

Tratamiento de lixiviados por oxidación subcrítica con permanganato de potasio en reactor batch

Landfill leachate treatment by subcritical water oxidation with potassium permanganate in a batch reactor

Víctor Marulanda-Cardona²   Paula Manrique-Andrade¹  Laura Moreno-Tamayo¹ 

¹ Universidad de La Salle Bogotá, Colombia.

² Universidad del Valle Cali, Colombia

Resumen

Introducción: se estudió el tratamiento de lixiviado de vertedero por oxidación en agua subcrítica utilizando permanganato de potasio como oxidante en un reactor por lotes.

Objetivo: evaluar el efecto de la temperatura, el tiempo de reacción y el exceso de oxidante sobre la conversión de la demanda química de oxígeno (DQO) en el proceso.

Metodología: se consideró un rango de temperatura de 300–350 °C, tiempo de reacción de 20 a 40 min y exceso de oxidante desde 0% (estequiométrico) hasta 25%, empleando un diseño factorial 2³. La presión se mantuvo constante en 2500 psi (17,3 MPa). Se midió la DQO de la fase líquida y el efecto de los factores en la conversión mediante análisis ANOVA.

Resultados: todas las corridas mostraron un líquido amarillento y un lodo marrón de difícil resuspensión. El análisis ANOVA indicó que la temperatura fue el único factor significativo, sin interacciones relevantes. Se lograron altas conversiones de DQO a 350 °C, 20 min y oxidante estequiométrico. El nitrógeno total, analizado en muestras seleccionadas, presentó conversiones mayores al 90% a temperaturas inferiores a las requeridas en oxidación supercrítica (>500 °C) para obtener cifras similares. Los sólidos volátiles totales mostraron que el lodo estaba compuesto por sustancias orgánicas e inorgánicas, posiblemente resultado de coagulación y adsorción por el subproducto óxido de manganeso.

Conclusiones: las altas conversiones obtenidas y las condiciones menos exigentes que en oxidación supercrítica representan una oportunidad para desarrollar un tratamiento eficiente de lixiviados, considerando el manejo del lodo generado.

Palabras clave: Tratamiento de lixiviados, oxidación en agua subcrítica, KMNO4, DQO, SCWO.

Abstract

Introduction: the treatment of landfill leachate by oxidation in subcritical water using potassium permanganate as oxidant was studied in a batch reactor.

Objective: to evaluate the effect of temperature, reaction time, and oxidant excess on the chemical oxygen demand (COD) conversion in the process.

Methodology: a temperature range of 300–350 °C, reaction time of 20–40 min, and oxidant excess from 0% (stoichiometric) to 25% were considered, using a factorial design 2³. Pressure was kept constant at 2500 psi (17.3 MPa). COD was measured in the liquid phase, and the effect of the factors on conversion was determined through ANOVA analysis.

Results: all runs yielded a yellowish liquid and a brown sludge that was difficult to resuspend. ANOVA results indicated that temperature was the only significant factor, with no relevant interactions. High COD conversions were obtained at 350 °C, 20 min, and stoichiometric oxidant. Total nitrogen, analyzed in selected samples, showed conversions above 90% at temperatures lower than those required in supercritical water oxidation (>500 °C) to achieve similar values. Total volatile solids analysis revealed that the sludge consisted of both organic and inorganic substances, possibly resulting from coagulation and adsorption by the manganese oxide byproduct.

Conclusions: the high conversions obtained, together with less stringent conditions than those required for supercritical water oxidation, represent an opportunity for the development of an efficient treatment for leachates, taking into account the management of the sludge generated.

Keywords: leachate treatment, subcritical water oxidation, KMnO4, COD, SCWO

¿Cómo citar?

Moreno-Tamayo L, Manrique-Andrade P, Marulanda-Cardona V. Tratamiento de lixiviados por oxidación subcrítica con permanganato de potasio en reactor batch. Ingeniería y Competitividad, 2025 27;(2):e-21014748

<https://doi.org/10.25100/iyc.v27i2.14748>

Recibido: 12-05-25

Evaluado: 14-03-25

Aceptado: 11-06-25

Español Online: 13-09-25

Correspondencia

victor.marulanda@univalle.edu.co



¿Por qué se realizó este estudio?

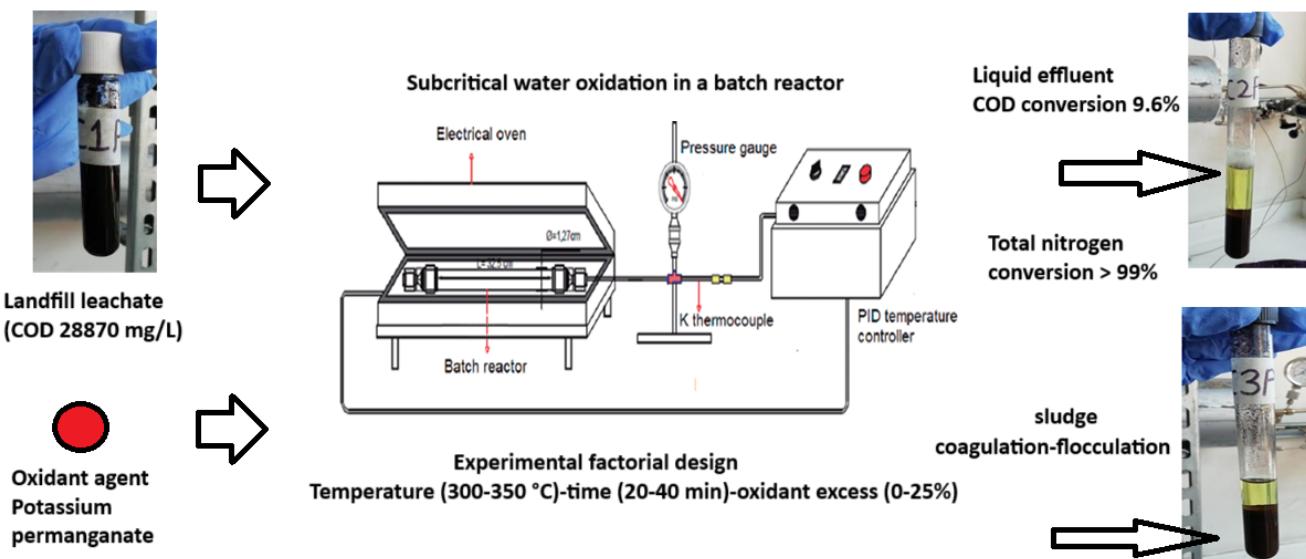
El tratamiento eficiente de lixiviados de vertederos sigue siendo un reto en la literatura científica. Si bien se ha demostrado que la oxidación en agua supercrítica destruye eficazmente la materia orgánica presente en los lixiviados, las condiciones de reacción rigurosas limitan su posible aplicación. Se podrían lograr condiciones de reacción más suaves en aguas subcríticas utilizando un oxidante más potente. Por lo tanto, en nuestro estudio nos propusimos evaluar la eficacia de la oxidación de lixiviados de vertederos en aguas subcríticas con permanganato de potasio como oxidante.

¿Cuáles fueron los hallazgos más relevantes?

Mediante un diseño experimental, se evaluó el efecto de la temperatura, el exceso de oxidante y el tiempo en la destrucción de la materia orgánica, medida como la conversión de la demanda química de oxígeno (DQO). Las condiciones de temperatura de reacción se identificaron mediante un análisis de varianza, en el que se demostró una reducción eficaz de la DQO en el efluente del reactor. Además, se observó un interesante efecto de coagulación-flocculación de la materia orgánica en los lodos producidos, atribuido a la descomposición del permanganato de potasio. También se observó una reducción eficaz del nitrógeno total en muestras seleccionadas.

¿Qué aportan estos hallazgos?

Los resultados indican que el proceso propuesto de oxidación en agua subcrítica con permanganato de potasio de lixiviados de vertedero podría evaluarse en mayor profundidad como una posible alternativa a los procesos de tratamiento físico-químico convencionales y combinados. Las condiciones de reacción propuestas son más suaves que las utilizadas en la oxidación en agua supercrítica, a la vez que se obtienen resultados similares en cuanto a la eliminación de la demanda química de oxígeno.



Introducción

El tratamiento eficiente de lixiviados de vertederos sigue siendo un desafío importante para los profesionales del tratamiento de aguas residuales, a pesar del hecho de que ninguna otra agua residual ha recibido tantos esfuerzos de investigación dedicados a través de métodos de tratamiento emergentes y convencionales. Estas aguas residuales de alta complejidad se caracterizan no solo por su alta demanda química de oxígeno, sino también por la presencia de metales pesados, sustancias orgánicas recalcitrantes, sustancias alquiladas perfluoro (PFAS), microplásticos, productos farmacéuticos y de cuidado personal (1), lo que da como resultado que ningún método único de tratamiento de aguas residuales esté a la altura de cumplir con los criterios de alta descarga requeridos (2). Un enfoque combinado que involucra procesos físicos, químicos y biológicos es el método predominante para tratar los lixiviados de vertederos, aunque los altos costos y la contaminación secundaria siguen siendo problemas predominantes (3). Las revisiones bibliográficas recientes dan cuenta detallada de los diferentes avances reportados en la aplicación de procesos físico-químicos convencionales y emergentes. Por ejemplo, Siddiqi et al. (2) revisó críticamente las limitaciones y fortalezas de los procesos biológicos, fisicoquímicos y de oxidación avanzada para el tratamiento de lixiviados y señaló las limitaciones de los procesos biológicos y fisicoquímicos relacionados con los metales pesados y el amoníaco, así como el alto costo involucrado en los procesos de oxidación avanzada. Alternativamente, Guo et al. (4) revisó la aplicación de la electrocoagulación y la electrooxidación para un tratamiento eficaz de los lixiviados y discutió las limitaciones que siguen asociadas con los materiales y la duración de los electrodos, así como la gran cantidad de lodo que se puede formar. Más recientemente, Mishra et al. (5) revisó el tratamiento híbrido anaeróbico y aeróbico e identificó limitaciones relacionadas con la gran superficie, los altos tiempos de retención hidráulica, el ensuciamiento de las membranas y el alto consumo de energía que aún deben evaluarse más a fondo.

Recientemente se revisó la aplicación de la oxidación por aire húmedo (WAO) y la oxidación por agua supercrítica (SCWO) para el tratamiento de lixiviados en vertederos (1). WAO tiene lugar a temperaturas entre 150-320 °C, presiones de alrededor de 15 MPa en presencia de aire u oxígeno puro. Sin embargo, WAO no puede lograr una mineralización completa de la materia orgánica y se concluyó que este proceso podría ser un método complementario para el tratamiento de lixiviados. Alternativamente, se ha demostrado que SCWO, que tiene lugar a temperaturas superiores a 450 °C, presiones superiores a 22 MPa y peróxido de hidrógeno como oxidante en alto exceso, logra altas eficiencias como destrucción de DQO o TOC con tiempos de residencia que requieren unos pocos minutos. A pesar de las altas eficiencias de eliminación, este proceso aún lucha con las dificultades que surgen de trabajar en condiciones extremadamente duras y el costo de los equipos de alta presión. Por lo tanto, se concluyó que las estrategias de optimización que pueden reducir el costo del proceso son esenciales para una implementación sostenible (1).

Una alternativa para aumentar la eficiencia de destrucción y eliminación de DQO de WAO evitando las altas temperaturas requeridas en SCWO es el uso de un catalizador o un agente oxidante más fuerte. El permanganato de potasio ($KMnO_4$) es un oxidante fuerte que tiene ventajas relacionadas con su alta eficiencia, baja toxicidad y precio, fácil manejo y estabilidad. La oxidación avanzada basada en $KMnO_4$ se ha empleado ampliamente para tratar un gran espectro de contaminantes,

como Wang et al. (6). Sin embargo, su uso en la oxidación de agua subcrítica o supercrítica ha sido escasamente abordado. Chang et al. (7) notificaron el SCWO del ácido acético con permanganato de potasio a 400 °C y encontraron altas eficiencias de destrucción, así como un rendimiento superior de KMnO₄ en comparación con el peróxido de hidrógeno y el oxígeno como oxidantes alternativos. La mayor eficiencia del KMnO₄ en comparación con el peróxido de hidrógeno podría conducir a una reducción de la temperatura requerida para los procesos SCWO, lo que permitiría trabajar en condiciones de agua subcrítica como un medio para mejorar la viabilidad del proceso. Por lo tanto, en este trabajo se reporta el tratamiento de lixiviados de vertedero mediante oxidación subcrítica de agua con KMnO₄ como agente oxidante para evaluar la eficiencia de destrucción de materia orgánica en términos de conversión de demanda química de oxígeno (DQO). Al contrastar los resultados experimentales con las condiciones experimentales reportadas para SCWO de lixiviados, se discuten las ideas sobre la viabilidad de su posible aplicación para tratar aguas residuales de alta resistencia.

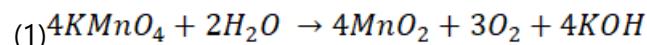
Materiales y métodos

Lixiviados de vertedero

Se tomó una muestra de lixiviado de vertedero de un relleno sanitario que sirve a la ciudad de Villavicencio (Colombia), en el puerto de muestreo de afluentes de la planta de tratamiento de aguas residuales. Como se recomienda para el análisis posterior de la materia orgánica disuelta en agua, se agregó una solución de ácido clorohídrico para reducir el pH a 2 para preservar la muestra. La botella de muestreo estaba protegida de la luz solar y el oxígeno atmosférico. Para evitar una mayor degradación de la materia orgánica antes de su uso, la muestra se mantuvo en un congelador hasta el momento de su uso.

Productos químicos

Para los experimentos se utilizó permanganato de potasio sólido (grado reactivo de Merck). El peso correspondiente de KMnO₄ que se agregaría para los experimentos de oxidación se calculó de acuerdo con el esquema de reacción en la Ec (1) como se sugiere en la literatura (7) y la cantidad estequiométrica de oxígeno necesaria para la oxidación completa según lo establecido por la demanda química de oxígeno.



En consecuencia, 4 moles de KMnO₄ producen 3 moles de oxígeno y la masa de KMnO₄ requerida para proporcionar la cantidad estequiométrica de oxígeno para la oxidación completa es igual a la DQO de lixiviado crudo estimada.

Equipo y procedimiento experimental

En el estudio se utilizó una configuración experimental a escala de laboratorio compuesta por un reactor y un horno de alta temperatura tipo pinza. El reactor se construyó con tubos de alta

presión Swagelok de 1/2" (1,27 cm) de diámetro exterior y tapones de rosca. La temperatura en el horno se inspecciona mediante un controlador PID y un termopar tipo K insertado directamente en el reactor como se muestra en la Figura 1. En una ejecución experimental típica, el volumen de muestra de lixiviado crudo que se va a oxidar se estima por medio de la densidad del agua de las pastillas de vapor a la temperatura y presión de reacción que garantizan condiciones de agua subcrítica, y el volumen total del reactor. Se agregan al reactor discontinuo la muestra de volumen de lixiviados y los cristales sólidos de permanganato de potasio, se aprietan los tapones de rosca y se inserta el reactor en el horno de resistencia eléctrica tipo abrazadera, previamente precalentado a la temperatura deseada. El tiempo de calentamiento a la temperatura de reacción deseada para cada ejecución fue de entre 10 y 15 minutos, y el reactor se dejó en el horno durante un período de tiempo específico de acuerdo con el diseño experimental. Una vez finalizado el tiempo de reacción, el reactor se retiraba del horno y la reacción se detenía por medio de agua del grifo, luego se desenroscaban las tapas del reactor y el efluente se recogía en tubos de muestra.

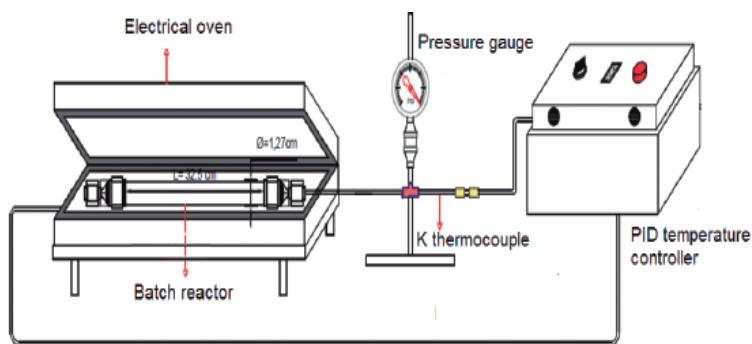


Figura 1. Equipos de reactores discontinuos de alta presión

Fuente: Elaboración propia.

Sección experimental

Se realizaron tres ciclos preliminares a temperaturas de 250-350 °C, tiempos de 20-40 min y exceso de oxidante de estequiométrico a exceso de 25 %, con base en la DQO medida para el lixiviado crudo con el fin de evaluar cualitativamente las características del efluente. Como se muestra en la Figura 2, el efluente recolectado para la ejecución preliminar 1 a 250 °C fue similar en apariencia al lixiviado crudo, mientras que las ejecuciones preliminares 2 y 3 a 300-350 °C mostraron una fase líquida amarillenta clara y un lodo marrón en el fondo. En consecuencia, se seleccionó un diseño experimental factorial 2³ con los factores temperatura (A), tiempo de reacción (B) y exceso de oxidante (C) con niveles bajos (-1) y altos (+1) de 300 y 350 °C, 20 y 40 min y estequiométricos (0%) a 25 % de exceso, respectivamente, mientras que la presión se mantuvo constante en todas las corridas a 2500 psi (17,23 MPa), que es lo suficientemente alto como para mantener el agua como líquido presurizado a las temperaturas definidas en el diseño experimental. Además, se realizaron dos corridas en el punto central correspondientes a una temperatura de 325 °C, tiempo de 30 min y exceso de 12,5% para un total de 10 corridas, lo que deja solo un grado de libertad (DF)

para la estimación de errores. Para superar esta limitación, la interacción de tres órdenes ABC, que no se espera que sea significativa, se eliminó del modelo para agregar un DF adicional al error. El término para el punto central también se eliminó del modelo, lo que agrega un DF a la estimación de errores para un total de 3 DF. El análisis estadístico se realizó mediante el software estadístico Minitab®. La calidad del ajuste del modelo se determinó mediante el coeficiente de determinación R-cuadrado (R^2) y la desviación estándar residual.

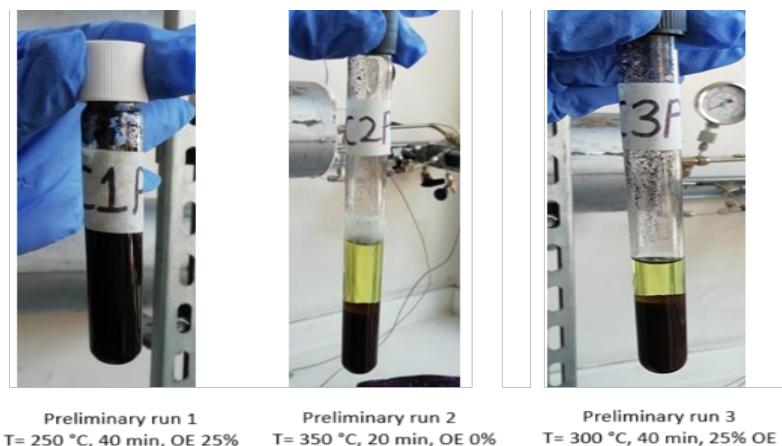


Figura 2. Evaluación cualitativa de las ejecuciones preliminares

Fuente: Elaboración propia.

Métodos analíticos

Las muestras de efluentes consistieron en una fase líquida amarillenta clara y un lodo precipitado. La eficiencia de la reacción de oxidación fue seguida por medio de la demanda química de oxígeno (DQO) y el nitrógeno total (TN), medidos para la fase líquida amarillenta clara, mientras que el lodo formado se recolectó por medio de un papel de filtro para analizar más a fondo los sólidos totales y los sólidos volátiles totales en muestras seleccionadas. La medición de DQO se llevó a cabo de acuerdo con el método espectrofotométrico estandarizado de Hach 5310D. El nitrógeno total unido orgánica e inorgánicamente en lixiviados crudos y muestras seleccionadas se midió de acuerdo con el método estandarizado Hach TNb 220. Se utilizó un espectrofotómetro y se prepararon espacios en blanco con agua destilada y desionizada. La prueba consistió en verter el contenido de las ampollas de reactivos para cada método en una muestra o blanco, luego digerirlo en un termorreactor seguido de medir la concentración en el instrumento Hach. La conversión de DQO se estimó de acuerdo con la Ec. (2)

$$(2) \quad X_{COD} = 1 - \frac{COD}{COD_0}$$

Donde la DQO es la demanda química de oxígeno medida en la fase líquida amarillenta del efluente y la DQO_0 es la demanda química de oxígeno del lixiviado crudo.

La conversión de nitrógeno total se estimó en muestras seleccionadas de acuerdo con la Ec. (3)

$$(3) \quad X_{TN} = 1 - \frac{TN}{TN_0}$$

Donde TN es el nitrógeno total del efluente medido en la fase líquida amarillenta del efluente y TN₀ es el nitrógeno total del lixiviado crudo.

El agua de una muestra de lodo recolectada se secó primero colocándola en un crisol a 103-105 °C durante cuatro horas. Después de este tiempo, el crisol se colocó en un desecador y el peso inicial (IW) se estimó restando el peso medido previamente del crisol. Los sólidos fijos totales se estimaron calentando el crisol con el peso de sólidos conocido a 550 °C durante 2 horas. Los sólidos volátiles totales son la parte del peso de la muestra perdida durante este período, que puede considerarse esencialmente materia orgánica, y los sólidos fijos correspondientes a la masa que queda en el crisol pueden considerarse sustancias inorgánicas como el óxido de manganeso, las sales y los metales presentes en el lixiviado crudo.

Resultados y discusión

La composición de la materia orgánica del lixiviado crudo sin diluir se determinó mediante la demanda química de oxígeno (DQO) y el nitrógeno total (TN), medidos por tres con valores medios de 28870 (± 456) mg/L y 2400 (± 97) mg/L, respectivamente, mientras que la DQO y la TN del efluente para muestras seleccionadas después de cada experimento fueron el resultado de una sola medición. Como se observó en las ejecuciones preliminares, todas las muestras recolectadas presentaron un líquido amarillento claro y un lodo marrón. El color amarillo en las muestras de efluentes también fue reportado por Chang (7) en la oxidación en agua supercrítica del ácido acético con permanganato de potasio, y se atribuyó al resultado de una mezcla de diferentes iones de manganeso o de productos de corrosión del reactor. En la Tabla 1 se resumen las condiciones experimentales para cada ejecución, el volumen de muestra de lixiviado crudo en ml agregado al reactor y el peso correspondiente de permanganato de potasio sólido requerido de acuerdo con el exceso de oxidante (OE) utilizado, la DQO del efluente de la fase líquida amarillenta y la conversión de DQO.

Tabla 1. Resumen de las condiciones experimentales, concentración de DQO del efluente y conversión de DQO

Correr orden	Temp (°C)	Hora (min)	OE (%)	Volumen (ml)	KMnO4 (g)	Efluente de DQO (mg/L)	X _{COD} (%)
1	350	20	0	13.1	2.5	1335	95.4
2	300	20	25	16.3	3.9	4380	84.8
3	350	40	0	13.1	2.5	1890	93.5
4	350	20	25	13.1	3.1	1060	96.3
5	325	30	12.5	15.1	3.2	5130	82.2
6	300	40	0	16.5	3.1	9550	66.9
7	300	40	25	16.5	3.9	6180	78.6
8	350	40	25	13.1	3.1	700	97.6
9	325	30	12.5	15.2	3.2	2540	91.2
10	300	20	0	16.5	3.1	6210	78.5

Fuente: Elaboración propia.

Como se puede observar en la Tabla 1, la conversión de DQO más baja medida fue de 66,9% en la ejecución 6 (300 °C, 40 min, estequiométrica), mientras que la conversión más alta fue de 97,6% en la ejecución 8 (350 °C, 40 min, 25%) y se obtuvieron conversiones superiores al 90% para todas las

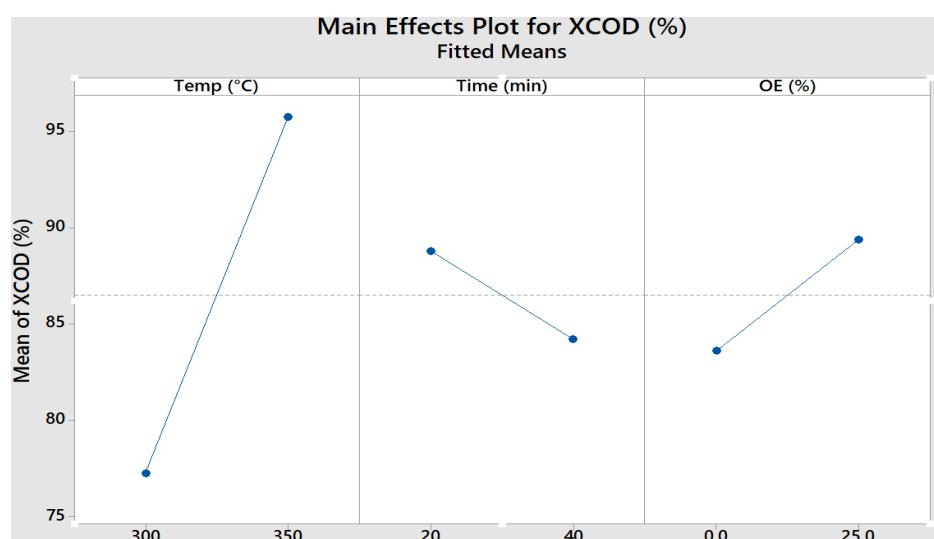
ejecuciones con temperatura de 350 °C. Los resultados del ANOVA se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Resultados de ANOVA

Fuente	DF	Aj SS	Adjunto MS	Valor F	Valor P
Modelo	6	858.845	143.141	10.49	0.040
Lineal	3	792.215	264.072	19.36	0.018
Temperatura (°C)	1	682.836	682.836	50.06	0.006
Tiempo (min)	1	42.735	42.735	3.13	0.175
OE (%)	1	66.644	66.644	4.89	0.114
Interacciones bidireccionales	3	66.630	22.210	1.63	0.349
Temperatura (°C) *	1	36.680	36.680	2.69	0.200
Tiempo (min)	1	20.898	20.898	1.53	0.304
Temperatura (°C) *	1	9.053	9.053	0.66	0.475
Error	3	40.924	13.641		
Falta de ajuste	2	0.693	0.347	0.01	0.991
Puro error	1	40.230	40.230		
Total	9	899.769			

Fuente: Elaboración propia.

Como se muestra en la Tabla 2, solo el factor temperatura es significativo (valor P < 0,05) mientras que el tiempo, OE o las interacciones de segundo orden AB, AC y BC no fueron significativas (valor P >0.05), con un coeficiente de regresión del modelo (R^2) de 95,45% y una desviación estándar de 3,69. Los gráficos factoriales, que muestran la relación entre la conversión media de DQO y los principales efectos, se muestran en la Figura 3.



Fuente: Elaboración propia.

Figura 3. Gráficos factoriales para los principales efectos Temperatura (A), tiempo (B) y OE (C)

Como se puede observar en la Figura 3, se obtuvo una conversión media de DQO más alta para las corridas que se llevaron a cabo a un alto nivel de temperatura. Sin embargo, el tiempo y el OE no fueron significativos en el ANOVA, lo que significa que se obtuvieron resultados similares para las conversiones medias de DQO cuando se trabajó con niveles bajos y altos para estos factores. Por lo tanto, estos resultados sugieren que se pueden obtener altas conversiones de DQO a 350 °C con los bajos niveles de tiempo (20 min) y OE (estequiométrico), como resultado de la mayor eficiencia del permanganato de potasio como oxidante en agua subcrítica en comparación con otros oxidantes. De hecho, Chang et al. (7) evaluaron el efecto de diferentes oxidantes en la destrucción del ácido acético por SCWO a 400 °C, una densidad de 0,3 g/cm³ y un tiempo de reacción de 6,5 min y notificaron que el KMnO₄ es más eficiente que el peróxido de hidrógeno, el oxígeno y el aire, con una eficiencia de destrucción de DQO para KMnO₄ del 79 % al 46 % con H₂O₂. La Tabla 3 muestra una comparación de las condiciones de reacción para SCWO de lixiviados utilizando peróxido de hidrógeno y un catalizador y el presente trabajo con permanganato de potasio como oxidante y sin catalizador.

Tabla 3. Demanda química de oxígeno (DQO) y eficiencia de destrucción de nitrógeno total (TN) en diferentes estudios experimentales de SCWO

COD _o (mg/L)	TN _o (mg/L)	T (°C)	P (MPa)	OE (%)	Hora (s)	Catalizador	X _{COD} (%)	X _{TN}	Ref
14210	1545	450	25	350	300	MnO ₂	99.5	98.4	(8)
		500	25	350	300	-	99.2	95.4	
4750	1375	600	25	180	150	Ni/Al ₂ O ₃	98.2	57	(9)
		500	28	300	120	cenizas volantes	99.2	-	
34600	1615	600	25	340	600	CeMnOx/ TiO ₂	92.5	50.9	(11)
		400	-	100	1800		98.2	60.2	
35000	2484	500	-	100	1800	-	86.6	92.2	(12)
		350	17.2	0%	1200		95.4	-	
8700	2800	350	17.2	25%	2400	-	97.6	99.07	Este trabajo
		350	17.2	25%	2400		-	-	

Fuente: Elaboración propia.

Como se puede observar en la Tabla 3, se logran eficiencias de destrucción de DQO y TN similares o incluso mayores trabajando a 350 °C y permanganato de potasio como oxidante en comparación con los estudios SCWO realizados a temperaturas más altas, uso de un catalizador y exceso de peróxido de hidrógeno superior al 100%. Se ha demostrado que la oxidación del nitrógeno orgánico en el SCWO se realiza mediante la formación de amoníaco, que se considera un subproducto refractario intermedio cuya transformación y posterior destrucción se ha señalado como el paso de control limitante de la velocidad (8) y un gran obstáculo para la aplicación de esta técnica (13,14). Si bien se han notificado altas conversiones para DQO en varios estudios, como se indica en la tabla 3, algunos estudios han informado de conversiones moderadas para TN incluso a temperaturas de 600 °C y alta OE, lo que requiere temperaturas aún más altas que las

requeridas para lograr altas eficiencias de destrucción de DQO. Por ejemplo, Marulanda et al. (12) notificó como condiciones óptimas de funcionamiento en el PCMO de lixiviados una temperatura de 400 °C, 30 min y un equipo original del 100 %. Sin embargo, en estas condiciones solo se logró el 68 % de la destrucción total de nitrógeno, lo que requirió una temperatura de 500 °C, 30 min y 100 % OE para un 92,2 %. Debido al posible impacto ambiental del nitrógeno en la eutrofización, la destrucción eficiente del nitrógeno amoniacal debe considerarse tan importante como la destrucción de DQO (14).

Se midió el nitrógeno total para las series seleccionadas 3, 8 y 9 y se calculó la conversión de nitrógeno total (TN) de acuerdo con la Ec (3) y el nitrógeno total medido para el lixiviado crudo (TN_0) de 2400 mg/L. Los resultados de la conversión de nitrógeno total se muestran en la Tabla 4. Se obtuvieron altas cifras de conversión TN para todas las ejecuciones medidas y la conversión más alta fue del 99 % a 350 °C, 40 min y 25 OE, que también fue la ejecución con la mayor conversión de DQO. Como se indica en la tabla, se midió una alta conversión de nitrógeno incluso a 325 °C, mientras que la mayor conversión de nitrógeno se obtuvo para la ejecución 8.

Tabla 4. Conversión de nitrógeno total

Correr	T (°C), t(min), OE (%)	TN (mg/L N)	X_{TN} (%)
3	350, 40, 0	104.7	95.64
8	350, 40, 25	22.4	99.07
9	325, 30, 12.5	186.8	92.22

Fuente: elaboración propia.

El lodo que se formó podría ser en parte el resultado del óxido de manganeso (MnO_2), que es insoluble en agua, y resulta de la descomposición del permanganato de potasio al calentarse (6), así como del hidróxido de potasio formado de acuerdo con la Ec (1) (7). Se ha demostrado que el MnO_2 es catalíticamente activo en estudios de oxidación del aire húmedo. El MnO_2 generado in situ no solo podría catalizar la reacción de $KMnO_4$, sino que también posee capacidades de adsorción, coagulación y oxidación (6). Se informó un efecto similar de la adsorción de dióxido de manganeso formada durante la oxidación de aguas residuales colorantes con permanganato de potasio (15).

En consecuencia, el lodo recolectado podría estar formado por óxido de manganeso insoluble, hidróxido de potasio y materia orgánica coagulada/adsorbida que no se oxidó. Las sustancias inorgánicas y la materia orgánica en los lodos se pueden estimar por medio de los sólidos volátiles totales (TVS) y los sólidos fijos totales. Se midieron los sólidos fijos totales para los lodos en las series seleccionadas 1 y 4 que tuvieron las conversiones más altas de acuerdo con los resultados de la Tabla 5.

Tabla 5. Sólidos volátiles totales (TV) en lodos de muestras seleccionadas

Correr	T (°C), t(min), OE (%)	Peso (IW)	Peso (FW)	Televisores/
		105 °C (g)	550°C (g)	IW proporción
1	350, 20, 0	2.4147	1.0546	1.3601 0.56
4	350, 20, 25	2.9568	1.594	1.3628 0.46

Fuente: elaboración propia.

Como se muestra en la Tabla 5, la relación entre sólidos volátiles totales (TV) y peso inicial (IW), así como el peso final (FW) de la muestra, indican que el lodo está compuesto por una fracción de materia orgánica, que se pierde a 550 °C, y una fracción de sustancias minerales que quedan en el crisol después de la calcinación. Estos resultados sugieren que no solo podría tener lugar la oxidación, sino también la coagulación y la adsorción de materia orgánica. Ambas corridas se realizaron a 350 °C y 20 min y solo difieren en el exceso de oxidante utilizado, y los resultados indican que la relación TVs/IW disminuye con el aumento del exceso de oxidante, lo que podría atribuirse a una mayor disponibilidad de oxígeno en la corrida con 25% de OE para oxidar la materia orgánica. Sin embargo, esta conclusión no puede generalizarse ya que los resultados del ANOVA mostraron que el OE no tuvo ningún efecto positivo en la reducción de la materia orgánica como DQO.

Las condiciones más suaves de la oxidación subcrítica en agua de lixiviados con KMnO₄ y las requeridas para SCWO con H₂O₂, así como las conversiones potencialmente altas de TN y la coagulación y adsorción de materia orgánica, podrían representar una nueva oportunidad para el desarrollo de un tratamiento eficiente de lixiviados. En este aspecto, SCWO todavía lucha con los dos mayores desafíos para los procesos de SCWO: la corrosión y la precipitación/acumulación de sales (16). La precipitación salina es el resultado de la solubilidad considerablemente reducida que exhiben las sales en agua supercrítica y puede provocar la obstrucción y el taponamiento del reactor (16). La corrosión en SCWO, consecuencia de la naturaleza agresiva del agua en condiciones supercríticas, es más severa a temperaturas de alrededor de 400 °C presentadas antes (precalentador) y después (intercambiador de calor de enfriamiento) del reactor. Qian et al. (17) evaluaron las características de corrosión de las aleaciones a base de Fe, Ni y Ti cerca del punto crítico del agua, e informaron que a 350 °C todos los materiales probados exhibieron una baja tasa de corrosión (0,05 mm/año) en comparación con 400 °C (0,4 mm/año) y un aumento de hasta 1,4 mm/año a 450 °C (17). Si bien la corrosión no se puede evitar, incluso en condiciones de agua subcrítica, es considerablemente menor que en condiciones SCWO, lo que permite usar acero inoxidable 316L en el reactor en lugar de aleaciones resistentes a la corrosión más costosas

Las ventajas adicionales provienen del hecho de que el permanganato de potasio como oxidante se puede agregar directamente a las aguas residuales en forma sólida, sin requerir agua de dilución como es el caso cuando se usa peróxido de hidrógeno. Los resultados de ANOVA también sugieren

que las condiciones de reacción podrían mejorarse aún más mediante una reducción adicional del oxidante por debajo del nivel estequiométrico (0%) y el tiempo de reacción por debajo de 20 min, ya que los niveles óptimos del diseño experimental fueron aquellos para los niveles bajos de estos factores. El tratamiento de aguas residuales mediante oxidación de agua subcrítica con permanganato de potasio se beneficia no solo de la mayor eficiencia del KMnO₄ como oxidante, sino también de las propiedades del agua en condiciones subcríticas y los medios de alta temperatura para lograr altas eficiencias de destrucción de DQO, al tiempo que evita condiciones operativas que podrían resultar en limitaciones como es el caso de SCWO.

Conclusiones

Se estudió el tratamiento de lixiviados mediante oxidación subcrítica en agua utilizando permanganato de potasio como oxidante en un reactor discontinuo y se estableció el efecto de los factores temperatura, tiempo y exceso de oxidante mediante el análisis de varianza. Los resultados mostraron que la temperatura fue el único factor significativo, mientras que el efecto del tiempo y el exceso de oxidantes o sus interacciones no fueron significativos. Como resultado, se pueden obtener conversiones de alta demanda química de oxígeno a 350 °C, 20 min de tiempo de reacción y oxidante estequiométrico. Se midió el nitrógeno total en muestras seleccionadas y se midieron conversiones superiores al 90 % en todas las muestras. El lodo marrón recolectado se caracterizó de acuerdo con los sólidos volátiles y fijos totales en muestras seleccionadas, y los resultados mostraron que el lodo estaba compuesto por una fase volátil orgánica y una masa fija de sustancias no volátiles como minerales y sales originalmente presentes en el lixiviado o formadas a partir de la descomposición del permanganato de potasio. El proceso estudiado se beneficia de la alta eficiencia del permanganato de potasio como agente oxidante, así como de las propiedades del agua subcrítica como medio de reacción de alta temperatura para lograr el tratamiento de lixiviados. Además, las condiciones experimentales reportadas son menos estrictas que las utilizadas en SCWO, al tiempo que evitan los inconvenientes que pueden estar asociados a la corrosión excesiva y la precipitación salina.

Contribuciones de los autores

Laura Moreno-Tamayo: Investigación, Redacción-Borrador Original

Paula Manrique-Andrade: Investigación, Redacción-Borrador Original, Recursos.

Víctor Marulanda-Cardona: Redacción-Borrador Original, Redacción-Revisión y Edición.

References

1. Parthenidis P, Evgenidou E, Lambropoulou D. Wet and supercritical oxidation for landfill leachate treatment: A short review. J Environ Chem Eng. 2022 Jun 1;10(3). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107837>

2. Siddiqi SA, Al-Mamun A, Baawain MS, Sana A. A critical review of the recently developed laboratory-scale municipal solid waste landfill leachate treatment technologies. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*. 2022 Aug 1;52. <https://doi.org/10.1016/j.seta.2022.102011>
3. Liu S, Cai C, Sun F, Ma M, An T, Chen C. Advanced nitrogen removal of landfill leachate treatment with anammox process: A critical review. Vol. 58, *Journal of Water Process Engineering*. Elsevier Ltd; 2024. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2023.104756>
4. Guo Z, Zhang Y, Jia H, Guo J, Meng X, Wang J. Electrochemical methods for landfill leachate treatment: A review on electrocoagulation and electrooxidation. Vol. 806, *Science of the Total Environment*. Elsevier B.V.; 2022. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.150529>
5. Mishra S, Singh V, Ormeci B, Hussain A, Cheng L, Venkiteswaran K. Anaerobic-aerobic treatment of wastewater and leachate: A review of process integration, system design, performance and associated energy revenue. Vol. 327, *Journal of Environmental Management*. Academic Press; 2023. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.116898>
6. Wang Y, Zheng K, Guo H, Tian L, He Y, Wang X, et al. Potassium permanganate-based advanced oxidation processes for wastewater decontamination and sludge treatment: A review. Vol. 452, *Chemical Engineering Journal*. Elsevier B.V.; 2023. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.139529>
7. Chang KC, Li L, Gloyna EF. Supercritical water oxidation of acetic acid by potassium permanganate.
8. Wang S, Guo Y, Chen C, Zhang J, Gong Y, Wang Y. Supercritical water oxidation of landfill leachate. *Waste Management*. 2011 Sep;31(9–10):2027–35. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2011.05.006>
9. Civan F, Özaltun DH, Kipçak E, Akgün M. The treatment of landfill leachate over Ni/Al 2 O 3 by supercritical water oxidation. *Journal of Supercritical Fluids*. 2015;100:7–14. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2015.02.018>
10. Zou D, Chi Y, Fu C, Dong J, Wang F, Ni M. Co-destruction of organic pollutants in municipal solid waste leachate and dioxins in fly ash under supercritical water using H₂O₂ as oxidant. *J Hazard Mater*. 2013 Mar 5;248–249(1):177–84. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.01.005>
11. Gong Y, Guo Y, Sheehan JD, Chen Z, Wang S. Oxidative degradation of landfill leachate by catalysis of CeMnO_x/TiO₂ in supercritical water: Mechanism and kinetic study. *Chemical Engineering Journal*. 2018 Jan 1;331:578–86. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.08.122>
12. Marulanda Cardona VF, Marulanda Buitrago PA, Alvarado Acosta DH. Landfill leachate treatment by batch supercritical water oxidation. *Ciencia e Ingeniería Neogranadina*. 2017 Aug 1;27(2):5–26. <https://doi.org/10.18359/rcin.2305>

13. Al-Duri B, Alsoqyani F, Kings I. Supercritical water oxidation (SCWO) for the removal of N-containing heterocyclic hydrocarbon wastes. Part I: Process enhancement by addition of isopropyl alcohol. *Journal of Supercritical Fluids*. 2016 Oct 1;116:155–63. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2016.05.002>
14. Li J, Wang S, Li Y, Jiang Z, Xu T, Zhang Y. Supercritical water oxidation and process enhancement of nitrogen-containing organics and ammonia. Vol. 185, *Water Research*. Elsevier Ltd; 2020. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116222>
15. Liu R, Liu H, Zhao X, Qu J, Zhang R. Treatment of dye wastewater with permanganate oxidation and in situ formed manganese dioxides adsorption: Cation blue as model pollutant. *J Hazard Mater*. 2010 Apr 15;176(1–3):926–31. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.11.128>
16. Marrone PA. Supercritical water oxidation - Current status of full-scale commercial activity for waste destruction. Vol. 79, *Journal of Supercritical Fluids*. Elsevier B.V.; 2013. p. 283–8. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2012.12.020>
17. Qian L, Ma W, Fang D, Gong Y, Liu W, Wang S, et al. Corrosion characteristics of Fe, Ni and Ti based alloys near the critical point of water and during supercritical water gasification and oxidation of municipal sludge. *Journal of Supercritical Fluids*. 2024 Oct 1;212. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2024.106337>