerobios. Ambas curvas muestran un rápido crecimiento inicial y una estabilización posterior. En ambos casos, la forma de la curva se ajustó a una ecuación logarítmica.

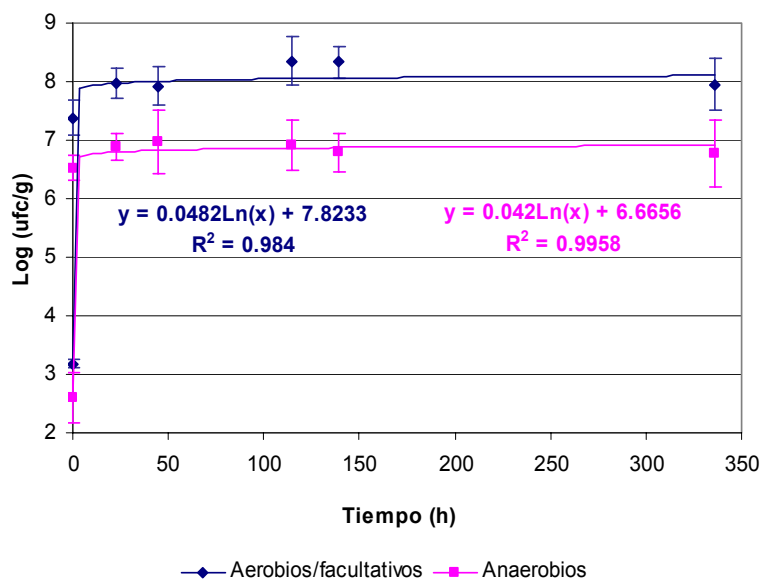


Figura 8.103. Evolución del crecimiento de la biopelícula sobre el material de relleno con respecto al tiempo (aerobios/facultativos y anaerobios). Ecuación de ajuste.

La microflora tanto aerobia/facultativa como anaerobia de cada fragmento de material soporte previo a su inmersión en las columnas fue muy baja, en torno a  $10^3$  ufc/g para el caso de los aerobios/facultativos y en torno a  $10^2$  ufc/g para los

anaerobios. Tras 10 minutos de inmersión en las columnas se obtuvieron  $2.86 \pm 2.00 \times 10^7$  ufc/g para las especies aerobias/facultativas y  $3.64 \pm 1.44 \times 10^6$  ufc/g para las especies anaerobias. Posteriormente, el número de aerobios/facultativos aumentó hacia una población de entre  $1.0 \times 10^8 \pm 5.59 \times 10^7$  y  $3.05 \pm 2.59 \times 10^8$  ufc/g y el de anaerobios hacia una población de entre  $7.56 \pm 5.12 \times 10^6$  y  $1.51 \pm 1.49 \times 10^7$  ufc/g. Se mostraron diferencias estadísticamente significativas ( $p < 0.05$ ) entre el número de microorganismos aerobios y el de anaerobios. La proporción de anaerobios fue siempre más baja (aproximadamente una unidad logarítmica menor), en todos los puntos, de forma que el número de colonias contadas en las placas anaerobias fue sólo un 10% del número contado en las placas aerobias para todos los puntos muestreados.

La unión inicial de las células a la superficie del material soporte recién inmerso en las columnas fue muy rápida. Para el caso de los microorganismos aerobios/facultativos, la superficie comenzó con en torno a  $10^3$  ufc/g y se obtuvieron por encima de  $10^7$  ufc/g en tan sólo 10 minutos. Posteriormente, la acumulación de biopelícula fue mucho más lenta, aumentando 30 veces hasta valores en torno a  $3.0 \times 10^8$  ufc/g a las 115 horas (5º día) y permaneciendo aproximadamente constante en tiempos posteriores. Para los microorganismos anaerobios el comportamiento fue similar, aunque el número de microorganismos fue aproximadamente una unidad logarítmica menor.

De estos resultados se deduce que la colonización del material soporte por parte de las bacterias es muy rápida y que al cabo de 24 horas la biopelícula es ya estable. Todas las fases de formación de la biopelícula comentadas en la parte introductoria de este trabajo (acondicionamiento del material soporte, transporte de células microbianas al material soporte, adsorción reversible, adsorción irreversible, crecimiento y división, atrapamiento y separación) (Characklis *et al.*, 1990; Percival *et al.*, 2000) se completan en el primer día de inmersión del fragmento de material soporte dentro de la columna en contacto con lixiviado. En consecuencia, el estudio realizado demuestra la idoneidad del material soporte seleccionado para el crecimiento de la biopelícula a partir de los microorganismos existentes en el lixiviado.

En general, la diversidad de la flora obtenida en el recuento en placa fue alta (ver figura 8.104); se observaron en el medio de cultivo de 8 a 15 morfotipos diferentes de colonias, tanto aerobias/facultativas como anaerobias y se asume que cada morfotipo diferente representa una especie diferente.

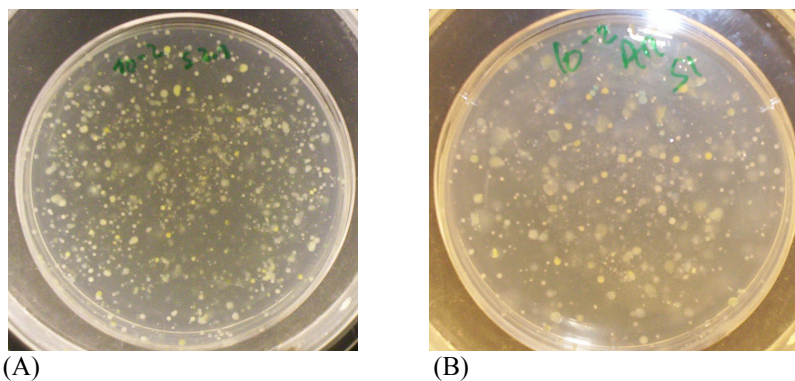


Figura 8.104. Diferente morfología de las colonias: (A) aerobias/facultativas, (B) anaerobias.

Parte de la muestra obtenida tras extraer la biopelícula (0.05 ml) se colocó también en portas de vidrio de microscopio, se dejó secar y se fijó con calor antes de aplicarle una tinción de Gram. Las muestras de tinción de Gram se inspeccionaron mediante un microscopio óptico (usando un objetivo de 100 aumentos) y se tomaron fotografías mediante cámara digital. De la misma forma, la observación microscópica de la tinción de Gram mostró una flora muy diversa, con una alta variedad de diferentes tipos de especies, incluyendo formas filamentosas, bacilares y cocos tanto Gram positivas (azul) como Gram negativas (rojo). En la figura 8.105 se muestra una fotografía de la tinción de Gram realizada en donde se señala un ejemplo de los distintos tipos de bacterias.

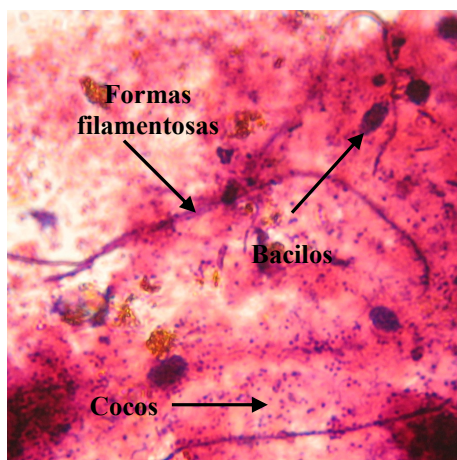


Figura 8.105. Diferentes tipos de Gram positivos (azul) y Gram negativos (rojo).



En la figura 8.106 se pueden apreciar los diferentes tipos y agrupaciones de Gram positivos (azul) y Gram negativos (rojo) detectados en la biopelícula extraída.

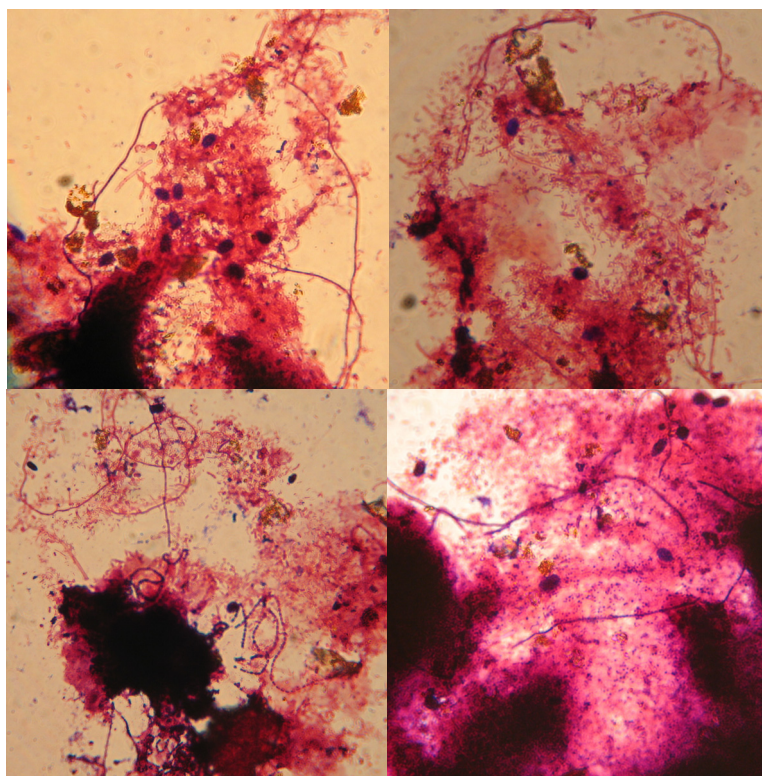


Figura 8.106. Diferentes tipos y agrupaciones de Gram positivos (azul) y Gram negativos (rojo).

Además se observaron células de diferentes tamaños (cocos grandes y pequeños; bacilos grandes y pequeños) y células en diferentes disposiciones (cadenas de longitud variable, parejas y agrupaciones). En particular, se observaron agrupaciones heterogéneas de células (microagregados) con muchos de los diferentes tipos de células descritas anteriormente juntas (Figura 8.107).

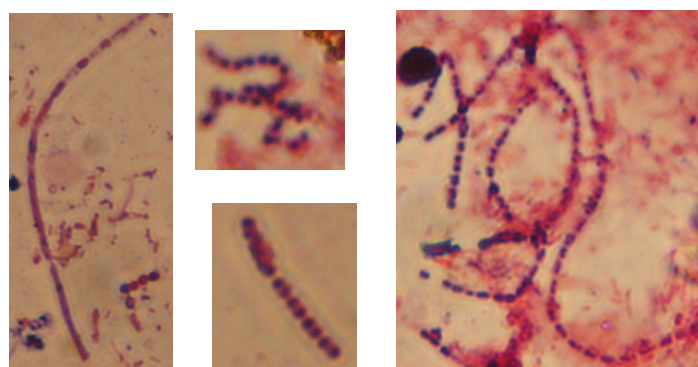


Figura 8.107. Distintas agrupaciones de bacterias Gram positivas y Gram negativas de distinto tipo.

Algunas muestras de material soporte se prepararon también para inspección y fotografiado mediante microscopía electrónica de barrido ambiental con objeto de visualizar la biopelícula formada sobre el mismo. En la figura 8.108 se muestran algunas de las imágenes tomadas. En las distintas fotografías se muestra el aspecto de la biopelícula unida al material soporte a distinta escala. Destaca la presencia de exopolisacárido uniendo los diferentes tipos de células. Esto demostró que la superficie del material soporte había sido ya colonizada por una biopelícula.

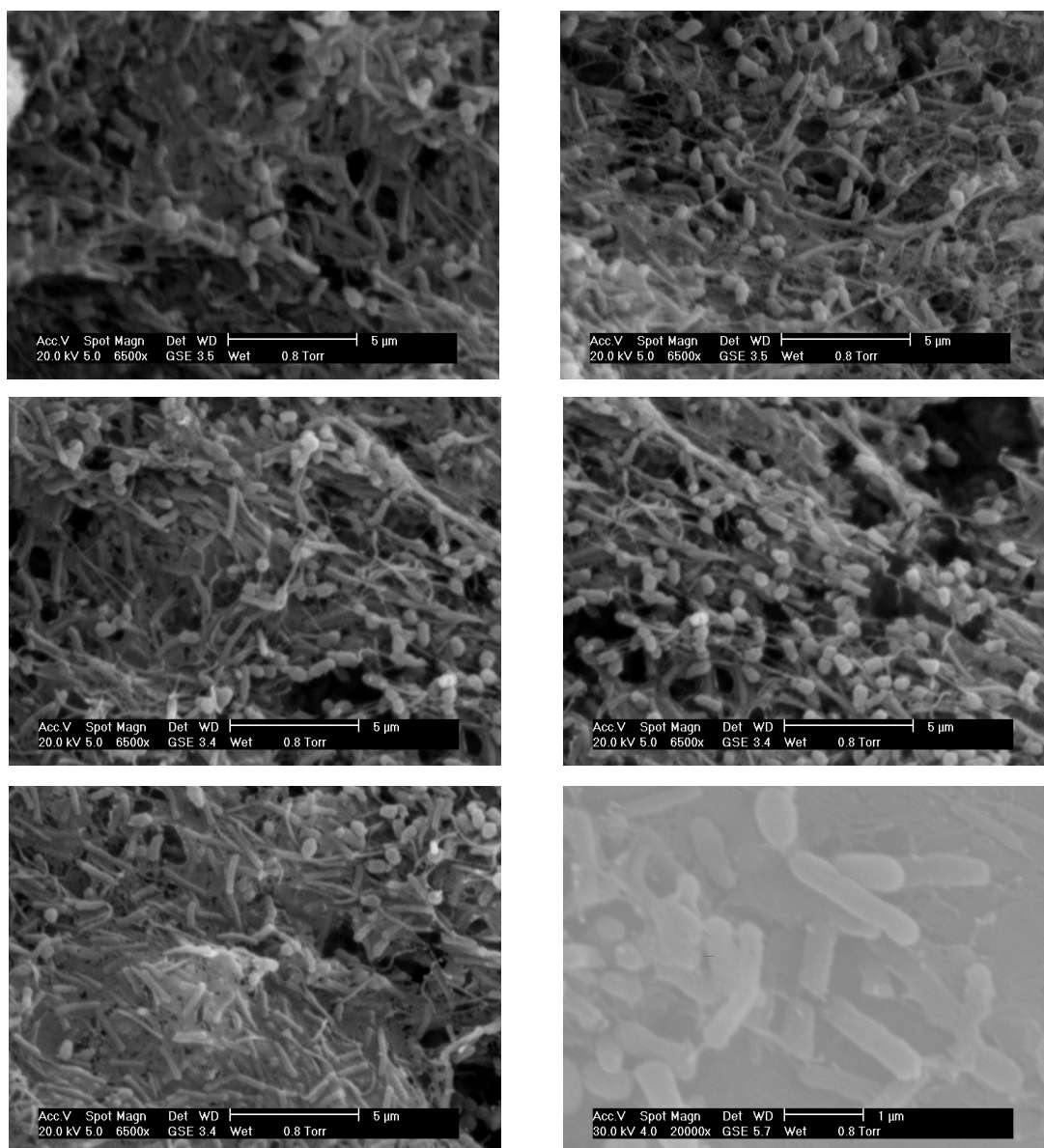


Figura 8.108. Fotografías de microscopía electrónica de barrido ambiental mostrando la superficie del material soporte colonizada por la biopelícula.



Diversos estudios realizados por distintos autores en diferentes muestras de lixiviado de vertedero han demostrado la existencia de una alta diversidad de microorganismos en este tipo efluente. Se han detectado desde bacterias anaerobias como las metanógenas (Huang *et al.*, 2002; Huang *et al.*, 2003), sulfatorreductoras (Daly *et al.*, 2000) y celulolíticas (Van Dyke *et al.*, 2002; Burrell *et al.*, 2004) hasta distintas bacterias aerobias y anaerobias facultativas (Hale Boothe *et al.*, 2001). También se han identificado bacterias nitrificantes-desnitrificantes (Etchebehere *et al.*, 2001; Etchebehere *et al.*, 2002; Calli *et al.*, 2003). Sin embargo, la inmensa mayoría de la diversidad microbiana presente en lixiviados está aún sin caracterizar, e incluso algunos autores han llegado a encontrar secuencias no coincidentes con ninguna otra secuencia analizada hasta el momento (Etchebehere *et al.*, 2002; Huang *et al.*, 2004; Huang *et al.*, 2005; Tian *et al.*, 2005). Toda esta diversidad de microorganismos existentes en el lixiviado incrementa la capacidad depuradora de la biopelícula formada sobre el material soporte.

Por otro lado, el tipo y número de microorganismos existentes en el lixiviado del vertedero de Harnhill puede diferir de los contenidos en el lixiviado del vertedero de Alhendín, lo que se puede atribuir a diferentes factores, principalmente a diferencias en la gestión del lixiviado. Las muestras del lixiviado del vertedero de Harnhill, al tomarse directamente del fondo del vertedero en contacto directo con los residuos y, en consecuencia, al estar más tiempo en contacto íntimo con los residuos en proceso de degradación en un ambiente rico en microorganismos, pueden contener un mayor número de microorganismos. El lixiviado del vertedero de Alhendín, en cambio, al almacenarse en balsas y recircularse de nuevo al vertedero puede desarrollar otro tipo de microorganismos. Resultaría interesante realizar un estudio similar con lixiviado del vertedero de Alhendín y comparar los resultados. También sería interesante realizar un estudio de biodiversidad con técnicas genéticas, tanto de los microorganismos contenidos en el lixiviado como los de la biopelícula formada sobre el material soporte, ya que podrían incluso llegar a descubrirse especies bacterianas no caracterizadas aún. Esto podría proponerse como una línea futura de investigación.

Una vez comprobada la existencia de una biopelícula estable adherida al material soporte se pasó a estudiar la influencia de la temperatura en los rendimientos del proceso.

### 8.3.2.5. Consideraciones previas

#### A) Alcance del estado estacionario

En los experimentos realizados en Bristol, la planta se mantuvo en las mismas condiciones durante 7 días, aunque sólo se tomaron muestras de salida durante 5 días. Debido a que se trabajó con un triplicado del experimento (columnas C1, C2 y C4) fue posible obtener datos representativos en un menor intervalo de tiempo. En la figura 8.109 se muestra un ejemplo de la evolución temporal de los rendimientos de eliminación de DQO (media de las tres columnas) obtenidos durante los experimentos a 20°C. A las demás temperaturas ensayadas la evolución de los rendimientos fue similar. En general, se alcanzó el estado estacionario durante los primeros días de funcionamiento, manteniéndose en condiciones más o menos estables durante el período de estudio. La evolución de los rendimientos de eliminación se ajustó generalmente a una ecuación logarítmica como la que se muestra en la figura 8.109.

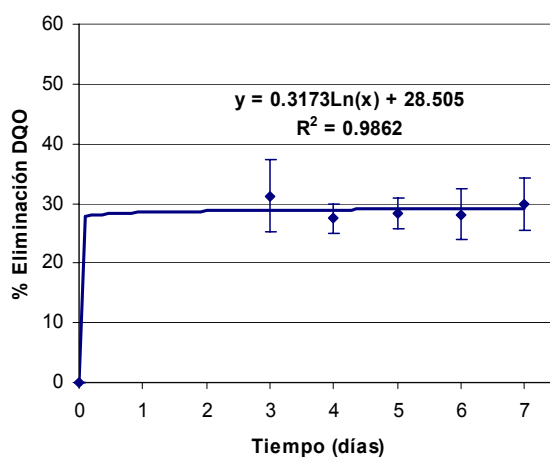


Figura 8.109. Ejemplo de evolución temporal de los rendimientos de eliminación de DQO (media 3 columnas) obtenidos a lo largo de los experimentos. Alcance del estado estacionario.

Las tres columnas idénticas funcionando en las mismas condiciones dieron resultados muy parecidos, con desviaciones típicas en general inferiores al 5%. En la

tabla 8.103 se muestra el análisis de varianza realizado (tabla ANOVA) comparando los resultados obtenidos en las columnas C1, C2 y C4 (triplicado). Como se observa en dicha tabla no existen diferencias estadísticamente significativas para ninguno de los parámetros analizados. Esta homogeneidad obtenida en los resultados del triplicado del experimento demuestra la reproducibilidad del mismo. Esto confirmaría la validez de los resultados de los experimentos realizados en la planta de lechos de inundados de Granada con una sola columna, mantenida varios días en las mismas condiciones.

Tabla 8.103. Análisis de varianza comparando los resultados obtenidos en el triplicado del experimento (columnas C1, C2 y C4).

Parámetro	Suma de cuadrados	g.l.	Media cuadrática	F	Significación (p<0.05)
DQO	63.028	2	31.514	0.848	0.433
DBO <sub>5</sub>	13.575	2	6.788	0.063	0.939
SST	79.175	2	39.587	1.446	0.244
pH	0.125	2	0.062	1.255	0.293
POR	197.916	2	98.958	0.679	0.511
Conductividad	48.150	2	24.075	0.525	0.595

Teniendo en cuenta esto, en este caso para el análisis estadístico de los resultados obtenidos se emplearon los datos diarios de las 3 columnas, una vez alcanzado el estado estacionario, considerándolas como si fuesen una sola. Para representaciones gráficas y comparaciones entre distintas condiciones se utilizó la media y desviación típica de las 3 columnas durante el período de funcionamiento, a partir del alcance del estado estacionario.

### **B) Lavado del biofiltro**

En esta planta, debido a sus pequeñas dimensiones el lavado se realizó de forma manual, vaciando el contenido en un recipiente con lixiviado tratado y agitando el mismo para desprender del relleno los sólidos retenidos y el exceso de biopelícula y de esa forma evitar la colmatación del filtro. Este lavado con una periodicidad de 7 días, fue suficiente para evitar pérdidas de carga y reducción en los rendimientos, además de permitir un estudio estadístico homogéneo de los resultados.

### C) Establecimiento de un “reactor control”

En los experimentos se trató de establecer un “reactor control”, libre de microorganismos, con objeto de determinar qué porcentaje de lo eliminado no era debido a procesos biológicos mediados por microorganismos, sino al efecto del aire y a volatilización de compuestos y filtración en el material soporte.

Se encontraron dificultades para establecer una columna control esterilizada y libre de microorganismos, ya que éstos se encontraban presentes en el propio lixiviado. Se pensaron en múltiples opciones para conseguir este objetivo (aplicación de pH extremos, radiación ultravioleta, inhibidores, antibióticos, etc.). De entre todas las posibilidades para esterilizar la columna se optó por usar aquellos métodos que no contribuyesen a aumentar la DQO del lixiviado, ni que tampoco reaccionasen con los componentes del lixiviado contribuyendo a eliminar contaminantes. En concreto, se optó por la adición de cloroformo y del antibiótico Gentamicina a distintas dosis. Los resultados obtenidos en relación al comportamiento de la DQO tras la adición de estos reactivos se muestran en la figura 8.110. Para el caso de la DBO<sub>5</sub> se obtuvieron resultados similares.

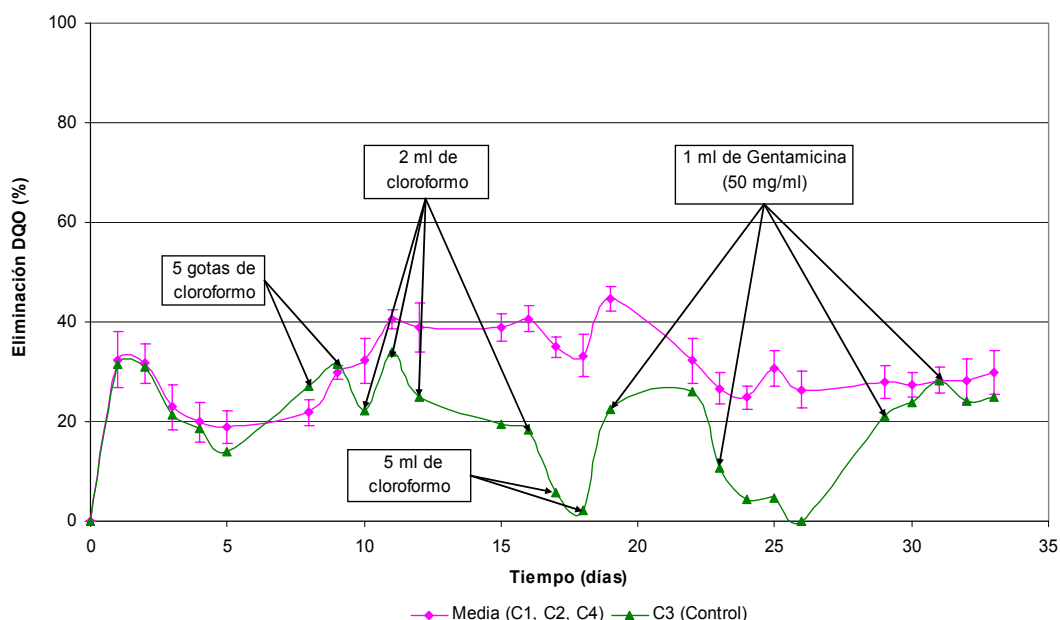


Figura 8.110. Adición de reactivos y rendimientos de eliminación de DQO obtenidos.

En primer lugar se usó cloroformo, inicialmente a pequeñas dosis, tan sólo unas gotas, sin observarse un efecto significativo. Posteriormente, se aumentó la dosis

hasta varios ml y se empezó a observar una reducción en los rendimientos de eliminación, desde un 30% hasta un 2%. Su efecto tardó varios días en observarse y tras varios días de adición continuada de cloroformo los microorganismos se volvieron resistentes y la adición de más cloroformo ya no ejerció ningún efecto.

Tras los intentos fallidos de eliminar microorganismos mediante el uso de cloroformo se optó por usar el antibiótico Gentamicina, un aminoglucósido derivado de la estreptomicina de amplio espectro y muy estable. La adición del antibiótico Gentamicina (1 ml de una solución de 50 mg/ml, SIGMA® G1397) tuvo un efecto más inmediato y efectivo en la eliminación de microorganismos, aunque su efecto completo no se vio hasta varios días después de añadirlo (tiempo necesario para su introducción en toda la columna y para afectar a la biopelícula). La adición de Gentamicina consiguió reducir los rendimientos de eliminación de DQO progresivamente desde más de un 20% hasta un 10, 4 e incluso 0%. Sin embargo, tras varios días de adición del antibiótico, se produjo un efecto similar al obtenido con cloroformo, los microorganismos se volvieron resistentes y la adición de más Gentamicina ya no producía ningún efecto. Esta resistencia a los antibióticos de las bacterias formando biopelículas ha sido investigada por otros autores y se cree que se debe a diferentes mecanismos como una lenta o incompleta penetración del antibiótico en la biopelícula, al desarrollo de fenotipos resistentes dentro de la biopelícula o a la presencia de microambientes que antagonicen la acción del antibiótico (Stewart and Costerton, 2001; Mah and O'Toole, 2001).

A pesar de no haber conseguido establecer una columna control esterilizada durante el desarrollo de todos los experimentos a distintas temperaturas, los resultados obtenidos en los puntos en donde el reactivo empleado fue efectivo, demuestran la contribución significativa de los microorganismos en la eliminación de contaminantes del lixiviado mediante lechos inundados, siendo muy pequeño el porcentaje de eliminación debido a efectos físicos.

Además, se demuestra la alta resistencia de la biopelícula a antibióticos y otros agentes tóxicos y la alta capacidad de adaptación a condiciones adversas, lo que la convierte en idónea para un efluente como el lixiviado de vertedero.

### **8.3.2.6. Efecto de la temperatura en los rendimientos del proceso en condiciones aireadas**

Finalmente, se estudió el efecto de la temperatura en los rendimientos del proceso de lechos inundados en condiciones aireadas. Algunos autores han demostrado que un excesivo control del proceso crea una comunidad microbiana mimada, que es más sensible a deterioros de las condiciones óptimas (ej deterioros en el pH) (Schwarzenbeck *et al.*, 2003). Por este motivo, en la planta de lechos inundados de Granada se prefirió trabajar a temperatura ambiente sin mantener una temperatura constante controlada, además de por el coste energético de un control de temperatura. Sin embargo, se vio necesario estudiar la influencia de la temperatura en el proceso.

Al tratarse de un proceso biológico, este sistema se ve afectado por la temperatura. Todos los microorganismos poseen una temperatura óptima de crecimiento en la que se dan las tasas más elevadas de crecimiento y actividad (Atlas y Bartha, 2002). Igualmente, existe una temperatura mínima de crecimiento, por debajo de la cual son metabólicamente inactivos. Las temperaturas de proceso se encuentran generalmente entre 5 y 24°C para tratamiento aerobio y entre 20 y 35°C para tratamiento anaerobio (Kettunen *et al.*, 1996).

Para los experimentos se seleccionaron temperaturas en el rango de 20-45°C, que es el rango de crecimiento de los microorganismos mesófilos, ya que la mayoría de microorganismos pertenecen a esta categoría (Prescott *et al.*, 2004). En concreto, se ensayaron las temperaturas de 20, 30, 40 y 45°C, que también fue el rango de temperaturas normal de funcionamiento a temperatura ambiente de la planta de lechos inundados de Granada. El objetivo era determinar si la temperatura afectaba significativamente a los rendimientos del proceso. Los parámetros seleccionados para determinar el efecto de esta variable fueron DQO, DBO<sub>5</sub>, sólidos en suspensión, pH, potencial de óxido reducción y conductividad. También se estudió la capacidad de eliminación de metales pesados del sistema. Los ensayos se realizaron con lixiviado del vertedero de Harnhill extraído el 07/11/2005 y el 21/11/2005. Sus características se recogen en la tabla 8.17 de la parte de resultados relativa a caracterización del lixiviado

del vertedero de Harnhill (sección 8.1.3). A continuación se muestran los resultados obtenidos.

**a) Eliminación de DQO y de DBO<sub>5</sub>**

En la figura 8.111 se muestran los rendimientos de eliminación de DQO y de DBO<sub>5</sub> en función de la temperatura y las curvas de ajuste a una función polinómica. Los rendimientos de eliminación medios de DQO oscilaron entre un 28.16±4.16 y un 35.35±6.60% y los de DBO<sub>5</sub> entre un 51.04±4.75 y un 73.85±5.53%.

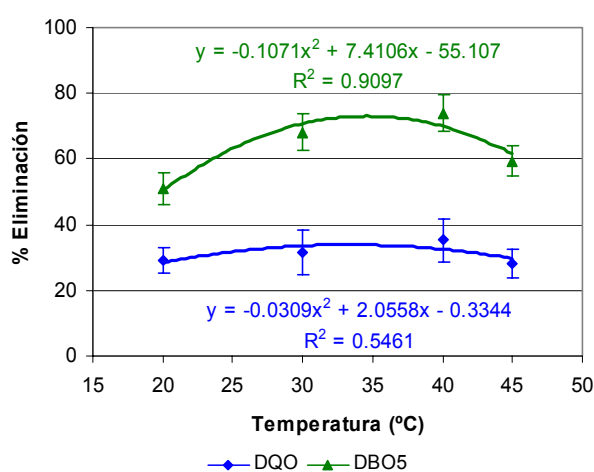


Figura 8.111. Porcentajes de eliminación de DQO y de DBO<sub>5</sub> en función de la temperatura.

Como se puede observar en la gráfica anterior, tanto para la DQO como para la DBO<sub>5</sub> los rendimientos de eliminación aumentaron ligeramente al aumentar la temperatura hasta un máximo en 40°C, a partir del cual los rendimientos comenzaron a descender.

En la tabla 8.104 se muestran los resultados del análisis estadístico realizado comparando los resultados obtenidos a diferentes temperaturas en relación a los rendimientos de eliminación de DQO y de DBO<sub>5</sub>.

Tabla 8.104. Análisis de varianza comparando los resultados obtenidos a diferentes temperaturas en relación a los rendimientos de eliminación de DQO y de DBO<sub>5</sub>.

Parámetro	Suma de cuadrados	g.l.	Media cuadrática	F	Significación (p<0.05)
DQO	471.628	3	157.209	5.153	0.003
DBO <sub>5</sub>	2356.213	3	785.404	31.002	0.000

Para ambos parámetros existieron diferencias estadísticamente significativas con respecto a la temperatura. Tanto para la DQO como para la DBO<sub>5</sub> el máximo se dio a 40°C con una eliminación media del  $35.35 \pm 6.60\%$  de la DQO y del  $73.85 \pm 5.53\%$  de la DBO<sub>5</sub>, aunque sin diferencias estadísticamente significativas con respecto a la temperatura de 30°C.

Los valores de la relación DBO<sub>5</sub>/DQO a la salida oscilaron entre  $0.13 \pm 0.03$  y  $0.20 \pm 0.04$ , lo que sería indicativo de que gran parte de la materia orgánica biodegradable había sido degradada, quedando probablemente la fracción más recalcitrante y resistente a la descomposición microbiológica o la más lentamente biodegradable.

El efecto que la temperatura tiene sobre las actividades enzimáticas se describe de manera usual por la ecuación de Arrhenius, de tipo exponencial (Schwarzenbeck *et al.*, 2003; Prescott *et al.*, 2004). En nuestro caso, por el contrario, la temperatura presentó un pequeño efecto en las eficiencias de eliminación de contaminantes en la planta de lechos inundados y los rendimientos de eliminación no se ajustaron a una ecuación exponencial, sino a una ecuación polinómica (figura 8.111). Esto podría ser debido al crecimiento de los microorganismos formando biopelículas, en las que hay una mayor resistencia a las condiciones ambientales, y en donde además se desarrollan microorganismos de distinto tipo, cada uno con una temperatura óptima determinada. Además, el biofiltro no operó a temperaturas por debajo de 20°C. Otros autores sí han observado un descenso en los rendimientos de eliminación a temperaturas más bajas. Por ejemplo, Kalyuzhnyi *et al.* (2003) en el tratamiento de lixiviado mediante un reactor UASB en combinación con un biofiltro aerobio-anóxico observaron un descenso en los rendimientos de eliminación al descender la temperatura de 20 a 10°C y se requirió un aumento en el tiempo de retención hidráulica para contrarrestar el efecto del descenso en la temperatura.

De la Rúa (2007) estudió el efecto de la temperatura sobre la desnitrificación de aguas subterráneas contaminadas con una planta de lechos inundados a escala de laboratorio de características similares a la empleada en esta investigación. En concreto estudió las temperaturas de 5, 10, 20 y 30°C. En la inoculación del material



soporte con un fango activo se observó una mayor colonización al aumentar la temperatura hasta los 20°C, mientras que a partir de este punto no se apreció un incremento destacable.

Se ha observado también que la temperatura afecta a los procesos de nitrificación-desnitrificación. Ilies *et al.* (2001) observaron un descenso en la desnitrificación de un 15% al descender la temperatura de 20 a 17°C, sin un efecto notable en la nitrificación, mientras que a 10°C se observó una inhibición de ambos procesos. Otros autores, en cambio, han demostrado que la nitrificación también se puede realizar a temperaturas de 5-10°C (Hoilijoki *et al.*, 2000).

### b) Eliminación de sólidos en suspensión totales

En la figura 8.112 se muestra la evolución de los porcentajes de eliminación de sólidos en suspensión totales en función de la temperatura. Los rendimientos de eliminación fueron elevados, situándose entre el 83.36±4.12 y 90.12±4.74% y aumentaron con el incremento de la temperatura.

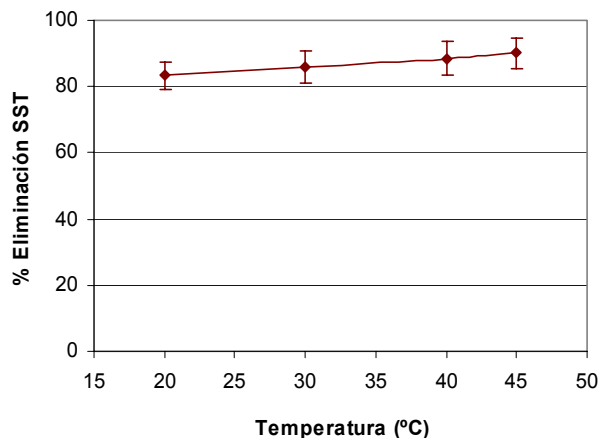


Figura 8.112. Porcentajes de eliminación de SST en función de la temperatura.

Como se muestra en la tabla 8.105, se observaron diferencias estadísticamente significativas entre las distintas temperaturas ensayadas en cuanto a la eliminación de sólidos en suspensión totales, aunque estas diferencias sólo se dieron entre la temperatura más baja y las dos más altas, es decir entre la de 20°C y las de 40 y 45°C. Este parámetro tampoco se vio significativamente afectado por la temperatura en el rango estudiado.

Tabla 8.105. Análisis de varianza comparando los resultados obtenidos a diferentes temperaturas en relación a los rendimientos de eliminación de SST.

Parámetro	Suma de cuadrados	g.l.	Media cuadrática	F	Significación (p<0.05)
SST	387.221	3	129.074	5.773	0.002

### c) Comportamiento del pH, potencial de óxido reducción y conductividad

En la figura 8.113 se muestran los valores de **pH** de entrada y de salida a cada una de las temperaturas ensayadas, así como las unidades de aumento de pH a la salida. En todos los casos se produjo en las muestras de salida de la planta un aumento de pH entre 0.5 y 1 unidad con respecto a los valores de entrada.

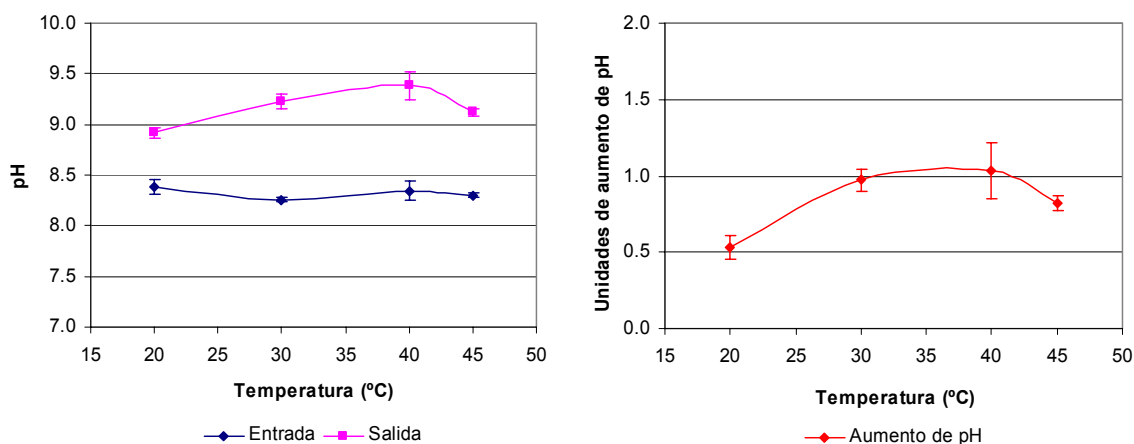


Figura 8.113. Comportamiento del pH a las distintas temperaturas ensayadas.

En relación a la temperatura, se mostraron diferencias estadísticamente significativas en cuanto al incremento de pH (tabla 8.106), produciéndose los mayores aumentos de pH a las temperaturas de 30 y 40°C, coincidiendo con los máximos de eliminación de DQO y de DBO<sub>5</sub>.

Tabla 8.106. Análisis de varianza comparando los resultados obtenidos a diferentes temperaturas para los parámetros pH, POR y conductividad.

Parámetro	Suma de cuadrados	g.l.	Media cuadrática	F	Significación (p<0.05)
pH	2.274	3	0.758	62.585	0.000
POR	7531.266	3	2510.422	145.018	0.000
Conductividad	1819.813	3	606.604	40.281	0.000

Al igual que se producía en la planta de lechos inundados de Granada, este aumento de pH pudo ser debido a la aireación o a la utilización por parte de los

microorganismos de compuestos ácidos (acetato y otros ácidos grasos) presentes en el lixiviado (Im *et al.*, 2001; Çeçen *et al.*, 2000; Kalyuzhnyi *et al.*, 2003).

En la figura 8.114 se muestran los valores de entrada y de salida del **potencial de óxido reducción**, así como los mV de descenso en este parámetro a la salida para cada una de las temperaturas analizadas.

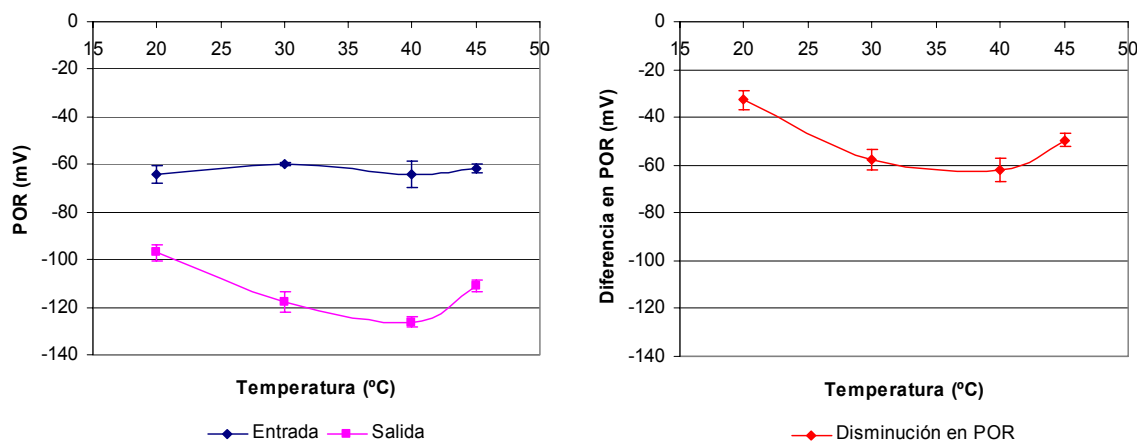


Figura 8.114. Comportamiento del potencial redox a las distintas temperaturas ensayadas.

Al igual que en la planta de lechos inundados de Granada, el potencial de óxido reducción del lixiviado de salida de la planta presentó valores negativos, lo que indica su naturaleza reductora (Suna Erses and Onay, 2003). En este caso, el potencial de óxido reducción descendió en una cuantía de desde 32.77 mV hasta incluso 62.01 mV. También se mostraron diferencias estadísticamente significativas entre las temperaturas (tabla 8.106), dándose las mayores diferencias entre la entrada y la salida a las temperaturas de 30 y 40°C, al igual que con el resto de parámetros. Debido a la relación inversa existente entre el pH y el potencial de óxido reducción, los valores más bajos del potencial de óxido reducción coincidieron con los valores de pH más elevados.

En la figura 8.115 se muestran los rendimientos de eliminación de **conductividad** en función de la temperatura. Los rendimientos de eliminación, en general, fueron inferiores al 30%. También se mostraron diferencias estadísticamente significativas entre las temperaturas (Tabla 8.106). Los mayores porcentajes de eliminación de conductividad se dieron a la temperatura de 30°C, en

donde se dio un máximo con un rendimiento medio del  $27.54 \pm 3.38\%$ , aunque sin diferencias estadísticamente significativas con respecto a la temperatura de  $45^\circ\text{C}$ .

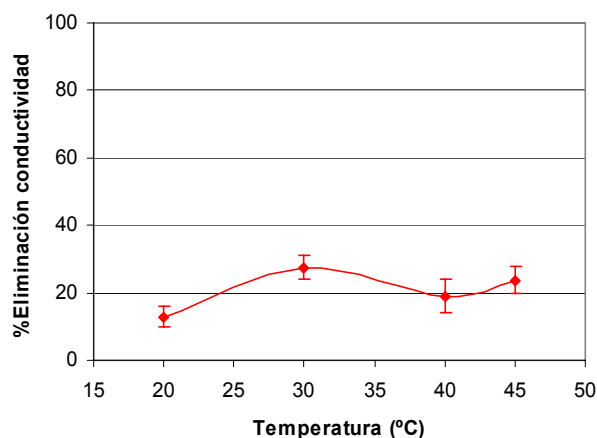


Figura 8.115. Porcentajes de eliminación de conductividad en función de la temperatura.

La reducción media en conductividad se situó entre  $3.59 \pm 0.85$  y  $8.98 \pm 1.15$  mS/cm. Este descenso en los valores de conductividad detectado a todas las temperaturas pudo ser debido a la transformación de especies iónicas de ácidos grasos en  $\text{CO}_2$  gas no iónico o a la combinación de iones metálicos y oxígeno u otros aniones para producir sales metálicas insolubles (por ejemplo óxidos o partículas metálicas).

#### d) Eliminación de metales pesados

Para el análisis de metales pesados fue necesario emplear el método de adición de estándares con objeto de eliminar las interferencias de la matriz del lixiviado. Urase *et al.* (1997), quienes analizaron metales pesados mediante ICP/AES (inductively coupling plasma-atomic emission spectrometry), también emplearon este método para el análisis de metales pesados, al observar que la matriz de sustancias en el lixiviado interfería con las medidas.

De entre todos los metales se puede diferenciar entre los metales esenciales pero tóxicos en exceso, como pueden ser el hierro, manganeso, cinc, cobre, cobalto, níquel y molibdeno y los metales tóxicos como el mercurio, arsénico o cadmio (Vílchez, 2005).

En nuestro estudio, los metales analizados fueron plata, arsénico, cadmio, cobalto, cromo, cobre, hierro, mercurio, manganeso, níquel, plomo y cinc. Se analizó tanto el contenido total como la fracción en suspensión y disuelta de cada metal.

La concentración inicial en el lixiviado, así como la distribución entre fracción disuelta y en suspensión varió en función de cada metal, así como de la fecha de muestreo. Las menores concentraciones se dieron para plata, cadmio, mercurio y plomo (concentraciones inferiores a 0.1 mg/l en la mayoría de los casos), por lo que para estos metales no fue posible establecer el porcentaje eliminado en la planta, ya que con los límites de detección y la precisión del aparato de medida, no se permitiría detectar diferencias entre la entrada y la salida de forma precisa. En consecuencia, el estudio de la capacidad de la planta de eliminación de metales pesados se centró en los metales arsénico, cobalto, cromo, cobre, hierro, manganeso, níquel y cinc.

En las figuras 8.116 y 8.117 se muestran las concentraciones a la entrada y a la salida de cada una de las columnas de las distintas fracciones analizadas (total, disuelta y en suspensión) a las diferentes temperaturas ensayadas. Las barras de error indican la precisión del análisis.

Como se muestra en dichas gráficas, los metales pesados se encontraron en el lixiviado tanto en forma disuelta como en forma particulada, aunque para la mayoría de metales la mayor parte se encontró en forma disuelta. Los metales en solución suelen estar en forma de iones o de ligandos orgánicos e inorgánicos, mientras que los que están en la fase sólida pueden estar presentes como ligandos orgánicos, sales insolubles, sólidos inorgánicos y adsorbidos o asimilados en organismos vivos (Avezú *et al.*, 1995). La asociación preferente de varios metales está afectada también por el tamaño de partícula de las diferentes fracciones de sólidos en suspensión; de hecho se ha observado que la mayor parte de los metales están asociados con partículas de un diámetro mayor de 8  $\mu\text{m}$ , mientras que Ni, Mn y Pb se asocian con partículas de menor diámetro (Avezú *et al.*, 1995).

## Resultados y discusión

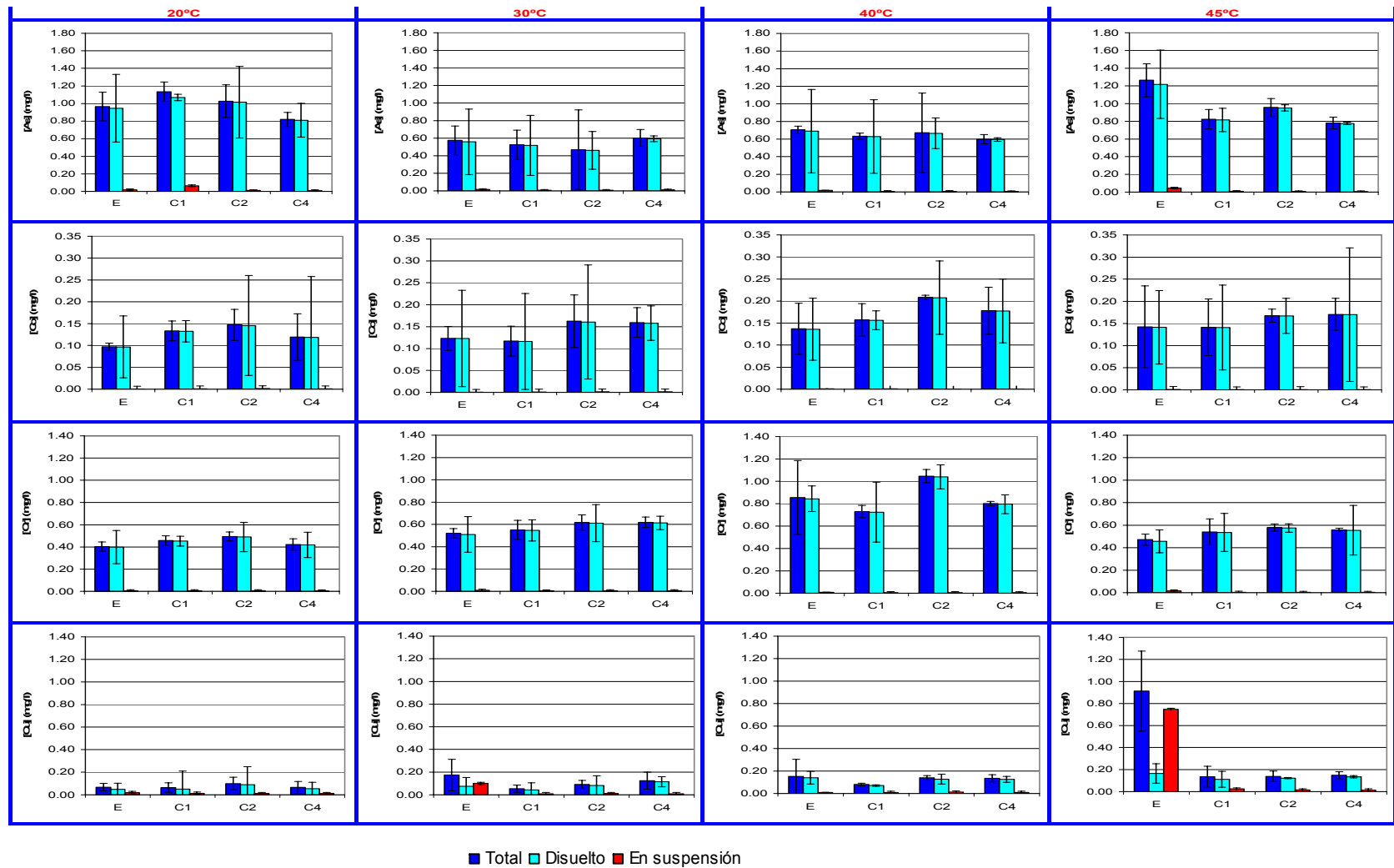


Figura 8.116. Concentraciones a la entrada y a la salida de cada una de las columnas de las distintas fracciones de los metales As, Co, Cr y Cu a las diferentes temperaturas ensayadas.

## Resultados y discusión

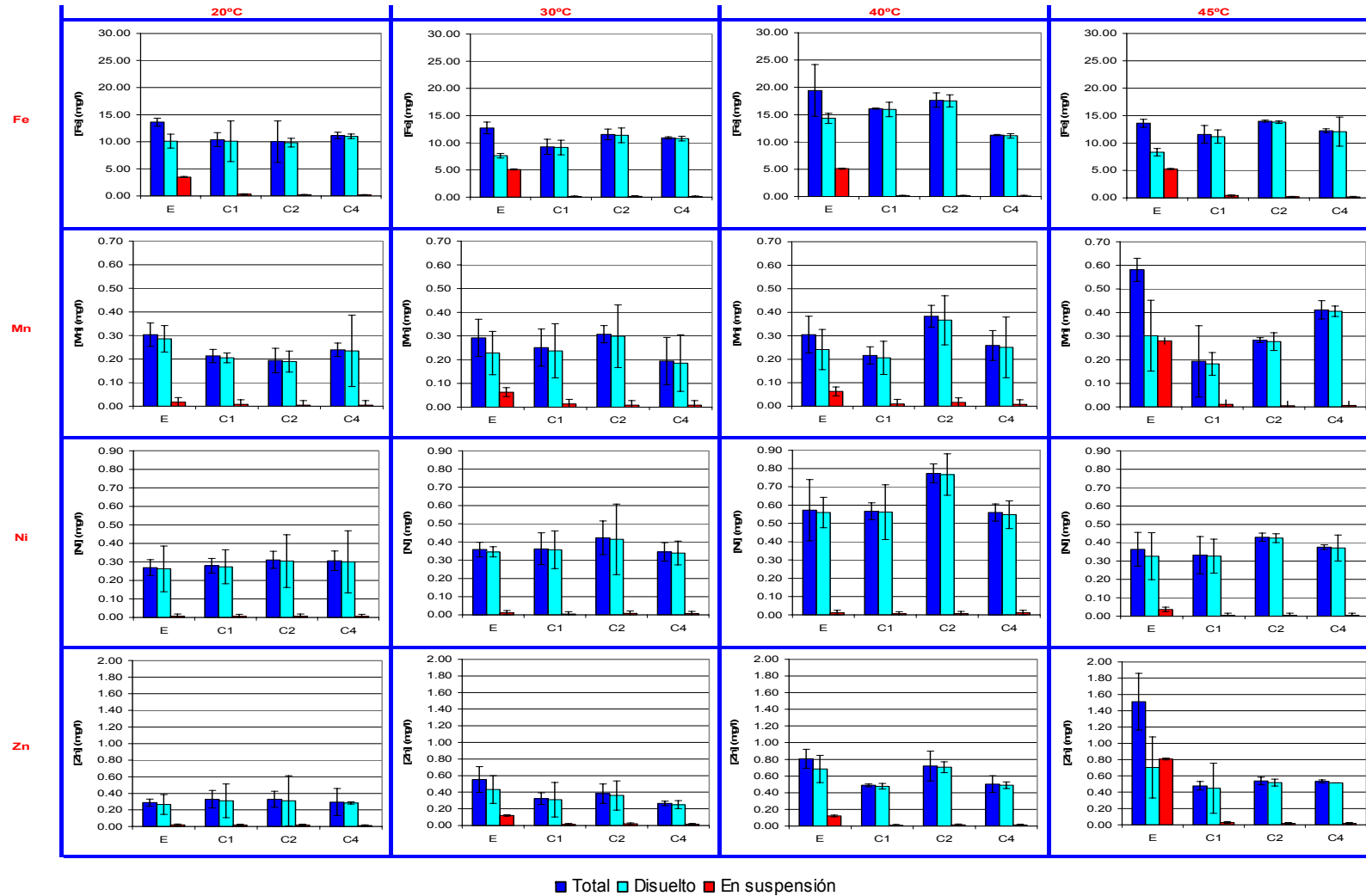


Figura 8.117. Concentraciones a la entrada y a la salida de cada una de las columnas de las distintas fracciones de los metales Fe, Mn, Ni y Zn a las diferentes temperaturas ensayadas.

En general, la concentración de los distintos metales pesados en el lixiviado fue baja. El metal en mayores concentraciones fue hierro, con valores por encima de 12 mg/l. En el resto de metales las concentraciones no superaron 1 mg/l en la mayoría de los casos. Esto dificulta el poder apreciar diferencias entre la entrada y la salida, ya que en algunos casos la precisión del aparato da un margen de error amplio, como se puede observar de la gran amplitud de las barras de error para algunos metales.

La concentración de los distintos metales a la entrada varió en los ensayos a diferentes temperaturas, debido a que las muestras de lixiviado o bien fueron tomadas en distintas fechas de muestreo o bien estuvieron almacenadas un tiempo determinado entre ensayos durante el cual los metales pesados pudieron sufrir transformaciones. Esto dificulta aún más el análisis de los resultados. También impide que se puedan extraer conclusiones sobre la influencia de la temperatura en la eliminación de los distintos metales pesados.

La evolución de la parte en suspensión y disuelta varió según el metal estudiado. Esta evolución se puede observar mejor representando cada fracción por separado. En las figuras 8.118 y 8.119 se muestra la evolución de la fracción total, disuelta y en suspensión de los distintos metales pesados analizados a la entrada y a la salida, en función de la temperatura. Los datos de salida son la media de las tres columnas. A la salida de las distintas columnas, en algunos casos se obtuvieron resultados similares, aunque en otros casos los resultados fueron ligeramente diferentes. La amplitud de esta variación se muestra en las gráficas a través de las barras de error que representan la desviación típica de los resultados de las tres columnas.

Para el caso del **arsénico**, considerando el contenido total, se logró una reducción en su concentración en las temperaturas de 30, 40 y 45°C de entre el  $7.51 \pm 11.72$  y  $32.46 \pm 7.24\%$ , mayor a la temperatura de 45°C. Por fracciones, se consiguió una mayor reducción de la parte en suspensión (entre el  $53.52 \pm 10.39$  y  $85.99 \pm 4.58\%$ ), mientras que la fracción disuelta sólo se redujo entre un  $6.22 \pm 11.79$  y  $30.43 \pm 7.50\%$ .



## Resultados y discusión

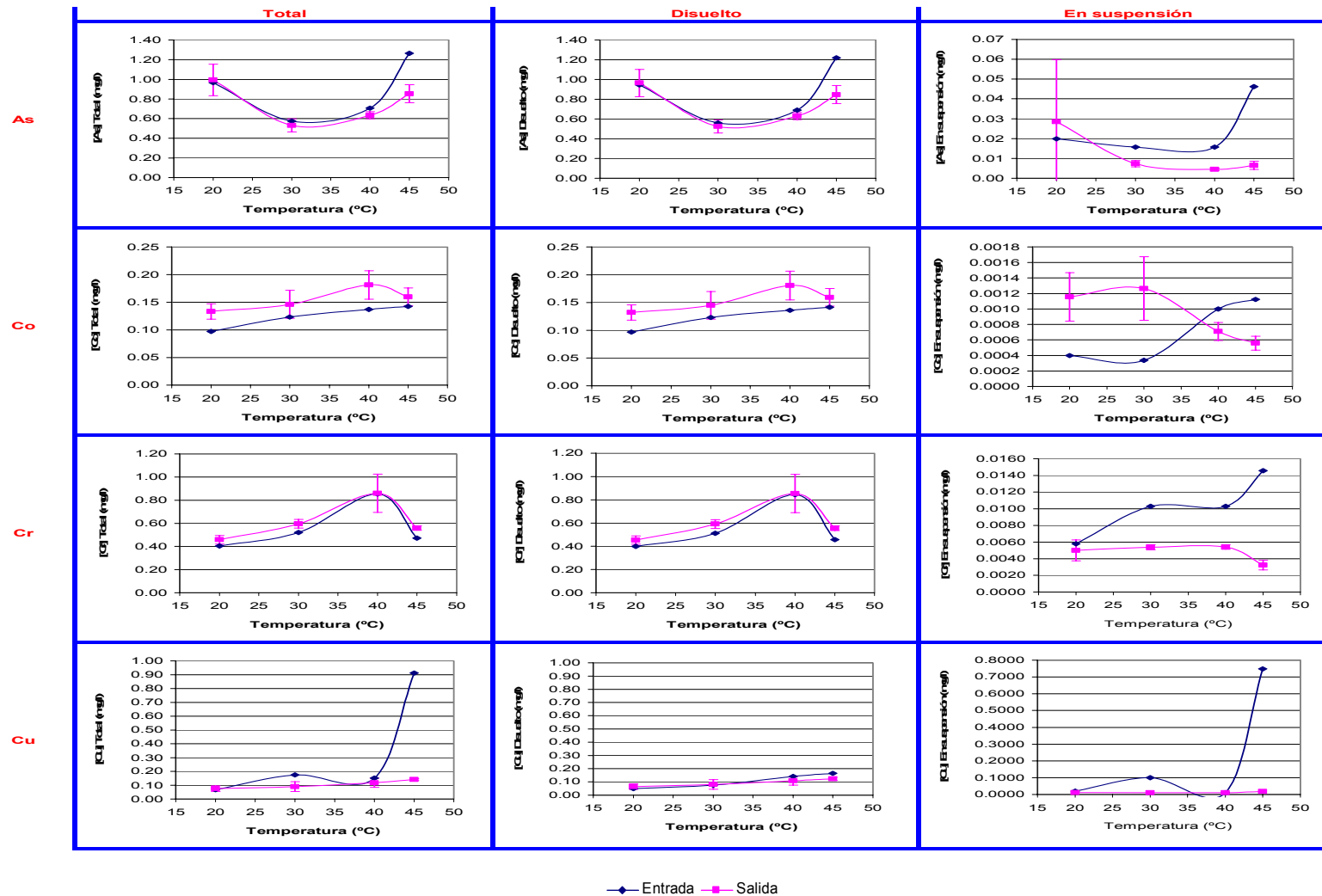


Figura 8.118. Evolución de la fracción total, disuelta y en suspensión de los metales pesados As, Co, Cr y Cu a la entrada y salida en función de la temperatura.

## Resultados y discusión

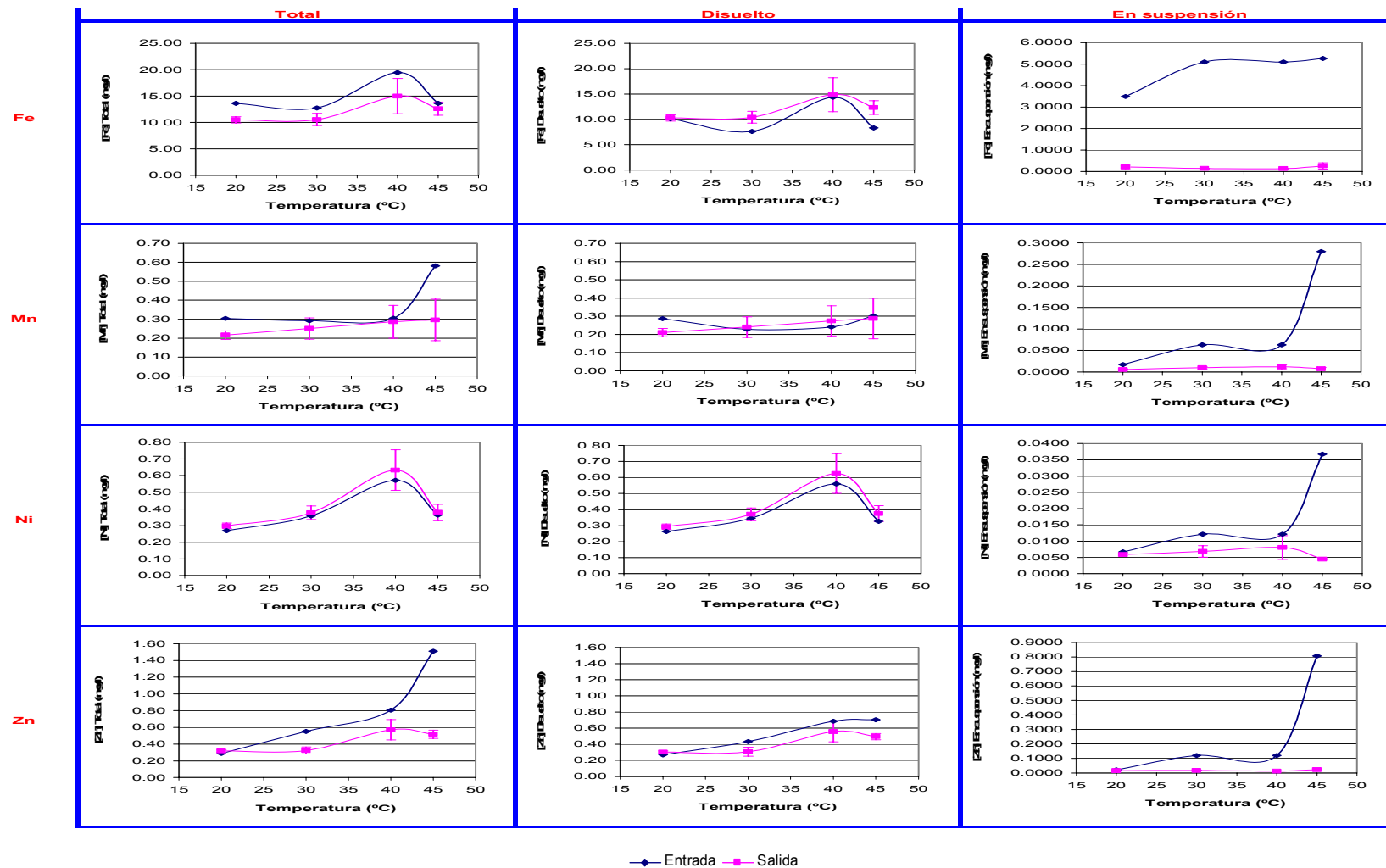


Figura 8.119. Evolución de la fracción total, disuelta y en suspensión de los metales pesados Fe, Mn, Ni y Zn a la entrada y salida en función de la temperatura.

Para el metal **cobalto**, en cambio, se produjo un aumento de la concentración total a la salida. Por fracciones se observa que aumentaron en la mayoría de los casos tanto la fracción disuelta como la en suspensión, salvo en las temperaturas de 40 y 45°C en las que la fracción en suspensión disminuyó ligeramente.

El **cromo** también aumentó ligeramente su concentración total a la salida, debido a un aumento de la fracción disuelta. La fracción en suspensión sí disminuyó su concentración, lo que podría indicar una transformación de forma particulada a disuelta, aunque la concentración de la fracción en suspensión fue muy baja, inferior a 0.015 mg/l.

Para el **cobre** sí se observó una ligera disminución en su concentración total, aunque su concentración inicial en el lixiviado fue muy pequeña. Esta reducción fue mayor en la fracción en suspensión y en la temperatura de 45°C, en la que la concentración inicial fue más alta.

En el metal **hierro** se pudieron observar mejor las diferencias en concentración debido a un mayor contenido en el lixiviado inicial. En este caso la fracción disuelta aumentó mientras que la fracción en suspensión se redujo entre un  $93.97 \pm 2.25$  y  $97.29 \pm 0.28\%$ . Este aumento de la parte disuelta podría ser debido a una solubilización de hierro en forma particulada. La reducción de la concentración total varió entre el  $7.34 \pm 9.14$  y  $22.83 \pm 4.28\%$ .

Con el metal **manganeso** también se observó una reducción en la concentración total de entre el  $6.10 \pm 8.43$  y  $49.12 \pm 8.86\%$ . Por fracciones, la parte en suspensión fue la que se redujo en una mayor cuantía (entre el  $66.03 \pm 11.42$  y  $97.28 \pm 1.05\%$ ), mientras que en la parte disuelta incluso llegó a aumentar la concentración en algunos casos, siendo las reducciones inferiores al 26% en la mayoría de los casos.

Las concentraciones totales de **níquel** a la salida fueron superiores a las de la entrada debido a un aumento de la fracción disuelta. La fracción en suspensión sí se redujo entre un  $11.57 \pm 7.18$  y  $87.78 \pm 0.31\%$ .

Para el metal **cinc** se produjo una reducción en la concentración total media a la salida, salvo para la temperatura de 20°C en la que aumentó ligeramente. Las reducciones medias totales se situaron entre el 29.12±16.16 y 65.79±2.18%. La fracción disuelta también aumentó en la temperatura de 20°C y en el resto de temperaturas se redujo entre un 18.58±18.62 y 29.74±5.58%. La fracción en suspensión se redujo a todas las temperaturas entre un 24.29±17.61 y 97.22±0.79%, siendo menor a 20°C.

La adsorción de los metales pesados sobre los microorganismos se ve afectada por el pH del medio (Vílchez, 2005), por lo que las variaciones de este parámetro a las distintas temperaturas pudieron afectar a la especiación de los metales pesados.

Otros autores también han investigado la eliminación de metales pesados de lixiviado de vertedero con distintos sistemas de tratamiento. Avezú *et al.* (1995) estudiaron la eliminación de metales pesados mediante un sistema de fangos activos en un lixiviado pre-tratado mediante oxidación húmeda y lavado con aire de amoníaco. Estos autores observaron un aumento del contenido disuelto de los metales cobre y níquel en el efluente. Un aumento en los valores de pH podría haber ayudado a la disolución de cobre y a la formación de complejos acuosos  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  solubles. Las concentraciones de Fe y Zn particulado en el efluente fueron también mayores que a la entrada.

Chen (1996) en el tratamiento de lixiviado mediante un sistema de fangos activos obtuvieron eficiencias de eliminación de Fe y Cr de en torno al 47%. Thirumurthi (1990) en un reactor de película fija consiguieron eliminaciones en torno al 90% del hierro y del cinc. Chiang (1989) en un filtro anaerobio también obtuvo eliminaciones de hierro de por encima del 90%. Wu *et al.* (1988) trabajando con filtros anaerobios en dos etapas obtuvieron resultados similares, con una eliminación de hierro de hasta el 99% (de 185 mg/l en el influente) y una eliminación de cinc de hasta el 98% (de 40 mg/l en el influente).

Los procesos descritos que son empleados por los microorganismos para adsorber e inmovilizar los metales pesados son muy diversos (Vílchez, 2005). El metal pesado, cargado positivamente, puede unirse a la pared celular externa de los

microorganismos cargada negativamente. Las bacterias contienen además enzimas capaces de transformar ciertos metales, por lo que podrían también ser integrados en un ciclo metabólico y ser excretados al exterior. El metal pesado también puede interactuar con proteínas y formar complejos catión-proteínas, los cuales son introducidos en el interior celular. Algunos metales pesados presentan además la propiedad de formar precipitados insolubles con iones sulfuro o fosfato; en estos casos se activa un mecanismo por el cual la bacteria es capaz de formar polisulfuros o polifosfatos, retirando el metal pesado del medio. Todos estos mecanismos se ven favorecidos cuando los microorganismos están formando biopelículas, ya que una bacteria como parte integrante de una biopelícula es considerablemente más resistente a agentes tóxicos que como célula individual (Vílchez, 2005).

Según Wu *et al.* (1988) la eliminación de metales en un biofiltro anaerobio era debida a los efectos combinados de precipitación, coagulación y adsorción en la biopelícula. Sin embargo, debido a que los lixiviados normalmente tienen una alta concentración de compuestos orgánicos, es muy probable una complejación de metales con estos orgánicos. Esto hace que el tratamiento mediante precipitación sea difícil debido a que los quelatos son muy solubles. Los metales cadmio, cinc y níquel son los metales pesados más susceptibles de ser complejados. También agentes complejantes inorgánicos como cianuro y amoníaco dificultan la precipitación de metales debido a que forman complejos metálicos solubles. Cloruro y carbonato forman también fácilmente complejos con metales pesados (Çeçen *et al.*, 2000).

Vílchez (2005), estudió la eliminación de metales pesados de aguas subterráneas mediante un sistema de lechos inundados, realizando un estudio microbiológico de las biopelículas. Las conclusiones del estudio mostraron que la respuesta de las biopelículas a cada metal pesado contaminante era diferente. Además, algunos metales pesados necesitaban un tiempo para la estabilización del biofiltro y se observaba una saturación a partir de un tiempo determinado de funcionamiento. Así el ión cobre (II) necesitó un ciclo de diez días para la estabilización del biofiltro, siendo rápidamente eliminado del influente a partir del segundo ciclo, observándose saturación a partir de 120 días de funcionamiento. El ión plomo (II) no requirió

estabilización previa y se eliminó del influente con un rendimiento cercano al 100%, no presentando saturación a lo largo de los ciclos. El ión Cromo (III) no necesitó tampoco estabilización previa y presentó mayor movilidad que los anteriores iones, requiriendo mayor recorrido del influente para su bioadsorción y presentando saturación a partir de los cuarenta días de funcionamiento. El ión m-arsenito dio resultados negativos en cuanto a su eliminación del influente.

El comportamiento de los metales pesados en sistemas biológicos así como su destino es muy complejo y está estrechamente correlacionado con las condiciones de operación y con las características del influente (Avezzú *et al.*, 1995). Los resultados obtenidos demuestran la complejidad del proceso, por lo que para poder extraer conclusiones debería de realizarse una investigación exclusivamente dedicada a la capacidad de eliminación de metales pesados del lecho inundado en sus distintas fracciones. También podría ser necesario aumentar las concentraciones de metales pesados en el lixiviado de entrada para poder realizar un seguimiento adecuado del comportamiento de los metales pesados en el lecho inundado. Los resultados sí demuestran que, a diferencia de lo observado en otras plantas de tratamiento biológico de lixiviado, la presencia de metales pesados no produce toxicidad en el lecho inundado.

### **8.3.2.7. Consideraciones finales**

Las características de los lixiviados del vertedero de Alhendín y del vertedero de Harnhill son distintas, al igual que las dimensiones de las plantas de lechos inundados empleadas en cada investigación, por lo que los rendimientos de eliminación obtenidos no son comparables. Además la investigación realizada con el lixiviado del vertedero de Harnhill fue menos amplia que la realizada con el lixiviado del vertedero de Alhendín, sin llegar a estudiarse el efecto de todas las variables estudiadas en Granada.

El estudio realizado con el lixiviado del vertedero de Harnhill demuestra que el sistema de lechos inundados en condiciones aireadas también es una tecnología viable para la eliminación de la parte biodegradable de la materia orgánica contenida en este lixiviado. Sin embargo, sería necesaria una investigación más amplia para

poder determinar las mejores condiciones de funcionamiento y los máximos rendimientos de eliminación de contaminantes alcanzables.

Al igual que ocurría con el lixiviado del vertedero de Alhendín, debido a la incapacidad del sistema de eliminar los compuestos recalcitrantes presentes en el lixiviado, se hace necesaria la combinación de este proceso con otros sistemas como pre- o post-tratamiento con objeto de obtener un efluente de calidad aceptable.

#### **8.3.2.8. Conclusiones previas**

- La formación de una biopelícula adherida al material soporte puede producirse igualmente empleando los propios microorganismos contenidos en el lixiviado, sin necesidad de añadir licor mezcla. La formación de la biopelícula se completa en las primeras 24 horas de inmersión del material de relleno en las columnas. La proporción de microorganismos anaerobios presentes en la biopelícula es aproximadamente una unidad logarítmica menor que la de aerobios/facultativos. La diversidad bacteriana es alta, presentando de 8 a 15 morfotipos diferentes. La observación microscópica de una tinción de Gram de la biopelícula extraída muestra una flora muy diversa, con una alta variedad de diferentes tipos de especies, incluyendo formas filamentosas, bacilares y cocos tanto Gram positivas como Gram negativas, de diferentes tamaños y disposiciones.
- La realización de los experimentos por triplicado manteniendo las mismas condiciones da resultados similares, sin diferencias estadísticamente significativas y con desviaciones típicas inferiores al 5%, lo que demuestra la reproducibilidad del experimento.
- No es posible establecer una columna control libre de microorganismos mediante la adición de cloroformo o del antibiótico Gentamicina. La biopelícula formada posee una alta resistencia a antibióticos y a otros agentes tóxicos y una alta capacidad de adaptación a condiciones adversas.

- En el rango de temperatura de 20-45°C, la planta de lechos inundados mantiene una operación estable. Los rendimientos de eliminación de DQO, DBO<sub>5</sub>, SST y conductividad así como los valores del pH y del potencial de óxido reducción se ven sólo ligeramente afectados por la temperatura, presentando los mejores resultados a 40°C.
- El sistema de lechos inundados es una tecnología viable para la eliminación de la parte biodegradable de la materia orgánica contenida en el lixiviado del vertedero de Harnhill, aunque requiere un pre- o post-tratamiento para la eliminación de compuestos refractarios.



## 8.4. LANDFILL LEACHATE TREATMENT AND ELECTRICITY GENERATION USING MICROBIAL FUEL CELLS AND COMPARISON WITH A BIOLOGICAL AERATED FILTER

### 8.4.1. Laboratory scale plant description

The laboratory scale plant was set up by modifying previous bioreactor columns used for leachate treatment. The existing plant consisted of several columns acting as biological aerated filters with small brick pieces as support material. Three of these columns were modified by replacing the brick pieces with electrode material. One of them remained unchanged as the aeration control. A second and different control column was set up with electrode material but was left with no load (open-circuit), with the aim of determining the COD and BOD removal not associated with energy generation.

The columns were made using measuring cylinders of 1 litre volume, with a total height of 41.7 cm and an internal diameter of 6 cm. The working volume of the column was about 0.9 litres. Figure 8.120 shows a picture of the MFC laboratory scale plant, setup in the laboratory under controlled conditions.

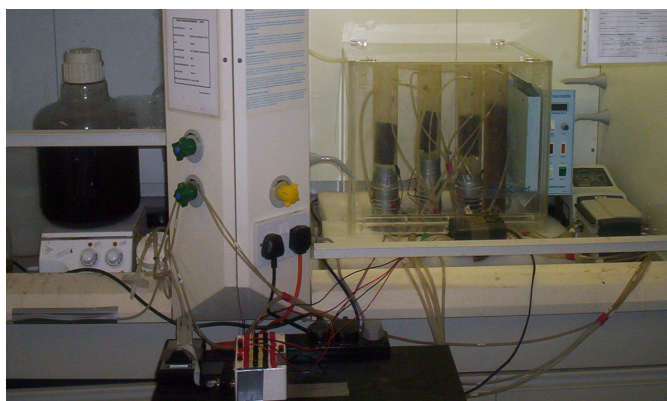


Figure 8.120. MFC laboratory scale plant.

The MFCs columns comprised two chambers: anode and cathode. The anode consisted of units of carbon veil electrode (PRF Composite Materials Poole, Dorset, UK) of 360 cm<sup>2</sup> of surface area, folded down to a suitable size (12 folds of 10 cm x 3 cm). The electrode was connected to the outside load and data logging equipment

using platinum wire that was also threaded among the folds. Figure 8.121 illustrates the carbon fibre veil electrode conformation in the anode.

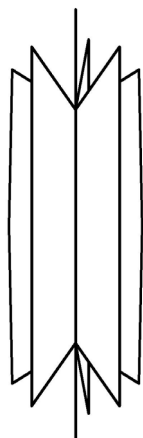


Figure 8.121. Conformation of the anode electrode.

This shape maximized the total projected surface area of electrode to the leachate. During the experiments more units of carbon veil were added in order to determine the effect of the electrode surface area on the performance of the system. This anode electrode, when inserted into the bioreactor compartment, together became the anodic chamber.

A series of small holes were drilled through the bioreactor wall towards the bottom (as a group of seven in the nodes and centre of a hexagon of 1 cm diameter) to provide the interface for the installation of a proton selective membrane, which would provide the bridge with the cathode. A cation exchange membrane (Merch Ltd., Lutterworth, UK) with a 30 cm<sup>2</sup> surface area was placed over the group of holes. A carbon veil electrode that was laminated was placed on the outside layer of the proton selective membrane (PEM) as the cathode with a surface area of 360 cm<sup>2</sup> folded down to a rectangle of 3 x 5 cm in order to reduce the resistance of the material. The PEM and the carbon veil were held in place over the group of holes with rubber gaskets and cable ties. Platinum wire was again used to connect electrode material to the data logging terminal. The anode and cathode were connected through a resistor, which was initially set at 2000  $\Omega$  and progressively changed, first to 1000  $\Omega$  and finally to 500  $\Omega$ .

The MFC was linked to the serial communications port of a desktop pc via an 8-channel RS232 interface connected to an ADC-16 A-D converter (Pico Technology Ltd., Cambridgeshire, UK). This allowed the electrical current between the anode and cathode to be monitored in real time. The main components of the MFC system are shown in figure 8.122.

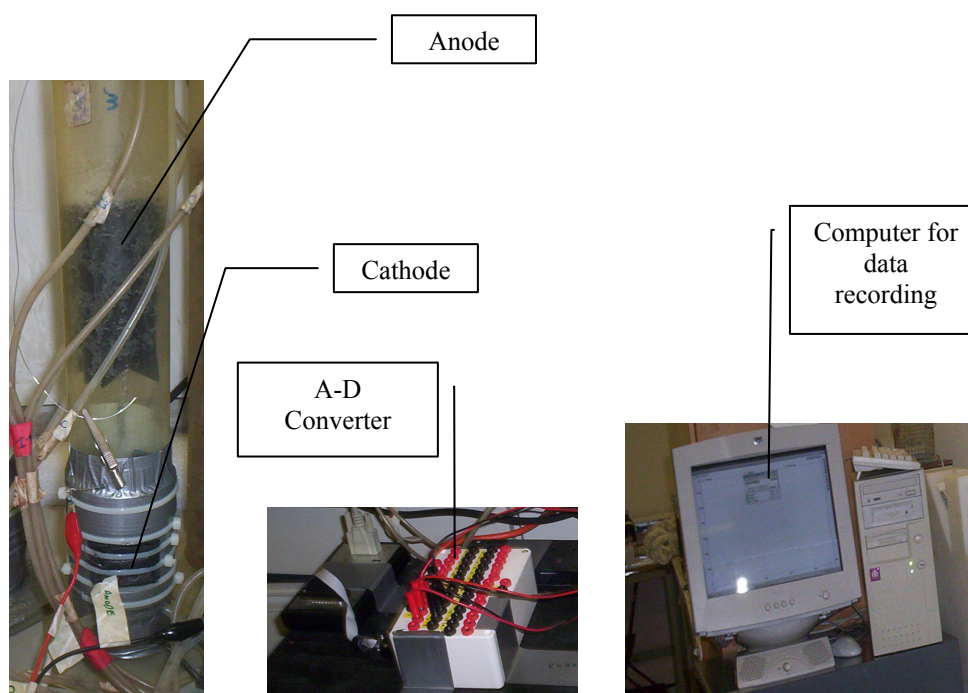


Figure 8.122. Main components of the MFC system.

Real time data were recorded using PicoLog® v. 5.09.4 recorder software and retrieval of the data was performed using the PicoLog® v. 5.09.4 player software (Pico Technology). Data were recorded every 5 minutes and electrode output was measured in millivolts (mV) against time as it is shown in figure 8.123.

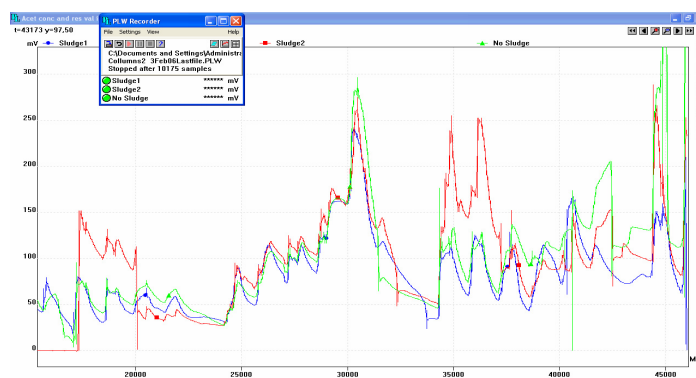


Figure 8.123. Data recording with the software PicoLog recorder.

The current  $I$  in amperes (A) was calculated using Ohm's law,  $I = V/R$  where  $V$  is the measured voltage in volts (V) and  $R$  is the known value of the external load resistor in Ohms ( $\Omega$ ). From this, it was possible to calculate the power output  $P$  in watts (W) of the MFCs by taking the product of the voltage and the current, i.e.  $P = I \times V$ . Current density was calculated using  $I = V/\alpha R$ , and power density was calculated using  $P = I \times V/\alpha$ , where in both cases  $\alpha$  is the electrode surface area in  $m^2$ .

The catholyte that was used to periodically moisten the cathode electrode consisted of  $K_3Fe[CN]_6$  ( $32.88 \text{ g L}^{-1}$ ) mixed with  $K_2HPO_4$  ( $87.09 \text{ g L}^{-1}$ ), with the pH adjusted to 7.5, and was added onto the cathode electrode twice or three times every day, in order to keep the cathode moistened.

A multi-channel peristaltic pump (Watson Marlow® 205U, 12 channels) was used to feed the leachate to the top of each column and re-circulate some of the treated leachate back into the columns. Every 24 h, leachate samples (50 ml) were collected from the inlet and the outlet of each column for chemical oxygen demand (COD), biological oxygen demand ( $BOD_5$ ), pH and conductivity analyses.

#### 8.4.2. Operating conditions

The laboratory scale plant consisted of 5 columns in total. Table 8.107 details the characteristics of each column. The three test MFC columns differed in the way they were inoculated. One of the columns was inoculated with activated sludge while the other two columns were inoculated with landfill leachate.

Table 8.107. Characteristics of the different columns.

Column	Characteristics
C1	MFC Inoculated with leachate+sludge
C2	MFC Inoculated with leachate
C3	MFC Inoculated with leachate
C4	Biological aerated filter packed with pieces of bricks (control 1)
C5	Control column (open circuit) (control 2)

## Results and discussion

During the study, the effects of a number of variables were tested as follows: system inoculation (with or without activated sludge), leachate flow rate, leachate strength, sulphate addition, electrode surface area, and system configuration (columns electrically connected in series and fluidically connected in a loop). The operating conditions are shown in table 8.108.

Table 8.108. Experimental operating conditions.

Phase	Leachate strength	Flow rate (ml/h)	Observations
I) Inoculation	1 <sup>o</sup> ) Batch: Dil 1:2 2 <sup>o</sup> ) Continuous mode: Dil 1:4 and then 1:8	1 <sup>o</sup> ) Batch 2 <sup>o</sup> ) Continuous mode: 24	Electrode surface area: 360 cm <sup>2</sup> Resistor changed from 2000 Ω to 1000 Ω and from 1000 Ω to 500 Ω
II) Effect of the flow rate	Dil 1:8	24, 48, 96, 192	Columns: C1, C3 Electrode surface area: 360 cm <sup>2</sup> Resistor: 500 Ω
III) Effect of the leachate strength	Dil 1:8, 1:4, 1:2, full strength	96	Columns: C1, C3 Electrode surface area: 360 cm <sup>2</sup> Resistor: 500 Ω
IV) Effect of sulphate addition	1 <sup>o</sup> ) Dil 1:4 2 <sup>o</sup> ) Dil 1:2 3 <sup>o</sup> ) Dil 1:8	1 <sup>o</sup> ) 96 2 <sup>o</sup> ) 96 3 <sup>o</sup> ) 24	Column: C2 Electrode surface area: 360 cm <sup>2</sup> Resistor: 500 Ω Sulphate addition (Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) to a concentration of 1% in the column
V) Three columns connected in series	1 <sup>o</sup> ) Dil 1:8 2 <sup>o</sup> ) Dil 1:8 (1%Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	96	Columns: C1, C2, C3 connected in series Resistor: 500 Ω Electrode surface area: 360 cm <sup>2</sup>
VI) Effect of an increase in the electrode surface area	1 <sup>o</sup> ) Dil 1:8 (1%Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) 2 <sup>o</sup> ) Dil 1:8 (2%Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	1 <sup>o</sup> ) 96 2 <sup>o</sup> ) 24	Columns: C1, C2, C3 connected in series Resistor: 500 Ω Electrode surface area: Column 1: 360, 720, 1080, 3580 cm <sup>2</sup> Columns 2 and 3: 360, 720, 1080 cm <sup>2</sup>
VII) Three columns connected in a loop	Full strength	Batch mode (1 into 2 into 3, recirculated 24 ml/h)	Columns: C1, C2, C3 connected in a loop Resistor: 500 Ω Electrode surface area: 3580 cm <sup>2</sup> (C1), 360 cm <sup>2</sup> (C2 and C3)

Microbiological analyses were performed on inlet leachate (leachate diluted 1:8), and MFC column perfusate and the biofilm growth on the surface of the carbon veil for; aerobes, anaerobes and Gram negatives anaerobes. ESEM pictures of the biofilm growth on the carbon veil were also taken.

Landfill leachate samples used on these experiments (50 litres) were taken on the 25<sup>th</sup> of January 2006 from tower 3, located in phase 4 of Harnhill landfill site.

### 8.4.3. System start-up

#### Literature review

A microbial fuel cell (MFC) is a relatively new type of fixed film bioreactor for wastewater treatment, with still plenty of room for improvement, since effective methods for inoculation are not well understood (Kim *et al.*, 2005). There have been a number of studies on MFCs operated with axenic cultures, among which *Shewanella putrefaciens*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Geobacter* sp., *Rhodospirillum rubrum* (Kim *et al.*, 1999c; Bond and Lovley, 2003; Chaudhuri and Lovley, 2003; Rabaey *et al.*, 2004). In comparison with MFCs operated with pure cultures, MFCs that make use of mixed bacterial cultures have some important advantages: a higher resistance against process disturbances, larger substrate versatility and a higher power output (Rabaey and Verstraete, 2005). Park and Zeikus (2002) found that a mixed culture generated a current that was six-fold higher than that generated by a pure culture.

Anaerobic activated sludge produced during bioprocesses for wastewater treatments has been verified to be the best inocula for MFCs (Liu *et al.*, 2004b). Logan (2005) concluded that inoculation of the reactor with ordinary domestic wastewater was sufficient to produce electricity in MFCs. In many studies relative to wastewater treatment with MFCs, the system was inoculated with activated sludge from wastewater treatment plants (Jang *et al.*, 2004; Min and Logan, 2004; Moon *et al.*, 2005; He *et al.*, 2005; Rodrigo *et al.*, 2007; Ghangrekar and Shinde, 2007; Kim *et al.*, 2007). Ieropoulos *et al.* (2005, 2005b) also used anaerobic sludge for MFC experiments investigating the effects of sulphate and for comparing the three different generations of MFC. Aelterman *et al.* (2006) used a mixture of anaerobic and aerobic sludge while Zuo *et al.* (2007) used a 50:50 mixture of domestic wastewater and glucose. You *et al.* (2006) in the treatment of landfill leachate also inoculated the MFC with diluted activated sludge mixed with a medium containing glucose.

The majority of bacteria in typical anaerobic wastewater sludge are believed to consist of fermentative bacteria, methanogens, and sulphate reducers (Wheatley,

1990; Dollhopf *et al.* 2001; Angenent *et al.* 2002). Dissimilatory iron-reducing bacteria have been estimated to comprise as much as 3% of the total population in activated sludge (Nielsen *et al.* 2002). The fact that the MFCs inoculated with activated sludge exhibit good performance is evidence enough that sludge consists of electrochemically active bacteria (Park and Zeikus, 2003; Kim *et al.*, 2004b).

On the other hand, other authors have used the same wastewater to be treated as the inoculum for the MFCs. Min *et al.* (2005) inoculated the MFCs with swine wastewater without any modifications and demonstrated that electricity could be generated using swine wastewater, and that the bacteria needed were already present in the wastewater. Yokoyama *et al.* (2006) treated dairy-cow waste slurry and as it contained various types of anaerobic bacteria derived from the cow's digestive system, they were used as the seed bacteria for the MFC.

Several studies have demonstrated that landfill leachate contains a high diversity of microorganisms (Huang *et al.*, 2004; Huang *et al.*, 2005). They were present on the landfill site taking part in the anaerobic degradation of the wastes. They include anaerobic bacteria such as methanogens (Huang *et al.*, 2002; Huang *et al.*, 2003), sulphate-reducing bacteria (Daly *et al.*, 2000), cellulolytic microorganisms (Van Dyke *et al.*, 2002; Burrell *et al.*, 2004) or aerobes and facultative anaerobes (Hale Boothe *et al.*, 2001). However the vast majority of landfill leachate microbial diversity is uncharacterized (Tian *et al.*, 2005). Some authors have even found that the sequences obtained in the leachate were not closely affiliated with presently determined sequences of cultured bacteria (Etchebehere *et al.*, 2002; Huang *et al.*, 2004; Huang *et al.*, 2005; Tian *et al.*, 2005). Thus, the leachate could contain anodophilic bacteria able to produce electricity in a mediator-less microbial fuel cell.

### **Results**

Taking into account all these studies, it was decided to inoculate some of the columns with activated sludge and the rest with landfill leachate in order to determine if the bacteria contained in the leachate were also able to form an anodophilic biofilm.

Column 1 and column 5 (control column) were inoculated with leachate+sludge (200 ml of sludge and 600 ml of leachate diluted 1:2 and adjusted to pH 7 with phosphoric acid (1 M) (67.64 ml H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 85%, 1.7 g/cm<sup>3</sup>). The activated sludge was taken from the Avonmouth sewage treatment works.

Columns 3 and 4 (biological aerated filter) were filled with leachate diluted 1:2 and adjusted to pH 7 with phosphoric acid (1 M) (67.64 ml H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 85% 1.7 g/cm<sup>3</sup>).

The MFC columns (C1, C2, C3) were kept in batch mode for 4 days and were initially connected to a 2000 Ω resistor, which was then changed to 1000 Ω and finally to 500 Ω. This was done in order to investigate the MFC column performance under various loads.

The system was then changed to continuous mode at a flow rate of 24 ml/h using leachate diluted 1:4 (adjusted to pH 7) with an internal recirculation of 200%. After a few days, the leachate strength was diluted to 1:8.

The internal recirculation for MFC columns was set at 200% in order to maintain the same conditions as column 4 (biological aerated filter). The recirculation also helped maintain turbulent conditions allowing a better migration of protons and electrons from the anode to the cathode (Rabaey *et al.*, 2005b).

Figure 8.124 shows the current generated by column 1 and 3 during the system start up.

The input leachate had a slightly alkaline pH (around 7.74). The first experiments were conducted with the leachate adjusted to pH 7 with phosphoric acid (1M). Gil *et al.* (2003) reported that the optimal pH for a MFC was 7 and that buffer was needed not only for the optimum microbial activities, but also to compensate for the slow proton transport rate through the membrane.

After nearly 176 hours, the experiments continued without pH adjustment and the system continued to work properly, demonstrating that the pH of the leachate was adequate for the microorganisms to grow and for the performance of the MFC.



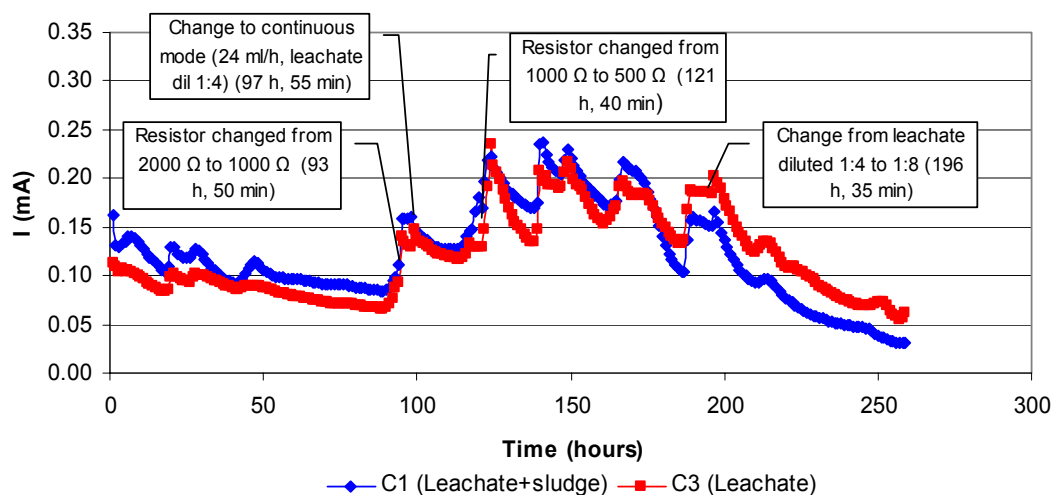


Figure 8.124. Columns 1 and 3 current over time during the system start up and after changing different operating conditions (Resistor, flow rate and leachate strength).

As shown in figure 8.124, the column inoculated with leachate+sludge (C1) initially produced higher levels of current, however the column inoculated with only leachate subsequently started to perform better. This could be down to the column inoculated with landfill leachate needing a longer acclimation period than the column inoculated with activated sludge.

Rabaey *et al.* (2005), in acetate-fed Microbial Fuel Cells, observed that current generation increased sharply after a 100-h lag phase, demonstrating a need for biomass build-up and adaptation. Min *et al.* (2005) inoculated the MFCs with swine wastewater and the acclimation period for a single-chambered MFC was 114 h. For Yokoyama *et al.* (2006), treating dairy-cow waste slurry, electricity generation by the MFC was observed about 2 weeks after the inoculation and became nearly stable after 1 month of acclimation. For Rodrigo *et al.* (2007), with MFCs inoculated with activated sludge, the acclimatization period was shorter than 10 days. In our study, as show in figure 8.124, the acclimation period was lower than those values.

Column 2 was initially inoculated with leachate + sludge in the same proportion as column 1 and 5, but after 4 days it developed a small leak and needed to be disconnected in order to be repaired. Therefore, this column had to be reconfigured with fresh electrodes, once the problem had been solved. Since column C3 inoculated with only leachate showed better results, the repaired column C2 was

also inoculated with only 1:8 leachate. Initially the column was kept in batch mode for 2 days and had a 2000  $\Omega$  resistor connected, which was then changed directly to 500  $\Omega$  as the conditions changed to continuous flow mode at a flow rate of 24 ml/h.

These results demonstrate that there is no need to inoculate the MFC with activated sludge in order to produce a good performance. This is probably due to the existence of microorganisms in the leachate that can contribute to the electricity produced.

#### 8.4.4. Internal resistance

Column 1 was disconnected from the external load and kept open circuit for 175 minutes, with 1:8 dilute leachate at a flow rate of 24 ml/h. The value of the external resistor before disconnecting was 500 $\Omega$ . These values were used for the calculation of the internal resistance, according to the following equation:

$$R_{INT} = (V_{o/c}/I_L) - R_L$$

Where  $V_{o/c}$  is the open-circuit of the MFC,  $I_L$  is the current under a load and  $R_L$  is the value of the load resistor.

Figure 8.125 shows the open circuit voltage for column 1.

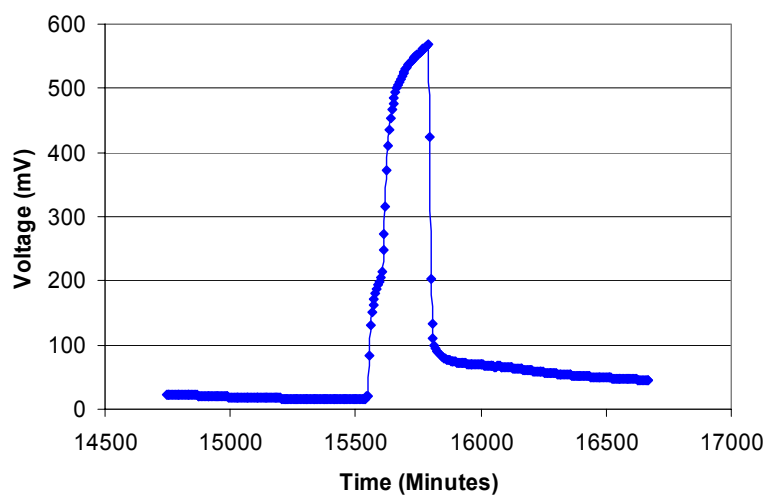


Figure 8.125. Open circuit voltage for column 1.

The average open circuit voltage obtained was 549.75 mV. This open circuit potential is typical for many microbial fuel cells which use waste or other substrates. Scott *et al.* (2007) using a tubular MFC and manure as fuel obtained open circuit potentials of 510 mV. In MFCs fed with synthetic wastewater Ghangrekar and Shinde (2007) observed an open circuit voltage potential of 500 mV, while for He *et al.* (2005) it reached 750 mV.

Table 8.109 includes the calculations for the internal resistance of column 1 based on the data recorded.

Table 8.109. Internal resistance calculations for column 1.

$V_{oc}$ (mV)	$I_L$ (mA)	$R_L$ ( $\Omega$ )	$R_{INT} = (V_{oc}/I_L) - R_L$ ( $\Omega$ )
549.75	0.13	500	3681.20

The internal resistance obtained (3681.20  $\Omega$ ) is higher than the values reported by other authors. Rabaey *et al.* (2005) in a tubular MFC obtained an internal resistance of only 4  $\Omega$ , while for He *et al.* (2005) in an Upflow MFC it was around 84  $\Omega$ . You *et al.* (2006) treated landfill leachate using both a dual-chamber and a single chamber MFC and observed a high difference in the internal resistance between the two configurations. The Dual-Chamber presented a large internal resistance (up to 2100  $\Omega$ ) while the internal resistance of the Single Chamber MFC was determined to be 155  $\Omega$ . The high internal resistance of the Dual-Chamber MFC was attributed to the use of a proton exchange membrane (PEM) and mass transfer limitation.

The most likely cause of the high internal resistance for the MFC were the long distances that protons needed to travel through the electrolyte solutions, due to the significant distance between anode and cathode electrodes as stated by He *et al.* (2005). The internal resistance of the MFC is also dependent on the membrane resistance, although the proton exchange membrane used in the experiments (Nafion<sup>®</sup>) has the lowest resistance (Rabaey and Verstraete, 2005). Since the biofilm and the microbial community are part of the electrolyte they can also influence the internal resistance of the MFC (Aelterman *et al.*, 2006).

This relatively large internal resistance obtained could restrict the power output by causing a significant decrease in operating potential due to ohmic limitations (He *et al.*, 2005). Thus, the internal resistance should be reduced to improve the power output of the MFC. The internal resistance of the MFC can be lowered by increasing the solution conductivity or reducing the distance between the anode and the cathode and selecting the appropriate materials (Liu *et al.*, 2005b; Rabaey *et al.*, 2005b). It may also be necessary to modify the MFC configuration in order to achieve the same effect.

### 8.4.5. Flow rate influence

The columns worked at four different flow rates (24, 48, 96 and 192 ml/h) with leachate diluted 1:8, an electrode surface area of 360 cm<sup>2</sup> and a resistor of 500 Ω. The aim of these experiments was to determine the effect of the flow rate on the performance of the MFC bioreactors.

Figure 8.126 represents the current against time generated for the different flow rates tested for columns 1 and 3. Labels indicate the points in time at which the flow rate was changed.

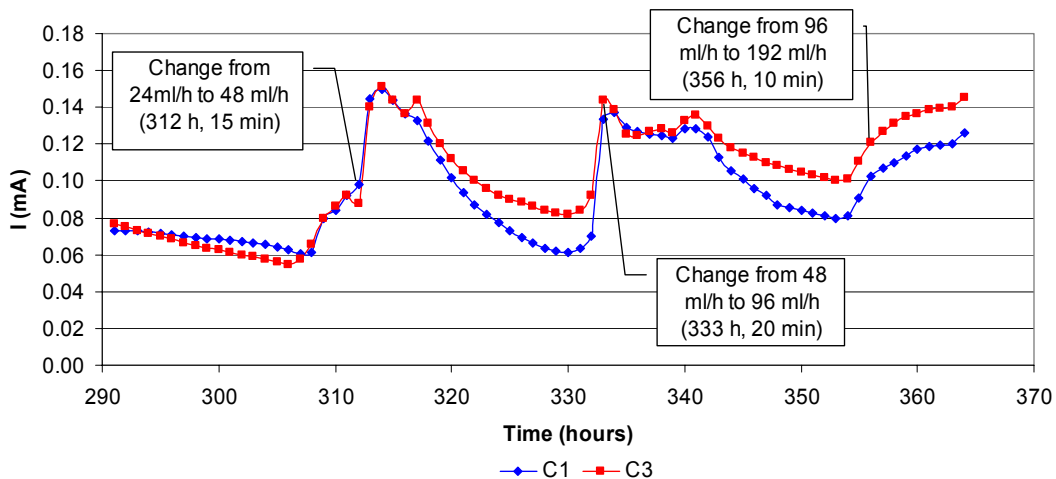


Figure 8.126. Current generated against time for the different flow rates tested.

The results of the main parameters measured (current, current density, power and power density) obtained at the different flow rates for column 1 (inoculated with

leachate+sludge) and column 3 (inoculated with leachate) are plotted in the graphs of figures 8.127 and 8.128.

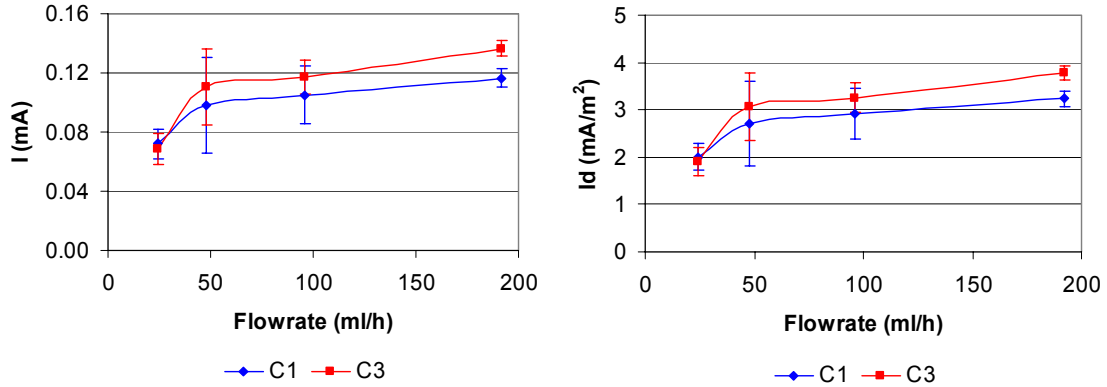


Figure 8.127. Current and current density at the different flow rates tested for columns 1 and 3.

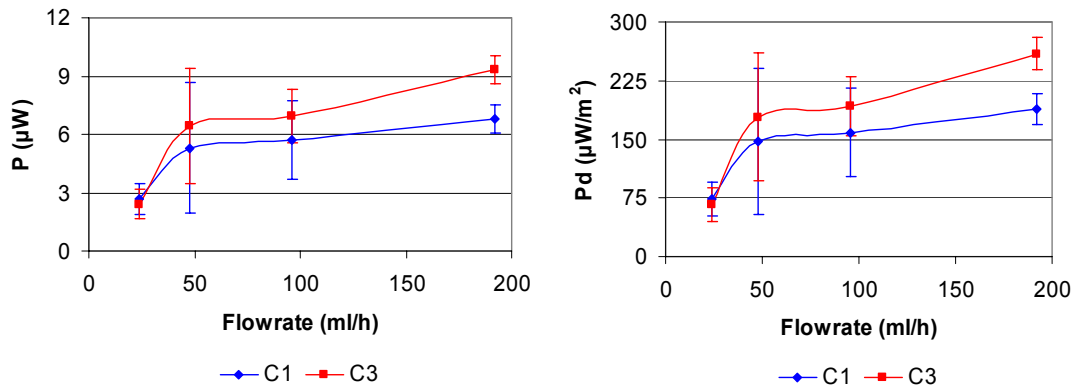


Figure 8.128. Power and power density at the different flow rates tested for columns 1 and 3.

As shown in figures 8.127 and 8.128, the current, current density, power and power density improved with the increasing flow rate, but not to a great extent. The statistical analysis performed showed that there were significant differences among the flow rates tested ( $p < 0.05$ ) for current and current density. For power and power density there were no statistical differences between the flow rates 48 and 96 m/h. The column inoculated with leachate (C3) produced slightly better results than the column inoculated with activated sludge (C1). The maximum values were obtained for both columns at the flow rate of 192 ml/h, with an average energy generation of 0.12 mA, 3.24 mA/m<sup>2</sup>, 6.80 µW and 188.91 µW/m<sup>2</sup> for column 1 and 0.14 mA, 3.79 mA/m<sup>2</sup>, 9.34 µW and 259.37 µW/m<sup>2</sup> for column 3.

BOD and COD results of these experiments are summarized in table 8.110.

## Results and discussion

Table 8.110. COD and BOD results of the experiments at different flow rates.

Flow rate (ml/h)	Hydraulic load (m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> d)	HRT (h)	COD loading rate (kg COD/m <sup>3</sup> d)	COD influent (mg/l)	COD effluent (mg/l)	BOD loading rate (kg BOD <sub>5</sub> /m <sup>3</sup> d)	BOD <sub>5</sub> influent (mg/l)	BOD <sub>5</sub> effluent (mg/l)
Column 1 (leachate+ sludge)								
24	0.20	37.50	0.61	956.67	723.33	0.30	468.77	222.30
48	0.41	18.75	1.65	1290.00	870.00	0.81	630.00	269.70
96	0.81	9.38	2.79	1090.00	1056.67	1.42	555.90	540.00
192	1.63	4.69	5.75	1123.33	1090.00	2.93	572.90	555.90
Column 3 (leachate)								
24	0.20	37.50	0.61	956.67	856.67	0.30	468.77	265.57
48	0.41	18.75	1.65	1290.00	923.33	0.81	630.00	270.00
96	0.81	9.38	2.79	1090.00	1056.67	1.42	555.90	480.00
192	1.63	4.69	5.75	1123.33	1095.00	2.93	572.90	525.60
Column 4 (aerated)								
24	0.20	16.67	1.38	956.67	823.33	0.68	468.77	255.23
48	0.41	8.33	3.72	1290.00	1090.00	1.81	630.00	210.00
96	0.81	4.17	6.28	1090.00	856.67	3.20	555.90	420.00
192	1.63	2.08	12.94	1123.33	1023.33	6.60	572.90	501.43
Column 5 (control)								
24	0.20	37.50	0.61	956.67	790.00	0.30	468.77	244.90
48	0.41	18.75	1.65	1290.00	1056.67	0.81	630.00	210.00
96	0.81	9.38	2.79	1090.00	990.00	1.42	555.90	510.00
192	1.63	4.69	5.75	1123.33	1106.67	2.93	572.90	564.40

Figure 8.129 represents the COD and BOD<sub>5</sub> removal efficiencies as a function of the flow rates for columns C1, C3, C4 and C5.

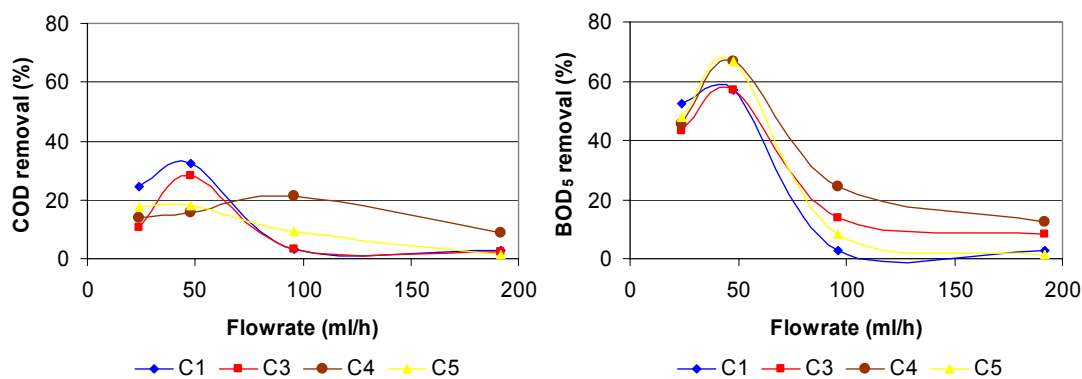


Figure 8.129. COD and BOD<sub>5</sub> removal efficiencies as a function of the flow rate.

As shown in the graphs of figure 8.129, higher COD and BOD<sub>5</sub> removal efficiencies were obtained at lower flow rates. The behaviour of MFCs columns (C1 and C3) in relation to COD removal was very similar. For both columns COD removal efficiencies increased with the flow rate until a maximum at 48 ml/h corresponding to a hydraulic load of 0.41 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>d. These maximum COD removal

efficiencies reached values of 32.56% for column 1 and 28.42% for column 3. At higher flow rates, the removal efficiencies decreased progressively to values around 3%. The open circuit control column (C5) also presented a maximum at a flow rate of 48 ml/l, but with lower COD removal efficiencies (18.09%). The behaviour of the biological aerated filter (C4) differed slightly with respect to the other columns. In this case the maximum COD removal efficiencies (21.41%) were obtained at a flow rate of 96 ml/h.

With regard to the BOD<sub>5</sub> removal efficiencies all the columns followed a similar pattern. All of them presented a maximum at a flow rate of 48ml/h with average BOD<sub>5</sub> removal efficiencies around 57% for columns 1 and 3 and of 66% for columns 4 and 5. At higher flow rates the BOD<sub>5</sub> removal efficiencies dropped to quite low values. BOD<sub>5</sub> removal efficiencies were higher than COD removal efficiencies suggesting that not all of the organic matter presented in the leachate can be biologically degraded.

Higher removal efficiencies also corresponded to higher hydraulic retention times (HRT) as can be seen in figure 8.130. Column 4 (aerated) had lower working volume as the volume of the support material (pieces of bricks) was higher than the volume of electrode in the other columns. Consequently, the hydraulic retention time of column 4 was lower than that in the rest of the columns.

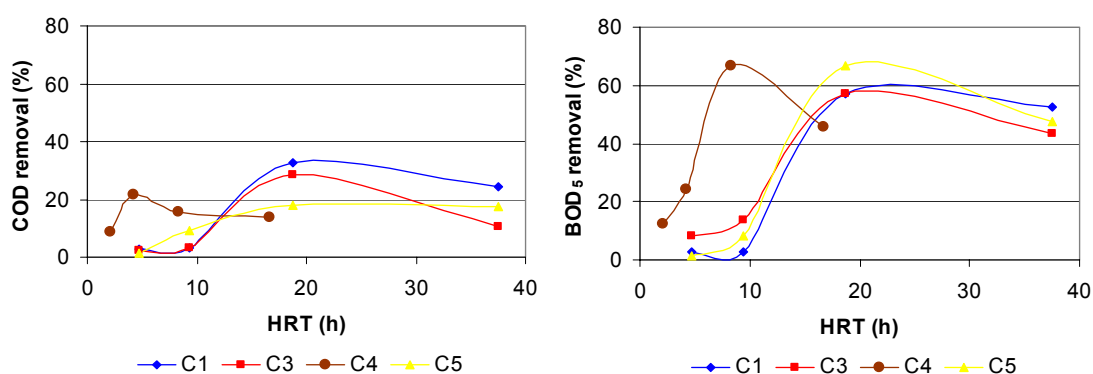


Figure 8.130. COD and BOD<sub>5</sub> removal efficiencies as a function of the hydraulic retention time.

The maximum COD and BOD<sub>5</sub> removal efficiencies were obtained at a hydraulic retention time of 18.75 h for columns 1, 3 and 5. For column 4 the

maximum was reached at 4.17 h for COD and at 8.33 h for BOD<sub>5</sub>. Higher retention times than the maximum did not further improve the removal efficiencies.

COD and BOD<sub>5</sub> removal efficiencies were also higher at lower loading rates as shown in figure 8.131. The maximum COD and BOD<sub>5</sub> removal efficiencies were obtained at a COD loading rate of 1.65 kg COD/m<sup>3</sup>d and a BOD<sub>5</sub> loading rate of 0.81 kg BOD<sub>5</sub>/m<sup>3</sup>d for columns 1, 3 and 5. For column 4 this maximum was obtained at higher loading rates (6.28 kg COD/m<sup>3</sup>d and 1.81 kg BOD<sub>5</sub>/m<sup>3</sup>d) due to a different working volume as compared to the other columns.

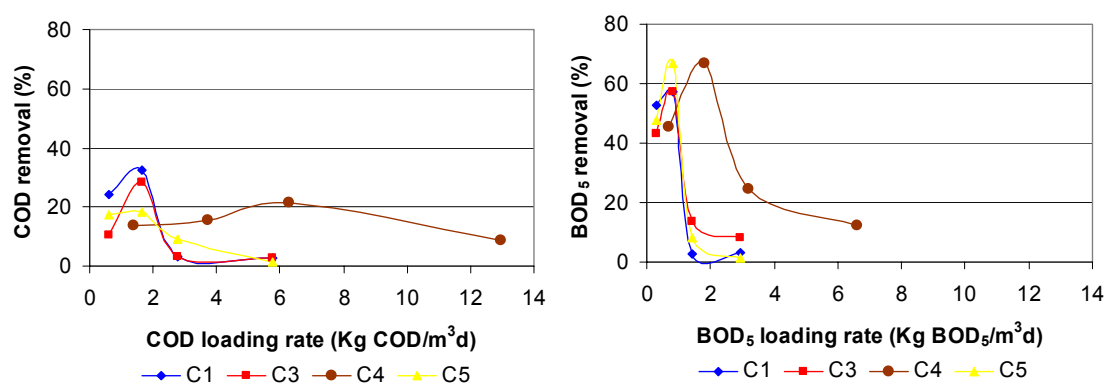


Figure 8.131. COD and BOD<sub>5</sub> removal efficiencies as a function of the loading rate.

The results for pH, Eh and conductivity measured for both the inlet samples and for the outlet of columns C1, C3, C4 and C5 at the different flow rates are shown in figure 8.132.

The greater difference in pH, Eh and conductivity with respect to the inlet leachate was measured for column 4 (aerated). The pH of the leachate increased at the outlet of all the columns. The maximum difference with respect to the pH of the inlet leachate corresponded in most cases with the flow rates at which the maximum COD and BOD<sub>5</sub> removal efficiencies were obtained. For columns 1, 3 and 5 the increase in pH was only between 0.11 and 0.17 units. For column 4, however, this increase was found to be between 0.68 and 0.82 units. This increase could be attributed to the removal of acid components presented in the leachate such as volatile fatty acids. This higher pH difference for the effluent of column 4 could be down to the aeration (Çeçen and Gürsoy, 2000).



## Results and discussion

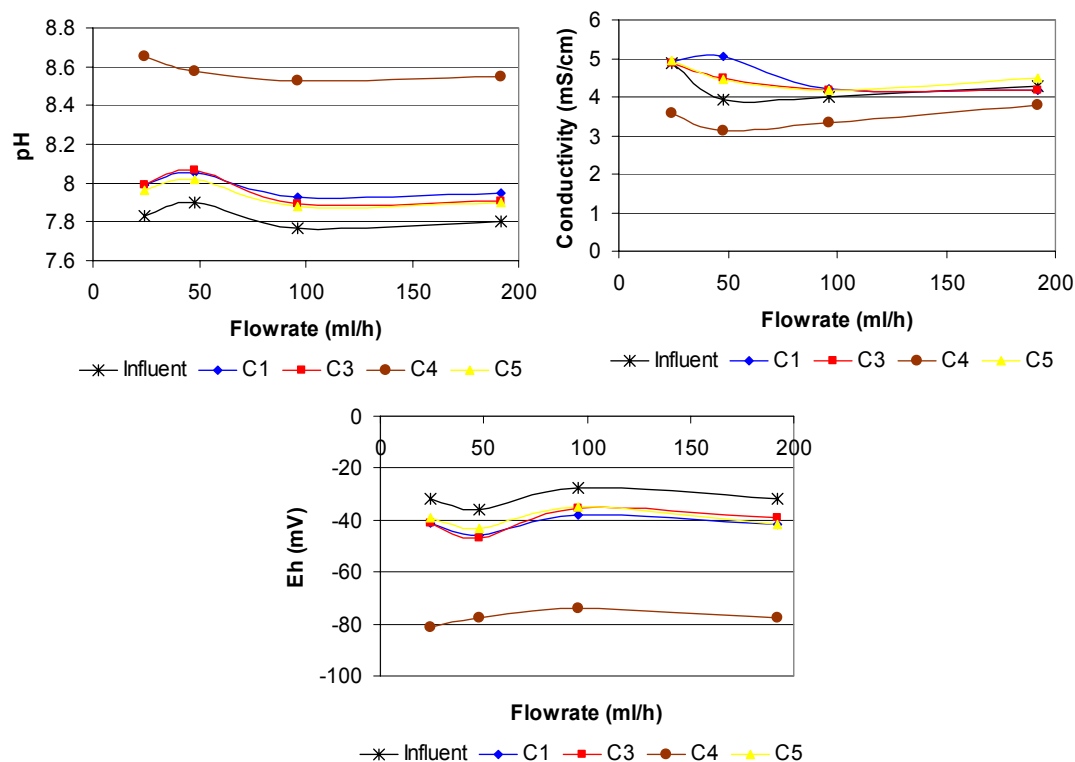


Figure 8.132. pH, Eh and conductivity for columns 1, 3, 4 and 5 at the different flow rates tested.

These experiments were conducted without pH adjustment. If no buffer solution is used in a working MFC, theoretically there will be no pH shift when the reaction rate of protons, electrons and oxygen at the cathode equals the production rate of protons at the anode (Du *et al.*, 2007). However a slow proton transport rate through the membrane brings a pH difference (Gil *et al.*, 2003). Gil *et al.* (2003) detected a pH difference of 4.1 (9.5 at cathode and 5.4 in anode) after 5-hour operations with an initial pH of 7 without buffering. With the addition of a phosphate buffer (50 mM, pH 7.0 with 100 mM NaCl) to the anode and cathode, pH shifts at both the cathode and anode were less than 0.5 units and the current output was increased by about 1- to 2-fold. These results showed that proton transport through the membrane was slower than its production rate in the anode and its consumption rate in the cathode compartments. The buffer compensated the slow proton transport rate and improved the proton availability for the cathodic reaction. In our experiments in the MFC columns only a slight increase in the pH was observed and the final pH was kept below 8.1, thus indicating a good rate of proton transport through the membrane.

A similar behaviour was observed with respect to the Eh values but in the opposite way, due to the inverse relationship between pH and Eh. In this case the Eh values of the leachate decreased after going through the columns. The maximum decrease in the values of Eh was around 10 mV for columns 1, 3 and 5, whereas for column 4 reached 49.5 mV.

The conductivity values of the outlet leachate of columns 1, 2 and 4 increased slightly with respect to the inlet leachate whereas for column 4 a slight decrease was observed between 0.5 and 1.31 mS/cm. The high conductivity of the leachate could favour the MFC performance. Liu *et al.*, (2005b) obtained that power was increased by up to 85% by adding NaCl (300mM) to the solution in the anode chamber. This was possibly due to the fact that NaCl enhanced the conductivity of the anolyte. Heilmann and Logan (2006) also observed that the solution conductivity was an important factor in the maximum power density achieved with the sample. The maximum power increased by 33% when the sample was supplemented with NaCl.

### **Literature review**

The effects of the fuel-feeding rate on the performance of MFCs have also been studied by others authors whilst treating artificial wastewater or domestic wastewater with MFCs (Chang *et al.*, 2004; Liu *et al.*, 2004b; Min and Logan, 2004; Jong *et al.*, 2006; Moon *et al.*, 2006). However the effect of the flow rate on energy generation and/or removal efficiencies differs according to the study.

Some authors have observed a relationship between the hydraulic retention time (inversely related to the flow rate) and the power output and removal efficiencies obtained. Liu *et al.* (2004b) in the treatment of domestic wastewater (220 mg/l COD) observed that COD removal and power were a function of hydraulic retention time of the wastewater in the reactor. Power output was proportional to the hydraulic retention time over a range of 3-33 h, and COD removal increased from 40% at a HRT = 3 h to a maximum of 80% at a HRT of 33 h. Min and Logan (2004) also treated domestic wastewater (246±3 mg/l COD) and obtained an average power density of 72±1 mW/m<sup>2</sup> and 42% COD removal at a hydraulic

retention time of 1.1 h while at a longer HRT = 4.0 h, there was 79% COD removal and an average power density of  $43 \pm 1$  mW/m<sup>2</sup>.

On the other hand, other authors have reported no improvement after a certain flow rate. Jong *et al.* (2006) in the treatment artificial wastewater (300 mg/l COD) observed that the current increased as the retention time reduced from 27 min (11 ml/h) to 13 min (23 ml/h), but no further current increases were observed when it decreased to 9 min (34 ml/h). Furthermore, at the retention time of 9 min, only  $19 \pm 3\%$  of the COD value was removed compared to  $43 \pm 9\%$ , at the retention time of 27 min (11 ml/h). Similar results were obtained by Moon *et al.* (2006) also in the treatment of artificial wastewater (300 mg/l COD). Current and power densities were increased as the feeding rate was increased up to 0.65 ml/min, though the increase was not substantial when the feeding rate was increased from 0.53 to 0.65 ml/min. The current and power densities were lower when MFCs were fed at the rate of 1.00 ml/min than at lower feeding rates. The COD values were decreased from 300 mg/l to  $2.3 \pm 0.47$ ,  $10.2 \pm 0.58$ ,  $9.6 \pm 0.10$ , and  $9.7 \pm 0.10$  mg/l at the feeding rates of 0.15, 0.35, 0.53 and 0.65 ml/min, respectively.

Rodrigo *et al.* (2007) observed that the maximum power density was not related to the flow rate as a change of three-times in the flow rate did not improve the results. As the microorganisms were in contact or very close to the anode surface, changes in the flow rate did not improve the mass-transfer coefficient. This meant that mass-transfer was not limiting the process.

Our results with the MFCs columns cannot be compared with those studies mentioned above as the MFC configuration is different and also the wastewater treated has higher strength. In our study we observed that energy generation improved with increasing flow rate, but not to a great extent at the highest values of flow rate (192 ml/h). However the highest removal efficiencies were obtained at a lower flow rate (48 ml/l).

Comparing the biological aerated filter and the MFC, even though they had different working volumes, the MFC system could reach the same or even higher removal efficiencies than those from the biological aerated filter.

### 8.4.6. Leachate strength influence

In the next stage of the experiments, different leachate concentrations (1:8, 1:4, 1:2 and full strength) were investigated. This was achieved by diluting the neat leachate with distilled water. The electrode surface area and the resistor were the same as in the experiments at different flow rates (360 cm<sup>2</sup> and 500 Ω, respectively). The flow rate was kept at 96 ml/h. This flow rate allowed a rapid replacement of the leachate with the new leachate.

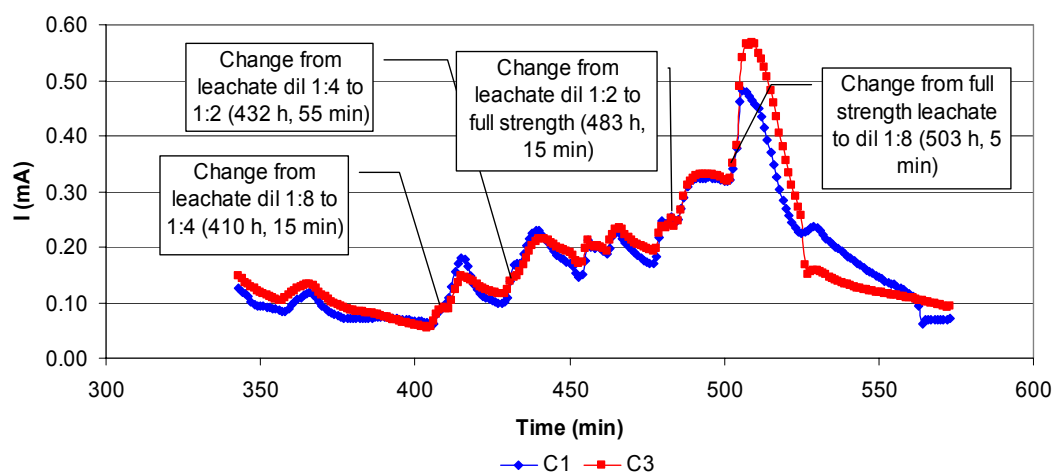


Figure 8.133. Current generated against time for different leachate strengths.

Figure 8.133 shows how the current increased as the columns were fed with higher strength leachate. The results were similar for columns 1 and 3, with column 3 producing slightly higher values. The highest values of current were recorded after replacing full strength leachate with 1:8 dilute sample, whilst mixing in the column the two types of leachates. Once the full strength leachate had been entirely replaced by 1:8 dilute sample, the current returned to the original values produced when the column was fed with 1:8 dilute sample for the first time.

The results in figure 8.133 suggest that the leachate might have been too strong for the biofilm microorganisms or it might have toxic substances and/or inhibitory compounds at high concentrations. Thus, after adding more diluted leachate, the concentration of these compounds might have decreased, thereby increasing the activity of the microorganisms.

Figures 8.134 and 8.135 show the current and current density generated as a function of the COD and BOD<sub>5</sub>, respectively. As can be seen, there appears to be a linear correlation between the output measured in the columns and the BOD or COD of the leachate inside the columns.

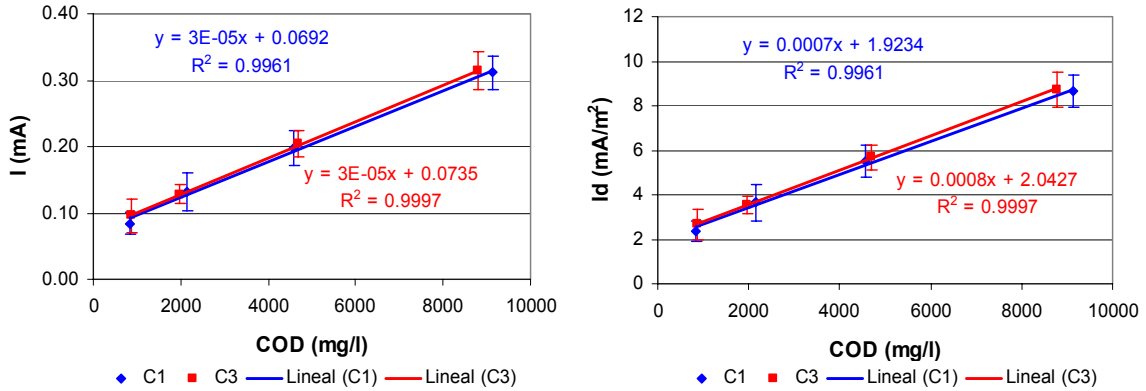


Figure 8.134. Current and current density generated as a function of the COD measured at the effluent of the columns.

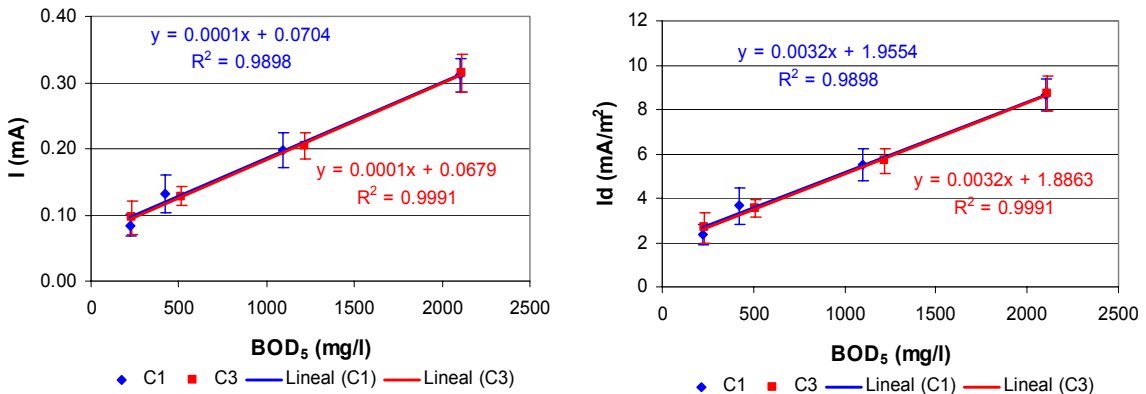


Figure 8.135. Current and current density generated as a function of the BOD<sub>5</sub> measured at the effluent of the columns.

Current and current density increased linearly with the leachate strength. For both COD and BOD<sub>5</sub> the equation presented a good fit (>0.9). Correlation was slightly better for COD than for BOD<sub>5</sub>. Columns 1 and 3 presented quite similar results with column 1 having a slightly better fit. There were significant statistical differences between the different leachate strengths tested for current and current density ( $p < 0.05$ ). The highest values of current and current density were obtained with full strength leachate and corresponded to average values of around 0.31 mA and 8.7 mA/m<sup>2</sup>, respectively.

Similar results were obtained for the power and power density (figures 8.136 and 8.137).

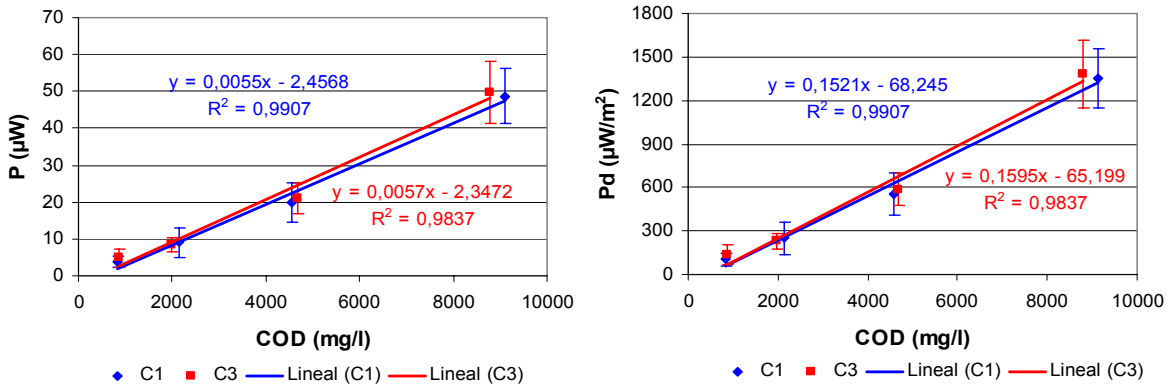


Figure 8.136. Power and power density generated as a function of the COD measured at the effluent of the columns.

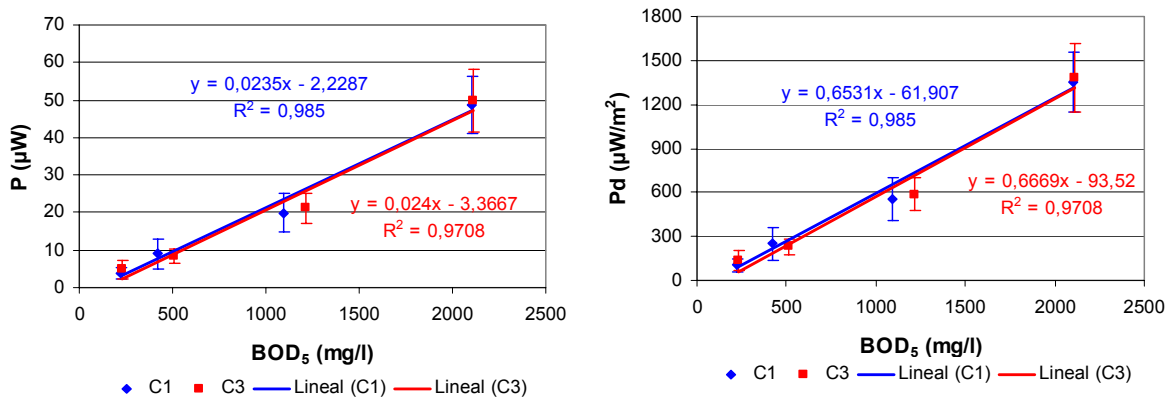


Figure 8.137. Power and power density generated as a function of the BOD<sub>5</sub> measured at the effluent of the columns.

The relationship between the COD or BOD<sub>5</sub> concentration of the effluent and the values of power and power density obtained continued to be linear with a good fit though slightly lower than those for current and current density. Power and power density also showed significant differences in relation to the leachate strength employed. The highest values of power and power density obtained with full strength leachate were on average 48.70  $\mu\text{W}$  and 1.35  $\text{mW}/\text{m}^2$  respectively for column 1 and 49.80  $\mu\text{W}$  and, 1.38  $\text{mW}/\text{m}^2$  respectively for column 3.

### Literature review

Other authors have also found in MFCs a relationship between energy generated and fuel strength (Gil *et al.*, 2003; Kim *et al.*, 2003; Kim *et al.*, 2003b; Kang *et al.*, 2003; Chang *et al.*, 2004; Liu *et al.*, 2004b; Min and Logan, 2004; Min *et al.*, 2005; Yokoyama *et al.*, 2006; Jong *et al.*, 2006; You *et al.*, 2006; Rodrigo *et al.*, 2007). However, again this relationship varies according to the study.

The influence of the COD is usually modelled with a Monod-type kinetic equation, where the half-rate constant is usually small. This means that the COD limits the process only for very small concentrations of COD (Rodrigo *et al.*, 2007).

Min and Logan (2004) found that power output was a function of wastewater strength over a range of 38-324 mg COD/l according to a Monod-type relationship, with a half-saturation constant of  $K_s = 461$  or  $719$  mg COD/l. Min *et al.* (2005) in the treatment of swine wastewater also found a saturation-type relationship for power output as a function of substrate concentration in the range of  $494 \pm 1$  to  $4470 \pm 440$  mg/l COD. The maximum power density was  $P_{max} = 225$  mW/m<sup>2</sup>, with a half-saturation concentration of  $K_s = 1510$  mg/l (TCOD). You *et al.* (2006) in the treatment of landfill leachate also studied the effect of substrate concentration (9.8 mg/l to 4900 mg/l) on power generation. The results revealed that power output followed a Monod-type relationship with respect to COD concentration of leachate with  $P_{max} = 5920.96$  mW/m<sup>3</sup> and  $K_s = 251.39$  mg/l.

Jong *et al.* (2006) with artificial wastewater observed that both power density and current density increased with the increase in fuel concentration up to 300 mg/l, but at a fuel concentration of 400 mg/l, power density decreased and was lower than that of 200 mg/l suggesting possibly saturation of microbial activity.

Rodrigo *et al.* (2007) in a MFC treating urban wastewater observed that the maximum power density was strongly related to the COD concentration. Liu *et al.* (2004b) also in the treatment of domestic wastewater obtained that power output was proportional to the influent wastewater strength over a range of 50-220 mg/l of COD, whereas Yokoyama *et al.* (2006) in the treatment of dairy-cow waste slurry

observed that the maximum voltage of the MFC was approximately proportional to the COD of the slurry, in a range of COD of 0-1000 mg/l.

The results obtained by Gil *et al.* (2003) shown that the maximum current generated was related to the amount of fuel added at low concentrations lower than 50 mg/l COD, while the coulomb values were linearly increased with the fuel concentration. Kim *et al.* (2003) and Kim *et al.* (2003b) observed a clear linear relationship between the Coulombic yields produced from the wastewater and the BOD<sub>5</sub> of the samples. In a study done by Chang *et al.* (2004) with artificial wastewater (20-200 mg/l), linearity was observed up to 100 mg/l. However, the relationship ceased to be linear when the BOD concentration was higher than 100 mg/l.

The linear relationship obtained between BOD<sub>5</sub> concentration of the leachate and power output allows the MFC system to be used as a BOD<sub>5</sub> sensor as several authors have previously demonstrated (Gil *et al.*, 2003; Kim *et al.*, 2003; Kim *et al.*, 2003b; Kang *et al.*, 2003; Kim *et al.*, 2004; Moon *et al.*, 2004; Chang *et al.*, 2004; Chang *et al.*, 2005; Kumlanghan *et al.*, 2007).

Kang *et al.* (2003) demonstrated that an oligotroph-type MFC could be used as a low BOD sensor with high operational stability, good repeatability and reproducibility.

Kim *et al.* (2003b) installed a MFC as a BOD sensor at a sewage treatment plant. They demonstrated the field applicability, durability, and reproducibility of a MFC as a sensor system capable of on-line, almost real-time monitoring of BOD for a sewage treatment plant. The experimental results showed that the reproducibility and accuracy of the measurement system were acceptable for practical field application. When BOD values generated from the system were compared to the conventional BOD<sub>5</sub>, a highly accurate correlation was obtained (correlation coefficient;  $r^2 = 0.97$ ).

For MFCs designed to be used as continuous BOD sensors a short response time is a prerequisite (Moon *et al.*, 2004). The measuring time (i.e. response time +



sensor recovery time) of these MFC-type BOD sensors varies significantly from 1 hour up to several hours (Kang *et al.*, 2003; Kim *et al.*, 2003; Chang *et al.*, 2004).

Operational stability is one of the important factors to be considered in biosensors. Microbial fuel cell-type BOD sensor has been operated over 5 years without any services (Kim *et al.*, 2003). This is much longer than that of previously reported BOD biosensors. Kim *et al.* (2003b) observed that over 60 days, the measurement system was successfully operated with high accuracy and good stability with the measuring period for a sample being 45 min. However, over a 6 month period, a gradual decrease in values was observed. The reason may be that the operational efficiency of the microbial fuel cell is inhibited following clogging of the electrode and ion exchange membrane, and autolysis and degradation of the stocked sample. Therefore, this result suggests that application of the measurement system in the field for a prolonged time requires a recalibration procedure to ensure the reproducibility of the BOD measurement. Kumlanghan *et al.* (2007) operated with a sensor system incorporating an anaerobic bioreactor for continuous supply of stable anaerobic consortium. The MFC sensor needed maintenance in terms of regular membrane cleaning. Kim *et al.* (2004) and Chang *et al.* (2005) observed that the signal from MFCs decreased in the presence of electron acceptors of higher redox potential such as nitrate and oxygen and that this could be avoided with the use of respiratory terminal oxidase inhibitors such as cyanide and azide. The use of the respiratory inhibitors is therefore recommended for the accurate BOD measurement of environmental samples containing nitrate and/or oxygen with an MFC-type BOD sensor.

With regards to the system capability to treat leachate at different leachate strengths, the results are summarized in table 8.111 below.

The removal efficiencies achieved for COD and BOD<sub>5</sub> are shown in figures 8.138 and 8.139. Figure 8.138 represents the removal efficiencies as a function of the leachate concentration and figure 8.139 represents the percentage removed against the loading rate.

## Results and discussion

Table 8.111. COD and BOD<sub>5</sub> results obtained for columns 1, 3, 4 and 5, working at different leachate strengths.

Leachate (Dilution)	Hydraulic load (m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> d)	HRT (h)	COD loading rate (Kg COD/m <sup>3</sup> d)	COD influent (mg/l)	COD effluent (mg/l)	BOD loading rate (Kg BOD <sub>5</sub> /m <sup>3</sup> d)	BOD <sub>5</sub> influent (mg/l)	BOD <sub>5</sub> effluent (mg/l)
Column 1 (leachate+ sludge)								
1:8	0.81	9.38	2.45	956.67	823.33	0.66	258.30	222.30
1:4	0.81	9.38	6.12	2391.67	2141.67	1.61	630.00	420.00
1:2	0.81	9.38	13.38	5225.00	4566.67	4.07	1590.00	1096.00
Full strength	0.81	9.38	26.75	10450.00	9116.67	6.14	2400.00	2100.00
Column 3 (leachate)								
1:8	0.81	9.38	2.45	956.67	856.67	0.66	258.30	231.30
1:4	0.81	9.38	6.12	2391.67	1975.00	1.61	630.00	510.00
1:2	0.81	9.38	13.38	5225.00	4683.33	4.07	1590.00	1217.67
Full strength	0.81	9.38	26.75	10450.00	8783.33	6.14	2400.00	2108.00
Column 4 (aerated)								
1:8	0.81	4.17	5.51	956.67	823.33	1.49	258.30	222.30
1:4	0.81	4.17	13.78	2391.67	1308.33	3.63	630.00	320.00
1:2	0.81	4.17	30.10	5225.00	2766.67	9.16	1590.00	540.00
Full strength	0.81	4.17	60.19	10450.00	6616.67	13.82	2400.00	1500.00
Column 5 (control)								
1:8	0.81	9.38	2.45	956.67	790.00	0.66	258.30	213.30
1:4	0.81	9.38	6.12	2391.67	1808.33	1.61	630.00	542.50
1:2	0.81	9.38	13.38	5225.00	3558.33	4.07	1590.00	1290.00
Full strength	0.81	9.38	26.75	10450.00	7450.00	6.14	2400.00	2160.50

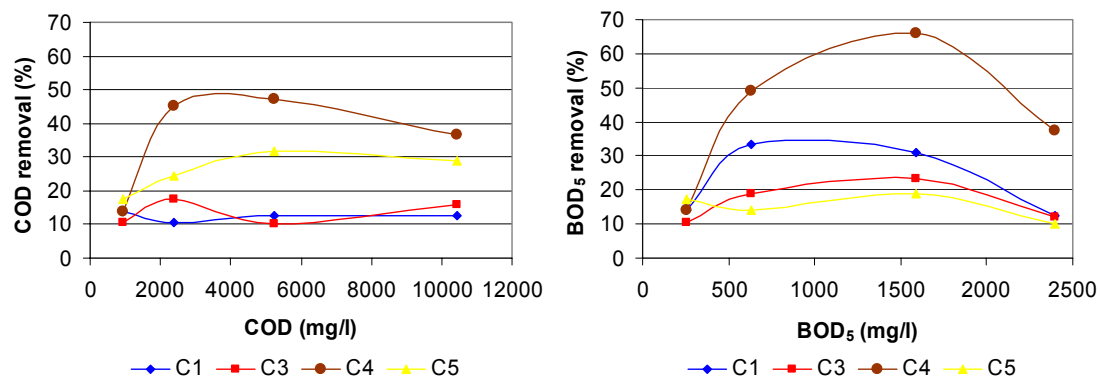


Figure 8.138. COD and BOD<sub>5</sub> removal efficiencies for columns 1, 3, 4 and 5 as a function of the leachate strength.

The relationship between the leachate strength and the removal efficiencies was not linear. MFCs columns (C1 and C3) presented low COD and BOD<sub>5</sub> removal (<18%COD and <34%BOD<sub>5</sub>) probably because they were working at higher flow rates than the optimum (48 ml/h). It has already been reported that the fuel removal efficiency can be improved by increasing the retention time (Jong *et al.*, 2006).

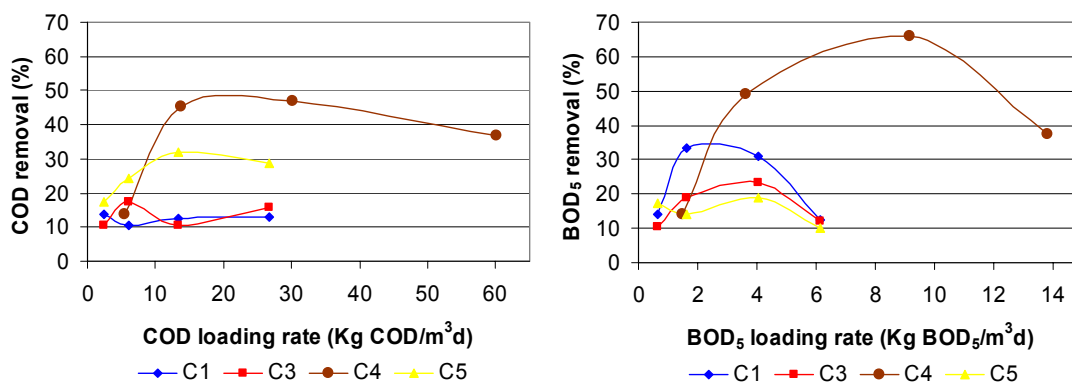


Figure 8.139. COD and BOD<sub>5</sub> removal efficiencies for columns 1, 3, 4 and 5 as a function of the loading rate.

The control column in open circuit (C5) showed better removal efficiencies than columns 1 and 3 for COD but not for BOD<sub>5</sub>. This suggests that part of the COD removal was not associated with power generation. One reason for this may be the small amounts of oxygen diffusing through the PEMs such as Nafion<sup>®</sup>, which are known to be permeable to oxygen (Bond and Lovley, 2003; Gil *et al.*, 2003; Rabaey *et al.*, 2003; Min and Logan, 2004; Liu *et al.*, 2004b; Liu and Logan, 2004; Oh and Logan, 2004; Logan *et al.*, 2005). This of course would contribute to only a small level of substrate utilisation. Substrate could also be removed through alternative electron acceptors, for example through sulphate reduction, heterotrophic denitrification, and methanogenesis (Min *et al.*, 2005; He *et al.*, 2005). Biomass production could account for additional COD removal (Liu *et al.*, 2004b). Rodrigo *et al.* (2007) with a MFC treating urban wastewater concluded that only 0.25% of the influent COD removal was used for the electricity-generation processes. Rabaey *et al.* (2005) in the treatment of wastewater observed that only 20% of the removed COD was actually related to current. Hence, a significant portion of the COD in the wastewater was probably removed through the use of either alternative electron acceptors or biomass accumulation in the reactors. In principle therefore, the remaining COD should be removed by the anaerobic processes. The COD removal efficiency (calculated as the ratio between the removed and influent levels) indicates how much of the available “fuel” has been converted in the MFC, either into electrical current or biomass or through competitive reactions with alternative electron acceptors (e.g., oxygen, nitrate and sulphate) (Logan *et al.*, 2006).

The highest removal efficiencies were obtained with column 4 (biological aerated filter). This column presented a maximum when it was fed with leachate diluted 1:2 and corresponded to removal efficiencies of COD and BOD<sub>5</sub> of 47.05% and 66.04%, respectively. However, as shown in figure 8.139 this column received higher volumetric loadings due to a smaller working volume.

As can be seen in figure 8.140, and as it happened during the experiments at different flow rates, the greater difference in pH, Eh and conductivity with respect to the inlet leachate was measured for column 4 (aerated).

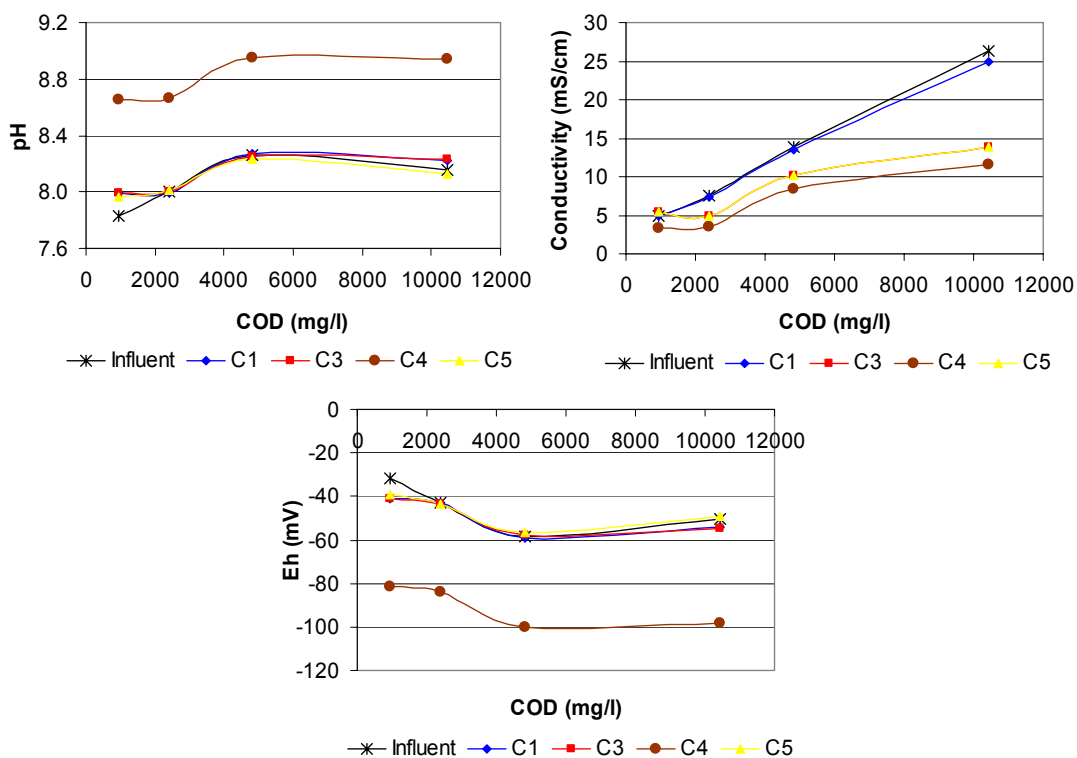


Figure 8.140. pH, Eh and conductivity for columns 1, 3, 4 and 5 at different leachate strengths.

The pH and Eh values at the effluent of columns 1, 3 and 5 were quite close to the values of the inlet leachate. However, the pH of the effluent of column 4 increased between 0.66 and 0.82 units and the Eh decreased between 40.70 and 49.50 mV. This could be due to the aeration.

Conductivity values at the outlet of column 3 were also quite close to the conductivity of the inlet leachate. Columns 3 and 5 showed similar results with the highest removal efficiencies around 47% obtained with full strength leachate.

Column 4 also presented the best results with full strength leachate with conductivity removal efficiencies of 55.89%.

Column 4 (aerated and with bricks) demonstrated better results than the MFC columns, in terms of removal efficiency of pollutants. This was probably due to the high volume of bricks, which resulted in a higher surface area for biofilm growth and also to the high rate of mixing as a result of the aeration. This could encourage the loss of a portion of organic substrates, those that are volatile at alkaline pH values (including amines, phenolics and indoles). In addition, it seems likely that the MFC columns, which contained the electrode, were probably working under sub-optimal conditions.

### **8.4.7. Effect of the addition of sulphate**

During the experiments, the effect of adding sulphate was also investigated. The sulphate was added only in column 2, so as to compare against the data obtained from columns 1 and 3. A high concentration of sodium sulphate ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) (BDH Chemicals Ltd, Poole, England) stock solution was prepared from which a small portion was injected directly into column 2 with a syringe, to achieve a 1% (w/v) final concentration inside the column. This was repeated three times at different operating conditions.

The first time, the columns were running at a flow rate of 96 ml/h with leachate diluted 1:4. Figure 8.141 shows the current against time for column 2 before and after the addition of sulphate, comparing the results with columns 1 and 3 (no sulphate addition).

As shown in figure 8.141, the current output of column 2 increased from 0.11 mA to 0.18 mA just after the addition of sulphate and then stabilized around this value. The current generated from column 2 remained higher than that produced from the columns with no sulphate, for more than 18 hours.

## Results and discussion

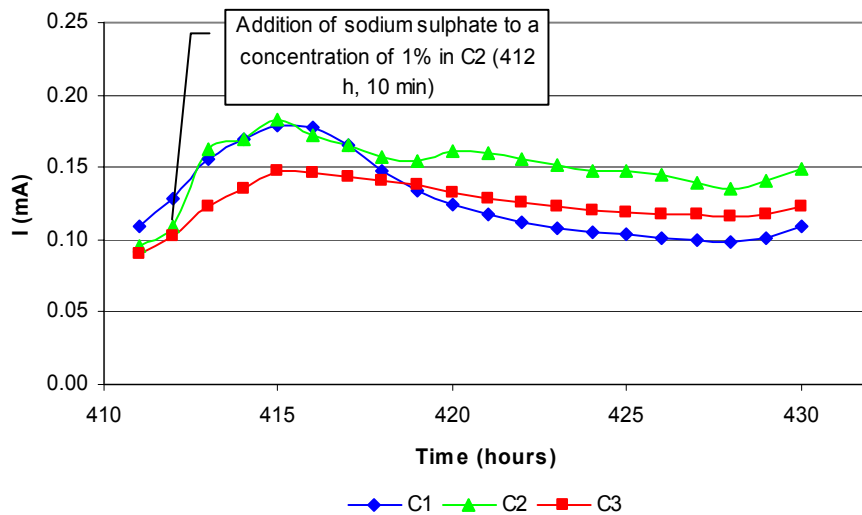


Figure 8.141. First addition of sulphate to column 2 (1%). (Leachate diluted 1:4, flow rate 96 ml/h).

The second time the columns were working at the same flow rate but with leachate diluted 1:2. Figure 8.142 shows the current against time for column 2 before and after the addition of sulphate, comparing the results with columns 1 and 3 (no sulphate addition).

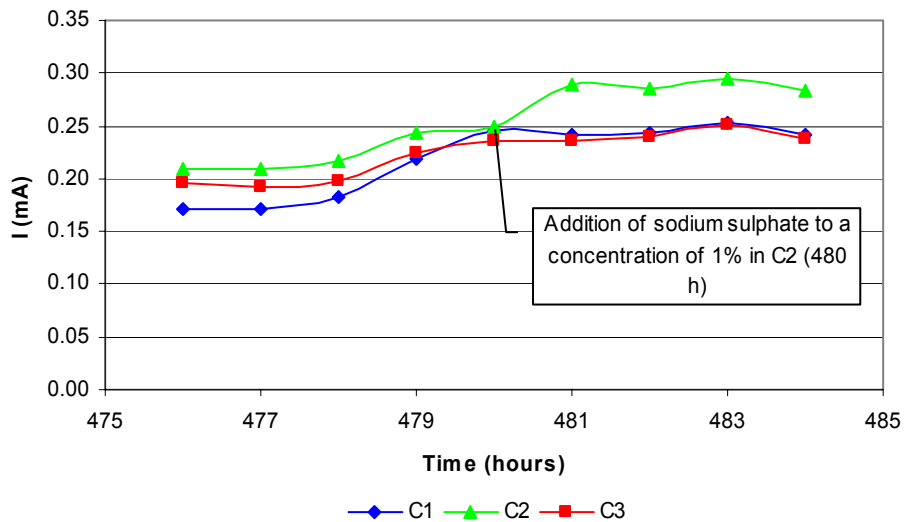


Figure 8.142. Second addition of sulphate to column 2 (1%). (Leachate diluted 1:2, flow rate 96 ml/h).

As can be seen, the current output from column 2 once again increased and remained above the output levels of columns 1, 3 by about 0.04-0.06 mA.

During the third trial of sulphate addition, the flow rate was set at 24 ml/h with 1:8 dilute leachate. As shown in figure 8.143, the current output increased after the addition of sulphate and remained higher than that produced from the columns with no sulphate (up to 0.27 mA higher), for nearly 2 days (43 hours and 45 min).

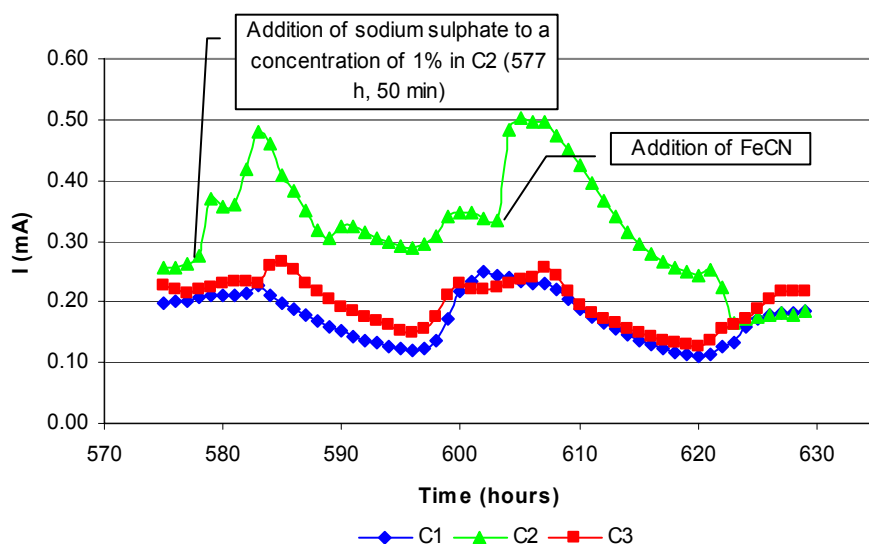


Figure 8.143. Third addition of sulphate to column 2 (1%). (Leachate diluted 1:8, flow rate 24 ml/h).

As can be seen in figures 8.141, 8.142 and 8.143 sulphate appeared to have a positive effect on the electrical output of the column in which it was added as compared to columns 1 and 3.

As mentioned before, column 2 was inoculated with leachate. The mechanisms for electron transfer from the microorganisms to the anode electrode in a leachate fed MFC are not known. Ieropoulos *et al.* (2005) demonstrated that a MFC using anaerobic sludge was a hybrid between a sulphate/sulphide mediator system and an anodophillic system. Up to 80% of the power output was contributed by sulphate/sulphide and 20% by anodophillic activity.

In a MFC based on natural mediators, sulphate reducing bacteria use sulphate as their end terminal electron acceptor which is reduced to sulphide (Schröder, 2007). Sulphide is in turn oxidised at the electrode surface, giving electrons and sulphate. This type of MFC was originally used by Habermann and Pommer (1991) and was designed for the treatment of sewage and landfill effluent wastewater. In their

experiments the sodium sulphate concentrations varied between 0.1 and 5% by weight. Viable counts were higher at sodium sulphate contents of 2.5-3.0% by weight. Considering the internal resistance and current density generated, salt concentrations of between 0.5 and 2.5% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> were clearly favourable.

A MFC fed with landfill leachate could also have a sulphate/sulphide mediator system among other mechanisms of electron transfer. As a consequence of adding sulphate, sulphate reducing bacteria were probably stimulated hence increasing the current output. Ieropoulos *et al.* (2005) also observed improved performance as a result of the addition of exogenous Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. In the absence of the addition of exogenous sulphate (S-deplete), the power output was only 60% of the S-replete condition. In a study comparing three types of MFCs, in terms of substrate to power conversion efficiency, the MFC that utilised the natural mediating properties of sulphate/sulphide with the sulphate reducing species *Desulfovibrio desulfuricans* was more efficient than MFCs utilising synthetic redox mediators or MFCs with anodophilic species (Ieropoulos *et al.*, 2005b). Cooney *et al.* (1996) demonstrated the generation of electricity in a MFC with the sulphate-reducing bacterium *Desulfovibrio desulfuricans*, though sulphide inhibition was observed.

The sulphate/sulphide MFCs have the advantage of producing a waste-stream that is less toxic than synthetic mediators since they are capable of reducing sulphate to sulphide, as part of the microbial culture's natural metabolism. Furthermore, sulphate/sulphide, can be found naturally in wastewater. In fact the leachate used in the experiments already contained some sulphate. Although the sulphate contained in the leachate used in the experiments was not analysed, previous analyses made on leachate samples taken from the same landfill site shows a sulphate concentration ranging from 16.73 to 199 mg/l depending on the date of sampling and borehole (see table 8.17).

Sulphate/sulphide MFCs can also accumulate power when the load is disconnected (Ieropoulos *et al.*, 2005). Disconnected MFCs (open circuit) continue to produce sulphide and when reconnected give an initial burst of power output.



In wastewater treatment, these types of MFCs can be used to simultaneously remove carbon compounds, sulphide and sulphate from wastewaters, with concomitant electricity generation as demonstrated by Rabaey *et al.* (2006).

The addition of sulphate appeared to positively affect the performance of the MFC columns, therefore it was decided for the next experiments to add sodium sulphate to the leachate in the inlet bottle instead of adding it directly to the column.

### 8.4.8. Three columns connected in series

The three columns were operated independently for nearly one month and it was then decided to fluidically connect the units in series. Leachate would enter at the top of column 1, flow out and enter at the top of column 2, the outflow of which would enter column 3 and from column 3 the effluent would go into the outlet bottle.

Figure 8.144 illustrates the results from these experiments. As can be seen, column 3 produced higher output levels than columns 1 and 2. This result was not anticipated since the expected outcome was to obtain higher current output levels from column 1, since it was exposed to higher concentrations of substrates being the first in order to receive the raw leachate. Then as the substrate was being utilised in the columns, the current output should decrease progressively from C1 to C2 and from C2 to C3.

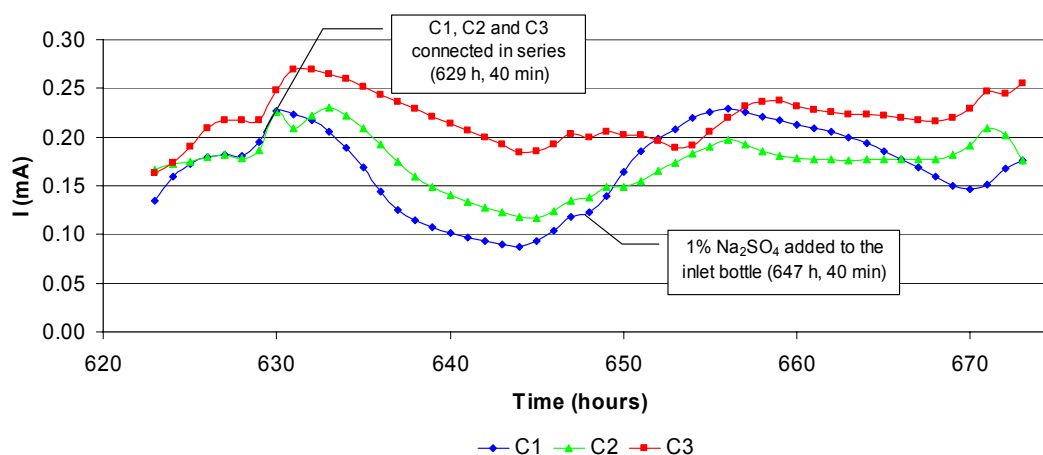


Figure 8.144. Current against time for columns 1, 2 and 3 connected in series.

After the addition of sodium sulphate to the inlet bottle (1%), the current output from column 1 increased, however column 3 started to show better results than columns 1 and 2 once the sulphate percolated in the looped system and reached the final column.

Column 1 was inoculated with activated sludge while columns 2 and 3 were inoculated only with landfill leachate. The bacteria presented in the leachate could be more acclimated to the leachate composition than the microorganisms of the activated sludge. However if the differences were due to only that, column 2 would produce higher current than column 3 and this was not true. A possible explanation for the higher current produced in column 3 could be the outflow of bacteria and also the accumulation of other beneficial microbial metabolites from columns 1 and 2 into column 3. In addition, it may also be due to the fact that certain long-chain polymers would have been broken down into more easily degradable shorter-chain sugars inside columns 1 and 2, and made available to the microbial community inside column 3. The raw leachate could also contain different types of compounds in high concentrations that could inhibit the growth of the bacteria in column 1. The actual causes of that behaviour should be further investigated.

### **8.4.9. Effect of an increase in the electrode surface area**

Increasing the surface area of the electrodes should increase power output per volume of reactor, and should decrease retention times needed for wastewater treatment (Logan, 2005). The rate of COD removal in a fixed film bioreactor is a function of the total biofilm surface area (Logan *et al.*, 1987). Hence the rate of wastewater degradation could be accelerated by increasing the surface area of the electrodes per volume of wastewater. With this in mind, it was decided to study the effects of an increase in the electrode surface area on the performance of the MFCs.

This study was performed while the three columns (C1, C2 and C3) were fluidically connected in series. The increase of the electrode surface area was achieved by connecting (using a platinum wire) more carbon veil below the existing electrodes. Firstly, a 360cm<sup>2</sup> piece of carbon veil was added only to column 1 thus resulting in a total surface area of 720 cm<sup>2</sup>. The same was then repeated for columns

2 and 3. Later on, a third unit of carbon veil was added to each column (total surface area of 1080 cm<sup>2</sup>). The influent was 1:8 dilute leachate with 1% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, at a flow rate of 96 ml/h for the surface areas of 360 and 720 cm<sup>2</sup> and 24 ml/h for 1080 cm<sup>2</sup>.

Figure 8.145 shows the current generated against time before and after the increase of the electrode surface area.

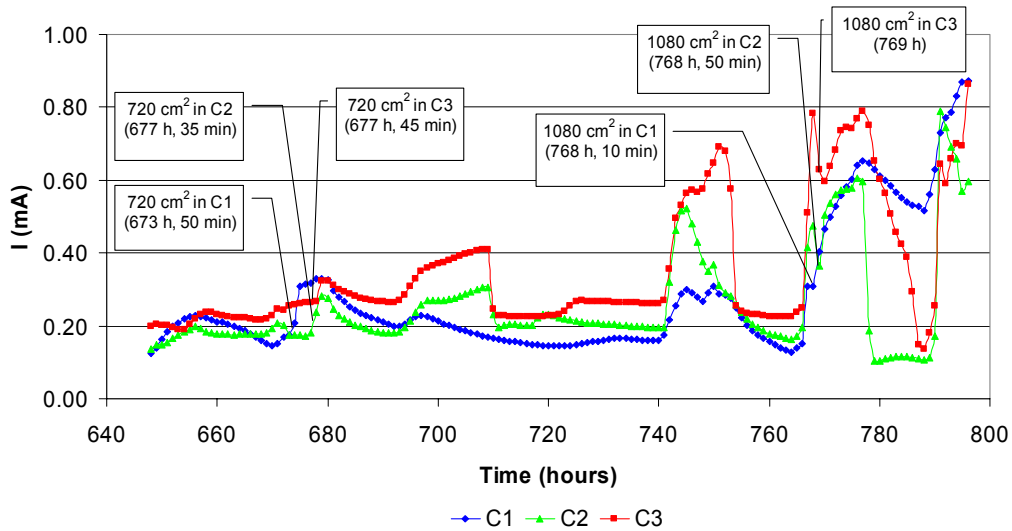


Figure 8.145. Current generated against time showing the time in which the electrode surface area was increased in the different columns.

Figure 8.146 shows the power and power density as a function of the electrode surface area. Both power and power density increased after increasing the electrode surface area. The addition of a second unit of carbon veil only increased slightly the power and power density.

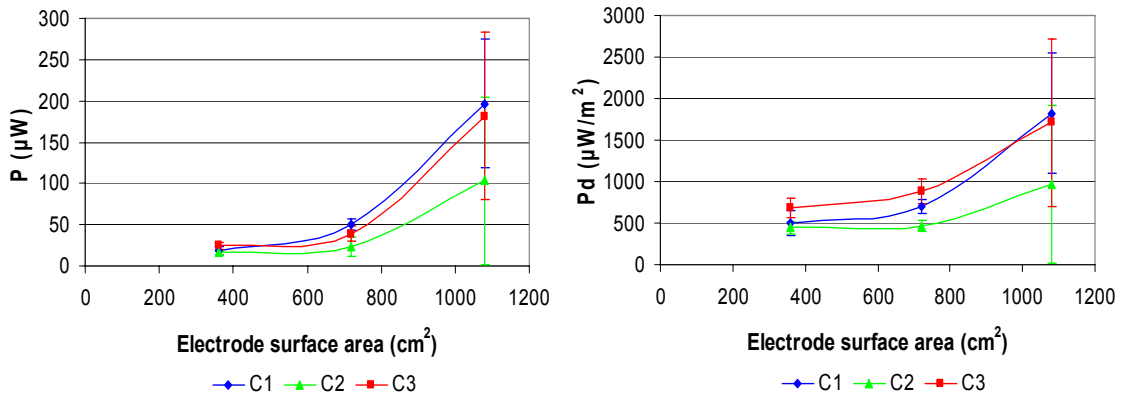


Figure 8.146. Power and power density as a function of the electrode surface area.

The highest increase in the power output was obtained after adding the third unit. This increase was lower for column 2. Power and power density reached up to average values of 196.84  $\mu\text{W}$  and 1822.62  $\mu\text{W}/\text{m}^2$ , respectively.

The statistical analysis performed (ANOVA) showed differences among the different surface areas tested ( $p < 0.05$ ) for current, current density, power and power density for column 1. However for columns 2 and 3 the increase on power and power density was only statistically significant after adding the third unit of carbon veil but not for the second unit.

COD and BOD<sub>5</sub> results obtained for the different electrode surface areas are included in table 8.112 and are plotted in figure 8.147.

Table 8.112. COD and BOD<sub>5</sub> results obtained for columns 1, 2 and 3, with different electrode surface areas.

Column	Electrode surface area (cm <sup>2</sup> )	COD influent (mg/l)	COD effluent (mg/l)	BOD <sub>5</sub> influent (mg/l)	BOD <sub>5</sub> effluent (mg/l)
C1	360	1223.33	1090.00	340.00	190.00
	720	806.67	723.33	225.87	72.33
	1080	1290.00	956.67	192.00	54.00
C2	360	1223.33	1123.33	340.00	230.00
	720	806.67	723.33	225.87	72.33
	1080	1290	890.00	192.00	30.00
C3	360	1223.33	1100.00	340.00	253.00
	720	806.67	723.33	225.87	86.80
	1080	1290.00	923.33	192.00	64.63

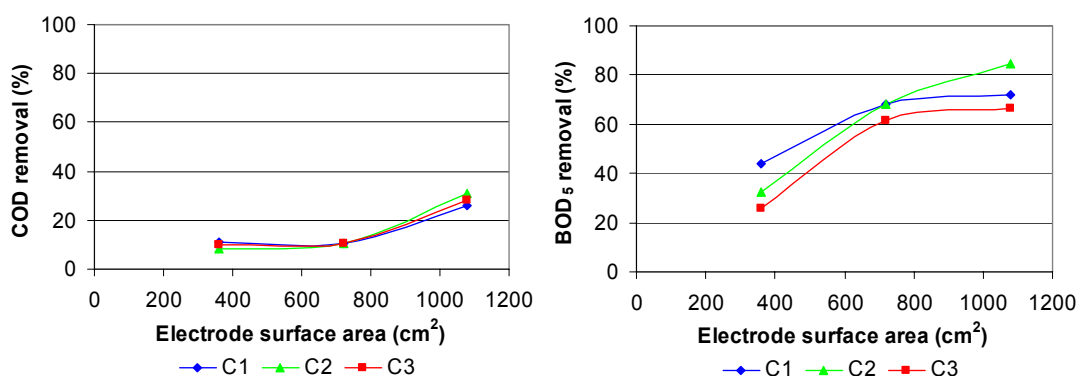


Figure 8.147. COD and BOD<sub>5</sub> removal efficiencies as a function of the electrode surface areas.

BOD<sub>5</sub> and COD removal efficiencies showed a similar behaviour for the three columns. COD removal efficiencies remained around the same values (10%) after

adding the second unit. The addition of a third unit improved the COD removal efficiencies which increased from an average value of about 10% to 31.01%. BOD<sub>5</sub> removal efficiencies increased with the increase in the electrode surface area and reached on average values up to 84.38%. For COD, the increase on removal efficiencies obtained after increasing the electrode surface area was statistically significant ( $p < 0.05$ ) for the third unit, but not for the second unit, while for BOD it was the other way around (i.e. significant for the second unit but not for the third unit).

The effect of the different electrode surface areas on pH, Eh and conductivity is shown in table 8.113.

Table 8.113. pH, Eh and conductivity measured in the effluent of columns 1, 2 and 3 at different electrode surface area.

Electrode surface area (cm <sup>2</sup> )	pH influent	pH effluent			Eh Influent (mV)	Eh effluent (mV)			Conduct Influent (mS/cm)	Conductivity effluent (mS/cm)		
		C1	C2	C3		C1	C2	C3		C1	C2	C3
360	8.00	7.99	7.97	7.80	-40.50	-39.50	-38.00	-37.50	8.58	9.34	9.89	12.02
720	7.86	8.05	8.16	8.21	-33.25	-44.95	-51.25	-53.95	12.75	11.95	11.10	11.10
1080	7.53	7.87	7.95	8.11	-32.20	-34.10	-38.20	-48.00	13.00	12.10	11.40	10.90

The pH of the leachate fed to the columns was slightly alkaline with values between 7.53 and 8.00. With an electrode surface area of 360 cm<sup>2</sup>, the pH of the effluent of the columns remained around the same values as the inlet leachate. However with higher electrode surface areas (720 and 1080 cm<sup>2</sup>), the pH increased slightly.

Eh increased slightly or remained around the same values at the outlet of the columns with an electrode surface area of 360 cm<sup>2</sup>. With higher electrode surface areas however, a slight decrease in the Eh values was observed.

Conductivity values increased for columns 1 and 2 and decreased slightly for column 3 after increasing the electrode surface area.

As a final step in this series of electrode surface area experiments, a 2500 cm<sup>2</sup> piece of carbon veil was added (to column 1 only) giving a total surface area of

3580 cm<sup>2</sup>. A rectangle of 25 cm x 100 cm was folded in a cylindrical shape around the existing carbon veil and connected to it by wire. The column was working with 1:8 dilute leachate and 2% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at a flow rate of 24 ml/h. In this series of experiments, a higher concentration of Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> was used, based on published reports from various workers on the effects of sulphate on the MFC performance (Habermann and Pommer, 1991). Figure 8.148 shows the results obtained.

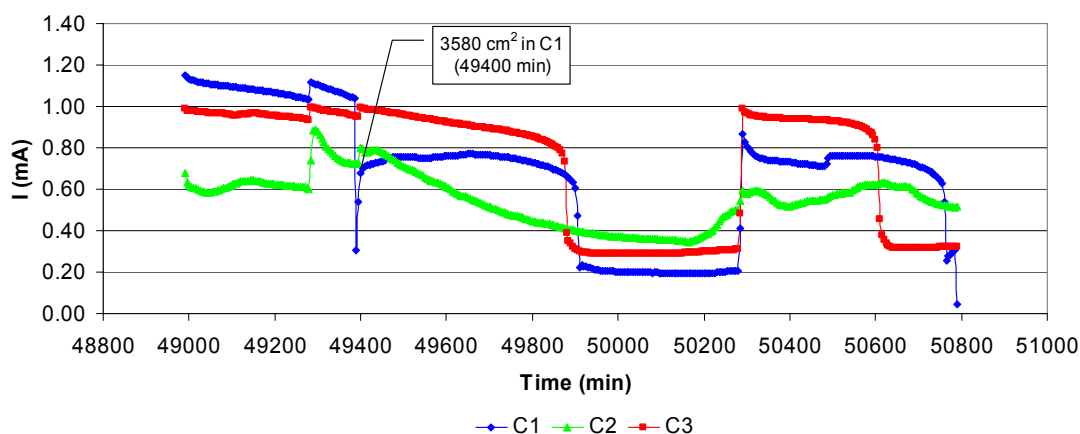


Figure 8.148. Current generated against time before and after an increase in the electrode surface area in column 1.

This time, the current did not appear to increase, but rather decreased after the addition of 2500 cm<sup>2</sup> of carbon veil. This might have been the result of a bad connection between the electrodes. The optimal electrode surface area needs to be further investigated.

The connection of the second and third unit of carbon veil reduced the distance between the anode and cathode, but not the addition of the last 2500 cm<sup>2</sup> of carbon veil to column 1 as it was just folded around the existing carbon veil. Although it was not measured, a reduction on the distance between the electrodes with the second and third unit of carbon veil could have reduced the internal resistance of the system, hence increasing the power output. Jang *et al.* (2004) obtained higher potential after reducing the distance between the anode and cathode from 30 cm to 10 cm. Ghangrekar and Shinde (2007) also observed an increase in the power density with decrease in distance between the electrodes. Maximum power density of 10.9, 8.6, and 7.4 mW/m<sup>2</sup> was observed at electrode spacing 20, 24 and 28 cm,

respectively. Liu *et al.* (2005b) increased the power generation from 720 to 1210 mW/m<sup>2</sup> by decreasing the distance between the anode and cathode from 4 to 2 cm. which corresponded to a decrease of internal resistance from 161 to 77 Ω.

Considering that the working volume of the columns was about 0.9 litres, the specific surface area for 1, 2 and 3 units of carbon veil would be 40, 80 and 120 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup> of reactor volume, respectively. These values of surface are higher than the 0.25 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup> used by Oh and Logan (2005), with one-chambered MFC for the treatment of food processing wastewater. The increase in specific surface area was likely a contributor to the higher power density achieved. Min and Logan, (2004) with a Flat Plate MFC in the treatment of domestic wastewater used a surface area of 250 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup> and obtained a higher power density than that from previous study with a single chamber MFC reactor with 20 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup> (Liu *et al.*, 2004b).

However, although the area of anode was doubled and tripled, power production did not increase proportionately. These results are in line with the findings of Logan *et al.* (2005) and Ghangrekar and Shinde (2007) and indicate that power generation was limited by some factor other than anode surface area. Ghangrekar and Shinde (2007) observed a decrease in the power density as the anode surface area was increased. When areas of anode electrodes were 70.21 cm<sup>2</sup>, 140.43 cm<sup>2</sup> and 210.64 cm<sup>2</sup> maximum power densities observed were 10.13 mW/m<sup>2</sup>, 6.45 mW/m<sup>2</sup> and 4.66 mW/m<sup>2</sup>, respectively. The net power increase obtained by these authors was 28.6% and 40% as a result of doubling and tripling the anode electrode surface area. The probable limitation could be electron transfer from microbial cell to the anode surface, in the absence of an exogenous mediator. In this reactor the total effective area of electrodes was not optimised, which is probably why power production was not proportional to the area of electrode.

#### **8.4.10. Three columns connected in a loop**

Finally the columns were disconnected from the input bottle and were fluidically joined in a loop. That is, the effluent from column 1 was fed into column 2 the effluent of which was feeding column 3 the output of which was looped back into column 1. The columns worked in recirculation batch mode. The flow rate from one

column to another was kept at 24 ml/min. The aim of this system configuration was to monitor the treatment of the same leachate as it was re-circulated. This system configuration differed slightly as compared to the configuration described in section 8.4.8.

Column 1 had an electrode surface area of 3580 cm<sup>2</sup> while column 2 and 3 had 1080 cm<sup>2</sup>. The columns were running in that configuration for 4 days. The system was stopped after the power output had decreased significantly. One sample of the input bottle was taken at the beginning and also samples from each column outlet were taken at the end of the experiment runs. COD and BOD<sub>5</sub> of the final samples were compared with COD and BOD<sub>5</sub> of the input bottle.

Column 1 developed a leak during the third and final day, so it had to be taken down for repair. This is the reason why there are no readings for this column for the last day. The power density measured for columns 1, 2 and 3 during the time they were connected in a loop is shown in figure 8.149. Arrows indicate the points in time at which the cathodes were moistened with FeCN.

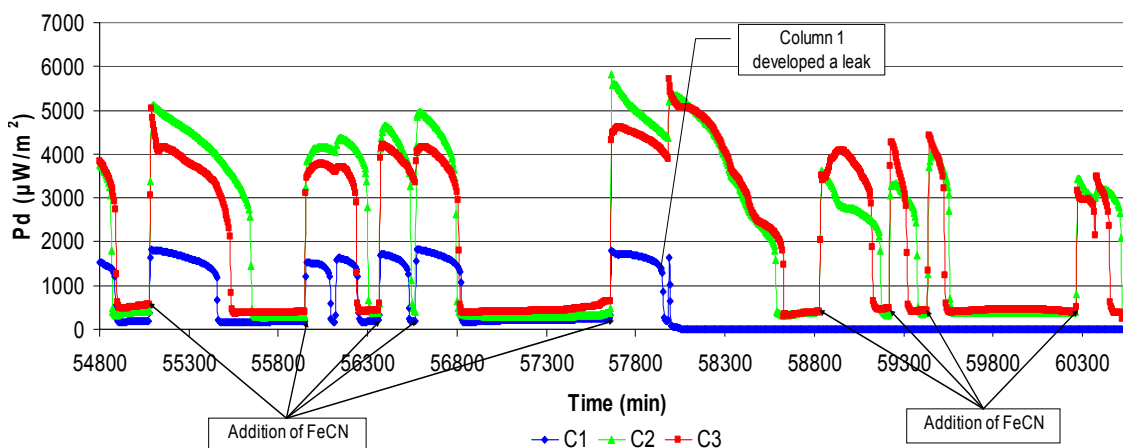


Figure 8.149. Power density against time for columns 1, 2 and 3 for the period they were connected in a loop.

The substantial power fluctuations were due to the rapid depletion of the hexacyanoferrate-based cathodic electrolyte as observed by Rabaey *et al.* (2006). Output decreased with time as a consequence of substrate depletion.



Table 8.114 shows the COD and BOD results for columns 2 and 3. Column 1 could not be processed, due to the leak.

Table 8.114. COD and BOD<sub>5</sub> initial and final concentrations and removal efficiencies.

	Initial concentration	Final concentration		Removal efficiency (%)	
	I	C2	C3	C2	C3
COD (mg/l)	7050.00	1451.67	3186.67	79.41	54.80
BOD <sub>5</sub> (mg/l)	2962.50	545.00	1295.00	81.60	56.29

After being 4 days in the loop connection, the system was able to remove 79.41% of the COD and 81.6% of the BOD<sub>5</sub>. These high removal efficiencies obtained demonstrates the MFC system capability of treating leachate. It could compete with other conventional biological systems such as a biological aerated filter in the treatment of landfill leachate with the advantage of electricity being generated in the process, hence reducing the costs of the treatment.

The remained COD or BOD<sub>5</sub> would probably be composed of slowly biodegradable or non biodegradable compounds. Anaerobic degradation of these components is considerably slower than the aerobic, oxygen-driven degradation (Rabaey *et al.*, 2005).

It is widely known that there are non biodegradable compounds in the leachate such as humic and fulvic like substances that can not be removed by biological systems and need the aid of other physical or chemical methods (Alkalay *et al.*, 1998; Kjeldsen *et al.*, 2002). The percentage of non biodegradable compounds in the leachate is very specific for each landfill leachate. Smith (1995b) obtained that 20% of the COD contained in the leachate was non biodegradable. For Bae *et al.* (1999), 30% of the COD showed to be non biodegradable. Other authors have reported non biodegradable fractions of up to 90% for old leachate samples (Chian, 1977). Considering that the MFCs could only remove nearly 80% of COD, it may be assumed that about 20% of the COD of the leachate would be composed of non biodegradable compounds. This value is quite close to the values obtained by other workers (Smith 1995b).

### 8.4.11. Microbiology analysis of the inlet leachate, perfusate and the biofilm joined to the electrode

Microbiology analysis performed on the leachate and MFC columns involved viable counts of the inlet leachate (leachate diluted 1:8), perfusate and the biofilm grown on the surface of the carbon veil for aerobes, anaerobes and Gram negative anaerobes. The carbon veil and perfusate were taken from column 3.

Figure 8.150 shows the results of the plate counting expressed as log (cfu/ml) for the leachate and perfusate and as log (cfu/cm<sup>2</sup>) for the biofilm.

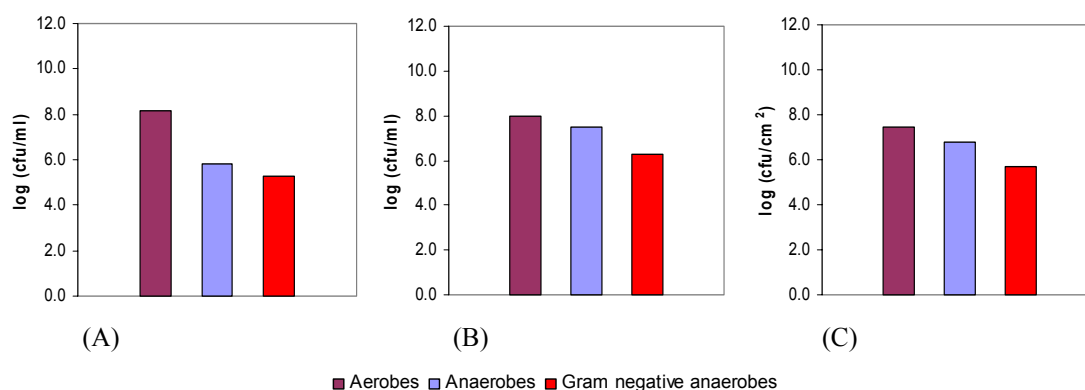


Figure 8.150. Total counts for aerobes, anaerobes and gram negative anaerobes for the input leachate (A) and perfusate of column 3 (B) expressed as log (cfu/ml) and for the biofilm (C) expressed as log (cfu/360cm<sup>2</sup>).

The number of anaerobes and Gram negatives anaerobes in the perfusate was higher than that of the input leachate. This indicates an element of enrichment of these types of bacteria in the MFC.

Different colonies of morphotypes were observed on the plates as illustrated in figure 8.151. Figure 8.152 represents the percentage of each morphotype for aerobes, anaerobes and Gram negative anaerobes obtained in the input leachate (diluted 1:8), perfusate of column 3 and the biofilm joined to the electrode.

As shown in figure 8.152, the number of different morphotypes and the abundance of each morphotype varied depending on the sample and the type of microorganisms analysed.

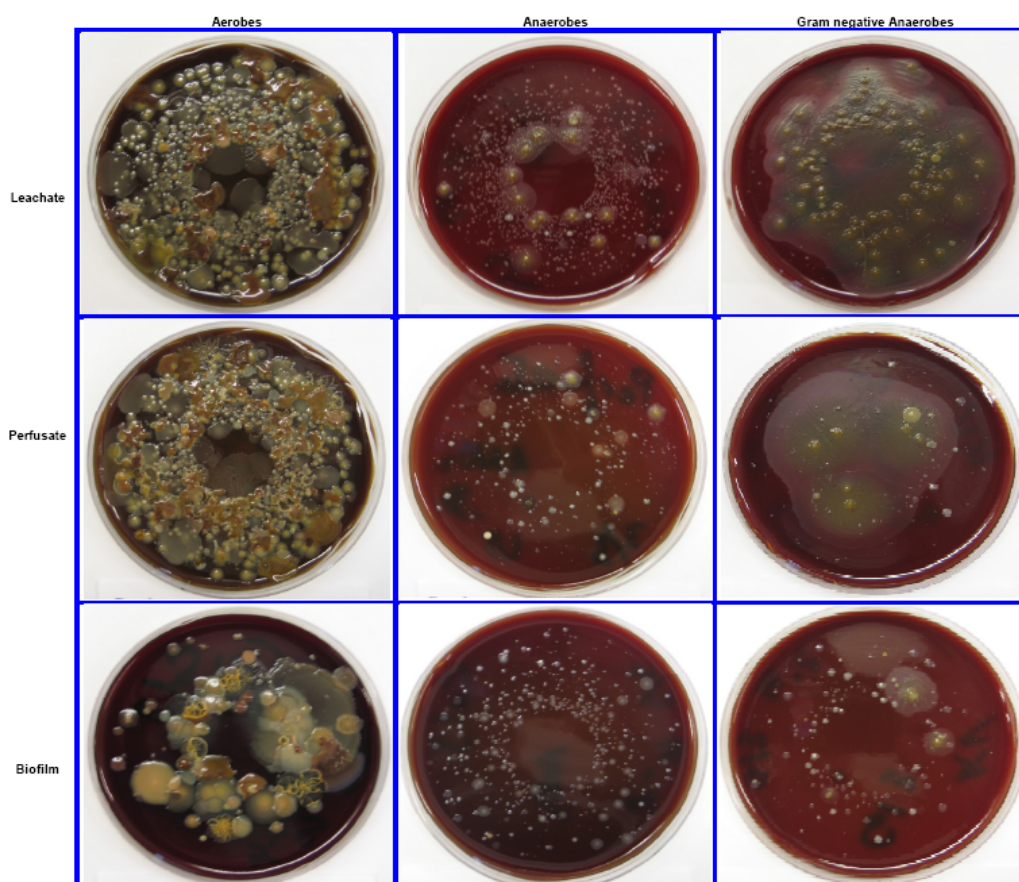


Figure 8.151. Pictures of the bacteria grown on the plates (aerobes, anaerobes and Gram negative anaerobes) for the input leachate, perfusate and biofilm of column 3.

For aerobes, three main morphotypes were described whilst the rest were grouped as “others”. In the input leachate morphotype A was the most abundant (73.33%), while for the perfusate and biofilm this morphotype was found in less concentration with other morphotypes dominating the cultures.

For anaerobes, the input leachate, perfusate and biofilm showed four, five and three main morphotypes, respectively. In the input leachate morphotype 1 was the most abundant while for perfusate and biofilm other groups were dominant.

With regards to Gram negative anaerobes, the input leachate showed only two morphotypes of which morphotype 1 was the most abundant (90%). The perfusate showed three morphotypes with morphotype 3 being the dominant group while the biofilm showed four main morphotypes and some others groups.

## Results and discussion

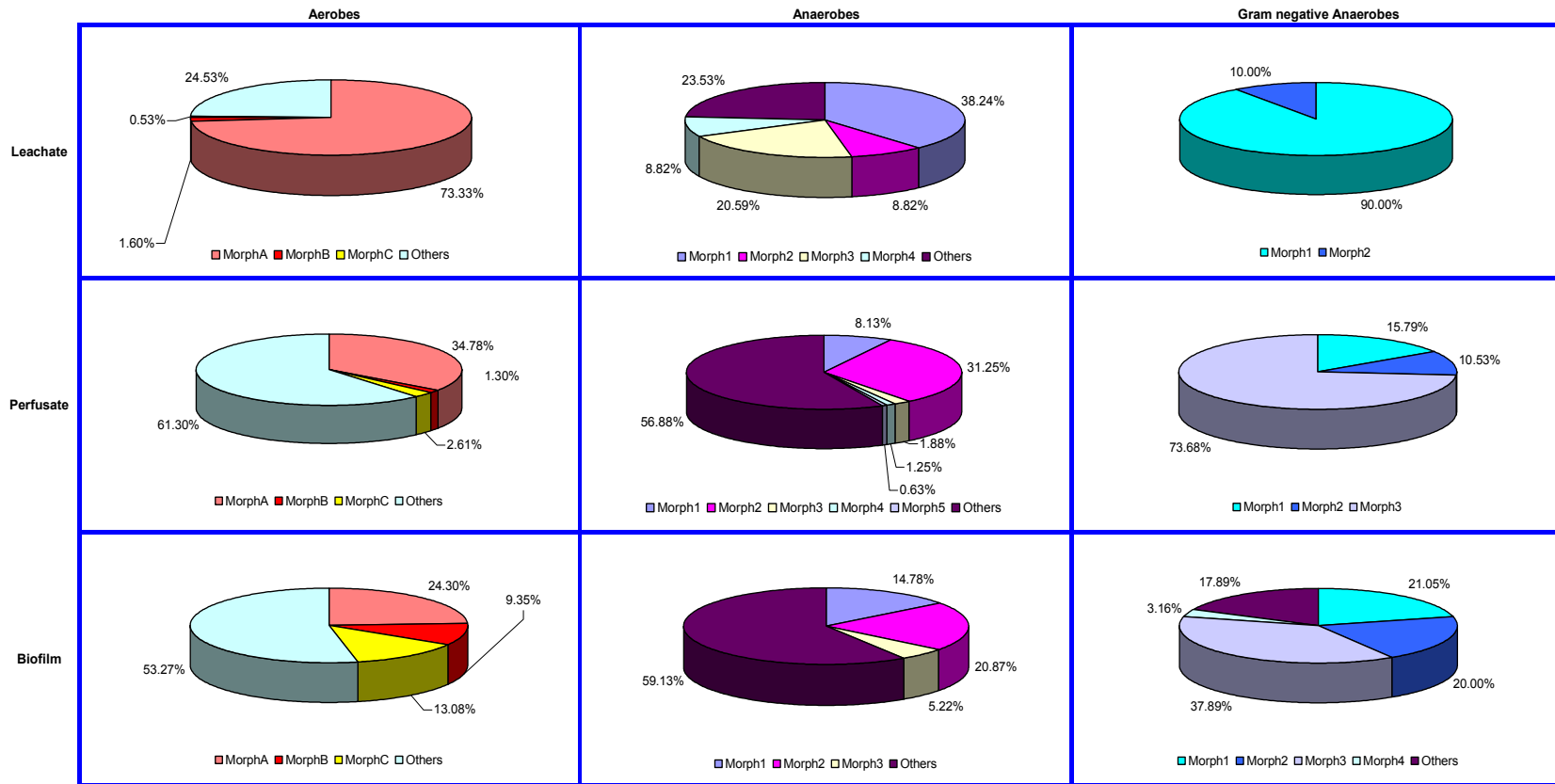


Figure 8.152. Percentage of the different colony morphotypes obtained in the input leachate (diluted 1:8), perfusate of column 3 and the biofilm joined to the electrode.

All these results showing differences among the various morphotypes and their abundance in the input leachate, perfusate and biofilm also demonstrate an enrichment of certain groups of bacteria in the MFC. Column 3 was expected to contain the highest numbers of electrochemically active microorganisms since it was the one inoculated with leachate.

Microbial fuel cells enhance the growth of bacteria that can use the electrode as an electron acceptor. In this way, the system actually selects for bacteria that use the electrode (Rabaey *et al.*, 2004). There are numerous studies which demonstrated that electrochemically active bacteria can be enriched using an electrochemical fuel cell. Lee *et al.* (2003), Kim *et al.* (2004) and Kim *et al.* (2006b) observed that bacterial populations in the MFCs were different from those in the activated sludge used to inoculate the MFC. Jong *et al.* (2006) also observed that bacterial populations on the anode were less diverse and different from those of the anaerobic digester effluent which was used to inoculate the MFC. The results obtained by Phung *et al.* (2004) showed that different microbial communities were present in two MFCs (one inoculated with river water and the other with wastewater) and these were different from the inoculums. Furthermore, a number of novel bacteria appeared to be enriched in the MFCs.

The rate of growth ( $\mu$ ) was calculated using the following equation:

$$\mu = \frac{\text{Rate of elution of cells}}{\text{Biofilm population}}$$

Where, the rate of elution of cells was calculated by multiplying the flow rate (ml/h) by the total counts of the perfusate (cfu/ml) minus the total counts of the leachate input (cfu/ml). Biofilm population was calculated as the total counts multiplied by the total electrode surface area (360 cm<sup>2</sup>).

Considering that the flow rate was 96 ml/h at the moment of sampling, the value of  $\mu$  was found to be 0.42 h<sup>-1</sup>.

A piece of carbon veil was also prepared for inspection using ESEM. Figure 8.153 shows ESEM pictures of the carbon veil colonized by a biofilm

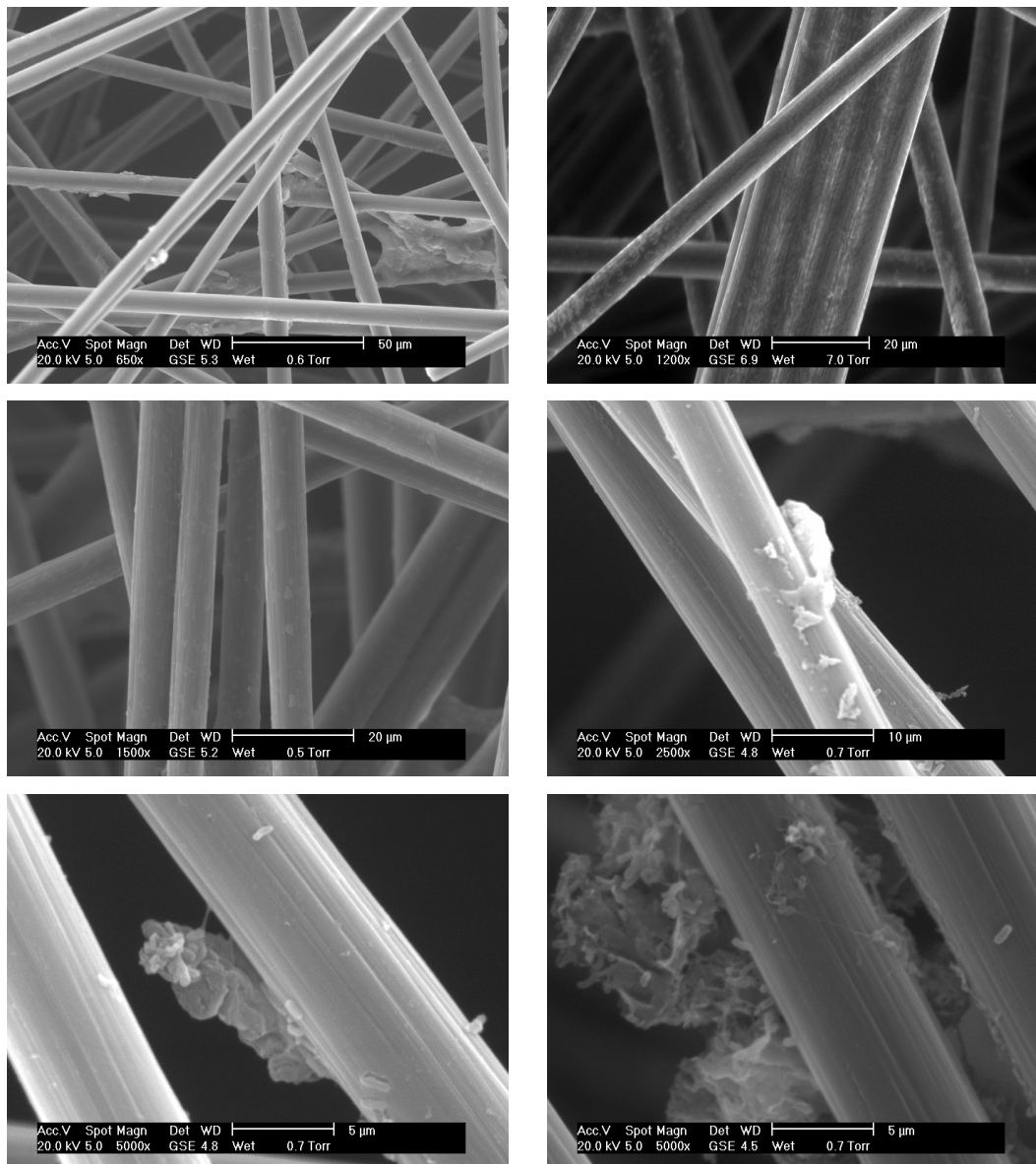


Figure 8.153. ESEM pictures of the carbon veil colonized by a biofilm.

The first image on the right is the control i.e sterile electrode. The procedure for preparing the samples for ESEM analysis has probably removed a large portion cells in the biofilm, hence the images show little colonisation. In spite of that, some rod-shaped bacteria can be observed in the ESEM pictures.

Other workers have also examined the bacterial colonisation of the electrodes and biofilm formation with a scanning electron microscope (SEM) (Kim *et al.*,

2004; Zhang *et al.*, 2006; Kim *et al.*, 2006b; Ghangrekar and Shinde, 2007; Scott and Murano, 2007). SEM images of the anode surfaces showed quite clearly microbial colonisation on the electrodes. Ghangrekar and Shinde (2007) observed that the biofilm formation on anode was black in colour and that small rod shaped bacteria (3-5  $\mu\text{m}$  in length and 1-2  $\mu\text{m}$  in width) were dominating. Zhang *et al.* (2006) observed that nearly the whole full surface of the anode electrode was covered by bacteria but different morphology was observed in two MFCs fed with different substrates. On the surface of the anode of the glucose-fed MFC, the biofilm was mainly rod-shaped, 2.0-4.0  $\mu\text{m}$  long and 0.5-0.7  $\mu\text{m}$  wide bacteria cells combined with some organic matrix. However, the anode of the acetate-fed MFC was heavily inhabited by microbial communities of homogeneous coccoid cells ( $\sim$ 0.5  $\mu\text{m}$  diameter) consisting of a thick biofilm on the surface of the electrode. Kim *et al.* (2004) reported the presence of nanobacteria in the electrode.

Microbial communities are phylogenetically diverse in most MFCs (Logan and Regan, 2006). In a study done by Rabaey *et al.* (2004), the analysis of the bacterial community that developed in a MFC showed great phylogenetic diversity, with the identification of sequences derived from bacteria of the taxa Firmicutes,  $\gamma$ -,  $\beta$ - and  $\alpha$ -Proteobacteria. The community consisted mainly of facultative anaerobic bacteria, such as the Gram-negative *Alcaligenes faecalis* and Gram-positive *Enterococcus gallinarum*, which are capable of hydrogen production. *Pseudomonas aeruginosa* and other *Pseudomonas* species were also isolated.

In a MFC fed with river water the community was dominated by  $\beta$ -Proteobacteria (related to *Leptothrix* spp.) while with a glucose-glutamic acid mixture were predominantly  $\alpha$ -Proteobacteria (mainly Actinobacteria) (Phung *et al.*, 2004). In a study done by Kim *et al.* (2006b) the bacterial community consisted mainly of Proteobacteria, Bacteroidetes, Firmicutes, Spirochaetes, Acidobacteria and Planctomycetes.

In some systems, a large percentage of the clones were uncharacterized. Kim *et al.* (2004) using wastewater as an inoculum in an MFC with dissolved oxygen at the cathode, obtained that the microbial community developed when fed with starch

consisted of 36% unidentified clones. Kim *et al.* (2006b) also observed that the MFC enrichment contained a high proportion of uncultivated species.

Bacteria that are capable of using an electrode as a final electron acceptor without the need of added mediators include *Shewanella putrefaciens* (Kim *et al.* 1999, 1999b), *Geobacter sulfurreducens* (Bond and Lovley, 2003), *Geobacter metallireducens* (Bond *et al.* 2002; Bond and Lovley 2003), and *Rhodospirillum rubrum* (Chaudhuri and Lovley 2003). Geobacteraceae are obligate anaerobes, while other iron reducing bacteria such as *Shewanella* are facultative anaerobes (Logan *et al.*, 2005). *Clostridium beijerinckii*, *Clostridium butyricum*, *Desulfotomaculum reducens*, *Rhodobacter capsulatus*, *Thiobacillus ferrooxidans* and even the *Geovibrio* genus are all suitable for use in a mediator-less fuel cell as the organisms (Scott and Murano, 2007). The presence of non-electrochemically active bacteria on the electrode is also possible (Kim *et al.*, 2005). A portion of the community can be sustained by fermentation, methanogenesis and using terminal electron acceptors that do not result in electricity generation (Logan and Regan, 2006). In the present study, the extracted electrode (column 3) came from a system in which the input leachate contained 1% of sodium sulphate. Hence sulphate-reducing bacteria could also be present in the biofilm such as the bacterium *Desulfovibrio desulfuricans* used in some experiments with MFCs and sulphate (Cooney *et al.*, 1996; Ieropoulos *et al.*, 2005b).

All of these bacteria could have been part of the anode biofilm, although they were not identified. Future work could be dedicated to the identification of the bacteria that formed the biofilm on the anode.

#### **8.4.12. General comments and recommendations**

The results obtained demonstrated the feasibility of using the MFC technology to generate electricity and simultaneously treat landfill leachate as was previously demonstrated by You *et al.* (2006), although further studies are needed to optimize the process.



Power output was enhanced by increasing the leachate strength, adding sodium sulphate and increasing the surface area of the anodic electrode up to 1080 cm<sup>2</sup>. However, the power obtained was still relative low. Current density produced was generally below 10 mA/m<sup>2</sup>. Further investigation is necessary in order to further increase the power generation since higher power implies higher electron abstraction rates and thus, higher breakdown rates of substrates (COD and BOD<sub>5</sub>).

Maximum COD and BOD<sub>5</sub> removal efficiencies achieved were 79.41 and 81.6%, respectively, in a looped connection. As with any biological system MFCs were not able to remove recalcitrant material. A physicochemical post-treatment is recommended for a full treatment of the leachate. The leachate contained high concentrations of ammonia. You *et al.* (2006) did not observed removal of ammonium-nitrogen in a single chamber MFC treating landfill leachate. Some pre-treatment processes such as chemical precipitation of ammonium nitrogen (Li *et al.*, 1999; Li and Zhao, 2001) might be recommended as high concentrations of ammonia may have toxic and inhibitory effects (Alkalay *et al.*, 1998).

The removal efficiencies of the biological aerated filter and the MFCs columns cannot be compared as the working volume of the two systems was different. However, MFCs were able to remove COD and BOD at the same or even higher rates than the biological filter when working under certain operating conditions. The optimal operating conditions for the treatment and energy generation need further investigation.

The columns were initially designed for a biological aerated system and then modified to work as MFCs. For that reason the MFC configuration was probably suboptimal. Modification of the MFC configuration may be necessary to decrease the internal resistance.

In future applications, open-air cathodes may be used instead of chemically-based (ferricyanide) since they operate in a more sustainable manner.

The proton exchange membrane could also be eliminated. After being in contact with leachate for a long period of time, the membrane may suffer from fouling,

requiring replacement and increasing the costs of the treatment. If the PEM does indeed cause maintenance problems, then its elimination will probably make the MFC technology more favourable for landfill leachate treatment. Membrane-less microbial fuel cells have been previously reported by Liu and Logan (2004), Jang *et al.* (2004) and Liu *et al.* (2005).

To further improve the MFC performance, studies should focus on the utilisation of non-rapidly biodegradable material and the more efficient abstraction of electrons by the anode electrode rather than by alternative electron acceptors (Rabaey *et al.*, 2005).

We studied the performance of the system with three fluidically connected columns in series or in a loop. However, the columns could have been electrically connected by a wire in series or in parallel to enhance the voltage or the current output (Wilkinson, 2000; Ieropoulos *et al.*, 2003; Aelterman *et al.*, 2006; Oh and Logan, 2007).

#### **8.4.13. Conclusions**

On the basis of the experimental results obtained from the 5 columns fed with landfill leachate, the following were concluded:

- It is possible to generate electricity and simultaneously treat landfill leachate in MFC columns.
- The MFC columns can be inoculated either with activated sludge or with the same landfill leachate to be treated.
- The MFC columns have an internal resistance of 3681.20  $\Omega$ . This value should be reduced in order to increase the power output.
- Energy generation improves with increasing flow rates from 24 ml/h to 192 ml/h, while COD and BOD<sub>5</sub> removal efficiencies reach a maximum at 48 ml/h and drop to quite low values at higher flow rates.

- There is a lineal relationship between electrical output levels and COD/BOD<sub>5</sub> concentrations. This allows the system to be used as a BOD<sub>5</sub> sensor.
- Part of the COD removal is not associated with power generation and is attributed mainly to the presence of alternative electron acceptors.
- The addition of sulphate to the MFC increases the current output. A MFC fed with landfill leachate could have a sulphate/sulphide mediator system among other mechanisms of electron transfer.
- The addition of a second and a third unit of carbon veil electrode material increases the power output and the removal efficiencies achieved.
- The system composed of the three columns connected in a loop removes 79.41% of the COD and 81.6% of the BOD<sub>5</sub> after 4 days. This demonstrates that the system can compete with other conventional biological systems such as a biological aerated filter in the treatment of landfill leachate.
- Anaerobes and Gram negative anaerobes are enriched in the MFC. Different colony morphotypes of aerobes/facultatives, anaerobes and Gram negative anaerobes were observed in the input leachate, perfusate and biofilm. The rate of microbial growth ( $\mu$ ) in the MFC may be as high as 0.42 h<sup>-1</sup>.
- The optimal configuration and operating conditions for MFCs designed for the simultaneous treatment of landfill leachate and energy generation need to be further studied.



## **CONCLUSIONES FINALES**

---



## 9. CONCLUSIONES FINALES

De acuerdo con los resultados obtenidos en este estudio y considerando los antecedentes bibliográficos en relación con el tema, se han establecido las siguientes conclusiones que podríamos enumerar en los siguientes términos:

1. El lixiviado del vertedero de Alhendín se puede clasificar como un lixiviado parcialmente estabilizado, debido a la práctica de gestión del mismo consistente en almacenamiento en balsas y recirculación. La composición del lixiviado de Harnhill se corresponde con la de un lixiviado en fase metanogénica de la descomposición.
2. El lixiviado del vertedero de Alhendín presenta una variación estacional en la composición debido principalmente a diferencias en las precipitaciones y en las temperaturas y en las tasas de evaporación. Sin embargo, existe una buena correlación entre gran parte de los parámetros analizados. Un análisis de componentes principales permite reducir la mayor parte de los parámetros analizados a 4 componentes.
3. En el tratamiento del lixiviado del vertedero de Alhendín mediante coagulación-floculación, las combinaciones óptimas de reactivos así como sus dosis óptimas de coagulante y de floculante son: Cloruro férrico (0.5 ml/l) + A/20.L (14 ml), SAL 8.2 (1 ml/l) + A/30.L (10 ml/l) y PAX-18 (0.5 ml/l) + A/30.L (10 ml/l). La aplicación de floculantes catiónicos o de coagulantes aislados es menos eficiente. La carga orgánica del lixiviado influye significativamente en el proceso de coagulación-floculación, por lo que en casos de lixiviados muy concentrados sería recomendable realizar nuevos ensayos para optimización de las dosis.
4. El proceso de coagulación floculación aplicado al tratamiento del lixiviado del vertedero de Alhendín permite eliminar parte de la DQO (hasta el  $26.52 \pm 4.22\%$ ) y de los sólidos totales (hasta el  $12.51 \pm 1.74\%$ ) presentes en el lixiviado, aunque es incapaz de producir por sí solo un efluente con calidad aceptable, lo que hace necesaria su combinación con otro u otros sistemas de tratamiento.

5. La formación de una biopelícula adherida al material soporte del lecho inundado puede producirse sin necesidad de añadir un inóculo específico, tanto con ayuda de licor mezcla de una depuradora de fangos activos, como empleando los propios microorganismos contenidos en el lixiviado. La formación de la biopelícula se completa en las primeras 24 horas de inmersión del material de relleno en el reactor y presenta una alta diversidad bacteriana.
6. La biopelícula formada presenta una alta resistencia a antibióticos y a otros agentes tóxicos y una alta capacidad de adaptación a condiciones adversas. Esto convierte al sistema de lechos inundados en idóneo para el tratamiento de un efluente como el estudiado, con presencia de compuestos tóxicos y una gran variabilidad en composición.
7. En las configuraciones de pre- y post-desnitrificación del sistema de lechos inundados aplicado al tratamiento del lixiviado del vertedero de Alhendín, la presencia de una segunda columna conectada en serie no mejora significativamente los rendimientos. Los mejores resultados en cuanto a eliminación de materia orgánica se obtienen con una sola columna trabajando en condiciones aireadas, aunque las burbujas de aire ascendentes aumentan la concentración de sólidos en suspensión debido a una erosión del filtro y desprendimiento de biopelícula. Un aumento de la recirculación por encima del 200% no mejora significativamente los rendimientos de eliminación de contaminantes. Un aumento de la carga hidráulica provoca un descenso en los rendimientos de eliminación de DQO, DBO<sub>5</sub> y sólidos totales, obteniéndose los mejores resultados con una carga hidráulica de 0.71 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>d.
8. El sistema de lechos inundados aplicado al tratamiento del lixiviado del vertedero de Alhendín sólo consigue eliminar hasta el 55-60% de la DQO y del 83-97% de la DBO<sub>5</sub>, debido a que en torno al 40% de la DQO de este lixiviado es no biodegradable.



9. En el tratamiento del lixiviado del vertedero de Harnhill la planta de lechos inundados mantiene una operación estable en el rango de temperatura de 20-45°C.
10. El sistema de lechos inundados es una tecnología viable para la eliminación de la parte biodegradable de la materia orgánica contenida en el lixiviado de Alhendín y en el del vertedero de Harnhill, aunque requiere un pre- o post-tratamiento para la eliminación de compuestos recalcitrantes.
11. Un sistema de MFCs aplicado al tratamiento de lixiviado puede ser inoculado tanto con licor mezcla como con el propio lixiviado a tratar. La tasa de crecimiento ( $\mu$ ) de los microorganismos en la MFC es de  $0.42 \text{ h}^{-1}$ . En la MFC se enriquecen microorganismos anaerobios y anaerobios Gram negativos.
12. Es posible generar electricidad y tratar simultáneamente lixiviado en un sistema de MFCs. La generación de energía se mejora con el aumento del caudal desde 24 ml/h a 192 ml/h, mientras que los rendimientos de eliminación de DQO y de  $\text{DBO}_5$  alcanzan un máximo en 48 ml/h y descienden a valores relativamente bajos a caudales más elevados. La adición de sulfato a la MFC aumenta la corriente generada. La adición de una segunda y tercera unidad de electrodo aumenta la potencia generada y los rendimientos de eliminación.
13. Existe una relación lineal entre los niveles de energía eléctrica generada en el sistema de MFCs y las concentraciones de DQO o de  $\text{DBO}_5$ . Esto permite que el sistema pueda ser empleado como sensor de  $\text{DBO}_5$ .
14. El sistema compuesto de tres columnas de MFCs interconectadas entre sí con el mismo lixiviado recirculando entre ellas, es capaz de eliminar hasta un 79.41% de la DQO y un 81.6% de la  $\text{DBO}_5$ . Sería necesario un pre- o post-tratamiento para la eliminación de compuestos recalcitrantes.
15. Tanto el lixiviado del vertedero de Alhendín como el del vertedero de Harnhill requieren de la aplicación de un sistema de tratamiento combinado para una depuración completa.

## 9. FINAL CONCLUSIONS

According to the results of the study, and taking into account the findings described in previously published papers, we conclude that:

1. Alhendín landfill leachate can be classified as a partially stabilized leachate due to leachate management practices which consists of leachate storage on ponds and leachate recirculation. Harnhill landfill leachate characteristics correspond to a medium age leachate in the methanogenic phase of decomposition.
2. Alhendín landfill leachate presents seasonal changes in composition mainly attributed to variation in rainfall and temperatures as well as the evaporation rates. However, there is a good correlation between most of the parameters analyzed. A principal component analysis allows the reduction of most of the parameters analysed to 4 components.
3. In the treatment of Alhendín landfill leachate by coagulation-flocculation, the optimum combinations of reagents and the optimal doses of coagulant and flocculant are: Ferric Chloride (0.5 ml/l) + A/20.L (14 ml), SAL 8.2 (1 ml/l) + A/30.L (10 ml/l) and PAX-18 (0.5 ml/l) + A/30.L (10 ml/l). The application of cationic flocculants or coagulants alone is less efficient. Leachate strength significantly influences the coagulation-flocculation process, therefore in the case of high strength leachates new jar test experiments should be conducted for dose optimization.
4. The coagulation-flocculation process applied to the treatment of Alhendín landfill leachate allows the removal of part of the COD (up to  $26.52 \pm 4.22\%$ ) and total solids (up to  $12.51 \pm 1.74\%$ ) contained in the leachate, though it is unable to produce an effluent of acceptable quality by itself, thus it is necessary to combine it with other or others' treatment systems.
5. The formation of a biofilm joined to the support material of the submerged biological filter can produce, without adding a specific inoculum, either with the aid of mixed liquor from activated sludge or using the same microorganisms contained in the leachate. Biofilm formation is completed in

- the first 24 hours of immersion of the support material on the reactor and it presents a high bacterial diversity.
6. The biofilm formed has a high resistance to antibiotics and other toxic agents and a high adaptability to adverse conditions. This makes the submerged biological filter system especially suitable for the treatment of landfill leachate, which contains toxic compounds and shows a high variability on composition.
  7. In the configurations pre and post denitrification of the submerged biological filter applied to the treatment of Alhendín landfill leachate, the presence of a second column connected in series does not significantly improve the removal efficiencies of pollutants. The best results regarding organic matter removal are obtained with one column working under aerated conditions, though the rising air bubbles increase suspended solids concentrations because of filter erosion and biofilm detachment. An increase on the recirculation rate over 200% does not significantly improve pollutant removal efficiencies. An increase on the hydraulic loading rate provokes a decrease on COD, BOD<sub>5</sub> and total solids removal efficiencies, with optimum results at a hydraulic loading rate of 0.71 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>d.
  8. The submerged biological filter applied to the treatment of Alhendín landfill leachate can only remove up to 55-60% of COD and up to 83-97% of BOD<sub>5</sub> due to 40% of the COD of this landfill leachate being non biodegradable.
  9. During the treatment of Harnhill landfill leachate the submerged biological filter maintains a stable operation in the range of temperature of 20-45°C.
  10. A submerged biological filter is a viable technology for the removal of the biodegradable portion of the organic matter contained on Alhendín and Harnhill landfill leachates, though a pre or post treatment is required for the removal of recalcitrant compounds.
  11. A MFC system applied to landfill leachate treatment can be inoculated either with activated sludge or with the same landfill leachate to be treated. The rate of microbial growth ( $\mu$ ) in the MFC may be as high as 0.42 h<sup>-1</sup>. Anaerobes and Gram negative anaerobes are enriched in the MFC.

12. It is possible to generate electricity and simultaneously treat landfill leachate in MFC columns. Energy generation improves with increasing flow rates from 24 ml/h to 192 ml/h, while COD and BOD<sub>5</sub> removal efficiencies reach a maximum at 48 ml/h and drop to relatively low values at higher flow rates. The addition of sulphate to the MFC increases the current output. The addition of a second and a third unit of carbon veil electrode material increases the power output and the removal efficiencies achieved.
13. There is a lineal relationship between electrical output levels on the MFC and COD/BOD<sub>5</sub> concentrations. This allows the system to be used as a BOD<sub>5</sub> sensor.
14. The system composing of the three MFC columns connected in a loop removes 79.41% of the COD and 81.6% of the BOD<sub>5</sub>. A pre or post treatment would be necessary to eliminate recalcitrant compounds.
15. Both Harnhill and Alhendín landfill leachate require the application of a combined system to achieve a full treatment.

## **LÍNEAS FUTURAS DE INVESTIGACIÓN**

---



## 10. LÍNEAS FUTURAS DE INVESTIGACIÓN

La complejidad de la problemática de los lixiviados hace necesaria una amplia investigación para poder llegar a una solución adecuada. La tesis doctoral realizada es sólo el inicio de dicha investigación. En consecuencia, surgen numerosas líneas futuras de investigación, de diverso tipo. A continuación se recogen sólo algunas sugerencias, ya que las posibilidades son inmensas:

1. Muestreo y análisis diario del lixiviado de los vertederos de Alhendín y de Harnhill durante un período anual y en distintas balsas y pozos de muestreo, respectivamente, con objeto de determinar la fluctuación de sus características y tratar de crear un modelo que permita predecir la composición del lixiviado a partir de una serie de variables.
2. Estudio de la capacidad de eliminación de nutrientes y de metales pesados del sistema de coagulación floculación aplicado al tratamiento de lixiviado, de la concentración de Al y/o Fe en el efluente tratado y del manejo del fango obtenido en las condiciones óptimas de operación.
3. Estudio de las necesidades de lavado de la planta de lechos inundados en función de las condiciones de operación y automatización del proceso de lavado.
4. Optimización del caudal de aire necesario para el funcionamiento de la planta de lechos inundados en condiciones aireadas.
5. Estudio de la capacidad de eliminación de metales pesados del proceso de lechos inundados aplicado al tratamiento del lixiviado del vertedero de Alhendín.
6. Diseño de un modelo matemático que permita predecir el funcionamiento y los rendimientos del proceso de la planta de lechos inundados, en función de las variables estudiadas, aplicando redes neuronales.
7. Estudio de diversidad de los microorganismos existentes en el lixiviado, así como de la biopelícula formada en el material soporte del lecho inundado.

8. Estudio de la viabilidad de la aplicación al lixiviado del vertedero de Alhendín de un tratamiento combinado, empleando un sistema de lechos inundados junto con un proceso de coagulación-floculación como pre- o post-tratamiento.
9. Estudio del efecto de la eliminación previa de amoníaco del lixiviado del vertedero de Alhendín mediante procesos físico-químicos (como por ejemplo lavado con aire o precipitación), en los rendimientos del proceso combinado coagulación-floculación+lecho inundado.
10. Realización de ensayos con un sistema de MFC específicamente diseñado para el tratamiento de lixiviado con cátodos abiertos al aire y sin membrana de intercambio de protones, formado tanto por una sola MFC como por varias MFCs conectadas eléctricamente entre sí en serie o en paralelo. Estudio de las condiciones óptimas de operación tanto para el tratamiento de lixiviado como para la generación de energía y para su uso como sensor de  $\text{DBO}_5$  a tiempo real.
11. Combinación del sistema de MFC con otros sistemas físico-químicos como pre- o post-tratamiento en el tratamiento de lixiviado de vertedero.



## **BIBLIOGRAFÍA**

---



## 11. BIBLIOGRAFÍA

- Abdul, M.A. and Safari, E. 2003. Preliminary analysis of heavy metals in the Kahrizak landfill leachate: a conceptual approach. *International Journal of Environmental Studies* 60 (5): 491-499.
- Aelterman, P.; Rabaey, K.; Pham, T.H.; Boon, N. and Verstraete, W. 2006. Continuous electricity generation at high voltages and currents using stacked microbial fuel cells. *Environmental Science and Technology* 40 (10): 3388-3394.
- Aelterman, P.; Rabaey, K.; Clauwaert, P. and Verstraete, W. 2006b. Microbial fuel cells for wastewater treatment. *Water Science and Technology* 54 (8): 9-15.
- Agdag, O.N. and Sponza, D.T. 2005. Anaerobic/aerobic treatment of municipal landfill leachate in sequential two-stage up-flow anaerobic sludge blanket reactor (UASB)/completely stirred tank reactor (CSTR) systems. *Process Biochemistry* 40 (2): 895-902.
- Aguilar, M.I.; Sáez, J.; Lloréns, M.; Soler, A. and Ortuño, J.F. 2002. Technical note. Nutrient removal and sludge production in the coagulation-flocculation process. *Water Research* 36: 2910-2919.
- Ahel, M.; Mikac, N.; Cosovic, B.; Prohic, E. and Soukup, V. 1998. The impact of contamination from a municipal solid waste landfill (Zagreb, Croatia) on underlying soil. *Water Science and Technology* 37 (8): 203-210.
- Ahn, W.Y.; Kang, M.S.; Yim, S.K. and Choi, K.H. 2002. Advanced landfill leachate treatment using an integrated membrane process. *Desalination* 149: 109-114.
- Ahn, D.-H.; Chung, Y.-C. and Chang, W.-S. 2002b. Use of coagulant and zeolite to enhance the biological treatment efficiency of high ammonia leachate. *Journal of Environmental Science and Health A37* (2): 163-173.

- Akesson, M. and Nilsson, P. 1997. Seasonal changes of leachate production and quality from test cells. *Journal of Environmental Engineering* 123 (9): 892-900.
- Albaiges, J.; Casado, F. and Ventura, F. 1986. Organic indicators of groundwater pollution by a sanitary landfill. *Water Research* 20 (9): 1153-1159.
- Al-Yaqout, A.F. and Hamoda, M.F. 2003. Evaluation of landfill leachate in arid climate. A case study. *Environment International* 29: 593-600.
- Alkalay, D.; Guerrero, L.; Lema, J.M.; Mendez, R. and Chamy, R. 1998. Review: Anaerobic treatment of municipal sanitary landfill leachates: the problem of refractory and toxic components. *World Journal of Microbiology & Biotechnology* 14: 309-320.
- Allen, R.B. and Bennetto, H.P. 1993. Microbial Fuel-Cells. Electricity Production from Carbohydrates. *Applied Biochemistry and Biotechnology* 39 (40): 27-40.
- Álvarez-Vázquez, H.; Jefferson, B. and Jud, S.J. 2004. Membrane bioreactors vs conventional biological treatment of landfill leachate: a brief review. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 79: 1043-1049.
- Amokrane, A.; Comel, C. and Veron, J. 1997. Landfill leachates pretreatment by coagulation- flocculation. *Water Research* 31 (11): 2275-2782.
- Angenent, L.T.; Sung, S. and Raskin, L. 2002. Methanogenic population dynamics during startup of a full-scale anaerobic sequencing batch reactor treating swine waste. *Water Research* 36: 4648-4654.
- Angenent, L.T.; Karim, K.; Al-Dahhan, M.H., Wrenn, B.A. and Domínguez-Espinosa, R. 2004. Production of bioenergy and biochemicals from industrial and agricultural wastewater. Review. *Trends in Biotechnology* 22 (9): 477-485.

- APHA, AWWA & WPCF. 1989. Standard methods for the examination of water and wastewater, 17th edition. American Public Health Association. Washington, DC.
- Aralp, L.C.; Erdinçler, A. and Onay, T.T. 2001. Heavy metal removal from wastewater and leachate co-treatment sludge by sulfur oxidizing bacteria. *Water Science and Technology* 44 (10): 53-58.
- Artiola-Fortuny J. and Fuller, W.H. 1982. Humic substances in landfill leachates: I. Humic acid extraction and identification. *Journal of Environ. Quality* 11: 663-671.
- Asakura, H.; Matsuto, T. and Tanaka, N. 2004. Behavior of endocrine-disrupting chemicals in leachate from MSW landfill sites in Japan. *Waste Management* 24: 613-622.
- Assmuth, T.W. and Strandberg, T. 1993. Groundwater contamination at Finnish landfills. *Water, Air, and Soil Pollution* 69 (1-2): 179-199.
- Assmuth, T. and S. Penttilä, S. 1995. Characteristics, determinants and interpretations of acute lethality in *Daphnis* exposed to complex waste leachates. *Aquatic Toxicology* 31: 125-141.
- Atlas, R.M y Bartha, R. 2002. *Ecología microbiana y microbiología ambiental*. Pearson Educación S.A. Madrid.
- Avezú, F.; Bissolotti, G.; Collivignarelli, C. and Ghirardini A.V. 1995. Behaviour of heavy metals in activated sludge biological treatment of landfill leachate. *Waste Management and Research* 13: 103-121.
- Aziz, H.A.; Adlan, M.N.; Zahari, M.S.M. and Alias, S. 2004. Removal of ammoniacal-nitrogen (N-NH<sub>3</sub>) from municipal solid waste leachate by using activated carbon and lime stone. *Waste Management* 22: 371-375.
- Aziz, H.A.; Alias, S.; Adlan, M.N.; Faridah; Asaari, A.H.; Zahari, M.S. 2007. Colour removal from landfill leachate by coagulation and flocculation processes. *Short Communication. Bioresource Technology* 98: 218-220.

- Bae, J.-H.; Kim, S.-K. and Chang, H.-S. 1997. Treatment of landfill leachates: ammonia removal via nitrification and denitrification and further COD reduction via Fenton's treatment followed by activated sludge. *Water Science and Technology* 36 (12): 341-348.
- Bae, J.H.; Cho, K.W.; Lee, S. J.; Bum, B. S. and Yoon, B. H. 1998. Effects of leachate recycle and anaerobic digester sludge recycle on the methane production from solid wastes. *Water Science and Technology* 38 (2): 159-168.
- Bae, B.-U.; Jung, E.-S.; Kim, Y.-R. and Shin, H.-S. 1999. Treatment of landfill leachate using activated sludge process and electron-beam radiation. *Water Research* 33 (11): 2669-2673.
- Baig, S.; Coulomb, I.; Courant, P. and Liechti P. 1999. Treatment of landfill leachates: Lapeyrouse and Satrofd case studies. *Ozone Science Eng* 21 (1): 1-22.
- Baig, S. and Liechti, P. 2001. Ozone treatment for biorefractory COD removal. *Water Science and Technology* 43 (2): 197-204.
- Baldasano, J.M. y Gassó, S. 2000. Evaluación del vertido de RSU en forma de balas compactadas embaladas con plástico. *Revista Residuos* 52: 66-73.
- Barratt, P.A.; Baumgartl, A.; Hannay, N.; Vetter, M and Xiong, F. 1997. Chemox<sup>TM</sup>: Advanced waste water treatment with the impiping zone reactor. *Water Science and Technology* 35 (4): 347-352.
- Bauer, M.J.; Herrmann, R.; Martin, A. and Zellmann, H. 1998. Chemodynamics, transport behaviour and treatment of phthalic acid esters in municipal landfill leachates. *Water Science and Technology* 38 (2): 185-192.
- Baumgarten, G. and Seyfried, C.F. 1996. Experiences and new developments in biological pretreatment and physical post-treatment of landfill leachate. *Water Science and Technology* 34 (7-8): 445-453.
- Baun, A.; Jensen, S.D.; Bjerg, P.L.; Christensen, T.H. and Nyholm, N. 2000. Toxicity of Organic Chemical Pollution in Groundwater Downgradient of a

- Landfill (Grindsted, Denmark). *Environmental Science and Technology* 34: 1647-1652.
- Baun, D.L. and Christensen, T.H. 2004. Speciation of heavy metals in landfill leachate: a review. *Waste Management and Research* 22: 3-23.
  - Baun, A. Ledin, A.; Reitzel, L.A.; Bjerg, P.L. and Christensen, T.H. 2004. Xenobiotic organic compounds in leachates from ten Danish MSW landfills-chemical analysis and toxicity tests. *Water Research* 38: 3845-3858.
  - Becker, U. and Peiffer, S. 1997. Heavy metal ion complexation by particulate matter in the leachate of solid waste: a multi-method approach. *Journal of Contaminant Hydrology* 24: 313-344.
  - Beg, M.U. and Al-Muzaini, S. 1997. Genotoxicity Assay of Landfill Leachates. *Environmental Toxicology and Water Quality* 13 (2): 127-131.
  - Behnisch, P.A.; Fujii, K.; Shiozaki, K.; Kawakami, I. and Sakai, S.-I. 2001. Estrogenic and dioxin-like potency in each step of a controlled landfill leachate treatment plant in Japan. *Chemosphere* 43: 977-984.
  - Belevi, H. and Baccini, P. 1989. Long-term behaviour of municipal solid waste landfills. *Waste Management and Research* 7: 43-52.
  - Benfenati, E.; Facchini, G.; Pierucci, P. and Fanelli, R. 1996. Identification of organic contaminants in leachates from industrial waste landfills. *Trends in Analytical Chemistry* 15 (8): 305-310.
  - Bennetto, H.P. 1984. Microbial Fuel Cells. In: *Life Chemistry Reports* Harwood Academic, London, 1984, pp 363-453.
  - Bigot, V.; Luck, F.; Paillard, H. and Wagner, A. 1994. Landfill leachate treatment: comparison of three oxidation processes using ozone. *Proceedings of IOA Regional Conference, Zurich, Switzerland, 31 August-2 September 1994*, pp. 219-228.
  - Bila, D.M.; Montalvao, A.F.; Silva, A.C. and Dezotti, M. 2005. Ozonation of a landfill leachate: evaluation of toxicity removal and biodegradability improvement. *Journal of Hazardous Materials B117*: 235-242.

- Birkbeck, A.E. 1984. Characterization of Leachate from a Landfill on a Peat Bog. Proceedings 6<sup>th</sup> National Conference on waste Management in Canada, Vancouver, B.C.
- Blight, G.E. 1996. Standard for landfills in developing countries. Waste Management and Research 14: 399-414.
- Bloor, M.C.; Banks, C.J. and Krivtsov, V. 2005. Acute and sublethal toxicity tests to monitor the impact of leachate on an aquatic environment. Environment International 31: 269-273.
- Bocanegra, E.; Massone, H.; Martinez, D.; Civit, E. and Farenga, M. 2001. Groundwater contamination: risk management and assessment for landfills in Mar del Plata, Argentina. Environmental Geology 40 (6): 732-741.
- Bohdziewicz, J.; Bodzek, M. and Gorska, J. 2001. Application of pressure-driven membrane techniques to biological treatment of landfill leachate. Process Biochemistry 36: 641-646.
- Bolton, K.A. and Evans, L.J. 1991. Elemental composition and speciation of some landfill leachates with particular reference to cadmium. Water, Air and Soil Pollution 60: 43-53.
- Bond, D.R.; Holmes, D.E; Tender, L.M. and Lovley, D.R. 2002. Electrode-Reducing Microorganisms That Harvest Energy from Marine Sediments. Science 295: 483-485.
- Bond, D.R. and Lovley, D.R. 2003. Electricity production by *Geobacter sulfurreducens* attached to electrodes. Applied and Environmental Microbiology 69 (3): 1548-1555.
- Borzacconi, L.; López, I.; Ohanian, M. and Viñas, M. 1996. Degradación anaerobia de lixiviado de relleno sanitario y post-tratamiento aerobio. IV Taller y Seminario Latinoamericano de Digestión Anaerobia, Bucaramanga, Colombia.
- Borzacconi, L.; Ottonello, G.; Castelló, E.; Pelaez, H.; Gazzola, A. and Viñas, M. 1999. Denitrification in a carbon and nitrogen removal system for



- leachate treatment: performance of an upflow sludge blanket (USB) reactor. *Water Science and Technology* 40 (8): 145-151.
- Bou-Zeid, E. and El-Fadel, M. 2004. Parametric sensitivity analysis of leachate transport simulations at landfills. *Waste Management* 24: 681-689.
  - Bouwer, E.; Rijnaarts, H. and Cunningham, R. 2000. Biofilms in porous media. In *Biofilms II: Process Analysis and Applications*, Ed. James D. Bryers. Wiley-Liss, Inc.
  - Boyle, W.C. and Ham, R.K. 1974. Biological treatability of landfill leachate. *Journal Water Pollution Control Federation* 46: 863-872.
  - Boyle, W.C. and Ham, R.K. 1979. Treatability of Leachate from Sanitary Landfills. *Journal Water Pollution Control Federation* 46 (5): 860-872.
  - Bozkurt, S.; Moreno, L. and Neretnieks, I. 1999. Long-term fate of organics in waste deposits and its effect on metal release. *The Science of the Total Environment* 228: 135-152.
  - Bozkurt, S.; Moreno, L. and Neretnieks, I. 2000. Long-Term Processes in Waste Deposits. *Science of the Total Environment* 250: 101-110.
  - Branda, S.S.; Vik, A.; Friedman, L. and Kolter, R. 2005. Biofilms: the matrix revisited. *Trends in Microbiology* 13 (1): 20-26.
  - Brock, T.D. and Madigan, M.T. 1991. *Biology of Microorganisms*. Ed. Prentice-Hall International, Inc. Sixth edition. United States.
  - Brown, P.A.; Gill, S.A. and Allen, S.J. 2000. Metal removal from wastewater using peat. Review paper. *Water Research* 34 (16): 3907-3916.
  - Bryers, J. 2000. *Biofilms II. Process analysis and applications*. Ed. Wiley-Liss, New York. pp. 183.
  - Bueno, J.L.; Sastre, H. and Lavin, A.J. 1997. Contaminación e ingeniería Ambiental. *Degradación del suelo y Tratamiento de Residuos*. Ed Ficyt. Oviedo, pp 223-250.

- Bulc, T.; Vrhovsek, D. and Kukanja, V. 1997. The use of constructed wetland for landfill leachate treatment. *Water Science and Technology* 35 (5): 301-306.
- Bullen, R.A.; Arnot, T.C.; Lakeman, J.B.; Walsh, F.C. 2006. Biofuel cells and their development. *Biosensors and Bioelectronics* 21: 2015-2045.
- Burrell, P. C.; O'Sullivan, C.; Song H.; Clarke, W.P. and Blackall, L.L. 2004. Identification, Detection, and Spatial Resolution of *Clostridium* Populations Responsible for Cellulose Degradation in a Methanogenic Landfill Leachate Bioreactor. *Applied and Environmental Microbiology* 70 (4): 2414-2419.
- Burton, S.Q. and Watson-Craik, I.A. 1998. Ammonia and nitrogen fluxes in landfill sites: applicability to sustainable landfilling. *Waste Management and Research* 16: 41-50.
- Cabrera, G.L. and Rodríguez, D.M.G. 1999. Genotoxicity of leachates from a landfill using three bioassays. *Mutation Research* 426: 207-210.
- Calli, B.; Tas, N; Mertoglu, B; Inanc, B. and Ozturk, I. 2003. Molecular Analysis of Microbial Communities in Nitrification and Denitrification Reactors Treating High Ammonia Leachate. *Journal of Environmental Science and Health, Part A-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, A38 (10): 1997-2007.
- Calli, B; Mertoglu, B. and Inanc, B. 2005. Landfill leachate management in Istanbul: applications and alternatives. *Chemosphere* 59: 819-829.
- Cameron, R.D. and McDonald, E.C. 1982. Toxicity of landfill leachate. *Journal of Water Pollution Control Fed.* 52 (4): 760-769.
- Canziani, R. and Bonomo, L. 1998. Biological denitrification of a textil effluent in a dynamic sand filter. *Water Science and Technology* 38: 123-132.
- Çeçen, F. and Gürsoy, G. 2000. Characterization of landfill leachates and studies on heavy metal removal. *Journal of Environmental Monitoring* 2: 436-442.

- Çeçen, F. and Yangin, Ç. 2001. Application of various BOD test methods in landfill leachates. *Journal of Environmental Science and Health*, A36 (4): 545-564.
- Çeçen, F.; Erdinçler, A. and Kiliç, E. 2003. Effect of powdered activated carbon addition on sludge dewaterability and substrate removal in landfill leachate treatment. *Advances in Environmental Research* 7 (3): 707-713.
- Chang, I.S.; Jang, J.K.; Gil, G.C.; Kim, M.; Kim, H.J.; Cho, B.W. and Kim, B.H. 2004. Continuous determination of biochemical oxygen demand using microbial fuel cell type biosensor. *Biosensors and Bioelectronics* 19: 607-613.
- Chang, I.S.; Moon, H.; Jang, J.K. and Kim, B.H. 2005. Improvement of a microbial fuel cell performance as a BOD sensor using respiratory inhibitors. Short communication. *Biosensors and Bioelectronics* 20: 1856-1859.
- Characklis, W.G. and Marshall, K.C. 1990. *Biofilms*. John Wiley and Sons INC. New York.
- Chaudhuri, S.K. and Lovley, D.R. 2003. Electricity generation by direct oxidation of glucose in mediatorless microbial fuel cells. *Nature Biotechnology* 21 (10): 1229-1232.
- Chen, K.Y. and Bowerman, F.R. 1974. Mechanisms of leachate formation in sanitary landfills. Ann Arbor, MI: Ann Arbor Scientific Publishing Co.
- Chen, P.H. 1996. Assessment of leachates from sanitary landfills: impact of age, rainfall, and treatment. *Environment International* 22 (2): 225-237.
- Chen, P.H. and Wang, C.Y. 1997. Investigation into municipal waste leachate in the unsaturated zone of red soil. *Environment International* 23 (2): 237-245.
- Cheung, K.C.; Chu, L.M. and Wong, M.H. 1993. Toxic effect of landfill leachate on microalgae. *Water, Air, and Soil Pollution* 69 (3-4): 337-349.
- Cheung, K.C.; Chu, L.M. and Wong, M.H. 1997. Ammonia stripping as a pretreatment for landfill leachate. *Water Air Soil Pollution* 94: 209-221.

- Chian, E. 1977. Stability of organic matter in landfill leachates. *Water Research* 11: 225-232.
- Chian, E.S.K. and DeWalle, F.B. 1976. Sanitary Landfill Leachates and Their Treatment. *Journal of the Environmental Engineering Division, ASCE*, 102 (EE2): 411-431.
- Chian, E.S.K. and DeWalle, F.B. 1977. Evaluation of Leachate Treatment. Volume II, Biological and Physical-Chemical Processes. EPA-600/2-77-186b, US EPA, Cincinnati, Ohio.
- Chian, E.S.K.; Pohland, F.G.; Chang, K.C. and Harper, S.R. 1985. Leachate Generation and Control at Landfill Disposal Sites. *Proc. New Directions and Research in Waste Treatment and Residuals Management, University of British Columbia*, pp. 14-30.
- Chianese, A.; Ranauro, R. and Verdone, N. 1999. Treatment of landfill leachate by reverse osmosis. *Water Research* 33 (3): 647-652.
- Chiang, J.E. 1989. Treatment of landfill leachate with an upflow anaerobic reactor combining a sludge bed and a filter. *Water Science and Technology* 21: 133-143.
- Chiang L.-C.; Chang, J.-E. and Wen, T.-C. 1995. Indirect oxidation effect in electrochemical oxidation treatment of landfill leachate. *Water Research* 29 (2): 671-678.
- Cho, S.P.; Hong, S.C. and Hong, S.-I. 2002. Photocatalytic degradation of the landfill leachate containing refractory matters and nitrogen compounds. *Applied Catalysis B: Environmental* 39: 125-133.
- Chofqi, A.; Younsi, A.; Lhadi, E.K.; Mania, J.; Mudry, J. and Veron, A. 2004. Environmental impact of an urban landfill on a coastal aquifer (El Jadida, Morocco). *Journal of African Earth Sciences* 39: 509-516.
- Christensen, T.H. and Kjeldsen, P. 1989. Basic biochemical processes in landfills. Chapter 2.1 in *Sanitary Landfilling: Process, Technology and Environmental Impact*, Christensen, T.H., Cossu, R., and Stegmann, R., Eds., Academic Press, London, UK, 1989, 29.

- Christensen, T.H. and Lun, X.Z. 1989. A method for determination of cadmium species in solid waste leachates. *Water Research* 23: 73-80.
- Christensen, T.H.; Cossu, R. and Stegmann, R. 1994. *Landfilling of Waste: Leachate*. Elsevier Applied Science. London.
- Christensen, T.H. and Kjeldsen, P. 1995. Landfill emissions and environmental impact: An introduction in SARDINIA'95, Fifth International Landfill Symposium, Proceedings, Volume III, Christensen, T.H., Cossu, R., and Stegmann, R., Eds., CISA, Cagliari, Italy, 1995, 3.
- Christensen, J.B.; Jensen, D.L. and Christensen, T.H. 1996. Effect of dissolved organic carbon on the mobility of cadmium, nickel and zinc in leachate polluted groundwater. *Water Research* 30 (12): 3037-3049.
- Christensen, J.B.; Jensen, D.L.; Gron, C.; Filip, Z. and Christensen, T.H. 1998. Characterization of the dissolved organic carbon in landfill leachate-polluted groundwater. *Water Research* 32 (1): 125-135.
- Christensen, J. B.; Botma, J.J. and Christensen, T.H. 1999. Complexation of Cu and Pb by DOC in polluted groundwater: a comparison of experimental data and predictions by computer speciation models (WHAM and MINTEQA2). *Water Research* 33: 3231-3238.
- Christensen, T.H.; Kjeldsen, P.; Bjerg, P.L.; Jensen, D.L.; Christensen, J.B.; Baun, A.; Albrechtsen, H.-J. and Heron, G. 2001. Biochemistry of landfill leachates plumes. Review. *Applied Geochemistry* 16: 659-718.
- Chu, L.M.; Cheung, K.C. and Wong, M.H. 1994. Variations in the chemical properties of landfill leachate. *Environ. Manage.* 18 (1): 105-117.
- Chua, H.; Hu, W.F.; Yu, P.H.F. and Cheung, M.W.L. 1997. Responses of an anaerobic fixed-film reactor to hydraulic shock loadings. *Bioresource Technology* 61: 79-83.
- Chudoba, P. and Pujol, R. 1998. A three-stage biofiltration process: performances of a pilot plant. Proceedings of 19<sup>th</sup> IAWQ Biennial Conference. Vancouver, Canada.

- Cingolani, L. and Morosi, A. 1992. Evaluation of landfill effects on aquatic ecosystems using benthic macro-invertebrates. *Water Science and Technology* 26 (9-11): 2365-2367.
- Clauwaert, P.; Rabaey, K.; Aelterman, P.; Schamphelaire, L.; Pham, T.H.; Boeckx, P. Boon, N. and Verstraete, W. 2007. Biological Denitrification in Microbial Fuel Cells. *Environmental Science and Technology* 41: 3354-3360.
- Clément, B.; Delolme, C.; Winiarski, T. and Bouvet, Y. 1993. The risks of contamination by leachates of fresh water ecosystems. *Proceedings Sardinia 93. Fourth International Landfill Symposium S. Margherita di Pula, Cagliari, Italy*, 1155-1166.
- Clément, 1995. Physico-chemical characterization of 25 French landfill leachates. *Proceedings of Sardinia 95, 5<sup>th</sup> International Landfill Symposium, CISA, Cagliari (Italy)*: 315-325.
- Clément, B. and Merlin, G. 1995. The contribution of ammonia and alkalinity to landfill leachate toxicity to duckweed. *The Science of the Total Environment* 170 (1-2): 71-79.
- Clément, B; Persoone, G.; Janssen, C. and Le Dû-Delepierre, A. 1996. Estimation of the hazard of landfills through toxicity testing of leachates. 1. Determination of leachate toxicity with a battery of acute tests. *Chemosphere* 33 (11): 2303-2320.
- Clément, B.; Janssen, R.C.; and Le Dû-Delepierre, A. 1997. Estimation of the hazard of landfill through toxicity testing of leachates. 2. Comparison of physico-chemical characteristics of landfill leachates with their toxicity determined with a battery of test. *Chemosphere* 35 (11): 2783-2796.
- Collins, C.H.; Lyne, P.M. and Grange, J.M. 1989. *Microbiological Methods*. Ed. Butterworths. Sixth edition. U.K.
- Collivignarelli, C.; Bertanza, G.; Baldi, M. and Avezzi, F. 1998. Ammonia stripping from MSW landfill leachate in bubble reactors: process modelling and optimization. *Waste Management and Research* 16 (5): 455-466.

- Company Arpa, J. 2000. Coagulantes y floculantes aplicados en el tratamiento de aguas. Gestió i promoció Editorial, S.L. Barcelona.
- Constantin, H. and Fick, M. 1997. Influence of C-course on the denitrification rate of a high-nitrate concentrated industrial wastewater. *Water Research* 31: 583-589.
- Cook, E.N. and Foree, E.G. 1974. Aerobic biostabilisation of sanitary landfill leachate. *Journal Water Pollution Control Federation* 46: 380-392.
- Cooney, M.J.; Roschi, E.; Marison, I.W.; Comninellis, Ch. and Stockar, U.V. 1996. Physiologic studies with the sulfate-reducing bacterium *Desulfovibrio desulfuricans*: Evaluation for use in a biofuel cell. *Enzyme and Microbial Technology* 18: 358-365.
- Cossu, R.; Stegmann, R.; Andreottola, G. and Cannas, P. 1995. Sanitary landfilling: Process, Technnology and Environmental Impact. Academic Press. G. Britain. 4.4. Biological Treatment, pp 251-297.
- Cureton, P.M.; Groenevelt, P.H. and McBride, R.A. 1991. Landfill leachate recirculation: Effects on vegetation vigour and clay surface cover infiltration. *Journal of Environmental Quality* 20: 17-24.
- Daly, K.; Sharp, R.J. and McCarthy, A.J. 2000. Development of oligonucleotide probes and PCR primers for detecting phylogenetic subgroups of sulfate-reducing bacteria. *Microbiology* 146: 1693-1705.
- De Beer, B; Van Den Heuvel, J.C. and Ottengraf, S.P.P. 1993. Microelectrode measurements of the activity distribution in nitrifying bacteria aggregates. *Applied Environmental Microbiology* 59: 573-579.
- De Beer, D.; Stoodley, P; Roe, F. and Lewandowski, Z. 1994. Effects of biofilm structure on oxygen distribution and mass transport. *Biotechnol. Bioeng.* 43: 1131-38.
- De Beer, D. 1997. Microenvironments and mass transfer phenomena in biofilm and activated sludge studied with microsensors. *Proceedings of Environmental Biotechnology International Symposium. Oostende.*

- De la Rúa Ruiz, A. 2007. Influencia de la temperatura sobre la desnitrificación de aguas subterráneas contaminadas mediante filtros sumergidos. Tesis doctoral. Universidad de Granada.
- De Lima, E.S.; Jucá, J.F.T.; Bastos Leite, P.R.; de Melo, V.L. A. and de Barros Souto, E.J. 2002. Preliminary assessment of the metal contaminant potential of the leachate produced in a controlled sanitary landfill, Muribeca, Pernambuco, Brazil. *Waste Management and the Environment*. Wit Press 2002: 453-458.
- Decisión 2000/532/CE, de la Comisión, de 3 de mayo, que aprueba el Catálogo Europeo de Residuos (CER) modificada por las Decisiones de la Comisión, Decisión 2001-118, de 16 de enero, Decisión 2001-119, de 22 de enero, y por la Decisión del Consejo 573-2001, de 23 de julio.
- Decisión 2455/2001/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 20 de noviembre de 2001 por la que se aprueba la lista de sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas, y por la que se modifica la Directiva 2000/60/CE.
- Decisión 2003/33/CE del Consejo de 19 de diciembre de 2002, por la que se establecen los criterios y procedimientos de admisión de residuos en los vertederos con arreglo al artículo 16 y al anexo II de la Directiva 1999/31/CEE. DOCE L11, 16.1.2003, pp. 27-49.
- Decreto 1/1997, de 7 de enero, sobre la disposición del rechazo de los residuos en depósitos controlados. DOGC nº 2307, 13.01.97, pp 296-308.
- Degrémont. 1991. *Water treatment handbook*. 6<sup>th</sup> edition. Degrémont.
- Delaney, G.M.; Bennetto, H.P.; Mason, J.R.; Roller, S.D.; Stirling, J.L.; Thurston, C.F. 1984. Electron-transfer coupling in microbial fuel cells. II. Performance of fuel cells containing selected microorganism-mediator combinations. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 34B: 13-27.



- Demirekler, Y.; Ebru, Ü.; Kahraman, R. and Kerry, R. 2004. Modeling leachate quality and quantity in municipal solid waste landfills. *Waste Management and Research* 22 (2): 78-92.
- Dentel, S.K. 1988. Application of the Precipitation-Charge Neutralization Model of Coagulation. *Environmental Science and Technology* 22 (7): 825-832.
- Devare, M. and Bahadir, M.1994. Biological monitoring of landfill leachate using plants and luminescent bacteria. *Chemosphere* 28 (2): 261-271.
- Di Palma, L.; Ferrantelli, P.; Merli, C. and Petrucci, E. 2002. Treatment of industrial landfill leachate by means of evaporation and reverse osmosis. *Waste Management* 22: 951-955.
- Diamadopoulos, E. 1994. Characterization and treatment of recirculation-stabilized leachate. *Water Research* 28 (12): 2439-2445.
- Diamadopoulos, E.; Samaras, P.; Dabou, X. and Sakellaropoulos, G.P. 1997. Combined treatment of landfill leachate and domestic sewage in a sequencing batch reactor. *Water Science and Technology* 36 (2-3): 61-68.
- Dimitriou, I.; Aronsson, P. and Weih, M. 2006. Stress tolerance of five willow clones after irrigation with different amounts of landfill leachate. *Bioresource Technology* 97: 150-157.
- Directiva 96/61/CE del Consejo, de 24 de septiembre de 1996, relativa a la prevención y al control integrados de la contaminación DOCE 257/L, de 10-10-96.
- Directiva 1999/31/CEE del Consejo de 26 de abril de 1999 relativa al vertido de residuos. DOCE L182, 16.07.1999, pp.1-19.
- Directiva 2000/60/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 23 de octubre de 2000, por la que se establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas. DOCE 327/L, de 22/12/2000, pp. 0001-0073.

- Do Nascimento Filho, I.; Schossler, P.; Santos Freitas, L.; Melecchi, M.I.S.; Rodrigues Vale, M.G. and Bastos Caramão, E. 2004. Selective extraction of benzoic acid from landfill leachate by solid-phase extraction and ion-exchange chromatography. *Journal of Chromatography A* 1027 (1-2): 167-170.
- Doedens, H. and Cord-Landwehr, K. 1989. Leachate recirculation. In *Sanitary Landfilling: Process, Technology and Environmental Impact* (T.H. Christensen, R. Cossu and R. Stegmann, eds.). London, U.K.: Academic Press.
- Doedens, H. and Theilen, U. 1992. Effluent requirements and related leachate treatment processes in landfilling of waste: leachate, in: T.H. Christensen, R. Cossu, R. Stegmann (Eds.), *Land-Filling of Waste Leachate*, Elsevier, Amsterdam, 1992, pp. 417-428.
- Dollerer, J. and Wilderer, P.A. 1996. Biological treatment of leachates from hazardous waste landfills using SBBR technology. *Water Science and Technology* 34 (7-8): 437-444.
- Dollhopf, S.L.; Hashsham, S.A.; Dazzo, F.B.; Hickey, R.F.; Criddle, C.S. and Tiedje, J.M. 2001. The impact of fermentative organisms on carbon flow in methanogenic systems under constant low substrate conditions. *Applied Microbiology and Biotechnology* 56: 531-538.
- Domínguez Fernández-Viña, M.B. (2000). “Vertederos controlados de residuos sólidos urbanos: una perspectiva internacional- Módulo Gestión de Lixiviados”. Aula de Medio Ambiente de Suances (Universidad de Cantabria). Suances (Cantabria).
- Domínguez, B.; Lobo, A.; Moreno-Ventas, X.; Tejero, I. and Fantelli, M. 2005. Evaluación de la actividad Anammox en el tratamiento de lixiviados del vertedero de Meruelo (Cantabria) mediante simulación. *Residuos* 85: 22-30.

- Du, Z.; Li, H. and Gu, T. 2007. A state of the art review on microbial fuel cells: A promising technology for wastewater treatment and bioenergy. Research review paper. *Biotechnology Advances* 25: 464-482.
- Duggan, J. 2005. The potential for landfill leachate treatment using willows in the UK. A critical review. *Resources, Conservation and Recycling* 45: 97-113.
- Dupuy, P., 2000. Simulación de producción de lixiviados en vertederos basado en MODUELO. Tesis de Máster en Ingeniería Ambiental. Departamento de Ciencias y Técnicas del Agua y del Medio Ambiente. Universidad de Cantabria (España).
- Durmusoglu, E. and Yilmaz, C. 2006. Evaluation and temporal variation of raw and pre-treated leachate quality from an active solid waste landfill. *Water, Air and Soil Pollution* 171: 359-382.
- Ebeling, J.M.; Sibrell, P.L.; Orden, S.R. and Summerfelt, S.T. 2003. Evaluation of chemical coagulation-flocculation aids for the removal of suspended solids and phosphorus from intensive recirculating aquaculture effluent discharge. *Aquacultural Engineering* 29: 23-42.
- Echigo, S.; Yamada, H.; Matsui, S.; Kawanishi, S. and Shishida, K. 1996. Comparison between  $O_3/VUV$ ,  $O_3/H_2O_2$  and  $O_3$  processes for the decomposition of organophosphoric acid triesters. *Water Science and Technology* 34 (9): 81-88.
- Eckenfelder, W.W. and Musterman, J.L. 1995. Activated sludge treatment of industrial wastewater. Ed. Technomic Publishing Company, Inc. Lancaster, Pennsylvania.
- Ehrig, H.-J. 1983. Quality and quantity of sanitary landfill leachate. *Waste Management and Research* 1: 53-68.
- Ehrig, H.-J., 1988. Water and element balances of Landfills, in *The landfill*, Baccini, P., Ed., Springer Verlag, Berlin, Germany, 83. (Lecture Notes in Earth Sciences, Vol. 20).

- Ejlertsson, J.; Johansson, E.; Karlsson, A.; Meyerson, U. and Svensson, B.H. 1996. Anaerobic degradation of xenobiotics by organisms from municipal solid waste under landfilling conditions. *AnWnie van Leeuwenhoek* 69: 67-74.
- El-Fadel, M.; Findikakis, A.N. and Leckie, J.O. 1997. Environmental Impacts of Solid Waste Landfilling. *Journal of Environmental Management* 50: 1-25.
- El-Fadel, M. and Khoury, R. 2000. Modeling Settlement in MSW Landfills: a Critical Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 30 (3): 327-361.
- El-Fadel, M.; Bou-Zeid, E.; Chahine, W. and Alayli, B. 2002. Temporal variation of leachate quality from pre-sorted and baled municipal solid waste with high organic and moisture content. *Waste Management* 22: 269-282.
- El-Fadel, M.; Bou-Zeid, E. and Chahine, W. 2003. Landfill evolution and treatability assessment of high-strength leachate from MSW with high organic and moisture content. *International Journal of Environmental Studies* 60 (6): 603-615.
- Ernst, W.R.; Hennigar, P.; Doe, K.; Wade, S., and Julien, G. 1994. Characterization of the Chemical Constituents and Toxicity to Aquatic Organisms of a Municipal Landfill Leachate. *Water Poll. Res. J. Canada*, 29 (1): 89.
- Etchebehere, C.; Errazquin, I.; Elena Barrandeguy, E.; Dabert, P.; Moletta, R. and Muxí L. 2001. Evaluation of the denitrifying microbiota of anoxic reactors. *FEMS Microbiology Ecology* 35: 259-265.
- Etchebehere, C.; Errazquin, M.I.; Dabert, P. and Muxí, L. 2002. Community analysis of a denitrifying reactor treating landfill leachate. *FEMS Microbiology Ecology* 40: 97-106.
- Eurostat, 2005. Wasted generated and treated in Europe. Data 1995-2003. European Communities, 2005.

- Fan, H.-J.; Shu, H.-Y.; Yang, H.-S. and Chen, W.-C. 2006. Characteristics of landfill leachates in central Taiwan. *Science of the Total Environment* 361 (1-3): 25-37.
- Farina, R.; Bernard, O.; Steyer, J.P.; Conte, T.; Lema, J.; Roca, E.; Ruiz, G.; Franco, A.; Cellamare, C.; Spagni, A. and Martinez, J.A. 2004. Misassumptions in COD measurement in wastewaters containing high concentrations of VFA. [Telemac Contribution #9], in Proceedings of the 10th IWA conference on Anaerobic Digestion 10 (3): 1325-1328, Montreal, 2004.
- Fatta, D.; Papadopoulos, A. and Loizidou, M. 1999. A study on the landfill leachate and its impact on the groundwater quality of the greater area. *Environmental Geochemistry and Health* 21 (2): 175-190.
- Fernández-Polanco, F.; Méndez, E. and Villaverde, S. 1995. Study of nitrifying biofilms in submerged biofilters by experimental design methods. *Water Science and Technology* 32 (8): 227-233.
- Fernández-Polanco, F. 1998. Tratamiento anaerobio de efluentes. XVI Curso sobre tratamiento de aguas residuales y explotación de estaciones depuradoras. CEDEX, Madrid.
- Fernández-Polanco, F.; Fernández-Polanco, M.; Fernández, N.; Ureña, M.; García, P. and Villaverde, S. 2000. New process for simultaneous removal of nitrogen and sulphur under anaerobic conditions. *Water Research* 35 (4): 1111-1114.
- Ferrán Aranaz, M. 2001. SPSS para Windows. Análisis estadístico. McGraw Hill. Madrid.
- Fettig, J.; Stapel, H.; Steinert, C. and Geiger, M. 1996. Treatment of landfill leachate by preozonation and adsorption in activated carbon columns. *Water Science and Technology* 34 (9): 33-40.
- Flemming, H.C. 1995. Sorption sites in biofilms. *Water Science and Technology* 32 (8): 27-33.

- Fontanet Sallán, L. y Poveda Gómez, P. 1999. Gestión de residuos urbanos. Manual Técnico y de régimen jurídico. Exlibris ediciones. Madrid. pp. 201-2002.
- Frascari, D.; Bronzini, F.; Giordano, G.; Tedioli, G. and Nocentini, M. 2004. Long-term characterization, lagoon treatment and migration potential of landfill leachate: a case study in an active Italian landfill. *Chemosphere* 54: 335-343.
- Freeze, R.A. and Cherry, J.A. 1979. *Groundwater*. Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, NJ.
- Gálvez, J.M.; Gómez, M.A.; Hontoria, E and González-López, J. 2003. Influence of hydraulic loading and air flowrate on urban wastewater nitrogen removal with a submerged fixed-film reactor. *Journal of Hazardous materials B101*: 219-229.
- Gálvez, A.; Zamorano, M.; Ramos, A. and Hontoria, E. 2005. Coagulation-Flocculation Pretreatment of a Partially Stabilized Leachate from a Sanitary Landfill Site at Alhendín (Granada, Southern Spain). *Journal of Environmental Science and Health, Part A* 40 (9): 1741-1751.
- Gálvez, A.; Zamorano, M.; Hontoria, E. and Ramos, A. 2006. Treatment of Landfill Leachate with Aerated and Non-Aerated Submerged Biofilters. *Journal of Environmental Science and Health Part A*. 41: 1129-1144.
- Gálvez Rodríguez, J.M. 2001. Eliminación de la materia orgánica y del nitrógeno en el agua residual urbana mediante lechos inundados. Tesis Doctoral. Granada.
- Gau, S.-H. and Chang, F.-S. 1996. Improved Fenton Method to remove recalcitrant organics in landfill leachate. *Water Science and Technology* 34 (7-8): 455-462.
- Gau, S.-H. and Chow, J.-D. 1998. Landfill leachate characteristics and modelling of municipal solid wastes combined with incinerated residuals. *Journal of Hazardous Materials* 58: 249-259.

- Gaur, A.S. and Gaur, S.S. 2006. Statistical Methods for Practice and Research. A guide to data analysis using SPSS. Response Books. India.
- Ghangrekar, M.M. and Shinde, V.B. 2007. Performance of membrane-less microbial fuel cell treating wastewater and effect of electrode distance and area on electricity production. *Bioresource Technology* 98: 2879-2885.
- Gibs, J.; Schoenberger, R.J. and Suffet, I.H. 1982. A simplified buffer capacity model for sanitary landfill leachate. *Water Research* 16: 699-705.
- Gil, G.-C.; Chang, I.-S.; Kim, H.B.; Kim, M.; Jang, J.-K.; Park, H.S. and Kim, H.J. 2003. Operational parameters affecting the performance of a mediator-less microbial fuel cell. *Biosensors and Bioelectronics* 18: 327-334.
- Gilchrist, J.E.; Campbell, J.E.; Donnelly, C.B.; Peeler, J.T. and Delane, J. M. 1973. Spiral Plate Method for Bacterial Determination. *Applied Microbiology* 25 (2): 244-252
- Gladchenko, M. and Kalyuzhnyi, S. 2003. Development of the energy efficient technology for treatment of the landfill leachates. *Inzynieria i Ochrona Srodowiska* 6 (1): 107-119.
- Gobbels FJ, Puttmann W. 1997. Structural investigation of isolated aquatic fulvic and humic acids in seepage water of waste deposits by pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry. *Water Research* 31 (7):1609-1618.
- Goldstein, J.I. 1992. Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis. A text for biologist, materials scientist and geologist. 2nd ed. New York. Plenum Press.
- Gómez Martín, M.A.; y Antigüedad Auzmendi, I. 1997. "Control de lixiviados en los vertederos de residuos sólidos urbanos de Guipúzcoa". *Residuos* 39: 36-46.
- Gómez Nieto, M.A. 1998. Eliminación biológica de nitrato de aguas subterráneas mediante filtros sumergidos: Optimización del sistema. Tesis Doctoral. Universidad de Granada. Departamento de Ingeniería Civil, Departamento de Microbiología, Instituto del Agua.

- Gómez, M.A.; González-López, J. and Hontoria, E. 2000. Influence of carbon source on nitrate removal of contaminated groundwater in a denitrifying submerged filter. *Journal of Hazardous Materials B80*: 69-80.
- Gómez, M.A. y Hontoria, E. 2001. *Técnicas Analíticas en el control de la ingeniería ambiental*. Granada.
- Gómez, M.A.; Hontoria, E. and González-López, J. 2002. Effect of dissolved oxygen concentration on nitrate removal from groundwater using a denitrifying submerged filter. *Journal of Hazardous Materials B90*: 267-278.
- González Martínez, S. and Valdivia Soto, C.A. 2003. Tratamiento de los lixiviados de un vertedero en un sistema de lodos activados. XXVII Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental.
- Gonze, E.; Commenges, N.; Gonthier, Y. and Bernis, A. 2002. High frequency ultrasound as a pre- or a post-oxidation for paper mill wastewaters and landfill leachate treatment. *Chemical Engineering Journal 4122*: 1-11.
- Göran Dave and Nilsson, E. 2005. Increased reproductive toxicity of landfill leachate after degradation was caused by nitrite. *Aquatic Toxicology 73*: 11-30.
- Gounaris, V.; Anderson, P.R. and Holsen, T.M. 1993. Characteristics and environmental significance of colloids in landfill leachate. *Environmental Science and Technology 27*: 1381-1387.
- Gron, C.; Christensen, J.B.; Jensen, D.L.; Kjeldsen, P. and Østfeldt, P. 2000. Organic halogens in landfill leachates. *Water, Air, and Soil Pollution 120*: 331-345.
- Gulsen, H; Turan, M. and Armagan, B. 2004. Anaerobic Fluidized Bed Reactor for the Treatment of Landfill Leachates. *Journal of Environmental Science and Health. Part A-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering A39 (8)*: 2195-2204.
- Haarstad, K. and Borch, H. 2004. Indications of Hormonally Active Substances in Municipal Solid Waste Leachate: Mobilization and Effect Studies from Sweden and Norway. *Journal of Environmental Science and*



- Health. Part A-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering A39 (4): 901-913.
- Habermann, W. and Pommer, E.H. 1991. Biological fuel cells with sulfide storage capacity. *Applied Microbiology and Biotechnology* 35 (1): 128-133.
  - Hale Boothe, D.D.; Smith, M.C.; Gattie, D.K. and Das, K.C. 2001. Characterization of microbial populations in landfill leachate and bulk samples during aerobic bioreduction. *Advances in Environmental Research* 5: 285-294.
  - Hamoda, M.F. and Al-Ghusain, I.A., 1998. Analysis of organic removal rates in the aerate submerged fixed film process. *Water Science and Technology* 38: 213-222.
  - Haq, I. 2003. Environmental impact assessment study: leaching of chemical contaminants from a municipal dump site Hastal, Delhi (capital of India). *International Journal of Environmental Studies* 60 (4): 363-377.
  - Harendranath, C.S.; Anuja, K.; Singh, A.; Gunaseelan, A.; Satish, K. and Lala, K. 1996. Immobilization in fixed film reactors: an ultrastructural approach. *Water Science and Technology* 33: 7-15.
  - Harmsen, J. 1983. Identification of organic compounds in leachate from a waste tip. *Water Research* 17: 699-708.
  - Hartmann, K.H. and Hoffmann, E. 1990. Leachate treatment: design recommendations for small but extremely fluctuating, highly polluted quantities of water. *Water Science and Technology* 22 (3, 4): 307.
  - Hasselgren K. 1998. Use of municipal waste products in energy forestry: highlights from 15 years of experience. *Biomass Bioenergy* 15: 71-74.
  - He, Z.; Minter, S.D. and Angenent, L.T. 2005. Electricity Generation from Artificial Wastewater Using an Upflow Microbial Fuel Cell. *Environmental Science and Technology* 39: 5262-5267.

- He, P.-J.; Xue, J.-F.; Shao, L.-M.; Li, G.-J. and Lee, D.-J. 2006. Dissolved organic matter (DOM) in recycled leachate of bioreactor landfill. *Water Research* 40: 1465-1473.
- Heavey, M. 2003. Low cost treatment of landfill leachate using peat. *Waste Management* 23: 447-454.
- Heilmann, J. and Logan, B.E. 2006. Production of Electricity from Proteins Using a Microbial Fuel Cell. *Water Environment Research* 78 (5): 531-537.
- Helma, C.; Mersch-Sundermann, V.; Houk, V.S.; Glasbrenner, U.; Klein, C.; Wenqing, L.; Kassie, F.; Schulte-Hermann, R. and Knasmüller, S. 1996. Comparative evaluation of four bacterial assays for the detection of genotoxic effects in the dissolved water phases of aqueous matrices. *Environmental Science and Technology* 30: 897-906.
- Henry, J.G. 1985. New Developments in Landfill Leachate Treatment. *Proceedings of International Conference on New Directions and Research in Waste Treatment and Residuals Management, University of British Columbia*, pp. 1-139.
- Henry, J. G. and Prasad, D. 2000. Anaerobic treatment of landfill leachate by sulfate reduction. *Water Science and Technology* 41 (3): 239-246.
- Heron, G.; Bjerg, P.L; Gravesen, P.; Ludvigsen, L. and Christensen, T.H. 1998. Geology and sediment geochemistry of a landfill leachate contaminated aquifer (Grindsted, Denmark). *Journal of Contaminant Hydrology* 29: 301-317.
- Hernández, A.J.; Adarve, M.J.; Gil, A. and Pastor, J. 1999. Soil salination from landfill leachates: effects on the macronutrient content and plant growth of four grassland species. *Chemosphere* 38 (7): 1693-1711.
- Hippen, A.; Rosenwinkel, K.-H.; Baumgarten, G. and Seyfried, C.F. 1997. Aerobic deammonification: a new experience in the treatment of wastewaters. *Water Science and Technology* 35 (10): 111-120.
- Hjelmar, O.; Johannessen, L.M.; Knox, K. et al. 1995. Composition and management of leachate from landfills within the EU. *Proceedings of*

- Sardinia 95, 5<sup>th</sup> International Landfill Symposium, CISA, Cagliari (Italy), 243-262.
- Hoilijoki, T.H.; Kettunen, R.H. and Rintala, J.A. 2000. Nitrification of anaerobically pretreated municipal landfill leachate at low temperature. *Water Research* 34 (5): 1435-1446.
  - Holm, P.E.; Andersen, S. and Christensen, T.H. 1995. Speciation of dissolved cadmium: Interpretation of dialysis, ion exchange and computer (Geochem) methods. *Water Research* 29: 803-809.
  - Hontoria, E. y Zamorano, M. 2000. Fundamentos del manejo de los residuos urbanos. Colegio de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos. Colección Señor nº 24. Granada.
  - Horan, N. J.; Gohar, H. and Hill, B. 1997. Application of a granular activated carbon-biological fluidised bed for the treatment of landfill leachates containing high concentrations of ammonia. *Water Science and Technology* 36 (2-3): 369-375.
  - Huang, S.; Diyamandoglu, V. and Fillos, J. 1993. Ozonation of leachates from aged domestic landfills. *Ozone Sci Eng* 15 (5): 433-444.
  - Huang, L.-N.; Zhou, H.; Chen, Y.-Q.; Luo, S.; Lan, C.Y. and Qu, L.H. 2002. Diversity and structure of the archaeal community in the leachate of a full-scale recirculating landfill as examined by direct 16S rRNA gene sequence retrieval. *FEMS Microbiology Letters* 214: 235-240.
  - Huang, L.-N.; Chen, Y.-Q.; Zhou, H.; Luo, S.; Lan, C.-Y. and Qu, L.H. 2003. Characterization of methanogenic Archaea in the leachate of a closed municipal solid waste landfill. *FEMS Microbiology Ecology* 46: 171-177.
  - Huang, L.-N.; Zhou, H.; Zhu, S. and Qu, L.-H. 2004. Phylogenetic diversity of bacteria in the leachate of a full-scale recirculating landfill. *FEMS Microbiology Ecology* 50: 175-183.
  - Huang, L.-N.; Zhu, S.; Zhou, H. and Qu, L.-H. 2005. Molecular phylogenetic diversity of bacteria associated with the leachate of a closed municipal solid waste landfill. *FEMS Microbiology Letters* 242: 297-303.

- Ieropolulos, I.; Melhuish, C. and Greenman, J. 2003. Artificial metabolism: towards true energetic autonomy in artificial life. *Lect Notes Comput Sc;* 2801: 792-799.
- Ieropoulos, I.; Greenman, J.; Melhuish, C. and Hart, J. 2005. Energy accumulation and improved performance in microbial fuel cells. Short communication. *Journal of Power Sources* 145: 253-256.
- Ieropoulos, I.; Greenman, J.; Melhuish, C. and Hart, J. 2005b. Comparative study of three types of microbial fuel cell. *Enzyme and Microbial Technology* 37: 238-245.
- Iliés, P. and Mavinic, D.S. 2001. The effect of decreased ambient temperature on the biological nitrification and denitrification of a high ammonia landfill leachate. *Water Research* 35 (8): 2065-2072.
- Im, J.-H.; Woo, H.-J.; Choi, M.-W.; Han, K.-B. and Kim, C.-W. 2001. Simultaneous organic and nitrogen removal from municipal landfill leachate using an anaerobic-aerobic system. *Water Research* 35 (10): 2403-2410.
- Imai, A.; Iwami, N.; Matsushige, K.; Inamori, Y. and Sudo, R. 1993. Removal of refractory organics and nitrogen from landfill leachate by the microorganism-attached activated carbon fluidized bed process. *Water Research* 27 (1): 143-145.
- Imai, A.; Onuma, K.; Inamori, Y. and Sudo, R. 1995. Biodegradation and adsorption in refractory leachate treatment by the biological activated carbon fluidized bed process. *Water Research* 29 (2): 687-694.
- Imai, A.; Onuma, K.; Inamori, Y. and Sudo, R. 1998. Effects of preozonation in refractory leachate treatment by the biological activated carbon fluidized bed process. *Environmental Technology* 19: 221-273.
- Inanc, B.; Calli, B. and Saatci, A. 2000. Characterization and anaerobic treatment of the sanitary landfill leachate in Istanbul. *Water Science and Technology* 41 (3): 223-230.

- Isidori, M.; Lavorgna, M.; Nardelli, A. and Parrilla, A. 2003. Toxicity identification evaluation of leachates from municipal solid waste landfills: a multispecies approach. *Chemosphere* 52: 85-94.
- Islam, J. and Singhal, N. 2002. A one-dimensional reactive multi-component landfill leachate transport model. *Environmental Modelling & Software* 17: 531-543.
- Iuch, E.; Fantelli Lamía, M.; y Tejero Monzón, I. 1997. “Efectos del riego con lixiviados sobre las características químicas de los suelos caso del vertedero de Meruelo (Cantabria)”. *Residuos* 39: 29-34.
- Iwami, N.; Imai, A.; Inamori, Y. and Sudo, R. 1992. Treatment of a landfill leachate containing refractory organics and ammonium nitrogen by the microorganism-attached activated carbon fluidized bed process. *Water Science and Technology* 26 (9-11): 1999-2002.
- Jang, Y.-S.; Kim, Y.-W. and Lee, S.-I. 2002. Hydraulic properties and leachate level analysis of Kimpo metropolitan landfill, Korea. *Waste Management* 22: 261-267.
- Jang, J.K; Pham, T.H.; Chang, I.S.; Kang, K.H.; Moon, H.; Kyung Suk Cho, K.S. and Kim, B.H. 2004. Construction and operation of a novel mediator- and membrane-less microbial fuel cell. *Process Biochemistry* 39: 1007-1012.
- Jensen, D.L. and Christensen, T.H. 1999. Colloidal and dissolved metals in leachate from four Danish landfills. *Water Research* 33: 2139-2147.
- Jensen, D.L.; Ledin, A. and Christensen, T.H. 1999. Speciation of heavy metals in landfill- leachate polluted groundwater. *Water Research* 33 (11): 2642-2650.
- Jiménez, L.; Alzaga, R. and Bayona, J.M. 2002. Determination of organic contaminants in landfill leachates: a review. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 82 (7): 415-430.
- Jokela, J.P.Y.; Kettunen, R.H.; Sormunen, K.M. and Rintala. J.A. 2002. Biological nitrogen removal from municipal landfill leachate: low-cost

- nitrification in biofilters and laboratory scale in-situ denitrification. *Water Research* 36: 4079-4087.
- Jones-Lee, A. and Lee, G.F. 1993. Groundwater pollution by municipal landfills: leachate composition, detection and water quality significance. *Proc. Sardinia '93 IV International Landfill Symposium, Sardinia, Italy*, pp. 1093-1103, October (1993).
  - Jones-Lee, A. and Lee, G.F. 2000. Appropriate Use of MSW Leachate Recycling in Municipal Solid Waste Landfilling. *Proceedings Air and Waste Management Association 93 rd national annual meeting CD rom paper 00-455 Pittsburgh, PA June (2000)*.
  - Jones, D.L.; Williamson, K.L and Owen, A.G. 2006. Phytoremediation of landfill leachate. *Waste Management* 26: 825-837.
  - Jong, B.C.; Kim, B.H.; Chang, I.S.; Liew, P.W.Y.; Choo, Y.F. and Kang, G.S. 2006. Enrichment, Performance, and Microbial Diversity of a Thermophilic Mediatorless Microbial Fuel Cell. *Environmental Science and Technology* 40: 6449-6454.
  - Jonsson, S.; Ejlertsson, J.; Ledin, A.; Mersiowsky, I. and Svensson, B.H. 2003. Mono- and diesters from o-phthalic acid in leachates from different European landfills. *Water Research* 37: 609-617.
  - Jou, C.J. and Huang, G.C. 2003. A pilot study for oil refinery wastewater treatment using a fixed-film bioreactor. *Advances in Environmental Research* 7 (2): 463-469.
  - Kabdash, I.; Tünay, O.; Öztürk, I.; Yilmaz, S. and Arıkan, O. 2000. Ammonia removal from young landfill leachate by magnesium ammonium phosphate precipitation and air stripping. *Water Science and Technology* 41 (1): 237-240.
  - Kalyuzhnyi, S.; Gladchenko, M. and Epov, A. 2003. Combined anaerobic-aerobic treatment of landfill leachates under mesophilic, submesophilic and psychrophilic conditions. *Water Science and Technology* 48 (6): 311-318.

- Kang, K.-H.; Shin, H.S. and Park, H. 2002. Characterization of humic substances present in landfill leachates with different landfill ages and its implications. *Water Research* 36: 4023-4032.
- Kang, K.H.; Jang, J.K.; Pham, T.H.; Moon, H.; Chang, I.S. and Kim, B.H. 2003. A microbial fuel cell with improved cathode reaction as a low biochemical oxygen demand sensor. *Biotechnology Letters* 25: 1357-1361.
- Karaguzel, R. and Irlayici, A. 1998. Groundwater pollution in the Isparta Plain, Turkey. *Environmental Geology* 34 (4): 303-308.
- Kargi, F. and Pamukoglu, M.Y. 2003. Aerobic biological treatment of pre-treated landfill leachate by fed- batch operation. *Enzyme and Microbial Technology* 33 (5): 588-595.
- Kargi, F. and Pamukoglu, M.Y. 2004. Adsorbent supplemented biological treatment of pre-treated landfill leachate by fed-batch operation. *Bioresource Technology* 94: 285-291.
- Kargi, F. and Pamukoglu, M.Y. 2004b. Repeated fed-batch biological treatment of pre-treated landfill leachate by powdered activated carbon addition. *Enzyme and Microbial Technology* 34: 422-428.
- Karnchanawong, S.; Ikeguchi, T.; Karnchanawong, S. and Koottatep, S. 1995. Characteristics of leachate produced from simulation of landfill in a tropical country. *Water Science and Technology* 31 (9): 119-127.
- Karschunke, K. and Sieker, 1997. Grenzen der denitrification in der biofiltrationstechnik am beispiel der kläranlage Nyborg. *GWF Wasser Abwasser* 138 (7): 337-344.
- Karrer, N.J.; Ryhiner, G. and Heinzle, E. 1997. Aplicability test for combined biological-chemical treatment of wastewaters containing biorefractory compounds. *Water Research* 31 (5): 1013-1020.
- Kaufmann, F. and Lovely, R. 2001. Isolation and characterization of a soluble NADPH-independent Fe(III)-reductase from *Geobacteria sulphur reducens*. *Journal of Bacteriology* 185 (15): 4468-4476.

- Kawanishi, T.; Matsumoto, S.; Horii, Y. and Masuzaki, M. 1994. Desalination for landfill leachates containing condensed inorganic salts. *Desalination* 97 (1-3): 415-425.
- Keenan, R.J.; Iza, J. and Switzenbaum, M.S. 1991. Leachate treatment with a pilot scale, hybrid upflow anaerobic sludge bed filter reactor, emphasizing inorganic solids development, in *Proceedings 46th Industrial Waste Conference*, Purdue University, USA, pp 773-782.
- Kennedy, K. J. and Lentz, E. M. 2000. Treatment of landfill leachate using sequencing batch and continuous flow upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors. *Water Research* 34 (14): 3640-3656.
- Kettunen, R.H.; Hoilijoki, T.H. and Rintala, J.A. 1996. Anaerobic and sequential anaerobic-aerobic treatments of municipal landfill leachate at low temperatures. *Bioresource Technology* 58: 31-40.
- Kettunen, R.T. and Rintala, J.A. 1998. Performance of an onsite UASB reactor treating leachate at low temperature. *Water Research* 32 (3): 537-546.
- Kim, S.-M.; Geissen, Sven-U. and Vogelpohl, A. 1997. Landfill leachate treatment by a photoassisted fenton reaction. *Water Science and Technology* 35 (4): 239-248.
- Kim, H.J.; Hyun, M.S.; Chang, I.S. and Kim, B.H. 1999. A microbial fuel cell type lactate biosensor using a metal-reducing bacterium, *Shewanella putrefaciens*. *Journal of Microbiology Biotechnology* 9 (3): 365-367.
- Kim, B.H.; Park, D.H.; Shin, P.K.; Chang, I.S. and Kim, H.J. 1999b. Mediator-less biofuel cell. U.S. Patent 5976719.
- Kim, B.H.; Ikeda, T.; Park, H.S.; Kim, H.J.; Hyun, M.S.; Kano, K; Takagi, K. and Tatsumi, H. 1999c. Electrochemical activity of an Fe (III)-reducing bacterium, *Shewanella putrefaciens* IR-1, in the presence of alternative electron acceptors. *Biotechnol Tech* 13: 475-478.



- Kim, H.J.; Park, H.S.; Hyun, M.S.; Chang, I.S.; Kim, M. and Kim, B.H. 2002. A mediator-less microbial fuel cell using a metal reducing bacterium, *Shewanella putrefaciens*. *Enzyme and Microbial Technology* 30: 145-152.
- Kim, B.H.; Chang, I.S.; Gil, G.C.; Park, H.S. and Kim, H.J. 2003. Novel BOD (biological oxygen demand) sensor using mediator-less microbial fuel cell. *Biotechnology Letters* 25: 541-545.
- Kim, M.;Youn, S.M.; Shin, S.H.; Jang, J.G.; Han, S.H.; Hyun, M.S.; Gadd, G.M. and Kim, H.J. 2003b. Practical field application of a novel BOD monitoring system. *Journal of Environmental Monitoring* 5: 640-643.
- Kim, B.H; Chang, I.S.; Moon, H. 2004. Microbial fuel cell-type BOD sensor. *Chemical Sensors* 20 (Suppl. B): 336-337.
- Kim, B.H.; Park, H.S.; Kim, H.J. Kim, G.T.; Chang, I.S.; Lee, J. and Phung, N.T. 2004b. Enrichment of microbial community generating electricity using a fuel-cell-type electrochemical cell. *Applied Microbiology and Biotechnology* 63: 672-681.
- Kim, J.R.; Booki Min, B. and Logan, B.E. 2005. Evaluation of procedures to acclimate a microbial fuel cell for electricity production. *Applied Microbiology and Biotechnology* 68: 23-30.
- Kim, D.-J.; Lee, D.-I. and Keller, J. 2006. Effect of temperature and free ammonia on nitrification and nitrite accumulation in landfill leachate and analysis of its nitrifying bacterial community by FISH. *Bioresource Technology* 97: 459-468.
- Kim, G.T.; Webster, G.; Wimpenny, J.W.T.; Kim, B.H.; Kim, H.J. and Weightman, A.J. 2006b. Bacterial community structure, compartmentalization and activity in a microbial fuel cell. Original article. *Journal of Applied Microbiology* 101: 698-710.
- Kim, J.R.; Jung, S.H.; Regan, J.M. and Logan, B.E. 2007. Electricity generation and microbial community analysis of alcohol powered microbial fuel cells. *Bioresource Technology* 98: 2568-2577.

- Kindlein, J.; Dinkler, D. and Ahrens, H. 2003. Verification and application of coupled models for transport and reaction processes in sanitary landfills. In: Proceedings of the Ninth International Landfill Symposium, Sardinia 2003. CISA, Cagliari, Italy.
- Kjeldsen, P.; Barlaz, M.A.; Rooker, A.P.; Baun, A.; Ledin, A. and Christensen, T.H. 2002. Present and Long-Term Composition of MSW Landfill Leachate: A Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 32 (4): 297-336.
- Klein, T. and Niessner, R. 1996. Characterization of heavy metal containing hydrocolloids from seepage water of a municipal waste disposal with ultrafiltration and flow field-flow fractionation. *Vom Wasser* 87: 373-385.
- Knox, K. 1985. Leachate treatment with nitrification of ammonia. *Water Research* 19: 895-904.
- Koenig, A. and Liu, L.H. 1996. Autotrophic denitrification of landfill leachate using elemental sulphur. *Water Science and Technology* 34 (5-6): 469-476.
- Koerner, R.M. and Soong, T.-Y., 1999. Stability analyses of ten landfill failures. In: Proc. 2nd Austrian Geotechnical Congress, Austrian Engineering and Architects Society, Eschenbachgasse, Vienna, pp.9-50.
- Koerner, R.M. and Soong, T.-Y. 2000. Leachate in landfills: the stability issues. *Geotextiles and Geomembranes* 18: 293-309.
- Korfiatis, G.P.; Demetropoulos, A.C.; Bourodimos, E.L. and Nawy, E.G. 1984. Moisture Transport in a Solid Waste Column. *Journal of Environmental Engineering Division, American Society of Civil Engineers* 110 (4): 780-796.
- Kouzeli-Katsiri, A; Bosdogianni, A. and Christoulas, D. 1999. Prediction of leachate quality from sanitary landfills. *Journal of Environmental Engineering*, 125 (10): 950-958.

- Krishnan, A.V.; Starhis, P.S.; Permuth, F.; Tokes, L. and Feldman, D., 1993. Bisphenol-A: an estrogenic substance is released from polycarbonate flasks during autoclaving. *Endocrinology* 132: 2279-2286.
- Kruempelbeck, I. and Ehrig, H.-J. 1999. Long-term behaviour of municipal solid waste landfills in Germany, in Sardinia 99, Seventh International Waste Management and Landfill Symposium, 4-8 October, S. Margherita di Pula, Cagliari, Proceedings vol. I, Christensen, T. H., Cossu, R., and Stegmann, R. Eds., CISA — Environmental Sanitary Engineering Centre, Cagliari, Italy, 1999, 27.
- Kuenen, J.G. and Robertson, L.A. 1994. Combined nitrification-denitrification processes. *FEMS Microbiology Reviews* 15: 109-117.
- Kumlanghan, A.; Liu, J.; Thavarungkul, P.; Kanatharana, P. and Mattiasson, B. 2007. Microbial fuel cell-based biosensor for fast analysis of biodegradable organic matter. *Biosensors and Bioelectronics* 22: 2939-2944.
- Kurniawan, T.A.; Lo, W.-H. and Chan, G.Y.S. 2006. Physico-chemical treatments for removal of recalcitrant contaminants from landfill leachate. *Journal of Hazardous Materials B129*: 80-100.
- Kylefors, K. 2003. Evaluation of leachate composition by multivariate data analysis (MVDA). *Journal of Environmental Management* 68: 367-376.
- Kylefors, K.; Ecke, H. and Lagerkvist, A. 2003. Accuracy of COD test for landfill leachates. *Water, Air, and Soil Pollution* 146: 153-169.
- Lazarova, V. and Manem, J. 1995. Review paper: Biofilm characterization and activity analysis in water and wastewater treatment. *Water Research* 29 (10): 2227-2245.
- Lee, G.F. and Jones-Lee, A. 1994. Potential Problems with MSW Landfill Leachate Recirculation. Letter to the editor, *Solid Waste Technologies*, August (1994).
- Lee, G. F. and Jones-Lee, A. 1996. Evaluation of the Potential for a Proposed or Existing Landfill to Pollute Groundwaters. Report of G. Fred Lee & Associates, El Macero, CA, 18pp.

- Lee, J.; Phung, N.T.; Chang, I.S.; Kim, B.H. and Sung, H.C. 2003. Use of acetate for enrichment of electrochemically active microorganisms and their 16S rDNA analyses. *FEMS Microbiology Letters* 223: 185-191.
- Leonhard, K.; Eisner, P.; Haase, W. and Wilderer, P. A. 1994. Distillative treatment of liquid industrial wastes. *Water Science and Technology* 30: 139-147.
- Ley 16/2002 de 1 de julio de Prevención y Control integrados de la Contaminación (IPPC). BOE núm. 157 de 2.07.2002.
- Li, X.Z.; Zhao, Q.L. and Hao, X.D. 1999. Ammonium removal from landfill leachate by chemical precipitation. *Waste Management* 19: 409-415.
- Li, X.Z. and Zhao, X.L. 2001. Efficiency of biological treatment affected by high strength of ammonium-nitrogen in landfill leachate and chemical precipitation of ammonium-nitrogen as pre-treatment. *Chemosphere* 44: 37-43.
- Li, X.Z and Zhao, Q.L. 2003. Recovery of ammonium-nitrogen from landfill leachate as a multinutrient fertilizer. *Ecological Engineering* 20: 171-181.
- Lin, S.H. and Wu, C.L. 1996. Removal of nitrogenous compounds from aqueous solution by ozonation and ion exchange. *Water Research* 30: 1851-1857.
- Lin, S.H. and Chang, C.C. 2000. Treatment of landfill leachate by combined electro-Fenton oxidation and sequencing batch reactor method. *Water Research* 34 (17): 4243-4249.
- Lin, C.-Y.; Chang, F.-Y. and Chang, C.-H. 2000b. Co-digestion of leachate with septage using a UASB reactor. *Bioresource Technology* 73: 175-178.
- Linde, K.; Jönsson, A.-S. and Wimmerstedt, R. 1995. Treatment of three types of landfill leachate with reverse osmosis. *Desalination* 101 (1): 21-30.
- Linde, K and Jönsson, A.-S. 1995b. Nanofiltration of salt solutions and landfill leachate. *Desalination* 103 (3): 223-232.

- Liu, H. and Logan, B.E. 2004. Electricity generation using an air-cathode single chamber microbial fuel cell in the presence and absence of a proton exchange membrane. *Environmental Science and Technology* 38: 4040-4046.
- Liu, L.; Cheng, S. Y. and Guo, H. C. 2004. A Simulation-Assessment Modelling Approach for Analyzing Environmental Risks of Groundwater Contamination at Waste Landfill Sites. *Human and Ecological Risk Assessment* 10: 373-388.
- Liu, H.; Ramnarayanan, R. and Logan, B.E. 2004b. Production of Electricity during Wastewater Treatment Using a Single Chamber Microbial Fuel Cell. *Environmental Science and Technology* 38: 2281-2285.
- Liu, H.; Cheng, S. and Logan, B.E. 2005. Production of Electricity from Acetate or Butyrate Using a Single-Chamber Microbial Fuel Cell. *Environmental Science and Technology* 39: 658-662.
- Liu, H.; Cheng, S. and Logan, B.E. 2005b. Power Generation in Fed-Batch Microbial Fuel Cells as a Function of Ionic Strength, Temperature, and Reactor Configuration. *Environmental Science and Technology* 39: 5488-5493.
- Lloyd, D.; Boddy, L. and Davies, K.J.P. 1987. Persistence of bacterial denitrification capacity under aerobic conditions. The rule rather than the exception. *FEMS Microbiology Ecology* 45: 185-190.
- Lo, I. M. C. 1996. Characteristics and treatment of leachates from domestic landfills. *Environment International* 22 (4): 433-442.
- Lobo, A.; Esteban, L.; Domínguez, B.; Muñoz, J. y Tejero, I., 2001. Reducción de la vida de vertederos mediante biorrecuperación. *Revista Técnica de Medio Ambiente* 81: 57-67.
- Lobo, A.; Herrero, J.; Montero, O.; Tejero, I. and Fantelli, M. 2002a. Modelling for environmental assessment of municipal solid waste landfills (Part 1: Hydrology). *Waste Management and Research* 20: 198-210.

- Lobo, A.; Herrero, J.; Montero, O.; Tejero, I. and Fantelli, M. 2002b. Modelling for environmental assessment of municipal solid waste landfills (Part II: Biodegradation). *Waste Management and Research* 20: 514-528.
- Lobo, A. 2003. Desarrollo de MODUELO 2: herramienta para la evaluación de la contaminación producida en vertederos de residuos sólidos urbanos. Tesis Doctoral. Departamento de Ciencias y Técnicas del Agua y del Medio Ambiente. Universidad de Cantabria (España).
- Lobo, A.; Muñoz, J.; Sánchez, M. and Tejero, I. 2003. Comparative analysis of three hydrological landfill models through a practical application (MODUELO 2, HELP and MODUELO 1). In: *Proceedings of the Ninth International Landfill Symposium, Sardinia 2003*. CISA, Cagliari, Italy.
- Lobo García de Cortázar, A.; Tejero Monzón, I. 2007. MODUELO 2: A new version of an integrated simulation model for municipal solid waste landfills. *Environmental Modelling and Software* 22: 59-72.
- Logan, B.E.; Hermanowicz, S.W. and Parker, D.S. 1987. A fundamental model for trickling filter process design. *J. Water Pollut. Control Fed.* 59 (12): 1029-1042.
- Logan, B.E. 2005. Simultaneous wastewater treatment and biological electricity generation. *Water Science and Technology* 52 (1-2): 31-37.
- Logan, B.E.; Murano, C.; Scott, K.; Gray, N.D. and Head, I.M. 2005. Electricity generation from cysteine in a microbial fuel cell. *Water Research* 39: 942-952.
- Logan, B.E. and Regan, J.M. 2006. Review. Electricity-producing bacterial communities in microbial fuel cells. *Trends in Microbiology* 14 (12): 512-518.
- Logan, B.; Hamelers, B.; Rozendal, R.; Schröder, U.; Keller, J.; Freguia, S.; Aelterman, P.; Verstraete, W. and Rabaey, K. 2006. Microbial Fuel Cells: Methodology and Technology. *Environmental Science and Technology* 40 (17): 5181-5192.

- Lopes de Morais, J. and Peralta Zamora, P. 2005. Use of advanced oxidation processes to improve the biodegradability of mature landfill leachates. *Journal of Hazardous Materials B123*: 181-186.
- Lopez, A.; Pagano, M.; Volpe, A. and Di Pinto, A.C. 2004. Fenton's pre-treatment of mature landfill leachate. *Chemosphere* 54: 1005-1010.
- Loukidou, M.X. and Zouboulis, A.I. 2001. Comparison of two biological treatment processes using attached-growth biomass for sanitary landfill leachate treatment. *Environmental Pollution* 111: 273-281.
- Lu, J.S.C.; Eichenberger, B. and Stearns, R.L. 1984. Production and Management of Leachate from Municipal Landfills: Summary and Assessment. EPA-600/2-84-092, Cincinnati, Ohio: US EPA Municipal Environmental Laboratory.
- Lübbecke, S.; Vogelpohl, A. and Dewjanin, W. 1995. Wastewater treatment in a biological high-performance system with high biomass concentration. *Water Research* 29 (3): 793-802.
- Lugowski, A.; Haycock, D.; Poisson, R. and Beszedits, S. 1989. Biological treatment of landfill leachate. Proceedings of the 44<sup>th</sup> Industrial Waste Conference, Purdue University, West Lafayette, Indiana, pp 565-572.
- Lutfi Al Mefleh, M.N. 2003. Investigación relativa a la minimización de lixiviados en vertederos y su depuración. Tesis Doctoral. Madrid.
- Lutton, R.J.; Regan, G.K. and Jones, L.W. 1979. Design Construction of Covers for Solid waste Landfills. U.S. Environmental Protection Agency, EPA-600/2-79/165, Cincinnati, OH: Municipal Environmental Laboratory.
- Maehlum, T. 1995. Treatment of landfill leachate in on-site lagoons and constructed wetlands. *Water Science and Technology* 32 (3): 129-135.
- Mah, T.-F. and O'Toole, G.A. 2001. Mechanisms of biofilm resistance to antimicrobial agents. *Trends in Microbiology* 9: 34-39.

- Majone, M.; Papini, M.P. and Rolle, E. 1996. Heavy metal speciation in landfill leachate by exchange on a chelex-100 resin. *Environmental Technology* 17: 587-595.
- Majone, M.; Papini, M.P. and Rolle, E. 1998. Influence of metal speciation in landfill leachates on kaolinite sorption. *Water Research* 32 (3): 882-890.
- Malmqvist, A.; Gunnarsson, L. and Torstenon, C. 1998. Lab and pilot scale tests as tools for upgrading - Comparison with full scale results. *Water Science and technology* 37 (9): 25-31.
- Malterer, T.; McCarthy, B. and Adams, R. 1996. Use of peat in waste treatment. *Mining Engineering*: 48 (1): 53-56.
- Mann, A.T. and Stephenson, T. 1997. Modelling biological aerated filters for wastewater treatment. *Water Research* 31 (10): 2443-2448.
- Marañés Corbacho, A; Sánchez Garrido, J.A.; de Haro Lozano, S.; Sánchez Gómez, S.T. y Lozano Cantero, F.J. 1994. Análisis de suelos. Metodología e interpretación. Escuela Politécnica Superior de Almería. Departamento de Edafología y química agrícola. Universidad de Almería.
- Marcus Hodges Environment Ltd, 2004. Harnhill Landfill Site Assessment. Final Draft. Report nº 52367/R2 (January 2004).
- Martienssen, M. and Schöps, R. 1997. Biological treatment of leachate from solid waste landfill sites-alterations in the bacterial community during the denitrification process. *Water Research* 31 (5): 1164-1170.
- Martin, 1991. Biological degradation of wastes. Chapter 9: Biodegradation of sanitary landfill leachate. Elsevier Applied Science. London, pp 207-230.
- Martin, C. D. and Johnson, K. D. 1995. The use of extended aeration and in-series surface-flow wetlands for landfill leachate treatment. *Water Science and Technology* 32 (3): 119-128.
- Martin, G. M.A.; Auzmenti, A.I. and Olozaga, C.P. 1995. Landfill leachate: variation of quality with quantity. *Proceedings of Sardinia 95, 5<sup>th</sup> International Landfill Symposium, CISA, Cagliari (Italy)*, 345-354.



- Martin, C. D.; Johnson, K. D. and Moshiri, G. A. 1999. Performance of a constructed wetland treatment system at the Chunchula landfill, mobile county, Alabama. *Water Science and Technology* 40 (3): 67-74.
- Martínez Muro, J.L.; García García, J.J.; Benito Landete, V.; Ferrándiz Ruiz, A.; Rubio Visiers, M. and Zarzo Martínez, D. 2001. Estudio del tratamiento de lixiviados de RSU mediante ósmosis inversa. Proc. Del II congreso sobre desalación y reutilización del siglo XXI. Asociación española de desalación y reutilización. Alicante.
- Marttinen, S.K.; Kettunen, R.H.; Sormunen, K.M.; Soimasuo, R.M. and Rintala, J.A. 2002. Screening of physical-chemical methods for removal of organic material, nitrogen and toxicity from low strength landfill leachates. *Chemosphere* 46: 851-858.
- Matarán, A.; Gómez, M. A.; Ramos, A.; Zamorano, M. and Hontoria, E. 2002. Submerged biological filters to treat landfill leachate. A laboratory experience. 1<sup>st</sup> International Conference on Waste Management and the Environment, Cadiz, Spain, Sept 4-6 (2002). Wit Press, Southampton, UK. pp 689-697.
- McBean, E.D.; Rovers, F.A. and Farquhar, G.J. 1995. *Solid Waste Landfill Engineering and Design*. Prentice-Hall, PTR. New Jersey (United States). 521 pp.
- McClintock, S.A.; Randall, C.W.; Marickovich, D.C. and Wang, G. 1990. Biological nitrification and denitrification process for treatment of municipal landfill leachate. Proceedings of the 1990 WPCF National Specialty Conference on Water Quality Management of Leachate. Chicago, III., July 15-18, pp. (4-19)-(4-38).
- McCreanor, P. T. and Reinhart, D. R. 1996. Hydrodynamic modeling of leachate recirculating landfills. *Water Science and Technology* 34 (7-8): 463-470.

- McCreanor, P.T. and Reinhart, D.R. 2000. Mathematical modeling of leachate routing in a leachate recirculating landfill. *Water Research* 34 (4): 1285-1295.
- McLellan, J.K. and Rock C.A. 1988. Pretreating landfill leachate with peat to remove metals. *Journal of Water, Air and Soil Pollution* 37 (1-2): 203-215.
- Meier, J.; Melin, T. and Eilers, L.H. 2002. Nanofiltration and adsorption on powdered adsorbents as process combination for the treatment of severely contaminated wastewater. *Desalination* 146: 361-366.
- Metcalf y Eddy, 1995. *Ingeniería de aguas residuales: tratamiento vertido y reutilización*. 3ª edición. McGraw Hill, New York.
- Mikac, N.; Cosovic, B.; Ahel, M.; Andreis, S. and Toncic, Z. 1998. Assessment of groundwater contamination in the vicinity of a municipal solid waste landfill (Zagreb, Croatia). *Water Science and Technology* 37 (8): 37-44.
- Millemann, R.E. and Parkhurst, B.R. 1980. Comparative toxicity of solid waste leachates to *Daphnia magna*. *Environment International* 4: 255-260.
- Miller, J.C. and Miller, J.N. 1993. *Statistics for Analytical Chemistry*. 3ª edición. Edit. Ellis Horwood.
- Min, B. and Logan, B.E. 2004. Continuous Electricity Generation from Domestic Wastewater and Organic Substrates in a Flat Plate Microbial Fuel Cell. *Environmental Science and Technology* 38: 5809-5814.
- Min, B.; Kim, J.; Oh, S.; Regan, J.M. and Logan, B.E. 2005. Electricity generation from swine wastewater using microbial fuel cells. *Water Research* 39: 4961-4968.
- Monje-Ramirez, I. and 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.

- Moon, H.; Chang, I.S.; Kang, K.H.; Jang, J.K. and Kim, B.H. 2004. Improving the dynamic response of a mediator-less microbial fuel cell as a biochemical oxygen demand (BOD) sensor. *Biotechnology Letters* 26: 1717-1721.
- Moon, H.; Chang, I.S.; Jang, J.K.; and Kim, B.H. 2005. Residence time distribution in microbial fuel cell and its influence on COD removal with electricity generation. *Biochemical Engineering Journal* 27: 59-65.
- Moon, H.; Chang, I.S. and Kim, B.H. 2006. Continuous electricity production from artificial wastewater using a mediator-less microbial fuel cell. *Bioresource Technology* 97: 621-627.
- Moore, R.; Quarmby, J. and Stephenson, T. 2001. The effects of media size on the performance of biological aerated filters. *Water Research* 35 (10): 2514-2522.
- Moraes, P.B. and Bertazzoli, R. 2005. Electrodegradation of landfill leachate in a flow electrochemical reactor. *Chemosphere* 58: 41-46.
- Morawe, B.; Ramteke, D.S. and Vogelpohl, A. 1995. Activated carbon column performance studies of biologically treated landfill leachate. *Chemical Eng. Process* 34: 299-303.
- Moreno, B. 2001. Mejora de los parámetros de diseño de filtros sumergidos aplicados a la desnitrificación de aguas subterráneas mediante la inoculación selectiva. Tesis Doctoral Univ. de Granada. ETS. De I.C.C. y P. Dpto. Ingeniería Civil. Instituto del Agua.
- Moreno, B.; Gómez, M.A.; González-López, J. and Hontoria, E. 2005. Inoculation of a submerged filter for biological denitrification of nitrate polluted groundwater: a comparative study. *Journal of Hazardous Materials* 117 (2-3): 141-147.
- Moreno, B.; Gómez, M.A.; Ramos, A González-López; J. and Hontoria, E. 2005b. Influence of inocula over start up of a denitrifying submerged filter applied to nitrate contaminated groundwater treatment. *Journal of Hazardous Materials B127* (1-3): 180-186.

- Morris, J.F.W.; Vasuki, N.C.; Baker, J.A. and Pendleton, C.H. 2003. Findings from long-term monitoring studies at MSW landfill facilities with leachate recirculation. *Waste Management* 23: 653-666.
- Mostbauer, P. and Heiss-Ziegler, C. 2005. Modelling of nitrogen release from MBT waste. *Waste Management* 25: 361-368.
- Muyibi, S.A.; Noor, M.J.; Ahmadun, F.-R. and Ameen, E.S.M. 2002. Bench scale studies for pretreatment of sanitary landfill leachate with *Moringa oleifera* seeds extract. *International Journal of Environmental Studies* 59 (5): 513-535.
- Mwiganga, M. and Kansiime, F. 2005. The impact of Mpererwe landfill in Kampala-Uganda, on the surrounding environment. *Physics and Chemistry of the Earth* 30: 744-750.
- Nanny, M.A. and Ratasuk, N. 2002. Characterization and comparison of hydrophobic neutral and hydrophobic acid dissolved organic carbon isolated from three municipal landfill leachates. *Water Research* 36: 1572-1584.
- Nascimento Filho, I.; von Mühlen, C.; Schossler, P. and Bastos Caramao, E. 2003. Identification of some plasticizers compounds in landfill leachate. *Chemosphere* 50: 657-663.
- Nielsen, J.L.; Juretschko, S.; Wagner, M. and Nielsen, P.H. 2002. Abundance and phylogenetic affiliation of iron reducers in activated sludge as assessed by fluorescence in situ hybridization and microautoradiography. *Applied and Environmental Microbiology* 68: 4629-4636.
- Niininen, M.; Kalliokoski, P. and Parjala, E. 1994. Effect of organic contaminants in landfill leachates on groundwater quality in Finland. *Groundwater Quality Management* 220: 63-71.
- Ntampou, X.; Zouboulis, A.I. and Samaras, P. 2006. Appropriate combination of physico-chemical methods (coagulation/flocculation and ozonation) for the efficient treatment of landfill leachates. *Chemosphere* 62: 722-730.

- O'Melia, C.R.; Becker, W.C. and Au, K.K. 1999. Removal of humic substances by coagulation. *Water Science and Technology* 40 (9): 47-54.
- Obbard, J.P.; Barr, M.J.; Robinson, H.D. and Carville, M.S. 1999. Landfill leachate: characteristics and biological treatment in Hong Kong. *Resource and Environmental Biotechnology* 2: 235-248.
- Oh, J.; Yoon, S.M.; and Park, J.M. 2001. Denitrification in submerged biofilters of concentrated-nitrate wastewater. *Water Science and Technology* 43 (1): 217-223.
- Oh, S. Min, B. and Logan, B.E. 2004. Cathode Performance as a Factor in Electricity Generation in Microbial Fuel Cells. *Environmental Science and Technology* 38: 4900-4904.
- Oh, S. and Logan, B.E. 2005. Hydrogen and electricity production from a food processing wastewater using fermentation and microbial fuel cell technologies. *Water Research* 39: 4673-4682.
- Oh, S.-E. and Logan, B.E. 2007. Voltage reversal during microbial fuel cell stack operation. *Journal of Power Sources* 167: 11-17.
- Okereke, V.O. 2002. Simulation of landfill leachate and gas: application to leachate recirculation and landfill gas-to-energy projects. *Waste Management and the environment*. Wit Press 2002: 431-440.
- Oman, C. and Hynning, P. 1993. Identification of organic compounds in municipal landfill leachates. *Environ. Pollut.* 80: 265-271.
- Omura, M.; Inamasu, T. and Ishinishi, N. 1992. Mutagenic activity of the leachate of municipal solid-waste landfill. *Mutation Research* 298: 125-132.
- Orden del Ministerio de Obras públicas y Urbanismo, de 12 de noviembre de 1987 sobre normas de emisión, objetivos de calidad y métodos de medición de referencia relativos a determinadas sustancias nocivas o peligrosas contenidas en los vertidos de aguas residuales. BOE 280, de 23-11-87, desarrollada por las Órdenes de 13 de marzo de 1989 (RCL 1989, 613) y de 28 de junio de 1991 (RCL 1991, 1719), y modificada por la Orden de 25 de mayo de 1992 (RCL 1992, 1217).

- Osorio, F. 1998. Optimización de lechos inundados con soporte de residuos reciclados. Tesis doctoral.
- Osorio, F. and Hontoria, E. 2001. Optimization of bed material height in a submerged biological aerated filter. *Journal of Environmental Engineering* 127 (11): 974-978.
- Osorio, F. and Hontoria, E. 2002. Wastewater treatment with a double-layer submerged biological aerated filter, using waste materials as biofilm support. *Journal of Environmental Management* 65: 79-84.
- Otal, E.; Pereira, C. F.; Vilches, L.F. and Querol, X. 2002. Application of synthetic zeolites to the depuration of a waste landfill leachate. *Waste Management and the environment*. Ed. Wit Press. 140-149.
- Oygard, J.K.; Mage, A.; Gjengedal, E. and Svane, T. 2005. Effect of an uncontrolled fire and the subsequent fire fight on the chemical composition of landfill leachate. *Waste Management* 25: 712-718.
- Ozturk, I., Altinbas, M., Koyuncu, I. Arikan, O. and Gomec-Yangin, C. 2003. Advanced physico-chemical treatment experiences on young municipal landfill leachates. *Waste Management* 23: 441-446.
- Papini, M.P.; Majone, M. and Rolle, E. 2001. Kaolinite sorption of Cd, Ni and Cu from landfill leachates: influence of leachate composition. *Water Science and Technology* 44: 343-350.
- Park, S.; Joe, K.S.; Han, S.H.; Eom, T.Y. and Kim, H.S. 1999. Characteristics and distribution of metallic elements in landfill leachates. *Environmental Technology* 20: 443-448.
- Park, D.H. and Zeikus, J.G. 2000. Electricity generation in microbial fuel cells using neutral red as an electronophore. *Applied and Environmental Microbiology* 66 (4): 1292-1297.
- Park, D.H. and Zeikus, J.G. 2002. Impact of electrode composition on electricity generation in a single-compartment fuel cell using *Shewanella putrefaciens*. *Applied Microbiology and Biotechnology* 59: 58-61.

- Park, D.H. and Zeikus, J.G. 2003. Improved Fuel Cell and Electrode Designs for Producing Electricity from Microbial Degradation. *Biotechnology and Bioengineering* 81 (3): 348-355.
- Parra, P. 1999. “Depuración de lixiviados con oxígeno en vertederos de RSU”. *Residuos* 9 (48): 38-40.
- Pavelka, C.; Loehr, R.C. and Haikola, B. 1993. Hazardous waste landfill leachate characteristics. *Waste Management* 13 (8): 573-580.
- Paxeus, N. 2000. Organic compounds in municipal landfill leachates. *Water Science and Technology* 41 (7-8): 323-329.
- Peladan, J.G.; Lemmel, H.; Tarallo, S.; Tattersall, S. and Pujol, R. 1997. A new generation of upflow biofilters with high water velocities. *Proceedings of International Conference on Advanced Wastewater Treatment Processes*. Leeds. U.K.
- Persson, L.; Alsberg, T.; Ledin, A. and Odham, G. 2006. Transformations of dissolved organic matter in a landfill leachate. A size exclusion chromatography/mass spectrometric approach. *Chemosphere* 64: 1093-1099.
- Perrier, E. R. and Gibson, A.C. 1980. *Hydrologic Simulation on Solid Waste Disposal Sites*. EPA/SW-868, Cincinnati, OH: U.S. Environmental Protection Agency, p. 111.
- Peters, T.A. 1998. Purification of landfill leachate with reverse osmosis and nanofiltration. *Desalination* 119: 289-293.
- Petruzzelli, D.; Volpe, A.; Limoni, N. and Passino, R. 2000. Technical note. Coagulants removal and recovery from water clarifier sludge. *Water Research* 34 (7): 2177-2182.
- Peverly, J.H.; Surface, J.M., and Tiangen, W. 1995. Growth and trace metal absorption by *Phragmites australis* in wetlands constructed for landfill leachate treatment. *Ecological Engineering* 5 (1): 21-35.
- Percival, S.L.; Walker, J.T. and Hunter, P.R. 2000. *Microbiological aspects of biofilms and drinking water*. CRC Press. Boca Raton. London.

- Pham, T.H.; Rabaey, K.; Aeltermann, P.; Clauwaert, P.; Schampelaire L.; Boon, N. and Verstraete, W. 2006. Microbial Fuel Cells in Relation to Conventional Anaerobic Digestion Technology. *Eng. Life Sci.*, 6 (3): 285-292.
- Phung, N.T.; Lee, J.; Kang, K.H.; Chang, I.S.; Gadd, G.M. and Kim, B.H. 2004. Analysis of microbial diversity in oligotrophic microbial fuel cells using 16S rDNA sequences. *FEMS Microbiology Letters* 233: 77-82.
- Piatkiewicz, W., Biemacka, E and Suchecka, T. 2001. A Polish Study: Treating Landfill Leachate with Membranes. *Filtration+Separation*. July/August 2001.
- Pirbazari, M.; Ravindran, V.; Badriyha, B. N. and Kim, S.-H. 1996. Hybrid membrane filtration process for leachate treatment. *Water Research* 30 (11): 2691-2706.
- Pivato, A. and Gaspari, L. 2006. Acute toxicity test of leachates from traditional landfills using luminescent bacteria. *Chemosphere* 64 (10): 1777-1784.
- Pohland, F.G. 1975. Sanitary Landfill Stabilization with Leachate Recycle and Residual Treatment. EPA 600/2-75-043. U.S. EPA, Cincinnati, Ohio.
- Pohland, F.G. and Harper, S.R. 1985. Critical Review and Summary of Leachate and gas Production from Landfills. Report to EPA, WERL, Coop. Agreement CR809997, Cincinnati, Ohio.
- Pohland, F. G. and Kim, J. C. 1999. In situ anaerobic treatment of leachate in landfill bioreactors. *Water Science and Technology* 40 (8): 203-210.
- Porta, J.; López-Acevedo, M.; Roquero, C. 1999. *Edafología para la agricultura y el medio ambiente*. Ed.; Mundi-Prensa.
- Prescott, L.M.; Harley, J.P. and Klein, D.A. 2004. *Microbiología*. Editorial McGraw-Hill Interamericana. 5ª edición. Madrid.
- Pujol, R.; Hamon, H.; Kandel, X. and Lemmel, H. 1994. Biofilters, flexible, reliable biological reactors. *Water Science and Technology* 29: 33-38.



- Pujol, R.; Peladan, J.G. and Buchl, K.H. 1995. Nutrient removal by up flow biofiltration. Proceeding of 7<sup>th</sup> International Conference on Design and Operation of Large Wastewater Treatment Plants. Viena.
- Pujol, R.; Lemmel, H. and Gousailles, J. 1998. A keypoint of nitrification in an upflow biofiltration reactor. *Water Science and Technology* 38 (3): 43-49.
- Punzava, N.; Payraudeau, M. and Thornberg, D. 2002. Simultaneous nitrification and denitrification in biofilters with real time aeration control. *Water Science and Technology* 43 (1): 269-276.
- Qasim, S.R. 1965. Chemical Characteristics of Seepage Water from Simulated Landfills. Ph. D. Dissertation, West Virginia University, Morgantown, WV p.145.
- Qasim, S.R. and Burchinal, J.C. 1970a. Leaching from Simulated Landfills. *Water Pollution Control Federation* 43 (3): 371-379.
- Qasim, S.R. and Burchinal, J.C. 1970b. Leaching of Pollutants from Refuse Beds. *Journal Sanitary Engineering Division, Proceedings of the American Society of Civil Engineers* 96 (SA-1): 49-58.
- Qasim, S. R. and Chiang, W. 1994. Sanitary landfill leachate. Generation, control and treatment. Technomic Publishing Company, Inc. U.S.A.
- Rabaey, K.; Lissens, G.; Siciliano, S. D. and Verstraete, W. 2003. A microbial fuel cell capable of converting glucose to electricity at high rate and efficiency. *Biotechnology Letters* 25: 1531-1535.
- Rabaey, K.; Boon, N.; Siciliano, S.D.; Verhaege, M. and Verstraete, W. 2004. Biofuel Cells Select for Microbial Consortia That Self-Mediate Electron Transfer. *Applied and Environmental Microbiology* 70 (9): 5373-5382.
- Rabaey, K. and Verstraete, W. 2005. Microbial fuel cells: novel biotechnology for energy generation. *Trends in Biotechnology* 23 (6): 291-298.

- Rabaey, K.; Clauwaert, P.; Aeltermann, P. and Verstraete, W. 2005. Tubular Microbial Fuel Cells for Efficient Electricity Generation. *Environmental Science and Technology* 39: 8077-8082.
- Rabaey, K.; Lissens, G.; Verstraete, W. 2005b. Microbial fuel cells: Performances and perspectives. In *Biofuels for Fuel Cells: Biomass Fermentation Towards Usage in Fuel Cells*. Lens, P. N.; Westermann, P.; Haberbauer, M.; Moreno, A., Eds. IWA Publishing: London.
- Rabaey, K.; Boon, N.; Höfte, M. and Verstraete, W. 2005c. Microbial Phenazine Production Enhances Electron Transfer in Biofuel Cells. *Environmental Science and Technology* 39: 3401-3408.
- Rabaey, K.; Sompel, K.V.; Maignien, L.; Boon, N.; Aeltermann, P.; Clauwaert, P.; Schampelaire, L.; Pham, H.D.; Vermeulen, J.; Verhaege, M.; Lens, P. and Verstraete, W. 2006. Microbial Fuel Cells for Sulfide Removal. *Environmental Science and Technology* 40: 5218-5224.
- Radojevic, M and Bashkin, V.N. 1999. *Practical Environmental Analysis*. Royal Society of Chemistry. Cambridge.
- Rahman, A.; Regan, S. and Bouazza, A. 2002. Effectiveness of peatland in removing contaminants from landfill leachate. *Journal of the Institution of Engineers* 83: 20-24.
- Ramírez Zamora, R.M.; Durán Moreno, A.; Orta de Velásquez, M.T. and Monje Ramírez, I. 2000. Treatment of landfill leachates by comparing advanced oxidation and coagulation-flocculation processes coupled with activated carbon adsorption. *Water Science and Technology* 41 (1): 231-235.
- Ramos, A.A. y Palacios González, V. 2000. Explotación de vertederos (I). *Revista Residuos* (60): 26-40.
- Ramos Ridao, A.F. 2003. Aplicabilidad de los lechos inundados en el tratamiento de aguas residuales industriales con alta carga en compuestos nitrogenados y fenólicos en medio salino. Tesis doctoral. Universidad de Granada.

- Ramos, A.F.; Gómez, M.A.; Hontoria, E. and González-López, J. 2007. Biological nitrogen and phenol removal from saline industrial wastewater by submerged fixed-film reactor. *Journal of Hazardous Materials* 142: 175-183.
- Real Decreto 849/1986, por el que se aprueba el Reglamento de Dominio Público Hidráulico, que desarrolla los títulos premilitar, I, IV, V, VI y VII, de la Ley 29/1985 de 2 de agosto, de Aguas. BOE nº 103, de 30 de abril de 1986.
- Real Decreto 995/2000, de 2 de junio, por el que se fijan objetivos d calidad para determinadas sustancias contaminantes y se modifica el Reglamento de Dominio Público Hidráulico, aprobado por el Real Decreto 849/1986, de 11 de abril.
- Real Decreto 1481/2001, de 27 de diciembre, por el que se regula la eliminación de residuos mediante depósito en vertedero. BOE nº 25, de 29 enero 2002, pp. 3507-3521.
- Real Decreto 606/2003, de 23 de mayo, por el que se modifica el Real Decreto 849/1986, por el que se aprueba el Reglamento de Dominio Público Hidráulico, que desarrolla los Títulos preliminar, I, IV, V, VI y VII, de la Ley 29/1985 de 2 de agosto, de Aguas. BOE nº 135, de 6 de junio de 2003, pp. 22071-22096.
- Real Decreto Legislativo 1/2001, de 20 de julio, por el que se aprueba el texto refundido de la Ley de Aguas. BOE de 24 de julio de 2001; corrección de errores en BOE de 30 de noviembre.
- Redondo, J.A. and Lanari, F. 1997. Membrane selection and design considerations for meeting European potable water requirements based on different feedwater conditions. *Desalination*. 113: 309-323.
- Reguera, G.; McCarthy, K.D.; Mehta, T.; Nicoll, J.S.; Tuominen, M.T. and Lovley, D.R. 2005. Extracellular electron transfer via microbial nanowires. *Nature* 435: 1098-1101.

- Reinhart, D. 1993. A review of recent studies on the sources of hazardous compounds emitted from solid waste landfills: a U.S. experience. *Waste Management and Research* 11: 257-268.
- Reinhart, D. R. 1996. Full-Scale experiences with leachate recirculating landfills: case studies. *Waste Management and Research* 14: 347-365.
- Reinhart, D. R. and Al-Yousfi, A. B. 1996. The impact of leachate recirculation on municipal solid waste landfill operating characteristics. *Waste Management and Research* 14: 337-346.
- Remson, I.; Fungaroli, A.A. and Lawrence, A.W. 1968. Water Movement in an Unsaturated Sanitary landfill. *Journal of the Sanitary Engineering Division, Proceedings of the American Society of Civil Engineers* 94 (SA2): 307-317.
- Ribeiro, A.; Neves, M.H.; Almeida, M.F.; Alves, A. and Santos, L. 2002. Direct determination of chlorophenols in landfill leachates by solid phase micro-extraction-gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 975: 267-274.
- Riediker, S.; Suter, M. J.-F. and Giger, W. 2000. Benzene and naphthalenesulfonates in leachates and plumes of landfills. *Water Research* 34 (7): 2069-2079.
- Ritter, L.; Solomon, K. and Sibley, P. 2002. Sources, pathways, and relative risks of contaminants in surface water and groundwater: a perspective prepared for the Walkerton inquiry. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A*, 65: 1-142.
- Rivas, F.J.; Beltrán, F.; Gimeno, O.; Acedo, B. and Carvalho, F. 2003. Stabilized leachates: ozone-activated carbon treatment and kinetics. *Water Research* 37: 4823-4834.
- Rivas, F.J.; Beltrán, F.; Carvalho, F.; Acedo, B. and Gimeno, O. 2004. Stabilized leachates: sequential coagulation-flocculation + chemical oxidation process. *Journal of Hazardous Materials B* 116: 95-102.

- Robinson, H.D. and Maris, P.J. 1985. The Treatment of Leachates from Domestic Waste in Landfill Sites. *Journal Water Pollution control Federation* 57 (1): 30-38.
- Robinson, H.D. 1995. The technical aspects of controlled waste management. A review of the composition of leachates from domestic wastes in landfill sites. Report for the UK Department of the Environment. Waste Science and Research, Aspinwall & Company, Ltd., London, UK.
- Robinson, H.D. 1999. State of the art landfill leachate treatment systems in the United Kingdom, in Solid Waste Association of North America, 4th Annual Landfill Symposium, Denver Colorado, USA, pp 323-336.
- Robinson, H.D.; Knox, K.; Bone, B.D. and Picken, A. 2005. Leachate quality from landfilled MBT waste. *Waste Management* 25: 383-391.
- Rodrigo, M.A.; Cañizares, P.; Lobato, J.; Paz, R.; Sáez, C. and Linares, J.J. 2007. Production of electricity from the treatment of urban waste water using a microbial fuel cell. *Journal of Power Sources* 169: 198-204.
- Rodríguez, J.; Castrillón, L.; Marañón, E.; Sastre, H. and Fernández, E. 2004. Removal of non-biodegradable organic matter from landfill leachates by adsorption. *Water Research* 38: 3297-3303.
- Rogalla, F.; Payaudeau, M.; Sauvegrain P. and Sibony, J. 1991. Reduced hydraulic detention time for complete nutrient removal with innovative biological reactors. *Water Science and Technology* 24 (10): 217-229.
- Rudolph, K.U. and Köppke, K.E. 1989. Behandlung von Sickerwasser aus Abfalldeponien. *Müll und Abfall* 21: 6-12.
- Russell, E.K. and Alleman, J.E. 1987. Iron and Manganese Removal Using a Rotating Biological Contractor. *Proceedings of the 41st Industrial Waste Conference, Purduc University*: 59-66.
- Rusten, B. 1984. Wastewater treatment with aerated submerged biological filters. *Journal WPCF* 56 (5): 424-431.

- Šan, I and Onay, T.T. 2001. Impact of various leachate recirculation regimes on municipal solid waste degradation. *Journal of Hazardous Materials B87*: 259-271.
- Sawyers, D. E. and Dentel, S. K. 1992. Anoxic, zero-headspace titrations of landfill leachate. *Water Science and Technology* 26 (9-11): 2265-2268.
- Schmid, M.; Walsh, K.; Webb, R.; Rijpstra, W.I.C.; van de Pas-Schoonen, K.; Verbruggen, M.J.; Hill, T.; Moffett, B.; Fuerst, J.; Schouten, S.; Damsté, J.S.S.; Harris, J.; Shaw, P.; Jetten, M. and 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.
- Schrab, G.E.; Brown, K.W. and Donnelly, K.C. 1993. Acute and genetic toxicity of municipal landfill leachate. *Water Air Soil Pollution* 69: 99-110.
- Schroeder, P.R.; Morgan, J.M.; Walski, T.M. and Gibson, A.C. 1984. The Hydrologic Evaluation of Landfill Performance (HELP), Model. Technical Resource Document, U.S. EPA PB-85-100840 and PB-85-100832, Cincinnati, OH.
- Schröder, U. 2007. Anodic electron transfer mechanisms in microbial fuel cells and their energy efficiency. *Physical Chemistry Chemical Physics* 9: 2619-2629.
- Schwarzenbeck, N.; Leonhard, K. and Wilderer, P.A. 2003. Treatment of landfill leachate – high tech or low tech? A case study. *Water Science and Technology* 48 (11-12): 277-284.
- Scott, K. and Murano, C. 2007. Microbial fuel cells utilising carbohydrates. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 82: 92-100.
- Scott, K.; Murano, C. and Rimbu, G. 2007. A tubular microbial fuel cell. *Journal of Applied Electrochemistry* 37:1063-1068.
- Séguret, F. y Racault, Y. 1998. Hydrodynamic behaviour of a full-scale submerged biofilter and its possible influence on performances. *Water Science and Technology* 38: 249-256.

- Sell, D.; Krämer, P. and Kreysa, G. 1989. Use of an oxygen gas diffusion cathode and a three-dimensional packed bed anode in a bioelectro-chemical fuel cell. *Applied Microbiology and Biotechnology* 31: 211-213.
- Shen, Y.-H. and Chaung, T.-H. 1998. Removal of dissolved organic carbon by coagulation and adsorption from polluted source water in Southern Taiwan. *Environment International* 24 (4): 497-503.
- Shirliff, M.E.; Mader, J.T and Camper, A.K. 2002. Molecular Interactions in Biofilms. *Chemistry & Biology* 9: 859-871.
- Shiskowski, D. M. and Mavinic, D. S. 1998. Biological treatment of a high ammonia leachate: influence of external carbon during initial startup. *Water Research* 32 (8): 2533-2541.
- Shulte, P.; Bayer, A.; Kuhn, F.; Luy Th. and Volkmer, M. 1995.  $H_2O_2/O_3$ ,  $H_2O_2/UV$  and  $H_2O_2/Fe^{2+}$  processes for the oxidation of hazardous wastes. *Ozone Sci Eng* 17: 119-134.
- Siebel, D.; Bennetto, H. P.; Delaney, G. M.; Mason, J. R.; Stirling, J.L.; Thurston, C. F. 1984. Electrontransfer coupling in microbial fuel cells: 1. Comparison of redox-mediator reduction rates and respiratory rates of bacteria. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 34B: 3-12.
- Siegrist, H.; Reithaar, S. and Lais, P. 1998. Nitrogen loss in a nitrifying rotating contactor treating ammonium rich leachate without organic carbon. *Water Science and Technology* 37 (4-5): 589-591.
- Singh, R.; Paul, D. and Jain, R.K. 2006. Biofilms: implications in bioremediation. *Trends in Microbiology* 14 (9): 390-397.
- Silva, A.C.; Dezotti, M. and Sant'Anna, Jr.G.L. 2004. Treatment and detoxification of a sanitary landfill leachate. *Chemosphere* 55 (2): 207-214.
- Silva-Filho, E.V.; Sella, S.M.; Spinola, E.C.; Isaac R. Santos, I.R.; Machado, W. and Lacerda, L.D. 2006. Mercury, zinc, manganese, and iron accumulation in leachate pond sediments from a refuse tip in Southeastern Brazil. *Microchemical Journal* 82: 196-200.

- Slack, R. J.; Gronow, J. R. and Voulvoulis, N. 2004. Hazardous Components of Household Waste. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 34: 419-445.
- Slack, R.J.; Gronow, J.R. and Voulvoulis N. 2005. Review. Household hazardous waste in municipal landfills: contaminants in leachate. *Science of the Total Environment* 337: 119-137.
- Sletten, R.S.; Benjamin, M.M.; Horng, J.J. and Ferguson, J.F. 1995. Physical-Chemical treatment of landfill leachate for metals removal. *Water Research* 29 (10): 2376-2386.
- Smith, D.P. 1995. Submerged filter biotreatment of hazardous leachate in aerobic, anaerobic, and anaerobic/aerobic systems. *Hazardous Waste & Hazardous Materials* 12 (2): 167-83.
- Smith, D.P. 1995b. Oxygen flux limitation in aerobic fixed-film biotreatment of a hazardous landfill leachate. *Journal of Hazardous Materials* 44: 77-91.
- Smith, A.T. and Hardy, J.P. 1992. High rate sewage treatment using biological aerated filters. *JIWEM* 3 (2): 154-167.
- Song, B.; Palleroni, J.N. and Häggblom, M.M. 2000. Description of strain 3CB-1, a genomovar of *Thauera aromatica*, capable of degrading 3-chlorobenzoate coupled to nitrate reduction. *Int. J. Syst. Evol. Microbiol.* 50: 551-558.
- Speece, R.E.; Parkin, G.F. 1991. The response of methane bacteria to toxicity. In *Proceedings of the 3rd International Symposium on Anaerobic Digestion*; Wise, D.L., Ed.; DYNATECH: Boston, MA: 23-36.
- Srinath, E.G. and Loehr, R.C. 1974. Ammonia desorption by diffused aeration. *Journal of Water Pollution Control Fed.* 46 (8): 1939-1957.
- Stanbury, P.F.; Whitaker, A. and Hall, S.J. 1995. *Principles of fermentation Technology*. Ed Pergamon. Second Edition. U.K.



- 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): 249-257.
- Stegmann, R. and Ehrig, H.J. 1980. Operation and design of biological leachate treatment plants. *Water Science and Technology* 13: 919-947.
- Stephenson, R.J. and Duff S.J.B. 1996. Coagulation and precipitation of a mechanical pulping effluent. Removal of carbon, colour and turbidity. *Water Research* 30 (4): 781-792.
- Stephenson T; Pollard S.J.T. and Cartmell, E. 2004. Feasibility of biological aerated filters (BAFs) for treating landfill leachate. *Environmental technology* 25 (3): 349-354.
- Stevenson, D. G. 1995. Process conditions for the backwashing of filters with simultaneous air and water. *Water Research* 29 (11): 2594-2597.
- Stewart, P.S. and Costerton, J.W. 2001. Antibiotic resistance of bacteria in biofilms. *The Lancet* 358: 135-138.
- Suflita, J.M.; Gerba, C.P.; Ham, R.K.; Palmisano, A.C.; Rathje, W.L. and Robinson, J.A. 1992. The world's largest landfill-a multidisciplinary investigation. *Environmental Science and Technology* 26: 1486-1494.
- Suna Erses, A. and Onay, T.T. 2003. In situ heavy metal attenuation in landfills under methanogenic conditions. *Journal of Hazardous Materials B99*: 159-175.
- Tabet, K.; Moulin, P.; Vilomet, J.D.; Amberto, A. and Charbit, F. 2002. Purification of landfill leachate with membrane processes: preliminary studies for an industrial plant. *Separation Science and Technology* 37 (5): 1041-1063.

- Tatsi, A.A. and Zouboulis, A.I. 2002. A field investigation of the quantity and quality of leachate from a municipal solid waste landfill in a Mediterranean climate (Thessaloniki, Greece). *Advances in Environmental Research* 6: 207-219.
- Tatsi, A.A., Zouboulis, A.I., Matis, K.A. and Samaras, P. 2003. Coagulation-flocculation pretreatment of sanitary landfill leachates. *Chemosphere* 53 (7): 734-744.
- Tchobanoglous, G.; Theisen, H. and Vigil, S. 1994. *Gestión integral de residuos sólidos*. McGraw-Hill. Madrid.
- Tejero, I. 1998. *Procesos biológicos de película fija*. XVI Curso sobre tratamiento de aguas residuales y explotación de estaciones depuradoras. CEDEX, Madrid.
- The Landfill (England and Wales) Regulations 2002. Statutory Instrument 2002 No. 1559. Made 13th June 2002. Coming into force for the purpose of regulation 19 (1) 31st August 2002 for all other purposes 15th June 2002.
- Thirumurthi, D. 1990. Minimum concentration of phosphate for anaerobic fixed film treatment of landfill leachate. *Water Pollution Research Journal of Canada* 25 (1): 59-71.
- Thomas, K.L.; Llyyd, D. and Boddy, L. 1994. Effects of oxygen, pH and nitrate concentration on denitrification by *Pseudomonas* species. *FEMS Microbiology Letters* 118: 181-186.
- Thörneby, L.; Hogland, W.; Stenis, J.; Mathiasson, L. and Somogyi, P. 2003. Design of a reverse osmosis plant for leachate treatment aiming for safe disposal. *Waste Management and Research* 21: 424-435.
- Tian, Y.-J.; Yang, H.; Wu, X.-J. and Li, D.-T. 2005. Molecular analysis of microbial community in a groundwater sample polluted by landfill leachate and seawater. *Journal of Zhejiang University Science* 6B (3): 165-170.
- Timur, H. and Öztürk, I. 1997. Anaerobic treatment of leachate using sequencing batch reactor and hybrid bed filter. *Water Science and Technology* 36 (6-7): 501-508.

- Timur, H. and Öztürk, I. 1999. Anaerobic sequencing batch reactor treatment of landfill leachate. *Water Research* 33 (15): 3225-3230.
- Tränkler, J.; Visvanathan, C.; Kuruparan, P. and Tubtimthai, O. 2005. Influence of tropical seasonal variations on landfill leachate characteristics-Results from lysimeter studies. *Waste Management* 25: 1013-1020.
- Trebouet, D.; Schlumpf, J.P.; Jaouen P. and Quemeneur, F. 2001. Stabilized landfill leachate treatment by combined physicochemical–nanofiltration processes. *Water Research* 35 (12): 2935-2942.
- Tsai, C. T.; Lin, S.T.; Shue, Y. C. and Su P. L. 1997. Electrolysis of soluble organic matter in leachate from landfills. *Water Research* 31 (12): 3073-3081.
- Uloth, V.C. and Mavenic, D.S. 1977. Aerobic biotreatment of a high-strength leachate. *Journal Environmental Engineering Division ASCE* 103: 647-661.
- Urase, T.; Salequzzaman, M.; Kobayashi, S.; Matsuo, T.; Yamamoto, K. and Suzuki, N. 1997. Effect of high concentrations of organic and inorganic matters in landfill leachate on the treatment of heavy metals in very low concentration level. *Water Science and Technology* 36 (12): 349-356.
- Urbansky, E.T. and Schock, M.R. 2000. Understanding, Deriving, and Computing Buffer Capacity. *Journal of Chemical Education* 77 (12): 1640-1644.
- Ushikoshi, K.; Kobayashi, T.; Uematsu, K.; Toji, A.; Kojima, D. and Matsumoto, K. 2002. Leachate treatment by the reverse osmosis system. *Desalination* 150: 121-129.
- 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.
- Vadillo Pérez, I.; Carrasco Cantos, F.; Andreo Navarro, B.; García de Torres, A. y Bosch Ojeda, C. 1998. Jornadas sobre la contaminación de las aguas subterráneas: un problema pendiente. Valencia 1998. AIH-GE.

- Vadillo, I.; Andreo, B.; García, A. and Bosch, C. 1999. Chemical composition of landfill leachate in a karst area with a Mediterranean climate (Marbella, southern Spain). *Environmental Geology* 37 (4): 326-332.
- Van Breukelen, B.M.; Röling, W.F.M.; Groen, J; Griffioen, J. and van Verseveld, H.W. 2003. Biogeochemistry and isotope geochemistry of a landfill leachate plume. *Journal of Contaminant Hydrology* 1915: 1-24.
- Van Dyke, M.I. and McCarthy, A.J. 2002. Molecular Biological Detection and Characterization of Clostridium Populations in Municipal Landfill Sites. *Applied and Environmental Microbiology* 68 (4) 2049-2053.
- Veeken, A. and Sergey, K. 2000. Effect of pH and VFA on hydrolysis of organic solid waste. *Journal of Environmental Engineering ASCE* 126: 1076-1081.
- Vílchez Vargas, R. 2005. Eliminación de metales pesados de aguas subterráneas mediante sistemas de lechos sumergidos: estudio microbiológico de las biopelículas. Tesis doctoral. Instituto del Agua. Universidad de Granada.
- Villaverde, S.; García-Encina, P. A. and Fernández Polanco, F. 1997. Influence of pH over nitrifying biofilm activity in submerged biofilters. *Water Research* 31 (5): 1180-1186.
- Visauta Vinacua, B. y Martori I. Cañas, J.C. 2003. Análisis estadístico con SPSS para Windows<sup>®</sup>. Volumen II. Estadística Multivariante. 2ª edición. Editorial McGrawHill. Madrid.
- Visvanathan, C.; Muttamara, S. and Babel, S. 1994. Treatment of landfill leachate by crossflow microfiltration and ozonation. *Separation Science Technology* 29 (3): 315-333.
- Wang, Z.-P.; Zhang, Z.; Lin, Y.-J.; Deng, N.-S.; Tao, T. and Zhuo, K. 2002. Landfill leachate pretreatment by a coagulation-photooxidation process. *Journal of Hazardous Materials* 95: 153-159.

- Ward, M.L.; Bitton, G. and Townsend, T. 2005. Heavy metal binding capacity (HMBC) of municipal solid waste landfill leachates. *Chemosphere* 60: 206-215.
- Warth, M.A. 1996. Evaluation and design of peat filter to attenuate landfill leachate. *Water Quality Research Journal of Canada* 31 (1): 65-83.
- Wasay, S.A.; Barrington, S. and Tokunaga, S. 1999. Efficiency of GAC for treatment of leachate from soil washing process. *Water Air Soil Pollution* 116: 449-460.
- Welander, U.; Henrysson, T. and Welander, T. 1997. Nitrification of landfill leachate using suspended-carrier biofilm technology. *Water Research* 31 (9): 2351-2355.
- Welander, U. and Henrysson, T. 1998. Physical and chemical treatment of a nitrified leachate from a municipal landfill. *Environmental Technology* 19 (6): 591-599.
- Wenzel, A.; Gahr, A. and Niessner, R. 1999. TOC- removal and degradation of pollutants in leachate using a thin-film photoreactor. *Water Research* 33 (4): 937-946.
- Wheatley, A. 1990. Anaerobic digestion: a waste treatment technology. In: Burkin AR (ed) *Critical reports on applied chemistry*, vol 31. Elsevier, London.
- White, J.; Robinson, J. and Qingchao, R. 2004. Modelling the biochemical degradation of solid waste in landfills. *Waste Management* 24: 227-240.
- Wibbertmann, A.; Kielhorn, J.; Koennecker, G.; Mangelsdorf, I. and Melber, C. 2000. Benzoic acid and sodium benzoate. *Concise International Chemical Assessment Document 26*. Fraunhofer Institute for Toxicology and Aerosol Research, Hanover, Germany. World Health Organization. Geneva, 2000.
- Wichitsathian, B.; Sindhuja, S.; Visvanathan, C. and Ahn, K.H. 2004. Landfill Leachate Treatment by Yeast and Bacteria Based Membrane Bioreactors. *Journal of Environmental Science and Health Part A-*

- Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering A39 (9): 2391-2404.
- Wik, T. 1999. Adsorption and denitrification in nitrifying trickling filters. *Water Research* 33: 1500-1508.
  - Wilkinson S. 2000. "Gastrobots" - benefits and challenges of microbial fuel cells in food powered robot applications. *Autonomous Robot* 9: 99-111.
  - Wu, Y.C.; Hao, O.J.; Ou, K.C. and Scholze, R.J. 1988. Treatment of leachate from a solid waste landfill site using a two-stage anaerobic filter. *Biotechnology and Bioengineering* 31: 257-266.
  - Wu, J.J.; Wu, C.-C.; Ma, H.-W. and Chang, C.-C. 2004. Treatment of landfill leachate by ozone-based advanced oxidation processes. *Short Communication. Chemosphere* 54: 997-1003.
  - Yamamoto, T.; Yasuhara, A.; Shiraishi, H. and Nakasugi, O. 2001. Bisphenol A in hazardous waste landfill leachates. *Chemosphere* 42: 415-418.
  - Yangin, C.; Yilmaz, S.; Altinbas, M. and Ozturk, I. 2002. A new process for the combined treatment of municipal wastewaters and landfill leachates in coastal areas, *Water Science and Technology* 46: 111-118.
  - Ying, W.-C. 1989. Integrated treatment of hazardous landfill leachate, p. 515-542. In P. N. Cheremisinoff (ed.), *Wastewater technology*, vol. 3. Gulf Publishing Company, Houston, Texas.
  - Yokoyama, H.; Ohmori, H.; Ishida, M.; Waki, M. and Tanaka, Y. 2006. Treatment of cow-waste slurry by a microbial fuel cell and the properties of the treated slurry as a liquid manure. *Rapid communication. Animal Science Journal*: 77, 634-638.
  - Yoo, H.-C.; Cho, S.-H. and Ko, S.-O. 2001. Modification of coagulation and Fenton oxidation processes for cost-effective leachate treatment. *Journal of Environmental Science and Health A36* (1): 39-48.

- Yoon, J.; Cho, S.; Cho, Y. and Kim, S. 1998. The characteristics of coagulation of Fenton reaction in the removal of landfill leachate organics. *Water Science and Technology* 38 (2): 209-214.
- You, S.J.; Zhao, Q.L.; Jiang, J.Q.; Zhang, J.N. and Zhao, S.Q. 2006. Sustainable Approach for Leachate Treatment: Electricity Generation in Microbial Fuel Cell. *Journal of Environmental Science and Health Part A*, 41: 2721-2734.
- Zaloum, R. and Abbtott, M. 1997. Anaerobic pretreatment improves single sequencing batch reactor treatment of landfill leachates. *Water Science and Technology* 35 (1): 207-214.
- Zacharof, A.I. and Butler, A.P. 2004. Stochastic modelling of landfill leachate and biogas production incorporating waste heterogeneity. Model formulation and uncertainty analysis. *Waste Management* 24: 453-462.
- Zamorano, M. 1996. Estudio comparativo de rellenos en sistemas de depuración de lechos inundados. Tesis doctoral. Universidad de Granada.
- Zhang, H. and Davison, W. 1995. Performance characteristics of the technique of diffusion gradients in thin-films (DGT) for the measurement of trace metals in aqueous solution. *Analytical Chemistry* 67: 3391-3400.
- Zhang, X.X.; He, P.J.; Shao, L.M. and Li, G.J. 2004. Effects on landfill methane production by different leachate recirculation operations. *ACTA Sci. Cir.* 24: 304-308.
- Zhang, H.; Choi, H.J. and Huang, C.P. 2005. Optimization of Fenton process for the treatment of landfill leachate. *Journal of Hazardous Materials B125*: 166-174.
- Zhang, E.; Xu, W.; Diao, G. and Shuang, C. 2006. Electricity generation from acetate and glucose by sedimentary bacterium attached to electrode in microbial-anode fuel cells. Short communication. *Journal of Power Sources* 161: 820-825.
- Zouboulis, A.I.; Loukidou, M.X. and Christodoulou, K. 2001. Enzymatic treatment of sanitary landfill leachate. *Chemosphere* 44: 1103-1108.

## Bibliografia

---

- Zouboulis, A.I.; Chai, X.-L. and Katsoyiannis, I.A. 2004. The application of bioflocculant for the removal of humic acids from stabilized landfill leachates. *Journal of Environmental Management* 70: 35-41.
- Zuo, Y.; Cheng, S.; Call, D. and Logan, B.E. 2007. Tubular Membrane Cathodes for Scalable Power Generation in Microbial Fuel Cells. *Environmental Science and Technology* 41: 3347-3353.



## **ANEXO I: ENGLISH SUMMARY**

---



**“APPLICABILITY OF THE COAGULATION-FLOCCULATION PROCESS AND BIOFILM SYSTEMS FOR THE TREATMENT OF LANDFILL LEACHATES”**

**INDEX**

<b>1. INTRODUCTION.....</b>	<b>I</b>
<b>2. OBJECTIVES.....</b>	<b>V</b>
<b>3. VARIABLES AND PARAMETERS.....</b>	<b>V</b>
<b>4. MATERIALS AND METHODS.....</b>	<b>VI</b>
<b>4.1. Landfill leachate origin and sampling.....</b>	<b>VI</b>
<b>4.2. Coagulation-flocculation experiments.....</b>	<b>VII</b>
<b>4.3. Analytical methods.....</b>	<b>VIII</b>
<b>4.4. Statistical analysis.....</b>	<b>X</b>
<b>5. RESULTS AND DISCUSSION.....</b>	<b>X</b>
<b>5.1. Landfill leachate characterization.....</b>	<b>X</b>
5.1.1. Work plan.....	X
5.1.2. Alhendín landfill leachate.....	X
5.1.3. Harnhill landfill leachate.....	XIV
5.1.4. Comparison between the leachates analysed.....	XVII
<b>5.2. Coagulation-flocculation.....</b>	<b>XVII</b>
5.2.1. Work plan.....	XVII
5.2.2. Jar test experiments with cationic flocculants of different molecular weight and cationicity.....	XVIII
5.2.3. Jar test experiments with coagulants.....	XIX
5.2.4. Jar test experiments with coagulants combined with flocculants.....	XXI
5.2.5. Optimal coagulant and flocculant dose selection.....	XXII
5.2.6. Leachate strength influence on the selected combinations of reagents.....	XXIV
5.2.7. Effect of the pH adjustment on the combination of reagents selected.....	XXV
5.2.8. Final considerations.....	XXVII
<b>5.3. Laboratory scale submerged biological filters.....</b>	<b>XXVIII</b>

5.3.1. Laboratory scale submerged biological filter plant used in Granada.....	XXVIII
5.3.1.1. Work plan.....	XXVIII
5.3.1.2. Description of the laboratory scale submerged biological filter plant used on the experiments carried out at Granada.....	XXIX
5.3.1.3. Support material.....	XXIX
5.3.1.4. System start up. Biofilm formation.....	XXX
5.3.1.5. Previous considerations.....	XXX
5.3.1.6. Preliminary experiments in pre and post denitrification.....	XXXI
5.3.1.7. Comparing pollutants removal efficiencies achieved under aerated and non aerated conditions.....	XXXIII
5.3.1.8. Effect of the volumic organic loading rate and the internal recirculation rate on the pollutants removal efficiencies under aerated conditions.....	XXXIV
5.3.1.9. Effect of the hydraulic loading on the pollutants removal efficiencies under aerated conditions.....	XXXV
5.3.1.10. Final considerations.....	XXXIX
5.3.2. Laboratory scale submerged biological filter plant used in Bristol.....	XL
5.3.2.1. Work plan.....	XL
5.3.2.2. Description of the laboratory scale submerged biological filter plant used on the experiments carried out at Bristol.....	XLI
5.3.2.3. Support material.....	XLI
5.3.2.4. System start up. Biofilm formation.....	XLI
5.3.2.5. Previous considerations.....	XLII
5.3.2.6. Effect of the temperature on pollutant removal efficiencies achieved under aerated conditions.....	XLIV
5.3.2.7. Final considerations.....	XLVI
<b>5.4. Landfill leachate treatment and electricity generation using microbial fuel cells and comparison with a biological aerated filter.....</b>	<b>XLVI</b>
<b>6. CONCLUSIONS.....</b>	<b>XLVI</b>
<b>7. REFERENCES.....</b>	<b>XLVI</b>

## 1. INTRODUCTION

The high waste generation on current industrial societies has made waste management one of the main urban environmental problems. Among the different waste management options, sanitary landfilling is still the primary method of disposal of municipal solid waste in many countries around the world. However, landfills present the problem of leachate generation. The Landfill Directive (1999/31/CE) defines leachate as “any liquid percolating through deposited waste and emitted from or contained within a landfill”.

Landfill leachate generation is attributed to several factors such as any source of moisture entering the landfill (precipitation, surface water, groundwater, etc.) or the liquid produced during waste decomposition (Bueno *et al.*, 1997; Tchobanoglous *et al.*, 1994). The resulting moisture after considering water input minus water losses (Evaporation, evapotranspiration, surface runoff, etc.) is added to the moisture stored on the wastes. Once the wastes reach their field capacity (the maximum moisture that can be retained without continuous downward percolation by gravity), leachate starts to emerge from the landfill (Qasim *et al.*, 1994).

While water is passing through the waste, a combination of physical, chemical, and microbial processes that take place in the waste transfer pollutants from the waste material to the percolating water (Kjeldsen *et al.*, 2002). Leachate composition is related to waste composition (Bueno *et al.*, 1997) and to the phase of decomposition of wastes (Christensen *et al.*, 1994; Kjeldsen *et al.*, 2002). Landfill leachate may be characterized as a water-based solution of four groups of pollutants; dissolved organic matter, inorganic macro components, heavy metals, and xenobiotic organic compounds (Christensen *et al.*, 1994; Christensen *et al.*, 2001; Ahel *et al.*, 1998; Kjeldsen *et al.*, 2002). Leachates also typically present dark colour and an unpleasant odour. Apart from all these compounds, leachate usually contains a high diversity of microorganisms (methanogens, sulphate-reducing bacteria, cellulolytic microorganisms, etc.) (Huang *et al.*, 2003; Huang *et al.*, 2002; Daly *et al.*, 2000; Van Dyke *et al.*, 2002; Burrell *et al.*, 2004). They were on the landfill site taking part in the anaerobic degradation of the wastes and as such they

can move to the leachate. Leachate quality varies according to several factors, such as landfill age, waste composition, landfill operation and climate and season of the year (Qasim *et al.*, 1994; Christensen *et al.*, 1994).

Once landfill leachate is released into the environment it becomes a potential polluting source of soils (Islam *et al.*, 2002; Hernández *et al.*, 1999), surface water (De lima *et al.*, 2002; Mwiganga *et al.*, 2005) and groundwater (Ahel *et al.*, 1998; Haq, 2003; Chofqi *et al.*, 2004). It also poses a threat to wildlife due to its toxicity (Clément *et al.*, 1995; Silva *et al.*, 2004; Pivato *et al.*, 2006).

A proper landfill leachate management is essential to avoid its potential environmental impact. The main leachate management options are leachate recirculation, co-treatment with domestic wastewater and a physico-chemical, biological or combined treatment. The most suitable option will be different, depending on the leachate quality.

Leachate recirculation (Lee *et al.*, 1994; Reinhart *et al.*, 1996; Jones-Lee *et al.*, 2000; Morris *et al.*, 2003) and co-treatment with domestic wastewater (Diamadopoulos *et al.*, 1997; Lin *et al.*, 2000b; González Martínez *et al.*, 2003) are currently leachate management options selected in many landfills.

Physico-chemical systems have been widely used for leachate treatment, especially for leachates of low biodegradability and with toxic and recalcitrant compounds (Lopez *et al.*, 2004). The physico-chemical systems most commonly applied to landfill leachates includes; oxidation (Barrat *et al.*, 1997; Wang *et al.*, 2002; Lopes de Morais *et al.*, 2005; Bila *et al.*, 2005), chemical precipitation (Li *et al.*, 1999; Kabdash *et al.*, 2000; Ozturk *et al.*, 2003; Calli *et al.*, 2005), adsorption (Morawe *et al.*, 1995; Aziz *et al.*, 2004; Diamadopoulos, 1994), air stripping (for ammonia removal) (Cheung *et al.*, 1997; Marttinen *et al.*, 2002; Ozturk *et al.*, 2003; Silva *et al.*, 2004), membrane processes (Microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration and reverse osmosis) (Bohdziewicz *et al.*, 2001; Marttinen *et al.*, 2002; Thörneby *et al.*, 2003) and coagulation-flocculation (Diamadopoulos, 1994; Gau *et al.*, 1996; Amokrane *et al.*, 1997; Yoon *et al.*, 1998; Lin *et al.*, 2000; Ramírez *et al.*, 2000; Trebouet *et al.*, 2001; Ahn *et al.*, 2002b; Otal *et al.*, 2002;

Wang *et al.*, 2002; Kargi *et al.*, 2003; Tatsi *et al.*, 2003; Monje-Ramírez *et al.*, 2004; Silva *et al.*, 2004; Bila *et al.*, 2005). Other physico-chemical processes also used for leachate treatment, though less frequently are evaporation (Leonhard *et al.*, 1994; Di Palma *et al.*, 2002), ion exchange (Lin *et al.*, 1996; Rodríguez *et al.*, 2004), electrolysis (Chiang *et al.*, 1995; Tsai *et al.*, 1997) and electro dialysis (Kawanishi *et al.*, 1994; Moraes *et al.*, 2005).

Biological treatment systems are more suitable for young leachates, easily biodegradable and with lower content of refractory material (Cossu *et al.*, 1995; Kargi *et al.*, 2003). Among the biological suspended growth systems applied to leachate we can find the activated sludge process (Martienssen *et al.*, 1997; Li *et al.*, 2001; Bila *et al.*, 2005), Sequencing Batch Reactors (SBR) (Diamadopoulos *et al.*, 1997; Lin *et al.*, 2000; El-Fadel *et al.*, 2003), membrane bioreactors (Ahn *et al.*, 2002; Schwarzenbeck *et al.*, 2003; Alvarez-Vazquez *et al.*, 2004) and Upflow Anaerobic Sludge Blanket reactors (UASB) (Kettunen *et al.*, 1998; Kalyuzhnyi *et al.*, 2003; Kennedy *et al.*, 2000). Fixed-film biological systems applied to leachate treatment are trickling filters (Knox, 1985; Martienssen *et al.*, 1997), rotating biological contactors (Borzacconi *et al.*, 1996; Hippen, *et al.*, 1997; Siegrist *et al.*, 1998), fluidized beds (Horan *et al.*, 1997; Loukidou *et al.*, 2001; Gulsen *et al.*, 2004), submerged biological filters (Smith, 1995; Smith, 1995b; Stephenson *et al.*, 2004; Kalyuzhnyi *et al.*, 2003; Gladchenko *et al.*, 2003) and Microbial Fuel Cells (MFCs) (Habermann and Pommer, 1991; You *et al.*, 2006). Low cost systems include peat beds (Warth, 1996; Rahman, *et al.*, 2002; Heavey, 2003), lagoons (Maehlum, 1995; Zaloum *et al.*, 1997; Frascari *et al.*, 2004) and constructed wetlands or vegetation filters (Bulc *et al.*, 1997; Martin *et al.*, 1999; Duggan, 2005).

It is quite common to use a combined system composed of either several physico-chemical systems (Yoon *et al.*, 1998; Meier *et al.*, 2002; Rivas *et al.*, 2004), or several biological systems, especially aerobic-anaerobic systems for nitrification-denitrification (Kettunen *et al.*, 1996; Martienssen *et al.*, 1997; Hoilijoki *et al.*, 2000), or a combination of physico-chemical and biological processes (Baumgarten *et al.*, 1996; Ahn *et al.*, 2002b; Uygur *et al.*, 2004).

Coagulation-flocculation is one of the physico-chemical systems most commonly applied to landfill leachate treatment either alone or as a step of a combined treatment (Yoon *et al.*, 1998; Rivas *et al.*, 2004; Monje-Ramírez *et al.*, 2004; Ahn *et al.*, 2002b; Bila *et al.*, 2005; Uygur *et al.*, 2004). This is due to their advantages such as easy implementation, simplicity of operation and good removal efficiencies in the treatment of old leachates (Amokrane *et al.*, 1997; Tatsi *et al.*, 2003; Silva *et al.*, 2004; Ntampou *et al.*, 2006).

Among the biological processes, fixed-film systems offer some advantages as compared to the suspended growth systems such as a higher resistance to toxic agents, a lower sensibility to low temperatures and a higher efficiency at the same volume due to a higher active biomass content (Gálvez, 2001).

Submerged biological filters are also known as biofilters, since they combine the biological treatment process of the microorganisms joined to the support material and the physical filtration of suspended solids (Gálvez, 2001, Osorio, 1998). Some of their advantages make that system suitable for leachate treatment. For example, they provide good removal efficiencies, even with effluents with low BOD<sub>5</sub>/COD relationship which is common in many leachates; the system resists toxic substances and is tolerant to many inhibitors, usually contained in leachates; they can deal with moderate changes of flow rate and can be easily adapted to the common changes in leachate quality and quantity; they can be easily covered to avoid unpleasant odours (Pujol *et al.*, 1994; Zamorano, 1996; Hamoda and Al-Ghusain, 1998; Tejero, 1998; Séguret and Racault, 1998; Osorio, 1998 and Gómez, 1998).

A microbial fuel cell is a device that converts bio-chemical energy to electrical energy through the catalytic reaction of anaerobic oxidation of organic matter by microorganisms (Allen and Bennetto, 1993; Kim *et al.*, 1999; Gil *et al.*, 2003; Jang *et al.*, 2004; Kumlanghan *et al.*, 2007). This system offers the advantage of producing energy during the treatment process (Ghangrekar and Shinde, 2007). Besides, MFCs can be used as BOD sensors as there is a relationship between the current generated and the BOD<sub>5</sub> concentration (Kang *et al.*, 2003; Kim *et al.*, 2003; Kim *et al.*, 2003b; Chang *et al.*, 2004; Chang *et al.*, 2005; Moon *et al.*, 2004;



Kumlanghan *et al.*, 2007). This would allow a better control of the treatment plant as it would provide a real time monitoring without the need to wait the 5 days imposed by the conventional method. The microbial fuel cell technology is still in an early stage of development, but shows great promise as a new method to accomplish both wastewater treatment and electricity generation (Habermann and Pommer 1991; Logan, 2005).

## 2. OBJECTIVES

The aim of the present study was to evaluate the feasibility of using a physico-chemical system of coagulation-flocculation and the fixed film biological processes of submerged biological filters and Microbial Fuel Cells for the treatment of landfill leachates. To achieve this objective, other aims were also proposed:

- To identify the characteristics and compounds of the leachates to be tested and their temporal variation, with the aim of evaluating their possible treatment.
- To determine leachate COD and total solids removal efficiencies achieved by a physico-chemical treatment of coagulation-flocculation.
- To evaluate the capability of a submerged biological filter of removing pollutants from landfill leachate.
- To test the feasibility of a MFC (Microbial Fuel Cell) system fed with landfill leachate in terms of energy production and pollutants removal efficiencies.

## 3. VARIABLES AND PARAMETERS

A variable can be considered as a quantifiable magnitude that can have any value from a set and that has an effect on the results of the experiment. The **variables** employed during the research work were the following:

- **Variables of the coagulation-flocculation process:** Variables of the process of mixing of reagents and sedimentation (time and speed of rapid and slow mixing and sedimentation time), type of coagulant, coagulant

dose, type of flocculant, flocculant dose, chemical reagents employed, pH and leachate strength.

- **Variables of the submerged biological filter system:** Volumic load, Hydraulic load, Hydraulic Retention Time, recirculation rate, airflow rate, variables related to the filter washing, support material characteristics, temperature.
- **Variables of the MFCs (Microbial Fuel Cells) system:** Hydraulic load, Hydraulic Retention Time, volumic load, resistor, electrode surface area, system configuration, sulphate concentration, microorganisms involved.

A parameter can be defined as the magnitude that shows the results of the treatment as a function of the variables. The **parameters** employed during the research work included the following:

- **Parameters of the coagulation-flocculation process:** Chemical Oxygen Demand (COD), total solids, pH.
- **Parameters of the submerged biological filter system:** Chemical Oxygen Demand (COD), Biological Oxygen Demand (BOD<sub>5</sub>), total suspended solids, volatile suspended solids, total solids, pH, conductivity, oxidation-reduction potential (Eh), cations and anions, heavy metals.
- **Parameters of the MFCs (Microbial Fuel Cells) system:** Voltage, current, power, current density, power density, energy, Coulombic yield, Coulombic efficiency, internal resistance, COD, BOD<sub>5</sub>, pH, conductivity.

## **4. MATERIALS AND METHODS**

### **4.1. LANDFILL LEACHATE ORIGIN AND SAMPLING**

Leachate samples used in the experiments carried out in Granada were taken from the sanitary landfill site at Alhendín (Granada). This landfill site, in operation since 1999, is connected to an urban waste composting and recovery plant and

receives the waste fraction that cannot be recycled or recovered, that is, approximately 59% of the total entering the facility. The leachate produced in the landfill is collected through a drainage network into artificial ponds from which it is re-circulated through the landfill. Leachate samples were collected from the artificial ponds B1, B4, B5 and B6 in plastic carboys and transported to the laboratory for analysis. Figure 7.1 shows a site plan with the location of the different ponds.

Leachate samples used in the experiments carried out in Bristol were taken from Harnhill landfill site (Bristol). The site opened in 1966 and closed in 2003 and was developed in four phases following an operational limestone quarry. The majority of the waste disposed at Harnhill was domestic. Leachate is routinely abstracted from different leachate towers and tankered off-site to a sewage treatment work. Groundwater is also entering the site and is abstracted and pumped to an estuary. Leachate samples were collected from tower 3 and boreholes Y3 and Y5 (all located in phase 4 of the landfill) in plastic carboys and transported to the laboratory for analysis. Figure 7.4 shows a site plan of the landfill site indicating the different phases and the location of different monitoring points.

#### **4.2. COAGULATION-FLOCCULATION EXPERIMENTS**

Chemical reagents used in the coagulation-flocculation experiments included several coagulants and/or flocculants supplied by the commercial trademarks Chemipol<sup>®</sup> and Kemira<sup>®</sup>. The coagulants used were Ferric Chloride, Ferriclar (ferric sulphate), SAL-8.2 (liquid aluminium sulphate), PAX-18 (aluminium polychloride) supplied by Kemira<sup>®</sup> and Chemifloc-PA/15 (polyamine), an organic coagulant-flocculant supplied by Chemipol<sup>®</sup>. The flocculants used were cationic (Chemifloc-CM/25, CM/30, CM/50, CM/80, CV/300 and CV/850), non ionic (Chemifloc-N/01.L) and anionic (Chemifloc-A/05.L, A/10.L, A/20.L, A/30.L) polymers, all supplied by Chemipol<sup>®</sup>.

Coagulation-flocculation experiments were carried out in a conventional jar test apparatus (SBS<sup>®</sup>) equipped with six beakers of 1 l of capacity. The duration and speed of mixing of the different steps of the process were selected according to

similar experiments found on the literature. 5 min at 150 rpm was selected for rapid mixing stage as used by Diamadopoulos (1994) and Silva *et al.* (2004) and 15 min at 40 rpm for slow mixing stage as used by Amokrane *et al.* (1997) and Trebouet *et al.* (2001). The final settling stage lasted for 1 h as used by Diamadopoulos (1994), Yoon *et al.* (1998), Lin *et al.* (2000), Kargi *et al.* (2003) and Tatsi *et al.* (2003). After the settling stage, samples of the supernatant were taken for chemical analysis. These samples were analysed for COD, Total solids and pH.

### 4.3. ANALYTICAL METHODS

Chemical Oxygen Demand (COD) was determined according to the Closed reflux method (colorimetric) while Biological Oxygen Demand (BOD<sub>5</sub>) followed the manometric method (samples analysed in Granada) or the dilution method (iodometric, azide modification) (analyses performed in Bristol). Both methods are included in the Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, AWWA and WPCF, 1989).

The different fractions of the solids contained in the leachate samples were determined by gravimetric methods. Total solids were dried at 103-105°C. Total suspended solids determination followed a different method in Granada and Bristol. In Granada, leachate samples were filtered at 0.45 µm (glass fibre filters Ø47 mm, Filter-Lab<sup>®</sup> Ref MFV1) and then the filter was dried at 103-105°C. In Bristol, total suspended solids were separated by centrifugation (5 minutes at 2500 rpm) and then dried at 50 °C for 24 hours. Total dissolved solids were determined by drying at 103-105°C after removing the total suspended solids fraction. Volatile and fixed fractions of the solids were determined after burning at 500°C.

pH and redox potential (Eh) were monitored with a pH meter (Oakton<sup>®</sup> pH/Ion 510 in Granada and Sartorius<sup>®</sup> PT-10 in Bristol) while conductivity was measured with a conductivity meter (Crison<sup>®</sup> 524 in Granada and HANNA Instruments<sup>®</sup> HI 9033 in Bristol). Dissolved oxygen was measured with a dissolved oxygen meter (Crison<sup>®</sup> oxi 320 in Granada and Hach<sup>®</sup> HQ10 Camlab, in Bristol).

Heavy metals were determined by Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry (ICP-OES) (Varian<sup>®</sup> VISTA-PRO CCD, Simultaneous ICP-OES) after digestion with aqua regia and following the method of standard additions. Anions ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $SO_4^{2-}$ ) were determined by ion chromatography (Metrohm<sup>®</sup> 761 Compact IC in Granada and Dionex<sup>®</sup> QIC in Bristol). Cations ( $Na^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ) were determined in Granada by ion chromatography (Metrohm<sup>®</sup>) while in Bristol those cations, except ammonium, were measured by Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry (ICP-OES) (Varian<sup>®</sup> VISTA-PRO CCD, Simultaneous ICP-OES). Total Kjeldahl Nitrogen was determined following the Kjeldahl method.

The type of compounds contained in the total dissolved solids and the acid precipitate of Harnhill landfill leachate samples was determined by infrared spectroscopy after preparing a KBr disc.

Microbiological analysis performed included biofilm extraction, plate counting and Gram stain. The biofilm joined to the support material of Bristol laboratory scale submerged filter plant and MFCs plant was extracted by mixing with glass ballotini beads in PBS (Phosphate Buffered Saline) for 1 minute. Microbial counting followed the method of serial dilutions and plate counting or the spiral plate method (only for the MFCs experiments). Gram stain followed Hucker's method. Pictures of the uncolonized support material of the submerged filter and the MFC plant and of the biofilm, joined to those support materials were taken by Environmental Scanning Electron Microscopy (ESEM) (Philips<sup>®</sup> XL30).

Elemental composition of the support material of the submerged biological filter plants (pieces of bricks) and the total dissolved solids, ash and acid precipitate of Harnhill landfill leachate samples was determined by EDAX (Oxford<sup>®</sup> Instruments).

Support material (pieces of brick) apparent density was calculated by dividing the weight by the volume. Real density followed the picnometer method. Porosity was calculated as the real density, minus the apparent density divided by the real density and multiplied by 100. Specific surface area of the support material was

determined by N<sub>2</sub> adsorption isotherms at 77 K using adsorption equipment (Micromeritics® Gemeni 2370).

#### **4.4. STATISTICAL ANALYSIS**

Statistical analysis was performed using the software package SPSS for Windows version 14.0 (2005). The statistical tools used for the analysis and interpretation of the data obtained included analysis of variance (ANOVA) ( $p < 0.05$ ), analysis of correlation and regression, and principal components analysis.

### **5. RESULTS AND DISCUSSION**

#### **5.1. LANDFILL LEACHATE CHARACTERIZATION**

##### **5.1.1. Work plan**

For Alhendín landfill leachate characterization, samples were collected from the artificial ponds B1, B4, B5 y B6 at different dates from February 2003 to September 2006. Table 8.1 resumes the sampling performed.

For Harnhill landfill leachate characterization, samples were collected from boreholes Y3 and Y5 and from tower 3 (all located within phase 4 of the landfill) at different dates, from September 2005 to January 2006. Table 8.2 resumes the sampling performed.

##### **5.1.2. Alhendín landfill leachate**

###### **a) Leachate composition**

Table 8.3 resumes the results obtained after the analysis of Alhendín landfill leachate samples, indicating the media, standard deviation and the range between the minimum and maximum values measured for the different parameters analysed.

This leachate showed high COD (12158.33-74133.33 mg/l) and BOD<sub>5</sub> (2555.83-39000.00 mg/l) concentrations and an intermediate biodegradability (BOD<sub>5</sub>/COD = 0.18-0.62). The highest values were measured for the leachate collected from pond B1 because it received water from near composting piles with higher organic content. Figures 8.1, 8.2 and 8.3 compare the media of the concentrations measured

on the different leachate ponds during the period analysed for COD, BOD<sub>5</sub> and BOD<sub>5</sub>/COD relationship, respectively.

Total solids content was also high (14708.43-71060.00 mg/l), most of it in dissolved form (85-99%), with a variable proportion of fixed and volatile fractions for both dissolved and fixed forms. Figure 8.4 compares the media of the total solids concentrations measured on the different leachate ponds during the period analysed and figure 8.5 shows the proportion of the different fractions of solids for the 4 leachate ponds.

Most of the nitrogen was on the ammonium form with concentrations between 854.08 and 4083.03 mg/l. Figure 8.6 compares the media of the concentration of N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> measured on the different leachate ponds during the period analysed.

Among the different ions analysed the highest concentrations were measured for chloride and sodium with concentrations in the range of 3197.53-11212.97 mg/l and 1849.24-5478.65 mg/l, respectively.

The leachate showed a slight alkaline pH with values between 7.11 and 8.17 and some buffer capacity. Figure 8.7 shows the results obtained after titrating 20 ml of leachate with hydrochloric acid.

The oxidation-reduction potential was negative with values between -64.3 and -41.00 mV. The conductivity was high with values between 13.95 and 43.90 mS/cm. The leachate showed a brown-reddish dark colour and had a strong odour.

The statistical analysis of variance (ANOVA) performed to the different parameters analysed, comparing the leachate ponds, only showed differences statistically significant for BOD<sub>5</sub>, VSS and pH. Those differences were found only among leachate pond B1 and the rest of the ponds, due to pond B1 receiving more organic matter from composting piles. There were no statistically significant differences among leachate ponds B4, B5 and B6 for any of the parameters measured.

**b) Seasonal changes on leachate composition**

A seasonal variation on leachate quality was observed mainly due to differences on the rainfall and temperatures and on the evaporation rates. Figure 8.8 shows the temporal evolution of the main leachate constituents analysed during the period sampled. The highest concentrations were measured during dry months when the temperatures and hence the evaporation rates were quite high and the precipitations were quite low if there were any.

Due to this temporal variation on leachate composition, it is more descriptive to use appropriate ratios between the different parameters instead of absolute values (Tatsi *et al.*, 2002). Figure 8.10 shows the evolution of the relationships BOD<sub>5</sub>/DQO and VTS/FTS during the period monitored. Those relationships showed fewer fluctuations.

**c) Relationship between the different parameters analysed. Pearson correlations/ principal components analysis**

A bivariate analysis of Pearson correlations was applied to the different parameters measured with the aim of determining the possible relationship between them. This technique has been previously applied to leachate data by other authors (Tatsi *et al.*, 2002; Fan *et al.*, 2006). This analysis was only applied to the data of leachate pond B5 because it had a higher number of data. The results obtained are summarized on table 8.5. The values with one and two asterisks correspond to the parameters which showed a significant correlation to 0.01 and 0.05 levels respectively. There was a good correlation between a great number of the parameters analysed.

A lineal regression was also applied to the pair of parameters that showed the best correlations (regression coefficients,  $R^2 > 0.9$ ). Table 8.6 shows the lineal equations and the regression coefficients obtained.

Finally, the technique of principal component analysis was applied to the leachate pond B5 data in order to evaluate possible correlations among several parameters simultaneously, as previously done by other authors (Kylefors, 2003;



Durmusoglu and Yilmaz, 2006). For the analysis, 23 parameters were considered initially (COD, BOD<sub>5</sub>, TSS, VSS, FSS, TDS, VDS, FDS, TS, VTS, FTS, F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Na<sup>+</sup>, N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, pH, Eh and conductivity). However, it was necessary to eliminate some of the parameters from the analysis and introduce the rest in two different groups in order to meet the requirements for a valid analysis. A broader sampling with a higher number of samples would allow carrying out a principal component analysis including all the parameters simultaneously.

The first group included 10 parameters (COD, BOD<sub>5</sub>, VDS, VTS, FTS, F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>) and the second 8 parameters (FSS, VSS, TDS, FDS, TS, Eh, pH, conductivity), leaving out of the analysis only 5 parameters (TSS, N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Br<sup>-</sup> and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>). After the analysis the parameters were reduced to 4 components. The first component included the parameters K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, FTS, VDS, VTS, Na<sup>+</sup> and Cl<sup>-</sup>; the second component included BOD<sub>5</sub>, with COD and F<sup>-</sup> between the first and second component; the third component grouped the parameters TDS, TS, FDS and conductivity and the fourth component included the parameters pH, FSS, Eh and VSS, with pH negatively correlated with the rest of the parameters of this fourth component.

#### **d) Factors influencing leachate composition and e) comparison with other landfill leachates found on the bibliography**

Alhendín landfill leachate composition is influenced by factors such as leachate management strategy and landfill characteristics (landfill operation, type of wastes and age) (Qasim *et al.*, 1994; Christensen *et al.*, 1994). Leachate recirculation reduces the leachate volume due to evaporation (Lee *et al.*, 1994; Qasim *et al.*, 1994; Reinhart *et al.*, 1996), accelerate its stabilization, thus reducing the treatment requirements and costs (Lee *et al.*, 1994; Qasim *et al.*, 1994; Reinhart *et al.*, 1996) and favours the mixing of leachates from different parts of the landfill originated from waste in different decomposition phases. The storage of the leachate on artificial ponds can give the leachate a preliminary treatment as it can act as a facultative lagoon (Diamadopoulos, 1994; Tatsi *et al.*, 2002; Ntampou *et al.*, 2006). This landfill receives non recyclable wastes and most of the organic matter is separated to make compost. This reduces the organic matter content of the wastes

and thus the amount of biodegradable organics contained on the leachate (Robinson *et al.*, 2005; Mostbauer *et al.*, 2005).

Alhendín landfill leachate could be classified as medium leachate, partially stabilized because of its management strategies (stage at artificial ponds and recirculation) and for the coexistence in the same landfill of active and closed cells with wastes of different ages and at different decomposition phases.

Particular Alhendín landfill characteristics and leachate management strategies make this landfill leachate to be different from other leachates found on the bibliography.

#### **f) Leachate treatment options applicable**

The required treatment for Alhendín landfill leachate, according to their characteristics and based on the BOD<sub>5</sub>/COD relationship (Gómez, 2001), would consist of a fixed film biological treatment for the removal of biodegradable compounds and a physico-chemical treatment to eliminate the recalcitrant fraction. Among the different fixed film treatment processes, submerged biological filters offer several advantages that make them especially suitable for leachate treatment. Among the physico-chemical treatment systems, coagulation-flocculation is one the most frequently applied treatments to landfill leachate. Both processes would require previous laboratory tests in order to determine their removal efficiencies. Due to the complex leachate composition, those systems should be tested first separately and then combined to be able to design a suitable treatment system for the leachate studied.

### **5.1.3. Harnhill landfill leachate**

#### **a) Leachate composition**

Table 8.17 resumes the results obtained after the analysis of Harnhill landfill leachate samples, indicating the media, standard deviation and the range between the minimum and maximum values measured for the different parameters analysed.

At the moment of sampling, samples were at temperatures in the range of 52 and 58°C because of the decomposition reactions that were taking place in the landfill. The leachate showed high COD (12900.00-35300.00 mg/l) and BOD<sub>5</sub> (5800.00-18000.00 mg/l) concentrations and an intermediate biodegradability (BOD<sub>5</sub>/COD = 0.34-0.57). Total suspended solids were in the range of 403.01-950.00 mg/l.

Total dissolved solids were analysed only for the leachate extracted from tower 3 on the 25th of January of 2006 and had a concentration of 43500 mg/l, with a volatile content of 49.7%. Infrared spectrum of the leachate dry matter has some similarities with sodium citrate (figure 8.13), and it is probable that the solids are sodium salts of fatty acids since sodium is an abundant element in the leachate. EDAX analysis of the fixed dissolved solids showed that sodium and chloride were the most abundant elements in the ash.

Most of the nitrogen was on the ammonia form. The ions detected in higher concentrations were chloride and sodium with concentrations in the range of 733.93-3806.41 mg/l and 2654.59-3081.80 mg/l, respectively.

The leachate showed a slightly alkaline pH with values between 7.74 and 8.86 and some buffer capacity. Figure 8.15 shows the results obtained after titrating 20 ml of leachate with hydrochloric acid. At pH 5.06 a white precipitate was formed. This precipitate was also formed after digesting the leachate samples with aqua regia for heavy metal analysis. The thermal analysis performed to the acid precipitate indicated that it was mainly organic (98.44% volatile content) and did not contain any heavy metals. EDAX analysis showed that the mineral content of the acid precipitate was mostly silica. Infrared spectrum of the acid precipitate has many features in common with something similar to benzoic acid (figure 8.17).

The oxidation-reduction potential was negative with values between -91.50 and -31.70 mV. The conductivity was high with values between 23.60 and 33.80 mS/cm.

Several heavy metals were also detected (silver, arsenic, cadmium, cobalt, chromium, copper, mercury, manganese, nickel, lead and zinc). Table 8.22 shows total, dissolved and suspended concentrations of the different heavy metal obtained

after the analysis of two leachate samples taken from tower 3 at different dates (07/11/2005 and 21/11/2005). Figure 8.18 represents the dissolved and suspended percentage of the different heavy metals in the two samples analysed. The metals arsenic, cadmium, cobalt, chromium, iron, manganese and nickel were mainly on the dissolved form while silver, copper, mercury and zinc showed a different behaviour depending on the sample.

The leachate also contained different xenobiotic organic compounds (phenols and cresols, aromatic hydrocarbons, polycyclic aromatic hydrocarbons, phthalates and furans) though at low concentrations. Table 8.23 shows the concentration of the main xenobiotic organic compounds detected in leachate samples extracted from boreholes Y1 and Y5 the 26th of August of 2005 (Data provided by the landfill managers and analysed by ALcontrol Geochem Analytical Services). The leachate showed a brown-reddish dark colour and had a strong odour.

#### **b) Factors influencing leachate composition**

Harnhill landfill leachate composition was influenced by the same factors commented for Alhendín landfill leachate, that is leachate management strategy and landfill characteristics (Qasim *et al.*, 1994; Christensen *et al.*, 1994). The leachate produced is pumped from the bottom of the landfill in direct contact with the wastes without suffering any processes that could contribute to leachate stabilization such as storage or recirculation (Lee *et al.*, 1994; Tatsi *et al.*, 2002). Groundwater is also entering on the site and could affect to the leachate quality. The landfill received domestic and commercial wastes without separation for compost production, so the organic content of the wastes that could pass to the leachate is higher, compared to Alhendín landfill leachate.

Harnhill landfill leachate characteristics correspond to a leachate in the methanogenic phase of decomposition. Particular Harnhill landfill characteristics and leachate management strategies make this landfill leachate to be different from other leachates found on the bibliography.

### **c) Leachate treatment options applicable**

The required treatment for Harnhill landfill leachate could be selected based on the BOD<sub>5</sub>/COD relationship (Gómez, 2001), though a broader monitoring programme is needed in order to determine leachate temporal variability. A possible treatment of the leachate contaminated groundwater should also be considered for the design of the leachate treatment plant.

The treatment system should consist of a combined treatment composing of a physico-chemical treatment to eliminate the recalcitrant fraction and a fixed film biological treatment for the removal of biodegradable compounds.

#### **5.1.4. Comparison between the leachates analysed**

Generally, Alhendín landfill leachate showed higher concentrations of most of the parameters analysed as compared to Harnhill landfill leachate. However, it is difficult to compare the results of leachate composition obtained for the two leachates, mainly due to the number of samples and the unequal periods of analysis, as well as the high variability of the leachate composition which depended on the date and point of sampling.

The differences in composition observed between the two leachates analysed could be attributed to factors influencing leachate quality such as climate, landfill age, type of wastes placed and leachate management strategies (Qasim *et al.*, 1994; Christensen *et al.*, 1994) that were different in the two landfill leachates studied.

## **5.2. COAGULATION-FLOCCULATION**

### **5.2.1. Work plan**

Coagulation-flocculation experiments were carried out with Alhendín landfill leachate samples collected from leachate ponds B4 and B5. Table 8.24 resumes the phases followed during this part of the experiments, indicating the reagents and doses employed. These phases included jar test experiments with different cationic flocculants, coagulants, and coagulants combined with flocculants with the aim of

the selection of the optimum reagents and dose and the study of the effect of the leachate strength and the pH on the COD and total solids removal efficiencies.

### **5.2.2. Jar test experiments with cationic flocculants of different molecular weight and cationicity**

Jar test experiments were carried out with different cationic flocculants supplied by Chemipol® and included low molecular weight and low cationicity cationic flocculants (Chemifloc-CM/25, y CM/30), low molecular weight and medium-high cationicity cationic flocculants (Chemifloc-CM/50 y CM/80) and high molecular weight cationic flocculants (Chemifloc-CV/300 y CV/850). They were added to the leachate at doses in the range of 0-4 mg/l without pH adjustment. The pH was not modified after the treatment and was maintained at values around the initial pH. Table 8.25 shows the media and standard deviation of the COD and total solids concentration and pH of the leachate used in the experiments.

Flocs shape, size and settle ability, sludge formation, optimal dose and COD and total solids removal efficiencies were different for the different types of cationic flocculants tested. Flocculants CM/25, CM/30, CM/50 and CM/80 showed poor floc settle ability.

Figure 8.19 shows the COD and total solids removal efficiencies obtained as a function of the flocculant dose added for the different cationic flocculant tested. All the cationic flocculants showed differences statistically significant ( $p < 0.05$ ) among the different doses added for both COD and total solids removal efficiencies.

The optimal flocculant dose was selected considering the highest removal efficiencies and the best floc settlement characteristics and sludge formation. Figure 8.20 compares COD and total solids removal efficiencies obtained with the different flocculants at the optimal dose selected (0.5 mg/l for CV/300; 3 mg/l for CM/25, CM/50 and CM/80; 4 mg/l for CM/30 and CV/850). Removal efficiencies achieved were generally low and were between  $5.99 \pm 0.32\%$  and  $11.78 \pm 3.17\%$  for COD and between  $2.96 \pm 0.55\%$  and  $7.73 \pm 0.75\%$  for total solids. A statistical analysis of variance (ANOVA) comparing the removal efficiencies obtained at the optimal dose

only showed differences statistically significant among the different flocculants for total solids removal efficiencies. The best results considering both COD and total solids removal efficiencies were obtained with the flocculant CV/850.

Tatsi *et al.* (2002) also obtained low COD removal efficiencies (<15%) with the use of cationic flocculants alone for the treatment of landfill leachate. Muyibi *et al.* (2002) employed an organic natural cationic flocculant and obtained maximum COD removal efficiencies of 6.67%.

### **5.2.3. Jar test experiments with coagulants**

Jar test experiments were carried out with two ferric coagulants (Ferric Chloride and Ferriclar) and two aluminium coagulants (SAL-8.2 and PAX-18) supplied by Kemira<sup>®</sup> and an organic coagulant-flocculant supplied by Chemipol<sup>®</sup> (Chemifloc-PA/15). They were all liquid and were added to the leachate at different doses in the range of 0-3 ml/l (0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1, 2, 3 ml/l) without pH adjustment. The pH was not modified after the treatment and was maintained at values around the initial pH. Table 8.28 shows the media and standard deviation of the COD and total solids concentration and pH of the leachate used in the experiments.

Flocs shape, size and settle ability, sludge formation, optimal dose and COD and total solids removal efficiencies were different for the different types of coagulants tested. Brown foam formed on the leachate surface after the addition of a certain dose (>1ml/l in most cases) of the coagulants Ferric Chloride, Ferriclar, SAL-8.2 and PAX-18. Figure 8.21 compares the foam formed with the different coagulants. Çeçen *et al.* (2000) also observed foam formation after coagulant addition and they were produced after carbonates contained in the leachate escaped as CO<sub>2</sub>, due to the pH decrease. However, with PA-15 foam did not form, but a change of colour from black to light brown was observed. Figure 8.22 illustrates this change of colour produced at coagulants doses of 2 and 3 ml/l compared to the raw leachate. This change of colour in the leachate after coagulants addition has also been observed by Amokrane *et al.* (1997) and can be attributed to the removal of some of the compounds responsible of the leachate colour (humic substances, etc.). A high coagulant doses floc settlement was poor for most of the coagulants tested. Foam

formation probably interfered with the coagulant activity thus decreasing its effectiveness.

Figure 8.23 shows COD and total solids removal efficiencies as a function of the coagulant dose applied for the different coagulants tested. The curve was adjusted to a polynomial equation for all the coagulants tested. All the coagulants showed differences statistically significant ( $p < 0.05$ ) among the different doses added for both COD and total solids removal efficiencies, except PAX-18 which only showed such differences for total solids removal efficiencies. The optimal dose was selected following the same criterion used for the cationic flocculants. Figure 8.24 compares COD and total solids removal efficiencies obtained with the different coagulants at the optimal dose selected, which was found to be 1 ml/l for all the coagulants tested.

Removal efficiencies achieved at the optimal dose were between  $8.16 \pm 3.13\%$  and  $17.21 \pm 0.69\%$  for COD and between  $9.87 \pm 1.10\%$  and  $15.22 \pm 1.83\%$  for total solids. A statistical analysis of variance (ANOVA) comparing the removal efficiencies obtained at the optimal dose only showed differences statistically significant among the different coagulants for COD removal efficiencies. The best results considering both COD and total solids removal efficiencies were obtained with the coagulant PA/15.

Ferric Chloride and aluminium sulphate are coagulants widely used in the treatment of landfill leachate by coagulation-flocculation (Diamadopoulos, 1994; Chen, 1996; Gau *et al.*, 1996; Kargi *et al.*, 2003; Ramírez *et al.*, 2000; Tatsi *et al.*, 2003; Trebouet *et al.*, 2001; Wang *et al.*, 2002; Yoon *et al.*, 1998; Ahn *et al.*, 2002b). Aluminium polychloride and ferric sulphate have also been used in leachate treatment but less often (Monje-Ramírez *et al.*, 2004). Removal efficiencies and optimal doses vary depending on the study, mainly due to the characteristics of the leachate treated being different. The results of different studies are therefore not comparable.



#### **5.2.4. Jar test experiments with coagulants combined with flocculants**

It has been demonstrated that the use of coagulants combined with flocculants can improve floc settlement (Tatsi *et al.*, 2003; Amokrane *et al.*, 1997), so the next stage of the experiments was to test the efficiency of the coagulants combined with flocculants. Jar test experiments were carried out with the coagulants Ferric Chloride, Ferriclar, SAL-8.2 and PAX-18, combined with 4 anionic flocculants of different anionicity (Chemifloc- A/05.L, A/10.L, A/20.L, A/30.L) and a non ionic flocculant (Chemifloc-N/01.L), all supplied by Chemipol<sup>®</sup>. The coagulant PA/15 was not used in these experiments as it did not act combined with flocculants.

Coagulants were added to the leachate at a fixed dose of 1 ml/l (optimum dose previously selected) while flocculants dose varied from 0 to 18 ml/l (0, 3.5, 7, 10, 14 and 18 ml/l from a 2% emulsion of the original reagent) without pH adjustment. The pH was not modified after the treatment and was maintained at values around the initial pH. Table 8.31 shows the media and standard deviation of the COD and total solids concentration and pH of the leachate used in the experiments.

Foam formation was observed after the addition of the different coagulants, though it reduced after mixing, and had almost disappeared at the end of the treatment. The aspect of the flocs formed after the addition of coagulants combined with flocculants was very similar to the flocs formed with coagulant addition only, though they formed aggregates of higher size due to the flocculant action. Aluminium coagulants showed a better floc settlement than ferric coagulants, but at certain doses sludge did not settle and floated on the leachate surface. Figure 8.25 shows the aspect of the sludge floating on the leachate surface, whilst figure 8.26 illustrates the aspect of the sludge settled at the bottom of the vessels after the settlement stage for the different coagulants combined with flocculants.

For the analysis of the results obtained in these experiments, the optimal dose of flocculant for each coagulant was first selected and then, comparing the COD and total removal efficiencies obtained at this optimal dose, the best flocculant for each coagulant was selected. Figure 8.27 shows the COD and total removal efficiencies obtained with the different coagulants combined with different flocculants as a

function of the flocculant dose added, whilst figure 8.28 compares COD and total solids removal efficiencies obtained for each coagulant combined with the different flocculants at the optimal flocculant dose selected. The best flocculant for ferric coagulants was found to be A/20.L, whilst aluminium coagulants showed the best results in combination with the flocculant A/30.L.

Removal efficiencies achieved for the optimal combinations of coagulants and flocculants are compared in figure 8.29 and were between  $18.76 \pm 0.89\%$  and  $26.52 \pm 4.22\%$  for COD and between  $6.88 \pm 0.55\%$  and  $12.50 \pm 1.74\%$  for total solids. They were higher than the removal efficiencies obtained by the use of the coagulants alone, except the total solids removal efficiencies obtained with Ferriclar+A/20.L. A statistical analysis of variance (ANOVA) comparing the removal efficiencies obtained at the optimal combinations of coagulants and flocculants only showed differences statistically significant for total solids removal efficiencies.

Other authors have also used coagulants combined with flocculants for leachate treatment (Amokrane *et al.*, 1997; Lin *et al.*, 2000; Otal *et al.*, 2002; Tatsi *et al.*, 2003; Silva *et al.*, 2004 and Bila *et al.*, 2005). Removal efficiencies and optimal doses vary depending on the reagents employed and doses, and on the leachate characteristics.

Considering the results obtained with the use of coagulants combined with flocculants were better than the results obtained in previous experiments with the use of cationic flocculants or coagulants alone, it was decided to continue the investigation with coagulants combined with flocculants. The next set of experiments was carried out only with the combinations Ferric Chloride+A/20.L, SAL 8.2+A/30.L and PAX.18+A/30.L as total removal efficiencies obtained with Ferriclar+A/20.L were very low.

#### **5.2.5. Optimal coagulant and flocculant dose selection**

The next set of experiments was conducted with the aim of simultaneously optimising the coagulant and flocculant dose in the selected combination of reagents

in order to reduce costs, and to get a good performance of the process. Jar test experiments were carried out with the combination of reagents selected (Ferric Chloride+A/20.L, SAL 8.2 +A/30.L, PAX-18+A/30.L) varying the coagulant dose (0.5, 1, 1.5, 2 ml/l) and the flocculant dose (3.5, 7, 10, 14, 18 ml/l) without pH adjustment. The pH was not modified after the treatment and was maintained at values around the initial pH. Table 8.35 shows the media and standard deviation of the COD and total solids concentration, and pH of the leachate used in the experiments.

At doses higher than 1 ml/l foam formation was observed after coagulant addition. Flocs shape, size and settle ability and sludge formation varied depending on the reagents added and on the coagulant and flocculant dose applied. Sludge formed with aluminium coagulants combined with the flocculant A/30.L was more compact and separated from the supernatant more easily.

Figure 8.30 shows COD and total removal efficiencies obtained with the selected combinations of coagulants and flocculants as a function of the coagulant and flocculant dose added, whilst figure 8.31 shows COD and total solids removal efficiencies as a function of the flocculant dose applied for each dose of coagulant and for each combination of reagents. The curve obtained was generally adjusted to a polynomial equation. For the analysis of the results obtained in these experiments, the optimal dose of flocculant for each coagulant dose was first selected and then, comparing the COD and total removal efficiencies obtained at this optimal dose, the optimal coagulant dose was selected. The optimal coagulant and flocculant dose was selected following the same criterion used in previous experiments (i.e. COD and total solids removal efficiencies, floc size and settlement, sludge production, etc.). Figure 8.32 shows COD and total solids removal efficiencies obtained with the three combinations of reagents at the optimal dose of flocculant selected for each coagulant dose while figure 8.33 compares COD and total solids removal efficiencies obtained with the three combinations of reagents at the optimal coagulant and flocculant dose selected. The optimal doses selected were 0.5 ml/l of Ferric Chloride + 14 ml of A/20.L; 1 ml/l of SAL 8.2 + 10 ml/l of A/30.L and 0.5 ml/l of PAX-18 + 10 ml/l of A/30.L. Removal efficiencies achieved at these optimal

doses were between  $11.92 \pm 1.74\%$  and  $13.12 \pm 1.12\%$  for COD and between  $2.80 \pm 0.59\%$  and  $4.79 \pm 3.07\%$  for total solids. A statistical analysis of variance (ANOVA) comparing the removal efficiencies obtained at the optimal doses did not show differences statistically significant among the different combinations of coagulants and flocculants for COD or total solids removal efficiencies. Therefore, the research work continued with the three combinations of reagents and the optimal coagulant and flocculant doses selected.

COD and total solids removal efficiencies obtained in these experiments were lower than the results obtained in previous jar test experiments with coagulants combined with flocculants at a fixed coagulant dose of 1 ml/l. This could be due to the fact that the leachate employed in the experiments was sampled at different dates, and so their characteristics could differ. Considering this, the next stage of the experiments was dedicated to the study of the influence of the leachate strength on the performance of the coagulation-flocculation process.

#### **5.2.6. Leachate strength influence on the selected combinations of reagents**

The study of the leachate strength influence on the coagulation-flocculation process was carried out with six different leachate samples collected from the same leachate pond (B5), but at different dates. Table 8.39 shows the media and standard deviation of the COD and total solids concentration, and pH of the different leachates used in the experiments.

Figure 8.34 shows COD and total removal efficiencies obtained with the selected combinations of coagulants and flocculants as a function of the COD concentration of the leachate. This figure also includes the initial and final pH measured. As shown in figure 8.35 the pH decreases after coagulant and flocculant addition, and was of less than 0.5 pH units. A statistical analysis of variance (ANOVA) comparing the COD and total solids removal efficiencies obtained showed differences statistically significant among the different leachate strengths for SAL-8.2+A/30.L for COD and for SAL-8.2+A/30.L and PAX-18+A/30.L for total solids. Those differences were observed mainly among the leachates of highest

and lowest strength. All the reagents showed better results with a COD concentration of 21250 mg/l (leachate 3).

Other authors have demonstrated a relationship between the leachate strength and the required coagulant and/or flocculant dose (O'Melia *et al.*, 1999; Lin *et al.*, 2000; Ntampou *et al.*, 2006). Therefore, if the leachate to be treated is highly concentrated, new jar test experiments should be conducted in order to optimize the coagulant and flocculant dose, since they could require higher doses of reagents.

### **5.2.7. Effect of the pH adjustment on the combination of reagents selected**

During the previous experiments, pH did not significantly changed after the treatment, possibly due to the buffer capacity of the leachate. However, a pH adjustment can improve the organic matter removal efficiencies achieved by a coagulation-flocculation process, as has been previously demonstrated (Chen, 1996; Tatsi *et al.*, 2003; Monje-Ramírez *et al.*, 2004; Bila *et al.*, 2005). Considering this, the final stage of the coagulation-flocculation experiments was dedicated to studying the effect of a pH adjustment on the COD and total solids removal efficiencies achieved with the combination of reagents at the optimal dose previously selected. Table 8.41 shows the media and standard deviation of the COD and total solids concentration and pH of the leachate used in the experiments.

pH was adjusted to the values of 2, 4, 6, 10 and 12 before coagulant and flocculant addition with sulphuric acid (8 N) or sodium hydroxide (8 N). After adjusting the pH to 2, 4 and 6 abundant foam formation was observed. Figure 8.36 shows the aspect of the foam formed. Nanny *et al.* (2002) also observed this foam formation after the addition of hydrochloric acid due to CO<sub>2</sub> release during acidification. Leachate colour changed from black to brown after pH adjustment to acid values, as was previously observed by Aziz *et al.* (2007). Figure 8.37 shows the change of colour produced after adjusting the pH to a value of 2. A precipitate composed of fine flocs was also formed at most of the pH values tested. It was more abundant at pH 12. Rivas *et al.* (2004) also observed a precipitate after adjusting the pH of the leachate to acid values below 4.

Figures 8.38, 8.41 and 8.44 show a picture of the leachate after a coagulation-flocculation with Ferric Chloride+A/20.L, SAL-8.2+A/30.L and PAX-18+A/30.L, respectively, at different pH values and compared to the raw leachate. Figures 8.39, 8.42 and 8.45 show a picture of the supernatant after the process at the different pH values. The behaviour of the three combinations of reagents employed was very similar. Floc settlement at pH 2, 4 and 6 was poor and a change in the leachate colour was observed. The sludge settled at the bottom of the vessels was more easily separated from the supernatant at pH 10 and 12 and was more abundant at pH 12. Figure 8.40 includes a picture of the sludge formed with Ferric Chloride + A/20.L at pH 10 and 12 while figure 8.43 includes a picture of the sludge formed with SAL-8.2+A/30.L at pH 12.

Figure 8.46 compares COD and total removal efficiencies obtained after pH adjustment with and without coagulation-flocculation reagents addition as a function of the pH. COD and total solids removal efficiencies achieved with the different combinations of reagents were very similar and did not show differences statistically significant. Removal efficiencies achieved after pH adjustment and coagulant and flocculant addition varied from  $8.47 \pm 0.25\%$  to  $19.39 \pm 1.08\%$  for COD and from  $1.83 \pm 1.28$  to  $6.44 \pm 0.83\%$  for total solids. COD and total solids removal efficiencies achieved with the simple pH adjustment varied from  $5.17 \pm 0.17\%$  to  $12.60 \pm 1.04\%$  and from  $0.57 \pm 0.14\%$  to  $2.94 \pm 0.71\%$ , respectively. Generally, the highest removal efficiencies with or without coagulant or flocculant addition were obtained at pH 2 and the lowest at pH 6. Though the removal efficiencies were higher at pH 2, floc sedimentation at this pH was poor and most of the sludge remained on the leachate surface after the settlement stage. In addition, most of the removed COD ( $12.60 \pm 1.04\%$ ) and total solids ( $1.91 \pm 1.13\%$ ) were due to the sulphuric acid addition for pH adjustment. As a consequence, it should be concluded that a previous pH adjustment is not necessary since it deteriorates floc settlement and increases treatment cost because of the need to add reagents for pH adjustment, without significantly improving the removal efficiencies.

### 5.2.8. Final considerations

Generally, COD and total solids removal efficiencies achieved with the use of cationic flocculant or coagulants alone, or the use of coagulants combined with flocculants were low, below 27% for COD and below 13% for total solids. The effectiveness of the coagulation-flocculation process depends on other factors apart from the variables studied (reagents employed, dose, pH, organic compounds concentration) such as the leachate age (Amokrane *et al.*, 1997; Tatsi *et al.*, 2003; Rivas *et al.*, 2004) or the type of organic compounds (Stephenson and Duff, 1996).

It has been demonstrated that the coagulation-flocculation process is effective for the treatment of old leachates (with a low BOD<sub>5</sub>/COD relationship), but not appropriate for young leachates. According to some studies, COD removal efficiencies obtained by a coagulation-flocculation process are between 10-25% for young leachates and between 50-65% for stabilized leachates (Amokrane *et al.*, 1997). Other authors have obtained COD removal efficiencies for young leachates between 20 and 38% (Tatsi *et al.*, 2003) and for stabilized leachates 20% (Wang *et al.*, 2002), 23-27% (Silva *et al.*, 2003), 35-56% (Diamadopoulos, 1994), 45-60% (Kargi *et al.*, 2003), 50-55% (Trebouet *et al.*, 2001), 57% (Gau *et al.*, 1996) and 56-75% (Tatsi *et al.*, 2003). Only for leachates in methanogenic phase (DBO<sub>5</sub>/DQO <<0.1) COD removal efficiencies are in the range of 40-60% (Cossu *et al.*, 1995).

The lower removal efficiencies achieved with young leachates are attributed to a higher content of humic substances and volatile fatty acids of low molecular weight which can not be precipitated (Cossu *et al.*, 1995; Tatsi *et al.*, 2003). COD removal efficiencies obtained with Alhendín landfill leachate after the coagulation-flocculation process (<27%) are in the range of the results obtained by other authors for young leachates. However, this leachate shows intermediate characteristics between a young and an old leachate and it is partially stabilized because of leachate management practice (pond storage and recirculation) and the coexistence of wastes of different age in active and closed cells. Besides, the landfill receives only a small amount of organic matter since it is previously separated for compost production. As a consequence, the leachate organic content is lower. This lower presence of organic

matter in the leachate could decrease the effectiveness of the coagulation-flocculation process.

Considering the low removal efficiencies obtained after the treatment of Alhendín landfill leachate by a coagulation-flocculation process, this system should be combined with other treatment systems as a pre or post treatment stage. Coagulation-flocculation has been widely used in combination with other systems for the treatment of landfill leachate (Amokrane *et al.*, 1997; Trebouet *et al.*, 2001; (Gau *et al.*, 1996; Chen, 1996; Otal *et al.*, 2002; Ramírez *et al.*, 2000; Wang *et al.*, 2002; Monje-Ramírez *et al.*, 2004; Diamadopoulos *et al.*, 1994; Siegrist *et al.*, 1998; Ahn *et al.*, 2002b; Bila *et al.*, 2005; Lin *et al.*, 2000; Kargi *et al.*, 2003).

In combination with a biological system, the coagulation flocculation process can be used as a pre-treatment stage which would eliminate some of the organic matter and the possible toxic compounds contained in the leachate, allowing a more efficient secondary biological treatment (Tatsi *et al.*, 2003). Coagulation-flocculation can also be a good polishing stage after a biological process as it can eliminate recalcitrant compounds that cannot be removed by a biological treatment (Silva *et al.*, 2004). Coagulation-flocculation process could be used in combination with a submerged biological filter for Alhendín landfill leachate treatment as a pre or post treatment. Laboratory tests should be carried out to select the best treatment option.

### **5.3. LABORATORY SCALE SUBMERGED BIOLOGICAL FILTERS**

#### **5.3.1. Laboratory scale submerged biological filter plant used in Granada**

##### **5.3.1.1. Work plan**

These experiments were carried out with Alhendín landfill leachate samples collected from leachate ponds B4 and B5. The phases followed during this part of the experiments included the design and construction of the laboratory scale plant, support material selection and characterization, system start up and biofilm formation, and the study of the removal efficiencies of pollutants achieved with this system fed with landfill leachate working at different operating conditions. Table



8.43 includes the values of the main variables studied during the experiments. Firstly the plant consisted of two columns connected in series working in pre and post denitrification mode. The columns then worked separately and aerated and non aerated conditions were compared. After that, the two columns were aerated and the effect of the volumic load and recirculation on the system performance was studied. Finally, the effect of the hydraulic load on the removal rates was studied under aerated conditions.

#### **5.3.1.2. Description of the laboratory scale submerged biological filter plant used on the experiments carried out at Granada**

Figure 8.47 shows a picture of the laboratory scale submerged biological filter plant used on the experiments carried out at Granada. It was designed considering the results obtained in previous research work with a similar system involving domestic wastewater (Gálvez, 2001) and industrial wastewater (Ramos, 2003) treatment. The plant consisted of two methacrylate cylindrical columns of 2 m in height, with a bed height of 1 m and internal diameter of 6 cm. Two peristaltic pumps (Watson Marlow<sup>®</sup> 505S) were used for leachate feeding and recirculation. Air was supplied by a compressor (ABAC<sup>®</sup> LT270). The columns were initially connected in series but then they worked separately. A schematic diagram of the plant with the two columns working separately is shown in figure 8.48. Samples were collected every 24 hours from the inlet and the outlet of each column.

#### **5.3.1.3. Support material**

Support material used for biofilm formation consisted of pieces of brick measuring 6-8 mm. The selection of this ceramic material from industrial brick waste took into account previous investigations with submerged biological filters carried out by the research group MITA, University of Granada (Zamorano, 1996; Osorio, 1998; Gálvez, 2001; Ramos, 2003), as well as the consideration that it is catalogued as residue by Spanish and European legislation (CER 170103). Figure 8.49 shows a picture of the support material used. This material had an apparent density of 0.76 g/cm<sup>3</sup>, a real density of 2.87 g/cm<sup>3</sup>, a porosity of 47% and a specific surface area lower than 50 m<sup>2</sup>/g. An EDAX analysis showed that the support

material composition varied depending on the zone analysed (figure 8.50). Grounded samples showed a more homogenous composition (figure 8.51). The main elements detected on the grounded samples were silicon, calcium, aluminium and iron, with a media abundance of  $38.11\pm 0.51\%$ ,  $24.67\pm 0.66\%$ ,  $16.28\pm 0.28\%$  and  $8.16\pm 0.30\%$ , respectively. Its composition is typical of clay materials.

#### **5.3.1.4. System start up. Biofilm formation**

System start up required the formation of a stable biofilm on the support material. Microbial analysis of Alhendín landfill leachate samples showed that it contained  $1.6 \times 10^6$  ufc/ml of total mesophilic microorganisms and that they could be enriched in the leachate. This would eliminate the need of inoculating the plant as the microorganisms contained in the leachate could develop a biofilm. Mixed liquor from an activated sludge plant for domestic wastewater treatment has been used by other authors to accelerate biofilm formation on other biological systems for leachate treatment (Hoilijoki *et al.*, 2000; Zouboulis *et al.*, 2001; Jokela *et al.*, 2002). This considered, it was decided to use a mixture of leachate and mixed liquor at 50% to develop the biofilm. The mixture was passed through the system for 6 days with an inlet flow rate of 2 l/d, an internal recirculation of 100% and a hydraulic retention time of 15.9 h. Once a stable biofilm had developed on the support material, pollution removal ability and the effect of different variables on the performance of the system were studied.

#### **5.3.1.5. Previous considerations**

##### **A) Steady state conditions**

The submerged biological filter was maintained under the same conditions during one or two weeks (depending on the system stability). Steady state was generally reached at the second or third day and was kept under these conditions during the rest of the period studied. Figure 8.54 shows an example of the temporal evolution of COD removal efficiencies. It was generally adjusted to a logarithmic equation. Data under steady state conditions were used for the statistical analysis of the results. For data representation media and standard deviation of the data under steady state conditions were calculated.

## **B) Biofilter washing**

This system requires a periodic washing to avoid filter clogging. Upflow backwashing was carried out on a weekly basis to remove excess biomass. If the column was aerated, it was washed by applying firstly a rising flow of air ( $0.13 \text{ m}^3/\text{m}^3\text{min}$ ) for 1 minute, secondly, a rising flow of treated leachate ( $3.33 \text{ m}^3/\text{m}^3\text{min}$ ) and air ( $0.13 \text{ m}^3/\text{m}^3\text{min}$ ) for another minute and finally, a rising flow of treated leachate ( $1.33 \text{ m}^3/\text{m}^3\text{min}$ ) for 1 minute. If it was non aerated air was not used for the washing. Treated leachate was applied by the use of a pump (Rover<sup>®</sup> pompe IP 55).

### **5.3.1.6. Preliminary experiments in pre and post denitrification**

These experiments were carried out with two columns connected in series, one aerated and the other non aerated. The system worked under two configurations: pre-denitrification and post-denitrification, with the non aerated and aerated column receiving the raw leachate, respectively. Variable studied under these experiments were system configuration (pre or post denitrification), the type of column (aerated or non aerated) and the internal recirculation flow rate (100, 250 and 500%). Inlet flow rate was kept at 2 l/d with a hydraulic load of  $0.7 \text{ m}^3/\text{m}^2 \text{ d}$ . Parameters selected to study the effect of these variables were COD, BOD<sub>5</sub>, TSS, Total Kjeldahl nitrogen, ammonia nitrogen and pH.

Media and standard deviation of the concentration of the different parameters measured at the inlet and outlet of the two columns are included in tables 8.46 (COD and BOD<sub>5</sub>), 8.50 (TSS) and 8.54 (TKN and N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>). Total and partial COD, BOD<sub>5</sub>, TSS, TKN and N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> removal efficiencies achieved for each column (aerated and non aerated), for each recirculation rate tested and for the configurations pre and post denitrification are included in figures 8.57, 8.58, 8.60, 8.62 and 8.63 respectively.

The statistical analysis of variance performed, comparing removal efficiencies obtained under aerated and non aerated conditions, showed differences statistically significant ( $p < 0.05$ ) for all the parameters measured. In pre-denitrification the non aerated column showed higher removal efficiencies whereas in post-denitrification the aerated column showed better results, with the column receiving the raw

leachate being the most efficient. This behaviour could be due to the fact that the first column removed more easily biodegradable organic matter, whilst the second column received pollutants less easily biodegradable, or even certain compounds at toxic concentrations that would hinder higher removal efficiencies. Furthermore, as the first column received the recirculated leachate, a dilution effect produced which could avoid reaching toxic concentrations of inhibitory compounds of microbial processes. The presence of a second column did not significantly improved total removal efficiencies.

As for the effect of the recirculation, total removal efficiencies achieved in pre and post denitrification as a function of the recirculation rate applied are shown on figures 8.59 (COD and BOD<sub>5</sub>), 8.61 (TSS), 8.64 (TKN and N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>). Generally the best results were obtained at a recirculation rate of 250% and an increase to a 500% recirculation did not significantly improve the removal efficiencies achieved. This could indicate the presence of slowly degradable compounds in the case of COD and BOD<sub>5</sub> removal efficiencies, biofilm detachment in the case of TSS or air introduction in the case of nitrogen removal in pre-denitrification. The highest total media removal efficiencies achieved were 75.53±11.03% for COD, 92.85±7.15% for BOD<sub>5</sub>, 86.44±2.82% for TSS, 31.41±3.49% for TKN and 31.84±4.00 for N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. Nitrogen removal could be attributed to nitrification-denitrification processes, nitrogen assimilation (Degrémont, 1991), biofilm adsorption (Wik, 1999), air stripping (Çeçen *et al.*, 2000), aerobic deammonification (Hippen *et al.*, 1997), aerobic denitrification (Lloyd *et al.*, 1987), an anaerobic oxidation of ammonium (Anammox) (Domínguez *et al.*, 2005) or autotrophic denitrification (Koenig and Liu, 1996).

Table 8.58 shows the media and standard deviation of the pH values measured at the inlet and outlet of each column and figure 8.65 shows inlet and outlet pH values as a function of the recirculation rate applied. pH values increased after the treatment.

### **5.3.1.7. Comparing pollutants removal efficiencies achieved under aerated and non aerated conditions**

Considering that the presence of a second column did not significantly improved total removal efficiencies achieved, for the next set of experiments the two columns worked separately and aerated and non aerated conditions were compared. The recirculation rate was fixed at 250%, as higher recirculation rates did not significantly improve the results. Both columns were run with a continuous influent flow rate of 2 l/d so the hydraulic loading was  $0.7 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{d}$  and the hydraulic retention time was 15.95 h. In the aerated column, airflow rate was  $0.3 \text{ m}^3\text{air}/\text{m}^3\text{d}$ . Variables studied on this stage of the experiments were air supply (aerated or non aerated columns) and volumic organic loading rate ( $15.66\pm 0.75$ ,  $25.06\pm 2.58$  y  $31.06\pm 1.51 \text{ kg COD}/\text{m}^3\text{d}$ ). Parameters selected to study the effect of these variables were COD, BOD<sub>5</sub>, solids (TSS, VSS, TS), N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> and pH. The behaviour of different cations (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>) and anions (F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>) was also studied.

Media and standard deviation of the concentration of the different parameters measured at the inlet and outlet of the two columns at the different COD loading rates tested are included in tables 8.59 (COD and BOD<sub>5</sub>), 8.62 (TSS and VSS), 8.63 (TS) 8.66 (N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), 8.69 (pH), 8.72 (Na<sup>+</sup> and K<sup>+</sup>), 8.73 (Ca<sup>2+</sup> and Mg<sup>2+</sup>), 8.76 (F<sup>-</sup> and Cl<sup>-</sup>) and 8.77 (Br<sup>-</sup>). Figures 8.66 (COD and BOD<sub>5</sub>), 8.68 (TSS, VSS and TS) and 8.69 (N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) show removal efficiencies achieved as a function of the COD loading rate applied. Figures 8.71 and 8.72 show removal efficiencies achieved for the different cations and anions respectively. They are expressed as a function of the specific volumic loading rate of each cation or anion since the volumic loading varied depending on the element.

The statistical analysis of variance performed comparing removal efficiencies obtained under aerated and non aerated conditions showed differences statistically significant ( $p < 0.05$ ) for all the parameters measured, except Na<sup>+</sup> and K<sup>+</sup>. The aerated column showed better results for the parameters COD, BOD<sub>5</sub>, TS, N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup> and Br<sup>-</sup>, whereas higher TSS and VSS removal efficiencies were obtained with the non aerated column. Lower suspended solids removal efficiencies in the aerated column may be attributed to biofilm detachment and filter erosion

caused by rising air bubbles, resulting in an increase of the fraction of the suspended particles.

Generally, removal efficiencies reached a maximum at an organic loading rate of 25.06 kg COD/m<sup>3</sup>d and decreased at higher loading rates. Maximum COD, BOD<sub>5</sub>, TSS, VSS, TS and N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> removal efficiencies achieved at the non aerated column were 18.42±12.03%, 22.06±8.72%, 41.95±5.94%, 41.40±11.53%, 6.31±3.15% and 22.36±8.07%, respectively. At the aerated column maximum COD, BOD<sub>5</sub>, TSS, VSS, TS and N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> removal efficiencies reached 66.68±7.65%, 91.17±3.19%, 26.91±11.22%, 24.59±13.98%, 21.69±5.56% and 31.92±11.78%, respectively. The highest decrease in cations concentration was measured for Ca<sup>2+</sup> (60.99±14.16%) whereas among the anions it can be highlighted F<sup>-</sup> reduction in concentration that reached 100% on the aerated column. Cations reduction on concentration could be attributed to adsorption in the support material, as clays are negatively charged and can retain positively charged elements in their surface (Porta *et al.*, 1999). Microorganisms also have a net negative charge and are therefore able to perform cation exchange with metal ions in solution (Qasim *et al.*, 1994). Anions removal could be attributed to biofilm adsorption (Flemming, 1995).

Figure 8.70 shows inlet and outlet pH values as a function of the COD loading rate applied. pH values at the outlet of the non aerated column were around the initial pH values. However pH values at the outlet of the aerated column increase to values over 8.5. This increase on the pH values has also been observed by other authors in the treatment of landfill leachate by biological systems (Im *et al.*, 2001; Çeçen *et al.*, 2000; Kalyuzhnyi *et al.*, 2003) and has been attributed to the aeration and to volatile fatty acids removal.

#### **5.3.1.8. Effect of the volumic organic loading rate and the internal recirculation rate on the pollutants removal efficiencies under aerated conditions**

Considering the better results obtained under aerated conditions, for the rest of the experiments, only aerated columns were used. Influent flow rate was kept on 2 l/d. Variables studied at this stage of the experiments were COD volumic loading

rate ( $19.21 \pm 1.49$ ,  $27.12 \pm 3.58$ ,  $36.42 \pm 2.99$  and  $45.67 \pm 3.81$  kg COD/m<sup>3</sup>d) and the internal recirculation rate (200, 300 and 400%). Parameters selected to study the effect of these variables were COD, BOD<sub>5</sub>, total solids, pH and oxidation-reduction potential (Eh).

Media and standard deviation of the concentration of the different parameters measured at the inlet and outlet at the different COD loading rates and internal recirculation rates tested are included in tables 8.80 (COD and BOD<sub>5</sub>), 8.82 (TS) and 8.84 (pH and Eh). COD and BOD<sub>5</sub> removal efficiencies are shown on figure 8.73 as a function of the internal recirculation rate applied and on figure 8.74 as a function of the COD volumic loading rate. Figure 8.75 shows total solids removal efficiencies achieved as a function of the COD volumic loading rate and the internal recirculation rate applied. pH and Eh values at the outlet of the columns are expressed as a function of the COD volumic loading rate on figure 8.76 and as a function of the internal recirculation rate on figure 8.77.

The best results were obtained for an internal recirculation rate of 200% and COD volumic organic loadings rates of  $19.21 \pm 1.49$  and  $27.12 \pm 3.58$  kg COD/m<sup>3</sup>d. At volumic organic loading rates over  $36.42 \pm 2.99$  kg COD/m<sup>3</sup>d an increase in the recirculation rate over 200% resulted in a decrease on COD, BOD<sub>5</sub> and total solids removal efficiencies. This could be caused by an accumulation of toxic and/or non biodegradable compounds. Maximum COD, BOD<sub>5</sub> and TS and removal efficiencies achieved were  $54.76 \pm 5.98\%$ ,  $85.19 \pm 5.01\%$  and  $21.18 \pm 5.31\%$ , respectively. pH values increased at the outlet of the plant while oxidation reduction potential values decreased.

#### **5.3.1.9. Effect of the hydraulic loading on the pollutants removal efficiencies under aerated conditions**

Finally, the effect of the hydraulic loading on the performance of the system under aerated conditions was investigated. Considering the benefits of the recirculation and that recirculation rates higher than 200% did not significantly improve pollutants removal efficiencies, a 200% recirculation rate was selected for these experiments. The plant worked first in batch mode and then in continuous

mode at different hydraulic loading rates (0.71, 1.41, 2.83 and 4.24 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>d). These experiments were carried out with Alhendín landfill leachate samples of three different concentrations (COD = 5132.81±379.26 for leachate 1, 15187.50±492.23 for leachate 2 and 30125.00±873.21 for leachate 3) (table 8.86). Parameters selected to study the effect of the hydraulic loading were COD, BOD<sub>5</sub>, solids (TSS, VSS, TS), pH, oxidation-reduction potential and conductivity.

#### **A) Experiments in batch mode**

The plant was maintained under the same conditions with the same leachate in batch mode for a week with the aim of determining maximum pollutant removal efficiencies achievable and the time needed for it.

COD concentration at the outlet of the plant and COD removal efficiencies as a function of time for the three leachate concentrations tested are shown in figure 8.78. The evolution of COD removal efficiencies with time was adjusted to a logarithmic equation. A similar behaviour was observed for BOD<sub>5</sub> (figure 8.79). COD and BOD<sub>5</sub> removal efficiencies were stabilized after the second day of operation and kept around 56-60% and 83-97% respectively, for the rest of the period studied. COD concentrations at the outlet of the plant after 7 days working in batch mode were 2312.50 mg/l for leachate 1, 4625.00 mg/l for leachate 2 and 9750.00 mg/l for leachate 3, whilst BOD<sub>5</sub> concentrations reached 161.25 mg/l for leachate 1, 73.75 mg/l for leachate 2 and 175.00 mg/l for leachate 3. These values would probably correspond to non biodegradable organic matter as was previously reported by Agdag *et al.* (2005). BOD<sub>5</sub>/COD relationship (figure 8.80) decreased with time and kept in values around 0.07 for leachate 1 and around 0.02 for leachates 2 and 3. The low BOD<sub>5</sub> concentration as compared to COD values at the outlet of the plant would indicate that nearly all the biodegradable organic matter contained on the leachate had been removed, remaining only recalcitrant or hardly biodegradable compounds (Zaloum *et al.*, 1997).

These results are in line with the findings of Bae *et al.* (1999) who observed a decrease in biodegradability in a leachate treated by a biological process and the presence of recalcitrant compounds. Humic and fulvic acids are an example of



recalcitrant compounds contained in landfill leachates (Wichitsathian *et al.*, 2004; Zouboulis *et al.*, 2004). The percentage of non biodegradable compounds varies depending on the leachate. For Smith (1995b) it corresponded to the 20% of COD, whilst for Bae *et al.* (1999) it was found to be a 30% of de COD (Chian, 1977). For Alhendín landfill leachate, considering the results obtained after the experiments in batch mode, it could be concluded that around the 40% of the COD is non biodegradable. Therefore, the maximum removal efficiencies achievable by a submerged biological filter in the treatment of this leachate would be 55-60% of the COD and 83-97% of BOD<sub>5</sub>.

Similarly to COD and BOD<sub>5</sub>, TSS and VSS (figures 8.81 and 8.82) removal efficiencies were adjusted to logarithmic equations. After the second or third day of operation, TSS and VSS removal efficiencies were maintained around a constant value. TSS and VSS removal were different for the three different leachates tested with differences statistically significant ( $p < 0.05$ ) among them. TSS removal efficiencies were around  $5.41 \pm 3.11\%$  for leachate 2, around  $36.14 \pm 5.49\%$  for leachate 1 and around  $75.55 \pm 1.14\%$  for leachate 3. VSS removal efficiencies achieved were around  $18.41 \pm 4.27\%$  for leachate 2, around  $48.70 \pm 2.64\%$  for leachate 1 and around  $64.20 \pm 3.80\%$  for leachate 3. Total solids removal efficiencies also were stabilized during the first days of operation but were generally low (figure 8.85). The lowest removal efficiencies were obtained for leachate 2 (around  $3.34 \pm 1.40\%$ ) as compared to around  $5.66 \pm 3.63\%$  for leachate 1 and around  $13.03 \pm 2.34\%$  for leachate 3.

The evolution with time of pH and oxidation-reduction potential values at the outlet of the plant (figure 8.86) was also adjusted to logarithmic equations. pH values increased whereas oxidation-reduction potential values decreased. Figure 8.87 confirms the relationship between pH and oxidation-reduction potential values in the outlet leachate. Conductivity removal efficiencies (figure 8.88) were generally low ( $< 20\%$ ). The best results were obtained with leachate 3.

## **B) Experiments in continuous mode**

Under these experiments in continuous mode the plant was fed at different influent flow rates (2 l/d a 4, 8 and 12 l/d), corresponding to hydraulic loading rates of 0.71, 1.41, 2.83 and 4.24 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>d respectively and to hydraulic retention times of 15.95, 7.97, 3.99 and 2.66 hours respectively.

Media and standard deviation of the concentration of the different parameters measured at the inlet and outlet at the different hydraulic loading rates tested are included in tables 8.90 (COD and BOD<sub>5</sub>), 8.92 (TSS and VSS), 8.94 (TS) and 8.96 (pH and Eh).

COD and BOD<sub>5</sub> removal efficiencies achieved with the three leachates tested are shown on figure 8.89 as a function of the hydraulic load applied and on figure 8.91 as a function of the COD volumic loading rate. COD and BOD<sub>5</sub> efficiencies decreased with increasing hydraulic loading rates while the hydraulic retention time was decreased and the COD volumic loading rate was increased. The best results were obtained with the leachate of lowest strength (leachate 1) at hydraulic loading rates of 0.71 and 1.41 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>d and COD loading rates below 14 kg COD/m<sup>3</sup>d, where COD removal efficiencies were around 60%. Considering that around the 40% of the COD of the leachate is non biodegradable as we demonstrated in the experiments in batch, only in this case the plant was working under optimal conditions. At higher hydraulic loading rates or with leachates of higher strength biodegradable organic matter would remain on the effluent as confirmed by the BOD<sub>5</sub>/COD relationship (figure 8.90). Smith (1995b), Chua *et al.* (1997) and Matarán *et al.* (2002) also observed a decrease on COD removal efficiencies with the increase on hydraulic loading rates in the treatment of landfill leachate by fixed film biological processes.

TSS and VSS removal efficiencies achieved with the three leachates tested are shown on figure 8.92 as a function of the hydraulic load applied and on figure 8.93 as a function of the COD volumic loading rate. These two parameters showed differences statistically significant among the different leachates tested, but not among the different hydraulic loading rates applied. This would indicate that

suspended solids removal is mainly a physical process that can be produced even at low hydraulic retention times. Maximum TSS and VSS removal efficiencies reached  $86.89 \pm 2.07\%$  and  $82.04 \pm 3.56\%$ , respectively. TS removal efficiencies achieved with the three leachates tested are shown on figure 8.94 as a function of the hydraulic load applied and on figure 8.95 as a function of the COD volumic loading rate. Total solids removal efficiencies were low ( $<20\%$  in most cases). The best results were obtained with the lowest hydraulic and volumic loading rates.

Figure 8.96 shows pH and oxidation-reduction potential values at the outlet of the plant as a function of the hydraulic load for the three leachates tested. As occurred in previous experiments, pH values increased at the outlet of the plant up to 0.48 units while oxidation-reduction potential values decreased up to 27 mV.

Unpleasant leachate odour was eliminated and the colour changed from black to light brown, observed after a 1:100 dilution (figure 8.97).

Results obtained showed that the plant should work at hydraulic loading rates lower than  $0.71 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{d}$ . During months with high precipitations, it would be necessary to have a leachate storage system to dose it to the plant.

#### **5.3.1.10. Final considerations**

Results of the experiments about Alhendín landfill leachate treatment by a biological submerged filter demonstrated the feasibility of this technology for the removal of the biodegradable fraction of the organic matter contained in the leachate. However, in spite of obtaining high removal efficiencies, the concentration of most of the parameters on the effluent leachate was still high since this biological system is not able to remove recalcitrant compounds. Therefore, this system should be combined to another or other systems as pre or post treatment.

Physico-chemical treatment systems are widely used in combination with biological treatments as they are able to remove recalcitrant compounds (Baumgarten *et al.*, 1996; Horan *et al.*, 1997; Bohdziewicz *et al.*, 2001; Li *et al.*, 2001; Ahn *et al.*, 2002; Schwarzenbeck *et al.*, 2003; Bila *et al.*, 2005; Uygur *et al.*, 2004). Among all the physico-chemical systems, coagulation-flocculation is one of

the most commonly used in combination with biological systems (Gau *et al.*, 1996; Chen, 1996; Ahn *et al.*, 2002b; Bila *et al.*, 2005; Lin *et al.*, 2000; Kargi *et al.*, 2003; Uygur *et al.*, 2004). New experiments combining the coagulation flocculation process previously investigated and the submerged biological filter as a pre or post treatment should be carried out in future work in order to achieve a full leachate treatment. Considering the high content of ammonia nitrogen of the leachate and the low nitrogen removal efficiencies obtained with the submerged biological filter, the use of alternative physico-chemical systems for ammonia removal such as MAP precipitation or air stripping (Kabdash *et al.*, 2000) would be recommended.

During the experiments some operational problems such as failure and deterioration of some equipment (peristaltic pumps, analytical instrumentation, etc.) were observed, and attributed to the high aggression of the leachate. For this reason, it is recommended that high resistant equipment is used.

### **5.3.2. Laboratory scale submerged biological filter plant used in Bristol**

#### **5.3.2.1. Work plan**

These experiments were carried out with Harnhill landfill leachate samples collected from leachate tower 3. The phases followed during this part of the experiments included the design and construction of the laboratory scale plant, support material selection and characterization, system start up and biofilm formation, and the study of the effect of the temperature on the performance of the system. The experiments were done in triplicate, with 3 identical aerated columns working under the same conditions. A control column without microorganisms was also attempted to construct. Operating conditions (table 8.98) were an inlet flow rate of 0.6 l/d which corresponded to a hydraulic load of 0.21 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>d and hydraulic retention time of 15.95 h, a COD volumic loading rate of 23.51±6.31 kg COD/m<sup>3</sup>d, an internal recirculation rate of 200% and an air flow rate of 33.96 m<sup>3</sup>aire/m<sup>3</sup>d. The temperatures tested were 20, 30, 40 and 45 °C.

### **5.3.2.2. Description of the laboratory scale submerged biological filter plant used on the experiments carried out at Bristol**

Figure 8.98 shows a picture of the laboratory scale submerged biological filter plant used on the experiments carried out at Bristol. It was designed considering the results obtained in previous research work with a similar system for the treatment of landfill leachate (Matarán, 2002), as well as considering the dimensions of the plant used in Granada. The plant consisted of 4 cylindrical columns (a triplicate and a control column) of 41.7 cm in height, with a bed height of 30 cm and internal diameter of 6 cm. A peristaltic pump (Watson Marlow<sup>®</sup> 205U) was used for leachate feeding and recirculation. Air was supplied by fish pumps. The columns were placed inside a temperature controller (Stuart<sup>®</sup> Scientific). Samples were collected every 24 hours from the inlet and the outlet of each column.

### **5.3.2.3. Support material**

Support material used for biofilm formation consisted of pieces of brick measuring 6.7-10 mm. Figure 8.99 shows a picture of the support material used. This material had an apparent density of 1.18 g/cm<sup>3</sup>, a real density of 2.68 g/cm<sup>3</sup> and a porosity of 56.06%. Their characteristics slightly differed from the support material used at Granada, even though the material used was the same. Figure 8.100 shows ESEM pictures of the support material at different scales. An EDAX analysis showed that the support material composition varied depending on the zone analysed (figure 8.101). Grounded samples showed a more homogeneous composition (figure 8.102). The main elements detected on the grounded samples were silicon, aluminium and iron, with a media abundance of 65.41±0.30, 16.89±0.30 and 11.50±0.60% respectively. Small amounts of sodium, potassium, magnesium, calcium and titanium were also detected. It had higher silicon and iron content and lower calcium content than the support material used in Granada.

### **5.3.2.4. System start up. Biofilm formation**

For biofilm formation on the support material, 3 of the columns were inoculated with mixed liquor from a domestic wastewater treatment plant whereas the other column was fed only with leachate. The development of the biofilm formed on the

support material was investigated by sampling individual brick shards at different times throughout a two week period. Biofilm formed on each brick shard sampled was extracted and microbial counting for aerobes and anaerobes was performed. Results of the plate counting are shown in tables 8.101 (aerobes/facultative) and 8.102 (anaerobes). The data obtained for the four columns were very similar without showing differences statistically significant ( $p < 0.05$ ) among them. From these results it can be deduced that it is not necessary to inoculate the columns with mixed liquor as the biofilm can also be formed with the own microorganisms contained in the leachate.

The evolution of biofilm formation with time is shown in figure 8.103. Aerobes and anaerobes curves were adjusted to logarithmic equations. The proportion of anaerobes was always lower (by about a log-fold) at all time points. Bacterial colonization of the support material was very rapid. After 24 hours of immersion on the reactors a stable biofilm had developed on the support material.

The diversity of the flora recovered by viable count was high (figure 8.104); from 8 to 15 different colonial morphotypes were observed in total. Similarly, the Gram stain and microscopic observations (figures 8.105, 8.106 and 8.107) showed a high variety of different types of species including Gram positive and Gram negative rods, cocci and filamentous types of different sizes and in different arrangements.

ESEM pictures of the support material (figure 8.108) demonstrated biofilm formation. Once a stable biofilm had developed on the support material, the effect of the temperature on the performance of the system was studied.

#### **5.3.2.5. Previous considerations**

##### **A) Steady state conditions**

The submerged biological filter was maintained under the same conditions during 7 days. As there was a triplicate of the experiments, representative data could be obtained in a shorter period of time. Steady state was generally reached at the first or second day and was kept under these conditions during the rest of the period

studied. Figure 8.109 shows an example of the temporal evolution of COD removal efficiencies (media of the results of the 3 columns). It was generally adjusted to a logarithmic equation. The three columns working under the same conditions showed similar results without showing differences statistically significant ( $p < 0.05$ ) for any of the parameters measured. This homogeneity on the results of the triplicate of the experiment demonstrates its reproducibility. Media and standard deviation of the data obtained with the three identical columns under steady state conditions was calculated for data analysis and representation.

### **B) Biofilter washing**

The biofilter was washed manually every 7 days by emptying the content of the columns into a recipient with treated leachate and shaking it in order to eliminate the excess of biofilm and solids retained on the filter that could cause filter clogging.

### **C) Establishment of a “control column”**

Attempts to establish a “control column” free of microorganisms were made with the aim of determining removal efficiencies not attributed to biological processes. Firstly, chloroform was added at doses from several drops to several millilitres. COD removal efficiencies were reduced from 30% to 2% (Figure 8.110). However, after a few days of continuous addition of chloroform, microorganisms became resistant and the addition of more chloroform did not produce any effect. After that, 1 ml of the antibiotic Gentamicin (SIGMA<sup>®</sup> G1397, 50 mg/ml) was added. COD removal efficiencies dropped from more than a 20% to a 10, 4 an even 0%. However, after a few days adding this antibiotic, as happened with chloroform, it did not produce any effect as microorganisms became resistant.

Even though the control column could not be established, the results obtained when the reagent added was effective, demonstrated the significant contribution of the microorganisms to COD removal. Moreover, it demonstrated the high resistance of the biofilm to antibiotic and other toxic agents and its high adaptability to adverse conditions.

### **5.3.2.6. Effect of the temperature on pollutant removal efficiencies achieved under aerated conditions**

These experiments were carried out with Harnhill leachate samples extracted from tower 3 on two different dates (07/11/2005 and 21/11/2005). Temperatures tested were 20, 30, 40 and 45°C, which is the range of growth of mesophile microorganisms (Prescott *et al.*, 2004). Parameters selected to study the effect of the temperature were COD, BOD<sub>5</sub>, total suspended solids, pH, oxidation-reduction potential and conductivity.

COD and BOD<sub>5</sub> removal efficiencies as a function of the temperature were adjusted to a polynomial equation (figure 8.111), but they did not follow the Arrhenius equation (exponential) (Prescott *et al.*, 2004; Schwarzenbeck *et al.*, 2003). This could be due to the fact that microorganisms were forming a biofilm where they are more resistant to environmental conditions and where microorganisms with different optimal temperature of growth are developed. Maximum COD and BOD<sub>5</sub> removal efficiencies (35.35±6.60% and 73.85±5.53%, respectively) were obtained at a temperature of 40°C. Total suspended solids removal efficiencies (figure 8.112) slightly increased with the temperature and were between 83.36±4.12 and 90.12±4.74%.

pH values increased at the outlet of the columns at all temperature tested and this increase was between 0.5 and 1 pH units (figure 8.113). The highest pH increase was measured at the temperatures of 30 and 40°C when the highest COD and BOD<sub>5</sub> removal efficiencies were achieved. This pH increase could be due to the aeration or to the removal of acid compounds (acetate and other fatty acids) contained in the leachate. The oxidation-reduction potential at the outlet of the column decreased in from 32.77 mV to 62.01 mV and the highest decrease in Eh values was also measured at the temperatures of 30 and 40°C (figure 8.114). The highest conductivity removal efficiencies (27.54±3.38%) were measured at 30°C (figure 8.115). This decrease in conductivity values could be attributed to the removal of fatty acids ionic species into non ionic CO<sub>2</sub> gas or to the combination of metal ions and oxygen or other anions to produce insoluble metal salts (e.g. oxides or metal particles).



Heavy metal analysis included silver, arsenic, cadmium, cobalt, chromium, copper, iron, mercury, manganese, nickel, lead and zinc. Total, suspended and dissolved fractions of each metal were analysed. Figures 8.116 and 8.117 show total, dissolved and suspended fractions concentrations of the different heavy metals at the different temperatures tested. The metals, silver, cadmium, mercury and lead showed quite low concentrations (<0.1 mg/l in most cases) and were excluded from the analysis. Most of the heavy metals analysed were mainly on the dissolved form. Total, dissolved and suspended concentrations of the different heavy metals at the inlet and outlet of the columns (media of the three columns) as a function of the temperature are shown in figures 8.118 and 8.119. Heavy metal removal efficiencies depended on the heavy metal and on the fraction analysed. Dissolved fractions removal efficiencies were generally low whereas suspended fractions reached 90% in some metals. In some cases an increase in the concentration of some fractions was observed (e.g. cobalt, chromium).

Other authors have also investigated heavy metal removal from landfill leachate by biological processes and the results varied depending on the study and on the heavy metals analysed (Wu *et al.*, 1988; Chiang, 1989; Thirumurthi, 1990; Avezzú *et al.*, 1995; Chen, 1996). Heavy metal removal on a biofilter is mainly attributed to combined processes of precipitation, coagulation and biofilm adsorption (Wu *et al.*, 1988). Heavy metal adsorption is affected by the pH (Vílchez, 2005), hence pH changes at the different temperatures could affect heavy metal speciation.

The behaviour of heavy metals in biological systems and their fate is very complex and is related to the operating conditions and influent characteristics (Avezzú *et al.*, 1995). Results obtained demonstrated the complexity of the process. Therefore, research exclusively dedicated to the study of heavy metal removal capacity of the system should be developed. Due to the low heavy metal content of the leachate, it might be necessary to increase its concentration for a proper study. In spite of that, results obtained demonstrated that the presence of heavy metal does not produce a toxic effect on the biofilter.

#### **5.3.2.7. Final considerations**

The brief study carried out about Harnhill landfill leachate treatment by an aerated biological submerged filter demonstrated the feasibility of this technology for the removal of the biodegradable fraction of the organic matter contained in the leachate. However, more extensive research would be needed to determine the best operating conditions and the maximum pollutant removal efficiencies achievable. As with Alhendín landfill leachate, due to the inability of the system to remove the refractory compounds contained in the leachate, the biological aerated filter should be combined with other treatment systems as pre or post treatment.

#### **5.4. LANDFILL LEACHATE TREATMENT AND ELECTRICITY GENERATION USING MICROBIAL FUEL CELLS AND COMPARISON WITH A BIOLOGICAL AERATED FILTER**

See the corresponded section written in English (pages 477-527).

#### **6. CONCLUSIONS**

See the corresponded section translated into English (pages 531-533).

#### **7. REFERENCES**

All references are indicated in pages 536-596.

## **ANEXO II: FIGURAS**

---



## **ÍNDICE DE FIGURAS**

### **2. LA PROBLEMÁTICA DE LOS LIXIVIADOS PROCEDENTES DE VERTEDEROS DE RESIDUOS URBANOS**

- Figura 2.1. Destino de los residuos municipales por países en 2002 (%) (Eurostat, 2005).....3
- Figura 2.2. Generación y tratamiento de los residuos municipales de la Europa de los 25 desde 1995 a 2003 (Millones de Toneladas) (Eurostat, 2005).....4
- Figura 2.3. Lixiviado de vertedero.....5
- Figura 2.4. Factores de un balance hídrico en un vertedero (En color azul las entradas y en rojo las salidas) (Adaptado de Bueno *et al.*, 1997).....8
- Figura 2.5. Origen de algunos de los compuestos presentes en el lixiviados (Bueno *et al.*, 1997).....13
- Figura 2.6. Principales etapas degradativas que describen la descomposición anaerobia (El-Fadel *et al.*, 1997).....14
- Figura 2.7. Evolución de la composición del lixiviado en función de la etapa de degradación de los residuos (Kjeldsen *et al.*, 2002).....17
- Figura 2.8. Cambio en la concentración de DQO y de DBO<sub>5</sub> en función de la edad del vertedero (Ehrig *et al.*, 1983).....31
- Figura 2.9. Ríos contaminados con lixiviados.....42

### **3. LEGISLACIÓN APLICABLE**

- Figura 3.1. Vertido de lixiviados.....50

### **4. GESTIÓN DE LIXIVIADOS**

- Figura 4.1. Balsa de recogida de lixiviados.....55
- Figura 4.2. Evaporador.....66
- Figura 4.3. Torre de stripping para tratamiento de lixiviado.....78
- Figura 4.4. Planta de ósmosis inversa.....82
- Figura 4.5. Tratamiento de lixiviado mediante fangos activos.....96
- Figura 4.6. Biorreactor de membranas sumergidas.....100
- Figura 4.7. Visualización de una biopelícula a través de microscopía electrónica de barrido de superficie (Branda *et al.*, 2005).....105
- Figura 4.8. Formación de la biopelícula (Adaptado de Singh *et al.* (2006)).....106
- Figura 4.9. Lecho bacteriano o filtro percolador.....108
- Figura 4.10. Contactores biológicos rotatorios.....109

- Figura 4.11. Principio de funcionamiento de una MFC (Rabaey and Verstraete 2005).....	118
- Figura 4.12. Tratamiento de lixiviado mediante lagunaje.....	125
- Figura 4.13. Lecho de carrizos utilizado para tratamiento de lixiviado.....	128
- Figura 4.14. Esquema de la planta de tratamiento de lixiviados del vertedero de Dimmer (Inglaterra).....	132
- Figura 4.15. Esquema de funcionamiento de la planta de tratamiento de lixiviado de Xilo.....	133
- Figura 4.16. Esquema de funcionamiento de la planta de tratamiento de lixiviado de Mirabel.....	134
- Figura 4.17. Planta de tratamiento de lixiviado de Mirabel.....	135

## 7. MATERIALES Y MÉTODOS

- Figura 7.1. Plano del vertedero de rechazo de Alhendín.....	152
- Figura 7.2. Balsas de recogida de lixiviados B3 (A) y B4 (B) del vertedero de rechazo de Alhendín (Granada).....	153
- Figura 7.3. Balsas de recogida de lixiviados B5 (A) y B6 (B) del vertedero de rechazo de Alhendín (Granada).....	154
- Figura 7.4. Plano del vertedero con la ubicación de las fases y de los puntos de extracción y monitoreo.....	156
- Figura 7.5. Floculador.....	159
- Figura 7.6. Bloques térmicos usados para la digestión de las muestras (A) Granada, (B) Bristol.....	166
- Figura 7.7. Espectrofotómetros empleados usados (A) Granada, (B) Bristol.	
- Figura 7.8. Ejemplo de recta de calibración de la DQO.....	167
- Figura 7.9. Equipo de determinación de DBO <sub>5</sub> por método manométrico.....	170
- Figura 7.10. Botella Winkler.....	176
- Figura 7.11. Valoración.....	177
- Figura 7.12. Equipo de filtración.....	182
- Figura 7.13. Viales de plástico para centrifugación.....	183
- Figura 7.14. pHmetros: (A) pHmetro de sobremesa empleado en Granada, (B) pHmetro portátil empleado en Bristol.....	186
- Figura 7.15. Cromatograma de análisis de aniones.....	194
- Figura 7.16. Cromatógrafo iónico empleado en los análisis realizados en Granada.....	195

- Figura 7.17. Cromatógrafo iónico empleado en los análisis realizados en Bristol.....	196
- Figura 7.18. Cromatograma de análisis de cationes.....	199
- Figura 7.19. Espectro de infrarrojo.....	204
- Figura 7.20. Siembra en espiral: (A) Aspecto de la placa sembrada, (B) Rejilla para recuento.....	207
- Figura 7.21. Equipo para siembra automática en espiral.....	207
- Figura 7.22. Tinción de Gram.....	210
- Figura 7.23. Análisis mediante EDAX.....	214

## 8. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Caracterización de los lixiviados

- Figura 8.1. Comparativa de la DQO media de las distintas balsas analizadas en los períodos muestreados.....	226
- Figura 8.2. Comparativa de la DBO <sub>5</sub> media de las distintas balsas analizadas en los períodos muestreados.....	227
- Figura 8.3. Comparativa de la relación DBO <sub>5</sub> /DQO media obtenida en las distintas balsas analizadas en los períodos muestreados.....	229
- Figura 8.4. Comparativa de la concentración de sólidos totales media obtenida en las distintas balsas analizadas en los períodos muestreados.....	230
- Figura 8.5. Proporción de la parte en suspensión y disuelta, así como de la parte volátil y fija de los sólidos contenidos en el lixiviado de las distintas balsas.....	231
- Figura 8.6. Comparativa de la concentración de nitrógeno en forma de amonio media obtenida en las distintas balsas analizadas en los períodos muestreados.....	233
- Figura 8.7. Curva de valoración y curva diferencial del lixiviado de la balsa B6 del vertedero de Alhendín obtenida tras la valoración de 20 ml de lixiviado con HCl (1 M).....	235
- Figura 8.8. Variación temporal de los principales constituyentes del lixiviado en el período muestreado.....	240
- Figura 8.9. Relación entre la precipitación y temperatura media y la DQO durante el período muestreado (Datos de una estación meteorológica cercana al vertedero).....	242
- Figura 8.10. Evolución de las relaciones DBO <sub>5</sub> /DQO y STV/STF durante el período muestreado.....	243
- Figura 8.11. Gráfico de componentes en espacio rotado (1ª fase).....	254
- Figura 8.12. Gráfico de componentes en espacio rotado (2ª fase).....	257

- Figura 8.13. Comparación del espectro de infrarrojo de la materia seca con el de citrato sódico.....267
- Figura 8.14. Principales componentes de las cenizas, obtenidos tras análisis mediante EDAX.....268
- Figura 8.15. Curva de valoración y curva diferencial del lixiviado del vertedero de Harnhill obtenida tras la valoración de 20 ml de lixiviado con HCl (1 M).....270
- Figura 8.16. Principales componentes del precipitado ácido obtenidos tras análisis mediante EDAX.....272
- Figura 8.17. Comparación de los espectros de infrarrojo del precipitado ácido del lixiviado del vertedero de Harnhill y el de ácido benzoico.....273
- Figura. 8.18. Parte disuelta y en suspensión de los diferentes metales analizados.....276

### **Coagulación-floculación**

- Figura 8.19. Rendimientos de eliminación de DQO y de ST en función de la dosis para los diferentes floculantes catiónicos ensayados.....294
- Figura 8.20. Comparativa de los resultados obtenidos con las dosis óptimas para los distintos floculantes catiónicos.....297
- Figura 8.21. Comparativa del aspecto de las espumas formadas con (de izquierda a derecha) Cloruro férrico, Ferriclar, SAL-8.2 y PAX-18.....301
- Figura 8.22. Cambio de color del lixiviado al añadir el coagulante PA/15 a las dosis de 2 y 3 ml/l con respecto al lixiviado bruto.....302
- Figura 8.23. Rendimientos de eliminación de DQO y de ST en función de la dosis para los diferentes coagulantes ensayados y curvas de ajuste.....304
- Figura 8.24. Comparativa de los rendimientos de eliminación de DQO y ST obtenidos con los distintos coagulantes a la dosis óptima (1ml/l).....307
- Figura 8.25. Fango en superficie tras la sedimentación formado con coagulantes combinados con floculantes. (A) Cloruro férrico+floculante; (B) Ferriclar+ floculante; (C) SAL-8.2+floculante; (D) PAX-18+floculante.....312
- Figura 8.26. Aspecto del fango sedimentado formado con coagulantes combinados con floculantes. (A) Cloruro férrico+floculante; (B) Ferriclar+floculante; (C) SAL-8.2+floculante; (D) PAX-18+floculante.....312
- Figura 8.27. Rendimientos de eliminación de DQO y ST obtenidos con los distintos coagulantes a una dosis de 1ml/l en combinación con distintos floculantes a diferentes dosis.....313
- Figura 8.28. Rendimientos de eliminación de DQO y ST obtenidos para cada floculante a su dosis óptima en combinación con los distintos coagulantes a una dosis de 1ml/l y comparado con los rendimientos obtenidos sin adición de floculante.....318



- Figura 8.29. Comparativa entre las combinaciones óptimas de coagulantes+floculantes.....	320
- Figura 8.30. Rendimientos de eliminación de DQO y de ST a distintas dosis de coagulante y de floculante.....	324
- Figura 8.31. Rendimientos de eliminación de DQO y de ST a distintas dosis de coagulante y de floculante y curvas de ajuste.....	326
- Figura 8.32. Rendimientos de eliminación de DQO y ST obtenidos para cada dosis de coagulante a su dosis óptima de floculante para cada combinación de reactivos.....	328
- Figura 8.33. Comparación entre las combinaciones seleccionadas a las dosis óptimas respectivas de coagulante y de floculante.....	330
- Figura 8.34. Comparación de los rendimientos de eliminación de DQO y de sólidos totales y variación en el pH para las distintas combinaciones de reactivos seleccionadas tras aplicarlos a lixiviados de diferente concentración.....	333
- Figura 8.35. Unidades de diferencia de pH tras la adición de reactivos.....	334
- Figura 8.36. Aspecto de las espumas formadas al ajustar el pH con ácido sulfúrico 8 N.....	337
- Figura 8.37. Cambio de color tras ajuste a pH 2.....	337
- Figura 8.38. Aspecto del lixiviado tras coagulación-floculación con Cloruro férrico+A/20.L a distintos valores de pH (lixiviado bruto sin adición de reactivos, pH 2, 4, 6, 8 (sin ajuste), 10 y 12, respectivamente).....	339
- Figura 8.39. Aspecto del sobrenadante a distintos valores de pH tras coagulación-floculación con Cloruro férrico+A/20.L.....	339
- Figura 8.40. Fango formado con Cloruro férrico+A/20.L. (A) A pH 10; (B) A pH 12.....	340
- Figura 8.41. Aspecto del lixiviado tras coagulación-floculación con SAL-8.2+A/30.L a distintos valores de pH (lixiviado bruto sin adición de reactivos, pH 2, 4, 6, 8 (sin ajuste), 10 y 12, respectivamente).....	340
- Figura 8.42. Aspecto del sobrenadante a distintos valores de pH tras coagulación-floculación con SAL-8.2+A/30.L.....	341
- Figura 8.43. Fango formado con SAL-8.2+A/30.L a pH 12.....	341
- Figura 8.44. Aspecto del lixiviado tras coagulación-floculación con PAX-18+A/30.L a distintos valores de pH (lixiviado bruto sin adición de reactivos, pH 2, 4, 6, 8 (sin ajuste), 10 y 12, respectivamente).....	342
- Figura 8.45. Aspecto del sobrenadante a distintos valores de pH tras coagulación-floculación con PAX-18+A/30.L.....	342
- Figura 8.46. Rendimientos de eliminación de DQO y de sólidos totales obtenidos con los distintos reactivos en función del pH y comparados con los obtenidos con el simple ajuste de pH.....	343

### Lechos inundados Granada

- Figura 8.47. Planta de lechos inundados a escala de laboratorio empleada en Granada.....355
- Figura 7.48. Esquema de funcionamiento de la planta de lechos inundados a escala de laboratorio utilizada en Granada.....357
- Figura 8.49. Material soporte usado en Granada.....359
- Figura 8.50. Fotografía de microscopía electrónica de barrido ambiental del material de relleno usado en Granada, indicando la variación en composición según la zona analizada.....360
- Figura 8.51. Principales componentes detectados en el material soporte empleado en los experimentos realizados en Granada: (A) en muestras sin triturar, (B) en muestras trituradas.....361
- Figura 8.52. Curva de crecimiento de los microorganismos mesófilos totales contenidos en el lixiviado.....362
- Figura 8.53. Evolución de la DQO en una mezcla de lixiviado y de licor mezcla al 50%.....363
- Figura 8.54. Ejemplo de evolución temporal de los rendimientos de eliminación de DQO obtenidos a lo largo de los experimentos. Alcance del estado estacionario.....365
- Figura 8.55. Bomba de lavado.....366
- Figura 8.56. Estudio del lavado.....367
- Figura 8.57. Comparativa de los rendimientos de eliminación de DQO para las recirculaciones ensayadas (100, 250 y 500%) en pre- y post-desnitrificación.....373
- Figura 8.58. Comparativa de los rendimientos de eliminación de DBO<sub>5</sub> para las recirculaciones ensayadas (100, 250 y 500%) en pre- y post-desnitrificación.....374
- Figura 8.59. Rendimientos de eliminación totales medios de DQO y de DBO<sub>5</sub> en función de la recirculación aplicada.....375
- Figura 8.60. Comparativa de los rendimientos de eliminación de SST para las recirculaciones ensayadas (100, 250 y 500%) en pre- y post-desnitrificación.....378
- Figura 8.61. Rendimientos de eliminación totales medios de sólidos en suspensión totales en función de la recirculación aplicada.....379
- Figura 8.62. Comparativa de los rendimientos de eliminación de NTK para las recirculaciones ensayadas (100, 250 y 500%) en pre- y post-desnitrificación.....382
- Figura 8.63. Comparativa de los rendimientos de eliminación de N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> para las recirculaciones ensayadas (100, 250 y 500%) en pre- y post-desnitrificación.....383

- Figura 8.64. Rendimientos de eliminación totales medios de nitrógeno total Kjeldahl y de nitrógeno amoniacal en función de la recirculación aplicada.....384
- Figura 8.65. Valores de pH de entrada y de salida de cada una de las columnas en función de la recirculación aplicada. (A) pre-desnitrificación, (B) post-desnitrificación.....388
- Figura 8.66. Eficiencias de eliminación de DQO y DBO<sub>5</sub> en función de la carga volúmica de DQO aplicada.....390
- Figura 8.67. Evolución del factor de biodegradabilidad a la entrada y a la salida de cada una de las columnas en función de la carga volúmica de DQO aplicada.....392
- Figura 8.68. Eficiencias de eliminación de SST, SSV y ST y relación SSV/SST en función de la carga volúmica de DQO aplicada.....395
- Figura 8.69. Eficiencias de eliminación de N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> en función de la carga volúmica de DQO aplicada.....397
- Figura 8.70. Comparación de los valores de pH de entrada y de salida de las columnas no aireada y aireada en función de la carga volúmica de DQO aplicada.....400
- Figura 8.71. Eficiencias de eliminación de cationes en función de la carga aplicada.....403
- Figura 8.72. Eficiencias de eliminación de aniones en función de la carga aplicada.....406
- Figura 8.73. Rendimientos de eliminación de DQO y de DBO<sub>5</sub> en función de la recirculación aplicada para cada una de las carga volúmicas de DQO (kg DQO/m<sup>3</sup>d) ensayadas.....409
- Figura 8.74. Rendimientos de eliminación de DQO y de DBO<sub>5</sub> en función de la carga volúmica de DQO aplicada para cada una de las recirculaciones ensayadas..... 410
- Figura 8.75. Rendimientos de eliminación de sólidos totales en función de la carga volúmica de DQO aplicada y de la recirculación.....411
- Figura 8.76. Valores de pH y de potencial de óxido reducción a la salida en función de la carga volúmica de DQO aplicada para cada una de las recirculaciones ensayadas.....413
- Figura 8.77. Valores de pH y de potencial de óxido reducción a la salida en función de la recirculación aplicada para cada una de las cargas volúmica de DQO ensayadas (kg DQO/m<sup>3</sup>d).....413
- Figura 8.78. Evolución de la concentración de DQO a la salida y porcentajes de eliminación de DQO durante los 7 días de funcionamiento en modo discontinuo con los 3 lixiviados de concentraciones diferentes.....416

- Figura 8.79. Evolución de la concentración de DBO<sub>5</sub> a la salida y porcentajes de eliminación de DBO<sub>5</sub> durante los 7 días de funcionamiento en modo discontinuo con los 3 lixiviados de concentraciones diferentes.....417
- Figura 8.80. Evolución de la relación DBO<sub>5</sub>/DQO a la salida durante los 7 días de funcionamiento en modo discontinuo con los 3 lixiviados de concentraciones diferentes.....418
- Figura 8.81. Evolución de la concentración de SST a la salida y porcentajes de eliminación de SST durante los 7 días de funcionamiento en modo discontinuo con los 3 lixiviados de concentraciones diferentes.....421
- Figura 8.82. Evolución de la concentración de SSV a la salida y porcentajes de eliminación de SSV durante los 7 días de funcionamiento en modo discontinuo con los 3 lixiviados de concentraciones diferentes.....421
- Figura 8.83. Evolución de la relación SSV/SST a la salida durante los 7 días de funcionamiento en modo discontinuo con los 3 lixiviados de concentraciones diferentes.....422
- Figura 8.84. Relación entre los sólidos en suspensión totales a la salida y los sólidos en suspensión volátiles. ....423
- Figura 8.85. Evolución de la concentración de ST a la salida y porcentajes de eliminación de ST durante los 7 días de funcionamiento en modo discontinuo con los 3 lixiviados de concentraciones diferentes.....423
- Figura 8.86. Evolución del pH y del potencial de óxido reducción (POR) a la salida durante los 7 días de funcionamiento en modo discontinuo con los 3 lixiviados de concentraciones diferentes.....424
- Figura 8.87. Relación entre el pH y el potencial de óxido reducción a la salida.....425
- Figura 8.88. Evolución de la conductividad a la salida y porcentajes de eliminación de conductividad durante los 7 días de funcionamiento en modo discontinuo con los 3 lixiviados de concentraciones diferentes.....426
- Figura 8.89. Eficiencias de eliminación de DQO y de DBO<sub>5</sub> en función de la carga hidráulica aplicada para cada uno de los lixiviados ensayados.....428
- Figura 8.90. Relación DBO<sub>5</sub>/DQO a la salida a las distintas carga hidráulicas aplicadas y para cada uno de los lixiviados ensayados.....429
- Figura 8.91. Rendimientos de eliminación de DQO y de DBO<sub>5</sub> en función de la carga volúmica de DQO aplicada y curvas de ajuste a una ecuación potencial.....431
- Figura 8.92. Porcentajes de eliminación de SST y de SSV en función de la carga hidráulica aplicada para cada uno de los lixiviados ensayados.....432
- Figura 8.93. Rendimientos de eliminación de SST y SSV en función de la carga volúmica de DQO aplicada y curvas de ajuste a una ecuación potencial.....433

- Figura 8.94. Porcentajes de eliminación de ST en función de la carga hidráulica para cada uno de los lixiviados ensayados.....434
- Figura 8.95. Rendimientos de eliminación de ST en función de la carga volúmica de DQO aplicada.....434
- Figura 8.96. Valores de pH y de potencial de óxido reducción a la salida en función de la carga hidráulica para cada uno de los lixiviados ensayados.....435
- Figura 8.97. Cambio de color del lixiviado a la salida de la planta de lechos inundados. (A) Lixiviado de entrada y de salida sin diluir. (B) Lixiviado de entrada y de salida diluido 1:100 comparado con agua destilada.....437

### **Lechos inundados Bristol**

- Figura 8.98. Planta de lechos inundados a escala de laboratorio empleada en Bristol.....441
- Figura 8.99. Material soporte usado en Bristol.....443
- Figura 8.100. Aspecto del material soporte a distinta escala de detalle.....444
- Figura 8.101. Fotografía de microscopía electrónica de barrido ambiental del material de relleno usado en Bristol, indicando la variación en composición según la zona analizada.....445
- Figura 8.102. Principales componentes detectados en el material soporte empleado en los experimentos realizados en Bristol: (A) en muestras sin triturar, (B) en muestras trituradas.....445
- Figura 8.103. Evolución del crecimiento de la biopelícula sobre el material de relleno con respecto al tiempo (aerobios/facultativos y anaerobios). Ecuación de ajuste.....448
- Figura 8.104. Diferente morfología de las colonias: (A) aerobias/facultativas, (B) anaerobias. ....450
- Figura 8.105. Diferentes tipos de Gram positivos (azul) y Gram negativos (rojo).....450
- Figura 8.106. Diferentes tipos y agrupaciones de Gram positivos (azul) y Gram negativos (rojo). ....451
- Figura 8.107. Distintas agrupaciones de bacterias Gram positivas y Gram negativas de distinto tipo.....451
- Figura 8.108. Fotografías de microscopía electrónica de barrido ambiental mostrando la superficie del material soporte colonizada por la biopelícula.....452
- Figura 8.109. Ejemplo de evolución temporal de los rendimientos de eliminación de DQO (media 3 columnas) obtenidos a lo largo de los experimentos. Alcance del estado estacionario.....454

- Figura 8.110. Adición de reactivos y rendimientos de eliminación de DQO obtenidos.....	456
- Figura 8.111. Porcentajes de eliminación de DQO y de DBO <sub>5</sub> en función de la temperatura.....	459
- Figura 8.112. Porcentajes de eliminación de SST en función de la temperatura.....	461
- Figura 8.113. Comportamiento del pH a las distintas temperaturas ensayadas.....	462
- Figura 8.114. Comportamiento del potencial redox a las distintas temperaturas ensayadas.....	463
- Figura 8.115. Porcentajes de eliminación de conductividad en función de la temperatura.....	464
- Figura 8.116. Concentraciones a la entrada y a la salida de cada una de las columnas de las distintas fracciones de los metales As, Co, Cr y Cu a las diferentes temperaturas ensayadas.....	466
- Figura 8.117. Concentraciones a la entrada y a la salida de cada una de las columnas de las distintas fracciones de los metales Fe, Mn, Ni y Zn a las diferentes temperaturas ensayadas.....	467
- Figura 8.118. Evolución de la fracción total, disuelta y en suspensión de los metales pesados As, Co, Cr y Cu a la entrada y salida en función de la temperatura.....	469
- Figura 8.119. Evolución de la fracción total, disuelta y en suspensión de los metales pesados Fe, Mn, Ni y Zn a la entrada y salida en función de la temperatura.....	470

**Microbial Fuel Cells (MFCs)**

- Figure 8.120. MFC laboratory scale plant.....	477
- Figure 8.121. Conformation of the anode electrode.....	478
- Figure 8.122. Main components of the MFC system.....	479
- Figure 8.123. Data recording with the software PicoLog recorder.....	479
- Figure 8.124. Columns 1 and 3 current over time during the system start up and after changing different operating conditions (Resistor, flow rate and leachate strength).....	485
- Figure 8.125. Open circuit voltage for column 1.....	486
- Figure 8.126. Current generated against time for the different flow rates tested.....	489
- Figure 8.127. Current and current density at the different flow rates tested for columns 1 and 3.....	489
- Figure 8.128. Power and power density at the different flow rates tested for columns 1 and 3.....	489

- Figure 8.129. COD and BOD <sub>5</sub> removal efficiencies as a function of the flow rate.....	490
- Figure 8.130. COD and BOD <sub>5</sub> removal efficiencies as a function of the hydraulic retention time.....	491
- Figure 8.131. COD and BOD <sub>5</sub> removal efficiencies as a function of the loading rate.....	492
- Figure 8.132. pH, Eh and conductivity for columns 1, 3, 4 and 5 at the different flow rates tested.....	493
- Figure 8.133. Current generated against time for different leachate strengths.....	496
- Figure 8.134. Current and current density generated as a function of the COD measured at the effluent of the columns.....	497
- Figure 8.135. Current and current density generated as a function of the BOD <sub>5</sub> measured at the effluent of the columns.....	497
- Figure 8.136. Power and power density generated as a function of the COD measured at the effluent of the columns.....	498
- Figure 8.137. Power and power density generated as a function of the BOD <sub>5</sub> measured at the effluent of the columns.....	498
- Figure 8.138. COD and BOD <sub>5</sub> removal efficiencies for columns 1, 3, 4 and 5 as a function of the leachate strength.....	502
- Figure 8.139. COD and BOD <sub>5</sub> removal efficiencies for columns 1, 3, 4 and 5 as a function of the loading rate.....	503
- Figure 8.140. pH, Eh and conductivity for columns 1, 3, 4 and 5 at different leachate strengths.....	504
- Figure 8.141. First addition of sulphate to column 2 (1%). (Leachate diluted 1:4, flow rate 96 ml/h).....	506
- Figure 8.142. Second addition of sulphate to column 2 (1%). (Leachate diluted 1:2, flow rate 96 ml/h). ....	506
- Figure 8.143. Third addition of sulphate to column 2 (1%). (Leachate diluted 1:8, flow rate 24 ml/h).....	507
- Figure 8.144. Current against time for columns 1, 2 and 3 connected in series.....	509
- Figure 8.145. Current generated against time showing the time in which the electrode surface area was increased in the different columns.....	511
- Figure 8.146. Power and power density as a function of the electrode surface area.....	511
- Figure 8.147. COD and BOD <sub>5</sub> removal efficiencies as a function of the electrode surface areas.....	512

- Figure 8.148. Current generated against time before and after an increase in the electrode surface area in column 1.....514
- Figure 8.149. Power density against time for columns 1, 2 and 3 for the period they were connected in a loop.....516
- Figure 8.150. Total counts for aerobes, anaerobes and gram negative anaerobes for the input leachate (A) and perfusate of column 3 (B) expressed as log (cfu/ml) and for the biofilm (C) expressed as log (cfu/360cm<sup>2</sup>).....518
- Figure 8.151. Pictures of the bacteria grown on the plates (aerobes, anaerobes and Gram negative anaerobes) for the input leachate, perfusate and biofilm of column 3.....519
- Figure 8.152. Percentage of the different colony morphotypes obtained in the input leachate (diluted 1:8), perfusate of column 3 and the biofilm joined to the electrode.....520
- Figure 8.153. ESEM pictures of the carbon veil colonized by a biofilm.....522



## **ANEXO III: TABLAS**

---



## **ÍNDICE DE TABLAS**

### **2. LA PROBLEMÁTICA DE LOS LIXIVIADOS PROCEDENTES DE VERTEDEROS DE RESIDUOS URBANOS**

- Tabla 2.1. Compuestos orgánicos xenobióticos observados en lixiviados (Adaptado de Kjeldsen *et al.*, 2002).....22
- Tabla 2.2. Parámetros de muestreo de los lixiviados (Tchobanoglous *et al.*, 1994).....27
- Tabla 2.3. Características de distintos lixiviados procedentes de diferentes vertederos europeos. ....28
- Tabla 2.4. Características de distintos lixiviados procedentes de diferentes vertederos de América y Asia.....29
- Tabla 2.5. Cambios en las características del lixiviado en función de la edad (El-Fadel *et al.*, 2002).....30
- Tabla 2.6. Composición del lixiviado en términos de valores medios y rangos para parámetros con diferencias entre fase ácida y metanogénica (Ehrig, 1988) y valores medios para parámetros sin diferencias entre fase ácida y fase metanogénica (Ehrig, 1983) (Todos los valores en mg/l excepto pH y DBO<sub>5</sub>/DQO).....33

### **3. LEGISLACIÓN APLICABLE**

- Tabla 3.1. Datos meteorológicos a recoger (Directiva 1999/31/CE).....48
- Tabla 3.2. Frecuencia de la toma de muestras y análisis (Directiva 1999/31/CE).....48
- Tabla 3.3. Sustancias peligrosas (Real Decreto 606/2003).....52

### **4. GESTIÓN DE LIXIVIADOS**

- Tabla 4.1. Capacidad de almacenamiento de lixiviado (en litros) en vertederos de residuos urbanos típicos por hectárea superficial (basado en una porosidad del 50%) (Koerner *et al.*, 2000).....57
- Tabla 4.2. Comparación de los constituyentes del lixiviado en vertederos con y sin recirculación (Reinhart *et al.*, 1996).....59
- Tabla 4.3. Casos de deslizamientos de vertederos (Koerner *et al.*, 1999).....61
- Tabla 4.4. Resultados de una bi-destilación ácido-alcalina de diferentes lixiviados (Leonhard *et al.*, 1994).....66
- Tabla 4.5. Estudios de aplicación de procesos de oxidación al tratamiento de lixiviado. ....70
- Tabla 4.6. Estudios sobre precipitación química en lixiviados.....73
- Tabla 4.7. Estudios sobre aplicación de adsorción en el tratamiento de lixiviados.....76

- Tabla 4.8. Estudios sobre aplicación de lavado con aire en el tratamiento de lixiviados.....	78
- Tabla 4.9. Tratamiento de lixiviados mediante sistemas de membranas.....	82
- Tabla 4.10. Ensayos de coagulación floculación en lixiviados encontrados en la bibliografía.....	86
- Tabla 4.11. Estudios sobre tratamiento de lixiviados mediante sistemas SBR.....	98
- Tabla 4.12. Biorreactores de membrana sumergida aplicados al tratamiento de lixiviado.....	100
- Tabla 4.13. Eficiencias de eliminación de DQO en el tratamiento de lixiviados mediante sistemas UASB.....	103
- Tabla 4.14. Descripción de algunos materiales soporte utilizados en la actualidad.....	113
- Tabla 4.15. Tratamiento de diferentes tipos de aguas residuales mediante MFCs.....	121
- Tabla 4.16. Tratamiento de lixiviados mediante lagunaje (Adaptado de Domínguez, 2000).....	125
- Tabla 4.17. Combinación de dos o más procesos físico-químicos en el tratamiento de lixiviado.....	130
- Tabla 4.18. Combinación de sistemas físico-químicos y biológicos en el tratamiento de lixiviado.....	131
- Tabla 4.19. Parámetros de entrada y de salida de la planta de tratamiento de lixiviado del vertedero de Dimmer.....	132
- Tabla 4.20. Parámetros de entrada y de salida de la planta de tratamiento de lixiviado de Xilo.....	134
- Tabla 4.21. Parámetros de entrada y de salida de la planta de tratamiento de lixiviado de Mirabel.....	135

## 7. MATERIALES Y MÉTODOS

- Tabla 7.1. Composición y características de los rechazos.....	151
- Tabla 7.2. Pozos para extracción y monitoreo de lixiviados (Marcus Hodges, 2004).....	155
- Tabla 7.3. Variables del ensayo del vaso usadas en la bibliografía para estudios de coagulación-floculación en lixiviados.....	160
- Tabla 7.4. Preparación de los patrones para la recta de calibración de la DQO.....	166
- Tabla 7.5. Volúmenes a añadir para inhibición de la nitrificación.....	169
- Tabla 7.6. Volumen de muestra en función de la DBO <sub>5</sub> estimada para frascos de 1 litro.....	171

- Tabla 7.7. Variación del pH con la temperatura en los distintos tampones.....	186
- Tabla 7.8. Estándares usados en Granada en la calibración de aniones.....	197
- Tabla 7.9. Preparación de los patrones para análisis de aniones en Bristol.....	197
- Tabla 7.10. Estándares empleados en la calibración de cationes.....	199
- Tabla 7.11. Grupos funcionales detectables mediante espectroscopía de infrarrojo y sus números de onda correspondientes.....	204
- Tabla 7.12. Composición del medio de cultivo utilizado para el recuento de microorganismos mesófilos totales.....	209

## 8. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Caracterización de los lixiviados

- Tabla 8.1. Muestreo del lixiviado del vertedero de Alhendín.....	222
- Tabla 8.2. Muestreo del lixiviado del vertedero de Harnhill.....	223
- Tabla 8.3. Estadísticos descriptivos de los principales constituyentes del lixiviado de las distintas balsas en el período muestreado.....	225
- Tabla 8.4. Resultados de los análisis estadísticos comparando resultados obtenidos en las distintas balsas.....	238
- Tabla 8.5. Matriz de coeficientes de correlación lineal de Pearson para los principales parámetros examinados al lixiviado de la balsa B5.....	245
- Tabla 8.6. Ecuaciones y coeficientes de regresión lineal ( $R^2$ ) para los parámetros con un $R^2 > 0.9$ .....	248
- Tabla 8.7. Matriz de correlaciones de la primera fase del análisis.....	250
- Tabla 8.8. Índice KMO y prueba de esfericidad de Barlett (1ª fase).....	250
- Tabla 8.9. Comunalidades (1ª fase).....	251
- Tabla 8.10. Varianza total explicada (1ª fase).....	252
- Tabla 8.11. Matriz de componentes rotados (1ª fase). ....	253
- Tabla 8.12. Matriz de correlaciones de la segunda fase del análisis.....	254
- Tabla 8.13. Índice KMO y prueba de esfericidad de Barlett (2ª fase).....	255
- Tabla 8.14. Comunalidades (2ª fase).....	255
- Tabla 8.15. Varianza total explicada (2ª fase).....	256
- Tabla 8.16. Matriz de componentes rotados (2ª fase).....	256
- Tabla 8.17. Principales parámetros analizados al lixiviado del vertedero de Harnhill.....	265
- Tabla 8.18. Análisis térmico del lixiviado de la torre 3 (muestras del 25/01/2005).....	266

- Tabla 8.19. Componentes minerales del lixiviado.....	269
- Tabla 8.20. Análisis térmico del precipitado ácido.....	271
- Tabla 8.21. Contenido mineral del precipitado.....	272
- Tabla 8.22. Concentración de metales pesados (total, disuelta y en suspensión) en el lixiviado extraído de la torre de extracción 3 en muestras tomadas el 07/11/2005 y 21/11/2005.....	275
- Tabla 8.23. Principales compuestos orgánicos xenobióticos presentes en el lixiviado del vertedero de Harnhill. Muestras puntuales tomadas el 26/08/05 de los pozos de extracción Y1 y Y5 (Datos proporcionados por los gestores del vertedero, analizados por los servicios analíticos ALcontrol Geochem).....	280

### **Coagulación-floculación**

- Tabla 8.24. Plan de trabajo seguido en los ensayos de coagulación-floculación.....	290
- Tabla 8.25. Características del lixiviado empleado en los ensayos con floculantes catiónicos.....	292
- Tabla 8.26. Análisis de varianza (ANOVA) comparando las dosis para cada floculante catiónico en relación a los rendimientos de eliminación de DQO y de sólidos totales obtenidos, respectivamente.....	295
- Tabla 8.27. Tabla ANOVA para los rendimientos de eliminación de DQO y ST de los diferentes floculantes catiónicos comparados entre sí a la dosis óptima.....	297
- Tabla 8.28. Características del lixiviado empleado en los ensayos con coagulantes.....	300
- Tabla 8.29. Análisis de varianza (ANOVA) comparando las dosis para cada coagulante en relación a los rendimientos de eliminación de DQO y de sólidos totales obtenidos, respectivamente.....	305
- Tabla 8.30. Tabla ANOVA para los rendimientos de eliminación de DQO y ST de los diferentes coagulantes comparados entre sí a la dosis óptima.....	307
- Tabla 8.31. Características del lixiviado empleado en los ensayos con coagulantes combinados con floculantes.....	310
- Tabla 8.32. Análisis de varianza (ANOVA) comparando las dosis de floculante en combinación con los distintos coagulantes ensayados en relación a los rendimientos de eliminación de DQO y de sólidos totales obtenidos, respectivamente.....	314
- Tabla 8.33. Análisis de varianza (ANOVA) comparando floculantes para cada coagulante en relación a los rendimientos de eliminación de DQO y de sólidos totales obtenidos, respectivamente.....	317

- Tabla 8.34. Tabla ANOVA para los rendimientos de eliminación de DQO y ST de las diferentes combinaciones óptimas coagulante+floculante seleccionadas.....321
- Tabla 8.35. Características del lixiviado empleado en los ensayos para optimización de la dosis de coagulante y de floculante.....323
- Tabla 8.36. Análisis de varianza (ANOVA) comparando las dosis de floculante para cada dosis de coagulante en las combinaciones seleccionadas, en relación a los rendimientos de eliminación de DQO y de sólidos totales obtenidos, respectivamente.....325
- Tabla 8.37. Análisis de varianza (ANOVA) comparando dosis de coagulante para cada combinación a su dosis de floculante óptima en relación a los rendimientos de eliminación de DQO y de sólidos totales obtenidos.....329
- Tabla 8.38. Tabla ANOVA para los rendimientos de eliminación de DQO y ST de las diferentes combinaciones óptimas coagulante+floculante seleccionadas a sus dosis óptimas respectivas.....331
- Tabla 8.39. Características de los lixiviados empleados en los ensayos para determinar la influencia de la carga contaminante del lixiviado.....332
- Tabla 8.40. Análisis de varianza (ANOVA) comparando cargas de DQO para cada uno de los reactivos seleccionados a su dosis óptima en relación a los rendimientos de eliminación de DQO y de sólidos totales obtenidos.....332
- Tabla 8.41. Características del lixiviado empleado en los ensayos para determinar la influencia del pH.....336
- Tabla 8.42. Análisis de varianza (ANOVA) comparando valores de pH previos a la adición de reactivos (2, 4, 6, 8, 10 y 12) para cada uno de los reactivos seleccionados a su dosis óptima, en relación a los rendimientos de eliminación de DQO y de sólidos totales obtenidos.....344

### **Lechos inundados Granada**

- Tabla 8.43. Fases y valores de las variables ensayadas durante la investigación realizada en Granada con el sistema de lechos inundados....354
- Tabla 8.44 .Características de la planta de lechos inundados a escala de laboratorio empleada en Granada.....355
- Tabla 8.45. Características del material soporte empleado en la planta de lechos inundados de Granada.....359
- Tabla 8.46. Media y desviación típica de los valores de DQO y de DBO<sub>5</sub> de entrada y de salida de cada una de las columnas en pre- y post-desnitrificación para cada una de las recirculaciones ensayadas.....371
- Tabla 8.47. Análisis de varianza comparando las columnas aireada y no aireada en relación a los rendimientos de eliminación de DQO y de DBO<sub>5</sub> en pre- y post-desnitrificación.....372

- Tabla 8.48. Análisis de varianza comparando recirculaciones en relación a los rendimientos de eliminación totales de DQO y de DBO<sub>5</sub> en pre- y post-desnitrificación.....375
- Tabla 8.49. Análisis de varianza comparando la configuración (pre- y post-desnitrificación) en relación a los rendimientos de eliminación totales de DQO y de DBO<sub>5</sub>.....376
- Tabla 8.50. Media y desviación típica de los valores de SST de entrada y de salida de cada una de las columnas en pre- y post-desnitrificación para cada una de las recirculaciones ensayadas.....377
- Tabla 8.51. Análisis de varianza comparando las columnas aireada y no aireada en relación a los rendimientos de eliminación de SST en pre- y post-desnitrificación.....377
- Tabla 8.52. Análisis de varianza comparando recirculaciones en relación a los rendimientos de eliminación de SST en pre- y post-desnitrificación....379
- Tabla 8.53. Análisis de varianza comparando la configuración (pre- y post-desnitrificación) en relación a los rendimientos de eliminación totales de SST.....380
- Tabla 8.54. Media y desviación típica de los valores de NTK y de N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> de entrada y de salida de cada una de las columnas en pre- y post-desnitrificación para cada una de las recirculaciones ensayadas.....381
- Tabla 8.55. Análisis de varianza comparando las columnas aireada y no aireada en relación a los rendimientos de eliminación NTK y N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> en pre- y post-desnitrificación.....381
- Tabla 8.56. Análisis de varianza comparando recirculaciones en relación a los rendimientos de eliminación de NTK y N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> en pre- y post-desnitrificación.....384
- Tabla 8.57. Análisis de varianza comparando la configuración (pre- y post-desnitrificación) en relación a los rendimientos de eliminación totales de NTK y N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>.....385
- Tabla 8.58. Media y desviación típica de los valores de pH de entrada y de salida de cada una de las columnas en pre- y post-desnitrificación para cada una de las recirculaciones ensayadas.....387
- Tabla 8.59. Media y desviación típica de los valores de DQO y de DBO<sub>5</sub> de entrada y de salida de cada una de las columnas para cada una de las cargas volúmicas de DQO aplicadas.....390
- Tabla 8.60. Análisis de varianza comparando columnas aireada y no aireada en relación a los rendimientos de eliminación de DQO y DBO<sub>5</sub>.....391
- Tabla 8.61. Análisis de varianza para cada una de las columnas comparando las cargas volúmicas aplicadas en relación a los rendimientos de eliminación de DQO y DBO<sub>5</sub>.....391



- Tabla 8.62. Media y desviación típica de los valores de SST y de SSV de entrada y de salida de cada una de las columnas para cada una de las cargas volúmicas de DQO aplicadas.....	394
- Tabla 8.63. Media y desviación típica de los valores de ST de entrada y de salida de cada una de las columnas para cada una de las cargas volúmicas de DQO aplicadas.....	394
- Tabla 8.64. Análisis de varianza comparando columnas aireada y no aireada en relación a los rendimientos de eliminación de SST, SSV y ST.....	394
- Tabla 8.65. Análisis de varianza para cada una de las columnas comparando las cargas volúmicas aplicadas en relación a los rendimientos de eliminación de SST, SSV y ST.....	396
- Tabla 8.66. Media y desviación típica de los valores de N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> de entrada y de salida de cada una de las columnas para cada una de las cargas volúmicas de DQO aplicadas.....	397
- Tabla 8.67. Análisis de varianza comparando columnas aireada y no aireada en relación a los rendimientos de eliminación de N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> .....	397
- Tabla 8.68. Análisis de varianza para cada una de las columnas comparando las cargas volúmicas aplicadas en relación a los rendimientos de eliminación de N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> .....	398
- Tabla 8.69. Media y desviación típica de los valores de pH de entrada y de salida de cada una de las columnas para cada una de las cargas volúmicas de DQO aplicadas.....	400
- Tabla 8.70. Análisis de varianza comparando columnas aireada y no aireada en relación a la diferencia de pH.....	400
- Tabla 8.71. Análisis de varianza para cada una de las columnas comparando las cargas volúmicas aplicadas en relación a la diferencia de pH.....	401
- Tabla 8.72. Media y desviación típica de los valores de Na <sup>+</sup> y de K <sup>+</sup> de entrada y de salida de cada una de las columnas para cada una de las cargas volúmicas aplicadas.....	402
- Tabla 8.73. Media y desviación típica de los valores de Ca <sup>2+</sup> y de Mg <sup>2+</sup> de entrada y de salida de cada una de las columnas para cada una de las cargas volúmicas aplicadas.....	402
- Tabla 8.74. Análisis de varianza comparando columnas aireada y no aireada en relación a la reducción de la concentración de los cationes Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup> y Mg <sup>2+</sup> .....	403
- Tabla 8.75. Análisis de varianza para cada una de las columnas comparando las cargas volúmicas aplicadas en relación a la reducción de la concentración de los cationes Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup> y Mg <sup>2+</sup> .....	404
- Tabla 8.76. Media y desviación típica de los valores de F <sup>-</sup> y de Cl <sup>-</sup> de entrada y de salida de cada una de las columnas para cada una de las cargas volúmicas aplicadas.....	405

- Tabla 8.77. Media y desviación típica de los valores de Br <sup>-</sup> de entrada y de salida de cada una de las columnas para cada una de las cargas volúmicas aplicadas.....	405
- Tabla 8.78. Análisis de varianza comparando columnas aireada y no aireada en relación a la reducción de la concentración de los aniones F <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> y Br <sup>-</sup> .....	405
- Tabla 8.79. Análisis de varianza para cada una de las columnas comparando las cargas volúmicas aplicadas en relación a la reducción de la concentración de los aniones F <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> y Br <sup>-</sup> .....	407
- Tabla 8.80. Media y desviación típica de los valores de DQO y de DBO <sub>5</sub> de entrada y de salida para cada una de las cargas volúmicas de DQO aplicadas y para las distintas recirculaciones ensayadas.....	409
- Tabla 8.81. Análisis de varianza para los rendimientos de eliminación de DQO y de DBO <sub>5</sub> comparando las distintas cargas volúmicas y recirculaciones aplicadas.....	409
- Tabla 8.82. Media y desviación típica de las concentraciones de sólidos totales a la entrada y salida para cada una de las cargas volúmicas de DQO aplicadas y para las distintas recirculaciones ensayadas.....	411
- Tabla 8.83. Análisis de varianza para los rendimientos de eliminación de ST comparando las distintas cargas volúmicas y recirculaciones aplicadas.....	412
- Tabla 8.84. Media y desviación típica de los valores de pH y de potencial de óxido reducción de entrada y de salida para cada una de las cargas volúmicas de DQO aplicadas y para las distintas recirculaciones ensayadas.....	412
- Tabla 8.85. Análisis de varianza para los rendimientos de eliminación de pH y de POR comparando las distintas cargas volúmicas y recirculaciones aplicadas.....	414
- Tabla 8.86. Características de los lixiviados empleados en la investigación del efecto de la carga hidráulica en los rendimientos del proceso.....	415
- Tabla 8.87. Análisis de varianza comparando los resultados obtenidos con los lixiviados 1, 2 y 3 en relación a los rendimientos de eliminación de DQO y DBO <sub>5</sub> .....	417
- Tabla 8.88. Análisis de varianza comparando los resultados obtenidos con los lixiviados 1, 2 y 3 en relación a los rendimientos de eliminación de SST, SSV y ST.....	422
- Tabla 8.89. Análisis de varianza comparando los resultados obtenidos con los lixiviados 1, 2 y 3 en relación al pH, POR y conductividad.....	425
- Tabla 8.90. Media y desviación típica de los valores de DQO y de DBO <sub>5</sub> de entrada y de salida para los distintos lixiviados ensayados y para cada una de las cargas hidráulicas aplicadas y cargas volúmicas de DQO correspondientes.....	427

- Tabla 8.91. Análisis de varianza para los rendimientos de eliminación de DQO y de DBO<sub>5</sub> comparando las distintas cargas hidráulicas aplicadas y los 3 lixiviados empleados.....428
- Tabla 8.92. Media y desviación típica de los valores de SST y SSV de entrada y de salida para los distintos lixiviados ensayados y para cada una de las cargas hidráulicas aplicadas.....431
- Tabla 8.93. Análisis de varianza para los rendimientos de eliminación de SST y SSV comparando las distintas cargas hidráulicas aplicadas y los 3 lixiviados empleados.....432
- Tabla 8.94. Media y desviación típica de los valores de ST de entrada y de salida para los distintos lixiviados ensayados y para cada una de las cargas hidráulicas aplicadas.....433
- Tabla 8.95. Análisis de varianza para los rendimientos de eliminación de ST comparando las distintas cargas hidráulicas aplicadas y los 3 lixiviados empleados.....434
- Tabla 8.96. Media y desviación típica de los valores de pH, potencial de óxido reducción y conductividad de entrada y de salida para los distintos lixiviados ensayados y para cada una de las cargas hidráulicas aplicadas.....435
- Tabla 8.97. Análisis de varianza para los rendimientos de eliminación de pH y de POR comparando las distintas cargas hidráulicas aplicadas y los 3 lixiviados empleados.....436

**Lechos inundados Bristol**

- Tabla 8.98. Condiciones de operación de la planta de lechos inundados de Bristol.....440
- Tabla 8.99. Características de la planta de lechos inundados a escala de laboratorio utilizada en Bristol.....442
- Tabla 8.100. Características del material soporte utilizado en la planta de lechos inundados de Bristol.....443
- Tabla 8.101. Resultados del recuento de aerobios/facultativos de la biopelícula extraída de las distintas muestras de material soporte.....447
- Tabla 8.102. Resultados del recuento de anaerobios de la biopelícula extraída de las distintas muestras de material soporte.....447
- Tabla 8.103. Análisis de varianza comparando los resultados obtenidos en el triplicado del experimento (columnas C1, C2 y C4).....455
- Tabla 8.104. Análisis de varianza comparando los resultados obtenidos a diferentes temperaturas en relación a los rendimientos de eliminación de DQO y de DBO<sub>5</sub>.....459
- Tabla 8.105. Análisis de varianza comparando los resultados obtenidos a diferentes temperaturas en relación a los rendimientos de eliminación de SST.....462

- Tabla 8.106. Análisis de varianza comparando los resultados obtenidos a diferentes temperaturas para los parámetros pH, POR y conductividad....462

**Microbial Fuel Cells (MFCs)**

- Table 8.107. Characteristics of the different columns.....480
- Table 8.108. Experimental operating conditions.....481
- Table 8.109. Internal resistance calculations for column 1.....487
- Table 8.110. COD and BOD results of the experiments at different flow rates.....490
- Table 8.111. COD and BOD<sub>5</sub> results obtained for columns 1, 3, 4 and 5, working at different leachate strengths.....502
- Table 8.112. COD and BOD<sub>5</sub> results obtained for columns 1, 2 and 3, with different electrode surface areas.....512
- Table 8.113. pH, Eh and conductivity measured in the effluent of columns 1, 2 and 3 at different electrode surface area.....513
- Table 8.114. COD and BOD<sub>5</sub> initial and final concentrations and removal efficiencies.....517

## **ANEXO IV: ABREVIATURAS**

---



## **ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS EMPLEADOS**

- AGV: Ácidos grasos volátiles.
- BOD<sub>5</sub> (Biological Oxygen Demand): Demanda Biológica de Oxígeno a los 5 días.
- C-F: Coagulación-floculación.
- Ch: Carga hidráulica.
- COD (Chemical Oxygen Demand): Demanda Química de Oxígeno.
- CODi: Carbono Orgánico Disuelto.
- Config.: Configuración.
- COT: Carbono Orgánico Total.
- Cv: Carga volúmica.
- DBO<sub>5</sub>: Demanda Biológica de Oxígeno a los 5 días.
- DQO: Demanda Química de Oxígeno.
- E: Entrada.
- EDAR: Estación depuradora de aguas residuales.
- EDAX: Análisis elemental por energía dispersiva de rayos-X.
- Eh: Potencial de óxido reducción.
- EPS: Sustancias poliméricas extracelulares.
- ESEM (Environmental Scanning Electron Microscopy): Microscopía electrónica de barrido ambiental.
- FAB (Fastidious Anaerobe Broth): Medio de cultivo para microorganismos anaerobios.
- Fb: Factor de biodegradabilidad.
- g.l.: Grados de libertad.
- HRT (Hydraulic retention time): Tiempo de retención hidráulica.
- I: Intensidad de corriente.
- ICP-OES (Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry): método de acoplamiento de plasma inductivo con espectroscopía óptica de emisión.
- Id: Densidad de corriente.

#### Anexo IV. Abreviaturas

---

- KV (Kanamycin Vancomycin): Medio de cultivo para microorganismos anaerobios Gram negativos.
- MAP: Fosfato amónico de magnesio.
- MBR: Biorreactor de membrana sumergida.
- MFC (Microbial Fuel Cell): Célula microbiana productora de energía.
- NTK: Nitrógeno Total Kjeldahl.
- P: Potencia.
- PAC: Policloruro de aluminio.
- PBS (Phosphate Buffered Saline): Solución salina para diluciones seriadas.
- Pd: Densidad de potencia.
- PEM (Proton exchange membrane): Membrana de intercambio de protones.
- POR: Potencial de óxido reducción.
- Qair: Caudal de aire.
- R: Resistencia.
- Recirc.: Recirculación.
- S: Salida
- SBR (Sequencing Batch Reactor): reactor discontinuo secuencial.
- SDF: Sólidos Disueltos Fijos.
- SDT: Sólidos Disueltos Totales.
- SDV: Sólidos Disueltos Volátiles.
- Sig.: Significación.
- SSF: Sólidos en Suspensión Fijos.
- SST: Sólidos en Suspensión Totales.
- SSV: Sólidos en Suspensión Volátiles.
- ST: Sólidos Totales.
- STF: Sólidos Totales Fijos.
- STV: Sólidos Totales Volátiles.
- T: Temperatura.
- TRH: Tiempo de retención hidráulica.
- TSA: Agar de Triptona y Soja.
- TYE (Tryptone Yeast Extract): Medio de cultivo de extracto de triptona y levadura.



#### Anexo IV. Abreviaturas

---

- UASB (Anaerobic Sludge Blanket): reactores anaerobios de manta de fango ascendente.
- ufc: Unidad formadora de colonias.
- UV: Ultravioleta.
- V: Voltaje.

