

DETERMINACIÓN DE SUSTANCIAS HÚMICAS EN LIXIVIADOS DE VERTEDEROS DE RESIDUOS SÓLIDOS URBANOS

Dra. Ma. del C. Espinosa-Loréns, Dra. A. Fernández, Dra. M. López, M. Cs. Y. Ramos, O. Correa, C. Álvarez ✍

maria.espinosa@infomed.sld.cu

Centro Nacional de Investigaciones Científicas, Ciudad de La Habana, Cuba

● Resumen

Los lixiviados del vertedero de residuos sólidos urbanos (RSU) de Calle 100, en Ciudad de La Habana, que se vierten en el río Almendares, le imponen a este cuerpo de agua una carga orgánica no biodegradable de alrededor de 100 t al año, la que puede estar constituida por sustancias húmicas (SH) de alto peso molecular. El objetivo del presente trabajo fue profundizar en el estudio de la materia orgánica disuelta (MOD) contenida en los lixiviados del vertedero de Calle 100 (La Habana), fundamentalmente las SH (ácidos húmicos + ácidos fúlvicos), para monitorear su contenido en los lixiviados crudos y en los efluentes de procesos de tratamiento como digestión anaerobia y ozonización. La aplicación de un esquema de separación de las SH empleando amberlita XAD-7, demostró el importante contenido de estos compuestos de alto peso molecular. Las mediciones de diferentes relaciones de absorbancia permitió demostrar la posibilidad de monitorear los procesos de tratamiento aplicados, de una manera sencilla y rápida, ofreciendo una valiosa información para su optimización, hasta lograr un vertimiento seguro al medio ambiente.

Palabras clave: sustancias húmicas, lixiviados, Amberlita XAD-7, relaciones de absorbancia, monitoreo.

● Abstract

The leachates from municipal solid waste landfill, in Calle 100 (Havana), that are discharged in Almendares River, impose to this body of water an organic not biodegradable load of around 100 t per year, which could be constituted by humic substances (HS) of high molecular weight. The aim of this present work was to deepen in the study of the dissolved organic matter (DOM) contained in those leachates, fundamentally the HS (humic acids + fulvic acids), to monitoring its content in raw leachates and in the effluents of treatment processes like anaerobic digestion and ozonization. The application of an outline of separation of the HS using Amberlita XAD-7, demonstrated the important content of these high molecular weight compounds. The estimation of different absorbance relationships allowed to demonstrate the possibility of monitoring, in a simple and quick way, the treatment processes applied, offering a valuable information for their optimization, until achieving a safe discharge to the environment.

Key words: humic substances, leachates, Amberlite XAD-7, absorbances relationships, monitoring.

● Introducción

Se ha determinado /1/ que los lixiviados del vertedero de residuos sólidos urbanos (RSU) de Calle 100 en Ciudad de La Habana, que se vierten en el río

Almendares, constituyen una carga orgánica que fluctúa entre 66 y 73 t DBO/año o entre 157 y 174 t DQO/año. Ello significa que la carga orgánica no biodegradable o material orgánico refractario, que se vierte por esta vía es de alrededor de 100 t al año.

Se reporta en la literatura /2, 3/ la presencia, en los lixiviados de vertederos de RSU, de sustancias húmicas, materia orgánica compleja (figura 1) tales como ácidos húmicos y fúlvicos (AH y AF).

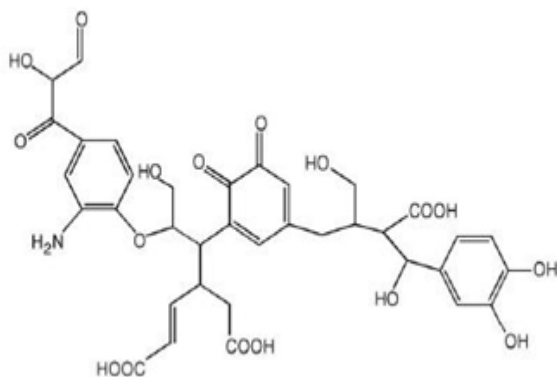


Fig. 1 Estructura propuesta de un bloque de ácido húmico (adaptado de Mc Donald y col., 2004).

Las características de la Materia Orgánica Disuelta (MOD) en los lixiviados correlacionan estrechamente con el comportamiento de los tratamientos, considerando estudios realizados con tratamientos como coagulación-floculación, sedimentación, ósmosis inversa y oxidación avanzada /2, 3/. Cuando se aplican tratamientos biológicos a estos lixiviados se incrementa notablemente la concentración de la fracción coloidal de alto peso molecular, con propiedades de solubilidad equivalentes a las de los ácidos húmicos (AH).

El procedimiento más frecuentemente usado para la separación de las fracciones húmicas y no húmicas de la MOD involucra el aislamiento y extracción de sustancias húmicas por adsorción sobre resinas iónicas y no iónicas /4/.

La suposición de que las sustancias húmicas son polímeros ha promulgado el uso de simples mediciones físico-químicas para caracterizar estas sustancias, como son la estimación de las relaciones de las absorbancias medidas a diferentes longitudes de onda /4/.

Es por ello que se decidió profundizar en el estudio de la materia orgánica disuelta (MOD) contenida en los lixiviados del vertedero de Calle 100 (La Habana), fundamentalmente el contenido de sustancias húmicas (ácidos húmicos, AH, + ácidos fúlvicos, AF), con el

objetivo de monitorear su contenido tanto en los lixiviados crudos como en los efluentes de los procesos de tratamiento capaces de degradar la MOD, tales como digestión anaerobia y ozonización.

● Materiales y métodos

La separación de la materia orgánica de estructura compleja presente en los lixiviados estudiados se realizó mediante la resina de adsorción amberlita XAD-7 (Sigma-Aldrich), la cual es un polímero adsorbente no iónico de éster acrílico, de tamaño de partícula de 20-60 mallas, con un área superficial de 450 m²g⁻¹ y un diámetro de poro de 90 Å. Presenta una estructura moderadamente hidrofílica y estructura macroporosa con carácter moderadamente polar. Su base polimérica se muestra en la figura 2.

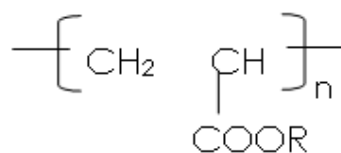


Fig. 2. Base polimérica de la Amberlita XAD-7.

Para el pretratamiento de la resina se tomaron 20 g, lavándose sucesivamente con 100 mL de acetona, 100 mL de metanol y 200 mL de agua, agitándose en zaranda, con cada uno de los solventes, durante 1 h. La separación se realizó empleando una columna de vidrio de 200 mm de largo y 20 mm de diámetro, añadiendo alícuotas de pasta de resina acuosa hasta formar un lecho de 10 cm de altura.

La extracción de las sustancias húmicas: Se siguió el esquema propuesto por Thurman y Malcolm /5/ en aguas (figura 3), para lo cual se hace pasar la muestra de lixiviado acidificado a pH=2 a través de la columna conteniendo la amberlita XAD-7, en la cual quedan adsorbidas las sustancias húmicas (sustancias orgánicas hidrofóbicas de alto peso molecular).

La elución de las sustancias húmicas de la columna se consigue con NaOH 0,1N y la posterior diferenciación entre ácidos fúlvicos y húmicos se hace por precipitación de los últimos a pH=1, quedando los ácidos fúlvicos en disolución. Ambas fracciones se separan mediante centrifugación a 8 000 rpm y 4 °C durante 20 min.

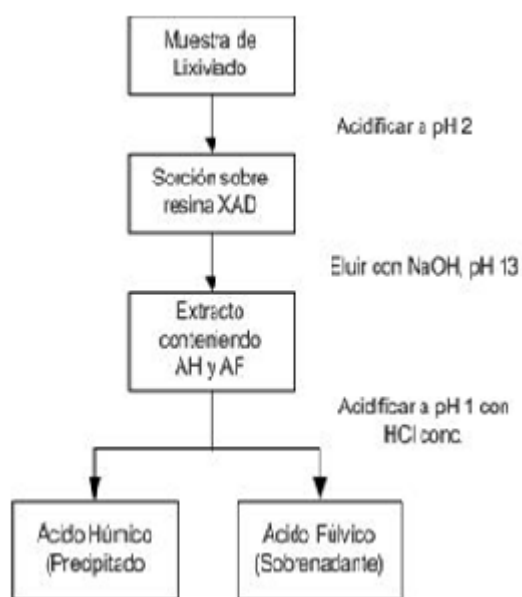


Fig. 3 Procedimiento para el aislamiento de sustancias húmicas de muestras de lixiviados (adaptado de/5/).

Relaciones de absorbancias: Con el objetivo de implementar mediciones sencillas y rápidas, que permitieran el monitoreo de la variación de las concentraciones de sustancias húmicas debido a la aplicación de los diferentes procesos de tratamiento (digestión anaerobia y ozonización), se realizaron mediciones de absorbancia a diferentes longitudes de onda (250, 254, 365, 465 y 665 nm), empleando un espectrofotómetro Shimadzu UV-240.

Con los resultados de estas mediciones se pueden establecer las relaciones siguientes E_4/E_6 (cociente de las absorbancias a 465 nm y 665 nm) y la relación E_2/E_3 (cociente de las absorbancias a 250 nm y 365 nm).

Para la estimación del grado de aromaticidad de las muestras y la abundancia de las especies que absorben en el UV, se estableció la relación $UV_{254}/\text{carbono orgánico disuelto (COD)}$ /6/. El COD se midió a través de la Demanda Química de Oxígeno disuelta (DQO_d) y los Sólidos Disueltos Volátiles (SDV) /7/.

Los reactivos químicos utilizados fueron de grado analítico. Todas las experiencias se realizaron por triplicado.

● Resultados y discusión

Los lixiviados del vertedero de Calle 100 están generados por una mezcla de residuos de diferentes edades /1/, razón por la cual fue necesario profundizar en el conocimiento en términos de composición orgánica para decidir las alternativas de tratamiento a aplicar. Resulta importante realizar una buena caracterización para conocer la presencia de compuestos orgánicos de alto peso molecular.

La figura 4 muestra los resultados obtenidos al realizar la separación de sustancias húmicas mediante la resina de adsorción amberlita XAD-7, aplicando el esquema descrito anteriormente al lixiviado crudo centrifugado.

Debe tenerse en cuenta que, en condiciones acídicas, todos los ácidos orgánicos están totalmente protonados, no iónicos, y pueden adsorberse sobre la superficie de la resina. Los ácidos orgánicos se desorben, luego, de la resina con una solución alcalina (típicamente con NaOH 0,1 M). Estos ácidos orgánicos son referidos como "sustancias húmicas" o "ácidos hidrofóbicos".

Se puede observar, que mediante el esquema de separación aplicado se logró una concentración de hasta cinco veces del contenido de sustancias húmicas, tanto expresadas como DQO_d o como SDV, demostrando una presencia importante de estos compuestos de alto peso molecular en los lixiviados objeto de estudio, comportamiento acorde a un vertedero antiguo (de más de diez años de funcionamiento) en los que se considera que los lixiviados que generan, la materia orgánica predominante es el material refractario, no biodegradable, semejante a las sustancias húmicas, lo que corrobora lo planteado en otros trabajos /1/ con respecto a los lixiviados de este vertedero en específico, de más de treinta años de explotación.

Este es un aspecto a tener muy en cuenta en los procesos de tratamiento que se apliquen para lograr un vertimiento seguro al medio ambiente.

La relación E_4/E_6 se considera inversamente relacionada con el tamaño molecular de los sistemas coloidales /4/. En este caso, como era de esperar, el concentrado de AH+AF es el que contiene los

compuestos de mayor tamaño molecular, ya que la relación tiene el menor valor de todos (7). Este valor fue del mismo orden que la del lixiviado

generado en el vertedero de Moonan, Corea /8/, en el que se reporta un valor de 5,85 para esta relación.

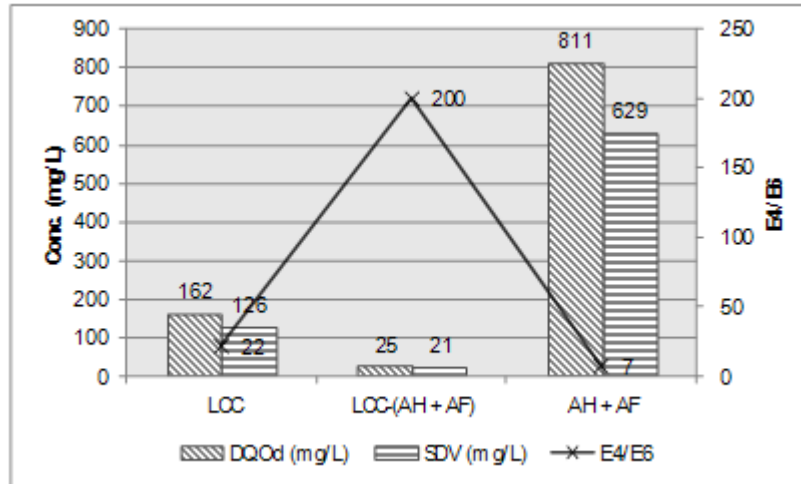


Fig. 4 Contenido de sustancias húmicas en el lixiviado crudo centrifugado.

Leyenda:

LCC: Lixiviado crudo centrifugado

LCC-(AH + AF): Lixiviado crudo centrifugado sin ácidos húmicos y fúlvicos

AH + AF: Ácidos húmicos y fúlvicos.

Teniendo en cuenta estos resultados, se aplicaron las relaciones E_4/E_6 y E_2/E_3 , tanto al lixiviado crudo centrifugado, como a los efluentes de los procesos de

tratamiento aplicados: digestión anaerobia mediante un filtro anaerobio y ozonización (dos condiciones, siendo la segunda la mas drástica).

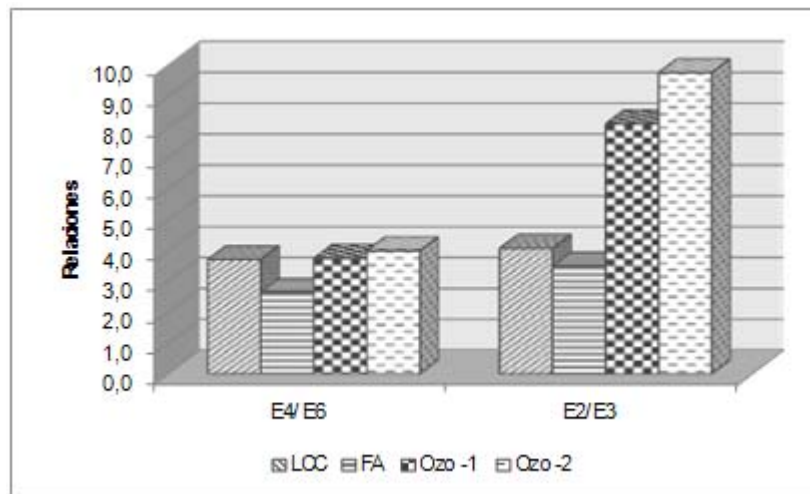


Fig. 5 Comportamiento de las relaciones E_4/E_6 y E_2/E_3 .

Leyenda:

LCC: Lixiviado crudo centrifugado

FA: Efluente filtro anaerobio

Ozo-1: Efluente ozonización 1

Ozo-2: Efluente ozonización 2

Se ha demostrado que las relaciones E_2/E_3 y E_4/E_6 muestran una razón inversa con la humificación, observándose un decrecimiento en fracciones de tamaño nominal, que demuestran un cambio sistemático en la composición química /4/. Esto permite su aplicación con el objeto de caracterizar el tamaño molecular de la materia orgánica que no pudo ser eliminada, lo que informaría acerca de la naturaleza de los procesos implicados en su eliminación.

Los ácidos fúlvicos y húmicos tienen un carácter poco biodegradable, por tratarse de grandes macromoléculas orgánicas poco aptas para ser utilizadas por el metabolismo de los microorganismos; el tratamiento de ozonización aumenta la biodegradabilidad de las sustancias húmicas y, en general, de la MOD del agua /9/ produciendo compuestos orgánicos que generalmente son más biodegradables que las especies de partida; esto es debido, principalmente, a que el ozono rompe las grandes macromoléculas húmicas (la fracción mayoritaria de la MOD), produciendo fragmentos moleculares más pequeños.

Sin embargo, con la aplicación del tratamiento anaerobio (FA) se observó un aumento de la presencia

de sustancias húmicas, lo que concuerda con lo planteado por Peláez y colaboradores /10/ en estudios realizados en el vertedero de RSU de COGERSA, en el Principado de Asturias, de que los procesos biológicos tienen como consecuencia la producción de una elevada cantidad de biomasa en el biorreactor, generándose metabolitos coloidales y solubles, e incrementándose notablemente la concentración de la fracción coloidal de alto peso molecular, con propiedades de solubilidad equivalentes a las de los ácidos húmicos (AH).

La aromaticidad de todas las fracciones orgánicas se incrementa durante el tratamiento biológico, lo que indica una menor posibilidad de los microorganismos de utilizar esta materia orgánica como fuente de C tras su paso por el biorreactor, si bien las diferencias son menores en el caso de los AF que en la fracción de tipo AH.

Se ha reportado que la relación UV_{254}/COD (COD: carbono orgánico disuelto), permite establecer aproximadamente la abundancia de las especies que absorben en el UV, pudiendo emplearse para la comparación de la aromaticidad de las muestras /11/. En este trabajo se emplearon la DQO disuelta (DQO_d) y los SDV para la cuantificación del COD.

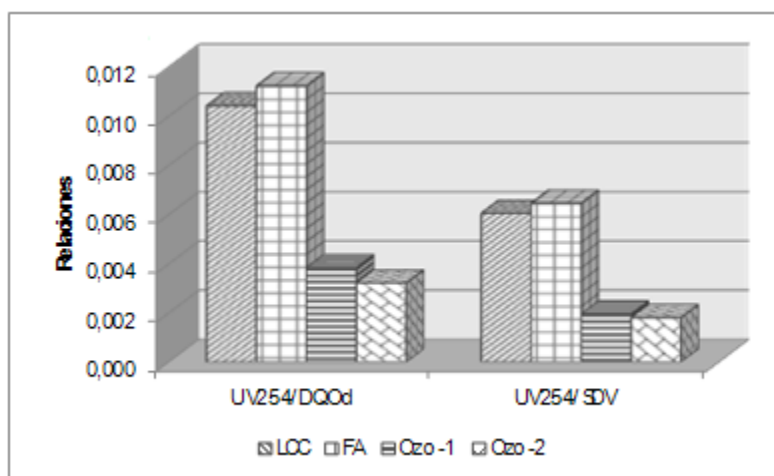


Fig. 6 Comportamiento del contenido de sustancias aromáticas.

Leyenda:
 LCC: Lixiviado crudo centrifugado
 FA: Efluente filtro anaerobio
 Ozo -1: Efluente ozonización 1
 Ozo -2: Efluente ozonización 1

En la figura 6 se observa el comportamiento de las relaciones UV_{254}/DQO_d y UV_{254}/SDV , en el que el efluente del filtro anaerobio (FA) muestra un aumento en el contenido de sustancias aromáticas, mientras que en los dos efluentes de los procesos de ozonización estudiados (Ozo-1 y Ozo-2) se observa una disminución del contenido de estos compuestos con respecto a la muestra inicial. Esta disminución es más evidente en Ozo-2, que contaba con condiciones más fuertes o drásticas de ozonización. En este último tratamiento se logran remociones de estos compuestos del orden del 68 al 70 %. El comportamiento observado concuerda con lo reportado por la literatura, para los casos del tratamiento anaerobio /10/ y de la ozonización /9/.

Todos estos resultados corroboran la utilidad de la aplicación de las relaciones de absorbancias para implementar un monitoreo sencillo de las sustancias húmicas en los tratamientos que se apliquen a los lixiviados de vertederos de RSU, con el objetivo de optimizar la eliminación de la materia orgánica más resistente a la biodegradación, presente en el efluente final, logrando con ello el vertimiento seguro al medio ambiente de estas aguas residuales.



Conclusiones

Se comprobó que es posible la separación de las sustancias húmicas presentes en lixiviados aplicando resinas de adsorción como la amberlita XAD-7, así como el alto contenido de estas sustancias en los lixiviados estudiados.

De las relaciones estudiadas las que resultaron más convenientes, dadas sus magnitudes y las características de los lixiviados estudiados, fueron E_2/E_3 (para estimar el contenido de sustancias húmicas, en general) y UV_{254}/DQO_d (para la estimación del contenido de sustancias aromáticas).

Se demostró que, en el caso de los lixiviados estudiados que se producen en un vertedero de RSU, el contenido de sustancias húmicas

presentes, puede ser monitoreado mediante sencillas relaciones de absorbancia, lo cual permite optimizar los procesos de tratamientos físico-químicos y biológicos que se apliquen para lograr su vertimiento seguro al medio ambiente.



Bibliografía

1. ESPINOSA LLORÉNS, Ma. del C.; FERNÁNDEZ COLOMINA, A.; *et al.* "Caracterización de los lixiviados del vertedero de Residuos Sólidos Urbanos "Calle 100", Ciudad de La Habana, Cuba". *Revista Cubana de Química*. Vol. XXII, Nº 1, 27-35, 2010.
2. NGO, H.; W. Guo, W. Xing. "Applied Technologies in Municipal Solid Waste Landfill Leachate Treatment". In: *Water and Wastewater Treatment Technologies*. UNESCO Encyclopedia of Life Support Systems (EOLSS), 2010.
3. KANG, KH.; SHIN, HS.; PARK, H. "Characterization of Humic Substances Present in Landfill Leachates with Different Landfill Ages and its Implications". *Water Res.* 36(16):4023-32, 2002.
4. MC DONALD, S.; BISHOP, A. G.; PRENZLER, P. D.; KOBARDS, K. "Review. Analytical chemistry of fresh water humic substances". *Analytica Chimica Acta*. 527, 105-124. 2004.
5. THURMAN, E.M. "Preparative Isolation of Aquatic Humic Substances". *Environ. Sci & Technol.*, 15:4:463. (1981).
6. TRAINA, S.J.; NOVAK, J.; SMECK N.E. "An Ultraviolet Absorbance Method of Estimating the Percent Aromatic Carbon Content of Humic Acids". *J. Environ. Qual.*, Vol. 19, pp. 151-153. (1990).
7. APHA. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. American Public Health Association, 20ava. Ed. Washington, Parts 2000-5000, 1998.
8. PARK, S.; JOE, K.S.; HAN, S.H.; KIM, H.S. "Characteristics of Dissolved Organic Carbon in the Leachate from Moonam Sanitary Landfill". *Environmental Technology* .Volume 20, Number 4, 419-424(6), 1999.
9. RODRÍGUEZ VIDAL, F. J.; PÉREZ SERRANO, A.; Orozco Barrenetxea, C.; GONZÁLEZ DELGADO, M^a N.; IBEAS REOYO, M^a V. "Biodegradabilidad de la materia orgánica natural del agua y efecto del ozono". *Ingeniería del Agua*, Vol. 7, Nº 3 271-279, 2000.
10. PELÁEZ, A. I.; G. ALMENDROS; E. FERNÁNDEZ; H. SASTRE; M. R. RODICIO; J. SÁNCHEZ. "Caracterización de las fracciones orgánicas en una planta de tratamiento de aguas residuales procedentes de un vertedero de residuos sólidos urbanos". *Tecnología del Agua*, 222, págs. 56-62, 2002.
11. KRONBERG, L. In: *Limnology of Humic Waters* J. Keskkitalo, P. Eloranta (Eds.), Backhuys Publishers Leiden The Netherlands, 1999.