

UNIVERSIDAD SAN FRANCISCO DE QUITO USFQ

Colegio de Ciencias e Ingenierías

**Tratamiento de los lixiviados del relleno sanitario El Inga mediante
fotocatálisis con dióxido de titanio (TiO₂) en presencia de luz UV.**

Proyecto de Investigación

Polett Misshelle Ortiz Alcívar

Ingeniería Ambiental

Trabajo de titulación presentado como requisito
para la obtención del título de
Ingeniera Ambiental

Quito, 6 de diciembre de 2018

UNIVERSIDAD SAN FRANCISCO DE QUITO

COLEGIO DE CIENCIAS E INGENIERÍA

**HOJA DE CALIFICACIÓN
DE TRABAJO DE TITULACIÓN**

Tratamiento de los lixiviados del relleno sanitario El Inga mediante fotocátalisis con dióxido de titanio (TiO₂) en presencia de luz UV.

Polett Misshelle Ortiz Alcívar

Calificación:

Nombre del profesor, Título académico

Valeria Ochoa-Herrera, Ph.D.

Firma del profesor

Quito, 6 de diciembre de 2018

Derechos de Autor

Por medio del presente documento certifico que he leído todas las Políticas y Manuales de la Universidad San Francisco de Quito USFQ, incluyendo la Política de Propiedad Intelectual USFQ, y estoy de acuerdo con su contenido, por lo que los derechos de propiedad intelectual del presente trabajo quedan sujetos a lo dispuesto en esas Políticas.

Asimismo, autorizo a la USFQ para que realice la digitalización y publicación de este trabajo en el repositorio virtual, de conformidad a lo dispuesto en el Art. 144 de la Ley Orgánica de Educación Superior.

Firma del estudiante: _____

Nombres y apellidos: Polett Misshelle Ortiz Alcívar

Código: 00103847

Cédula de Identidad: 171941681-8

Lugar y fecha: Quito, 6 de diciembre de 2018

ABSTRACT

Municipal sanitary landfill leachates contain organic and inorganic contaminants in high concentrations, such as; ammonium, nitrite, chemical oxygen demand (COD), biological oxygen demand (BOD₅), suspended solids, and heavy metals that require a long treatment process of degradation to have an adequate final disposition. The objective of this investigation project is to study the feasibility of applying a photocatalysis treatment using TiO₂ as a catalyst for the degradation of COD, BOD₅, and NO₃⁻ in a sample of leachate from El Inga Sanitary Landfill, which is the final disposal site for the urban solid wastes of Quito, Ecuador. The main characterization of this leachates showed concentrations of 12627, 3250 and 1437 mg/L for COD, BOD₅, and NO₃⁻, respectively. Two photocatalysis experiments were carried out; the first one was on a fixed bed, where 1 mg/L of TiO₂ were added to 300 mL of sand, and the second one was in suspension, where 0.3 g/L of TiO₂ were added to 300 mL of leachate. Three UV light bulbs (0.6 W each) with a 375 nm wavelength, were used in both experiments, as the main energy source, under ambient conditions with a pH equal to 8 and a room temperature of 22°C. The experimental results indicate that the treatment by photocatalysis in suspension is more efficient because it requires less resources and less time to obtain removal percentages of 71, 55, and 97% for COD, BOD₅, and NO₃⁻, respectively. On the other hand, the photocatalysis treatment on a fixed bed became saturated at 60 minutes with a removal percentage of 63, 14, and 38% for the above-mentioned contaminants. At the end of both experiments the COD/BOD₅ ratio was less than 2.5, 1.67 for photocatalysis on a fixed bed and 2.27 for photocatalysis by suspension. This means that, the contaminants are now susceptible to a biological treatment after the photocatalytic treatment.

Key words: leachate, photocatalysis, degradation, titanium dioxide, chemical oxygen demand, biological oxygen demand, nitrate.

RESUMEN

Los lixiviados de rellenos sanitarios municipales contienen contaminantes orgánicos e inorgánicos en altas concentraciones tales como: amonio, nitrito, nitrato, demanda química de oxígeno (DQO), demanda biológica de oxígeno (DBO₅), sólidos suspendidos y metales pesados que requieren un largo proceso de tratamiento para poder tener una disposición final adecuada. El objetivo de este proyecto de investigación es estudiar la factibilidad de aplicar un tratamiento de fotocátalisis utilizando TiO₂ como catalizador para la degradación de DQO, DBO₅, y NO₃⁻ en una muestra de lixiviado del Relleno Sanitario de El Inga, lugar de disposición final de los residuos sólidos urbanos de la ciudad de Quito, Ecuador. La caracterización inicial de estos lixiviados mostraron concentraciones de 12627, 3250 y 1437 mg/L para DQO, DBO₅ y NO₃⁻, respectivamente. Se llevaron a cabo dos experimentos de fotocátalisis; el primero fue sobre un lecho fijo en donde 300 mL de arena se cargaron con 1 g/L de TiO₂, y el segundo fue en suspensión en donde se utilizaron 300 mL de lixiviado al cual se le agregó 0.3 g/L de TiO₂. En los dos experimentos se usaron tres lámparas de luz UV (0.6W c/u) con una longitud de onda de 375 nm como fuente de energía principal y se trabajó a un pH igual a 8 y a una temperatura ambiente de 22°C. Los resultados experimentales indican que el tratamiento por fotocátalisis en suspensión es más eficiente debido a que se requiere menos recursos y menos tiempo para obtener porcentajes de remoción del 71, 55, y 97 % para DQO, DBO₅, y NO₃⁻, respectivamente. Por otro lado, el tratamiento de fotocátalisis sobre un lecho fijo, se saturó a los 60 minutos alcanzando un porcentaje de remoción de 63, 14, y 38 % para DQO, DBO₅, y NO₃, respectivamente. Al final de los dos experimentos la relación DQO/DBO₅ fue menor a 2.5, 1.67 para fotocátalisis sobre un lecho fijo y de 2.27 para fotocátalisis en suspensión. Esto quiere decir que los contaminantes podrían ser tratados, añadiendo un tratamiento biológico después del tratamiento fotocatalítico.

Palabras clave: lixiviados, fotocátalisis, degradación, dióxido de titanio, demanda química de oxígeno, demanda biológica de oxígeno, nitrato.

TABLA DE CONTENIDO

1. Introducción.....	9
2. Materiales y Métodos.....	17
2.1 Reactivos.	17
2.2 Toma de muestra de lixiviado.	17
2.3 Métodos analíticos.	17
2.3.1 Adsorción de DQO.....	18
2.3.2 Fotocatálisis a escala de laboratorio.	19
2.3.2.1 Fotocatálisis en suspensión.	20
2.3.2.2 Fotocatálisis sobre un lecho fijo	21
3. Resultados y Discusión	23
3.1 Caracterización físico-química del lixiviado.....	23
3.2 Experimentos de adsorción de DQO.	25
3.3 Experimentos de fotocatálisis.....	30
3.3.1 Fotocatálisis en suspensión.	30
3.3.2 Fotocatálisis sobre un lecho fijo.	34
4. Conclusiones	43
5. Referencias.....	44

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Caracterización inicial de la muestra de lixiviado usada para el estudio tomada de la piscina 1 del Relleno Sanitario El Inga. Quito, Ecuador.	24
Tabla 2. Porcentajes de eficiencia con respecto a los valores experimentales y teóricos de la masa del DQO adsorbido (q) por medio del TiO ₂	29
Tabla 3. Tasas de remoción para los parámetros analizados durante el proceso de fotocátalisis en suspensión de la muestra de lixiviado de la piscina 1 del Relleno Sanitario de El Inga. 34	
Tabla 4. Tasas de remoción de los parámetros DQO, DBO ₅ y NO ₃ ⁻ durante el proceso de fotocátalisis sobre un lecho fijo de la muestra de lixiviado de la piscina 1 del Relleno Sanitario de El Inga.....	39
Tabla 5. Comparación entre porcentajes de remoción de los experimentos realizados respecto a la caracterización inicial de la muestra de lixiviado de la piscina 1 del Relleno Sanitario de El Inga.	40
Tabla 6. Cantidad de TiO ₂ fijado en la arena para su uso en el proceso de fotocátalisis sobre un lecho fijo.....	49
Tabla 7. Cantidad de TiO ₂ añadida por litro de lixiviado para el cálculo de la Isoterma de adsorción de DQO del lixiviado analizado.	50
Tabla 8. Concentraciones finales de los parámetros analizados según el proceso utilizado. 51	

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama descriptivo del sistema de tratamiento de lixiviados en el Relleno Sanitario El Inga.	12
Figura 2. Diagrama del reactor batch con equipo de luz UV integrado usado para la fotocátalisis en suspensión (Alarcón y Peñafiel, 2014).	20
Figura 3. Diagrama de funcionamiento del reactor PFR con equipo de luz UV integrado usado para la fotocátalisis sobre un lecho fijo.	22
Figura 4. a) Isoterma de adsorción de TiO_2 para la DQO del lixiviado de la Piscina 1 del Relleno Sanitario de El Inga. b) Cálculo experimental de la masa del contaminante adsorbido (q) y ajuste de la isoterma de adsorción al modelo de Freundlich.	27
Figura 5. Comparación de valores teóricos y experimentales de la masa del contaminante adsorbido (q) para la curva de calibración del modelo de adsorción de Freundlich.	28
Figura 6. Variación de DQO y DBO_5 de la muestra de lixiviado del Relleno Sanitario de El Inga con respecto al tiempo durante el proceso de fotocátalisis en suspensión en presencia de luz UV.	32
Figura 7. Degradación de NO_3^- con respecto al tiempo durante el proceso de fotocátalisis en suspensión en presencia de luz UV de la muestra de lixiviado de la piscina 1 del Relleno Sanitario de El Inga.	34
Figura 8. Variación de DQO con respecto al tiempo para el proceso de fotocátalisis sobre un lecho fijo. Comparación de la degradación obtenida en ausencia y presencia de luz UV.	36
Figura 9. Variación de DQO y DBO_5 con respecto al tiempo para fotocátalisis sobre un lecho fijo con uso de luz UV de la muestra de lixiviado de la piscina 1 del Relleno Sanitario de El Inga.	37
Figura 10. Degradación de NO_3^- respecto al tiempo para fotocátalisis sobre un lecho fijo con uso de luz UV de la muestra de lixiviado de la piscina 1 del Relleno Sanitario de El Inga.	39

1. INTRODUCCIÓN

El Ecuador tiene aproximadamente 17 millones de habitantes, de los cuales el 77% tiene acceso al sistema de recolección de residuos sólidos y el 23% restante debe eliminarlos mediante diversos mecanismos tales como: quema, entierro o depósito en cuerpos de agua (INEC,2018). De la cantidad total recolectada de residuos a nivel nacional tan sólo el 28% es dispuesta en un relleno sanitario controlado, mientras que el resto es colocado en botaderos a cielo abierto (MAE,2018). En lo que respecta al Distrito Metropolitano de Quito, el manejo de residuos sólidos urbanos se lo realiza a través del Relleno Sanitario de El Inga (El Inga bajo, Km 45, Vía E35), el mismo que empezó a funcionar desde el año 2003 bajo la administración de Fundación Natura (Vida para Quito, 2009). Desde el año 2010 hasta la actualidad, el relleno sanitario es manejado por la Empresa Pública Metropolitana de Gestión Integral de los Residuos Sólidos (EMGIRS). Además, esta institución coordina la operación de las Estaciones de Transferencia la Forestal y Zámbriza (EMGIRS-EP). El relleno sanitario El Inga está compuesto por tres zonas, las cuales fueron construidas durante la administración de la Corporación de Construcciones y Servicios S.A. (CORPCYS) y Fundación Natura (Vida para Quito, 2009), dos de las cuales El Inga I (2003-2006) y II (2006-2012) han completado su etapa de funcionamiento con un total de seis cubetos. Mientras que, el tercer sector (El Inga III) se divide en dos partes, la primera se encuentra en funcionamiento y en la segunda se realizan estudios para la construcción de nuevos cubetos (EMGIRS-EP). Para la operación de un cubeto del relleno sanitario de El Inga, la empresa EMGIRS sigue una serie de pasos (EMGIRS-EP): El primer paso es realizar estudios preliminares de las características geológicas del suelo y la presencia de aguas subterráneas. Después se prepara el sitio en el cual se depositan los residuos urbanos recolectados de ese día, mismos que forman la celda diaria, removiendo la tierra; como tercer paso, se colocan geomembranas en

las celdas diarias y tuberías para impedir la infiltración y facilitar el transporte de lixiviados y biogás para su posterior tratamiento para después depositar los desechos y realizar un tendido de los mismos, esto consiste en disponer los desechos en capas de 60 cm de espesor mediante maquinaria pesada como tractores o compactadores, impidiendo así la desestabilización de las celdas; como quinto paso se realiza un proceso de cobertura con la tierra que fue extraída en un inicio, formando una capa de 35 cm, se nivela la celda mediante el uso de una motoniveladora y un rodillo compactador y cuando las celdas diarias alcanzan una altura de 5 m se procede a crear una terraza, la cual posee una cobertura final de 50 cm y es altamente estable. El séptimo paso se enfoca en el biogás el cual es extraído mediante bombas de vacío y transportado por tuberías a un incinerador, posteriormente el metano se combustiona siendo liberado al ambiente como dióxido de carbono y finalmente, como paso 9, empieza el tratamiento de lixiviados.

En la **Figura 1.** se presenta un diagrama descriptivo del sistema de tratamiento de lixiviados en el Relleno Sanitario El Inga. Los lixiviados son direccionados hacia piscinas (cuyos fondos están revestidos con geomembrana para evitar infiltraciones) que poseen dos funciones: almacenamiento y tratamiento; este tratamiento a su vez, puede ser de tipo anaeróbico, aeróbico o de aspersión. Dichas piscinas son conocidas como lagunas de estabilización, en las cuales se promueve el tratamiento de contaminantes a través de microorganismos (Jaramillo, 2002). Esta metodología posee varias ventajas: fácil operación, no se necesita de personal altamente capacitado, bajo requerimiento energético, baja generación de lodos (tratamiento anaeróbico) y poco mantenimiento (Delgadillo, et. al., 2010). Luego del tratamiento en las piscinas, los lixiviados pasan por un lecho filtrante con plantas o humedal artificial (EMGIRS-EP). En esta etapa se promueve la fitodepuración del efluente a través del uso de plantas macrófitas, las cuales se encargan de eliminar los compuestos que no fueron transformados en las etapas anteriores (Delgadillo, et. al., 2010).

Finalmente, el lixiviado recibe un tratamiento físico a través del uso de filtros de osmosis inversa por vibración, Vibratory Shear Enhanced Processing (VSEP), el cual no destruye los contaminantes sino que los separa, y de esa manera se obtienen dos efluente, el permeado, que posee un caudal de 298 m³/d y es descargado en el río El Inga, y el concentrado que es almacenado en la piscina 1 para reingresar en el sistema a través de la piscina 13. Además, el sistema cuenta con un Reactor Biológico de Membrana (MBR por sus siglas en inglés) el cual no fue incluido en el análisis debido a que no se encontraba en operación durante el período de muestreo. Dicho reactor se encuentra luego de las piscinas 14/15 (Betancourt & Peñafiel, 2016).

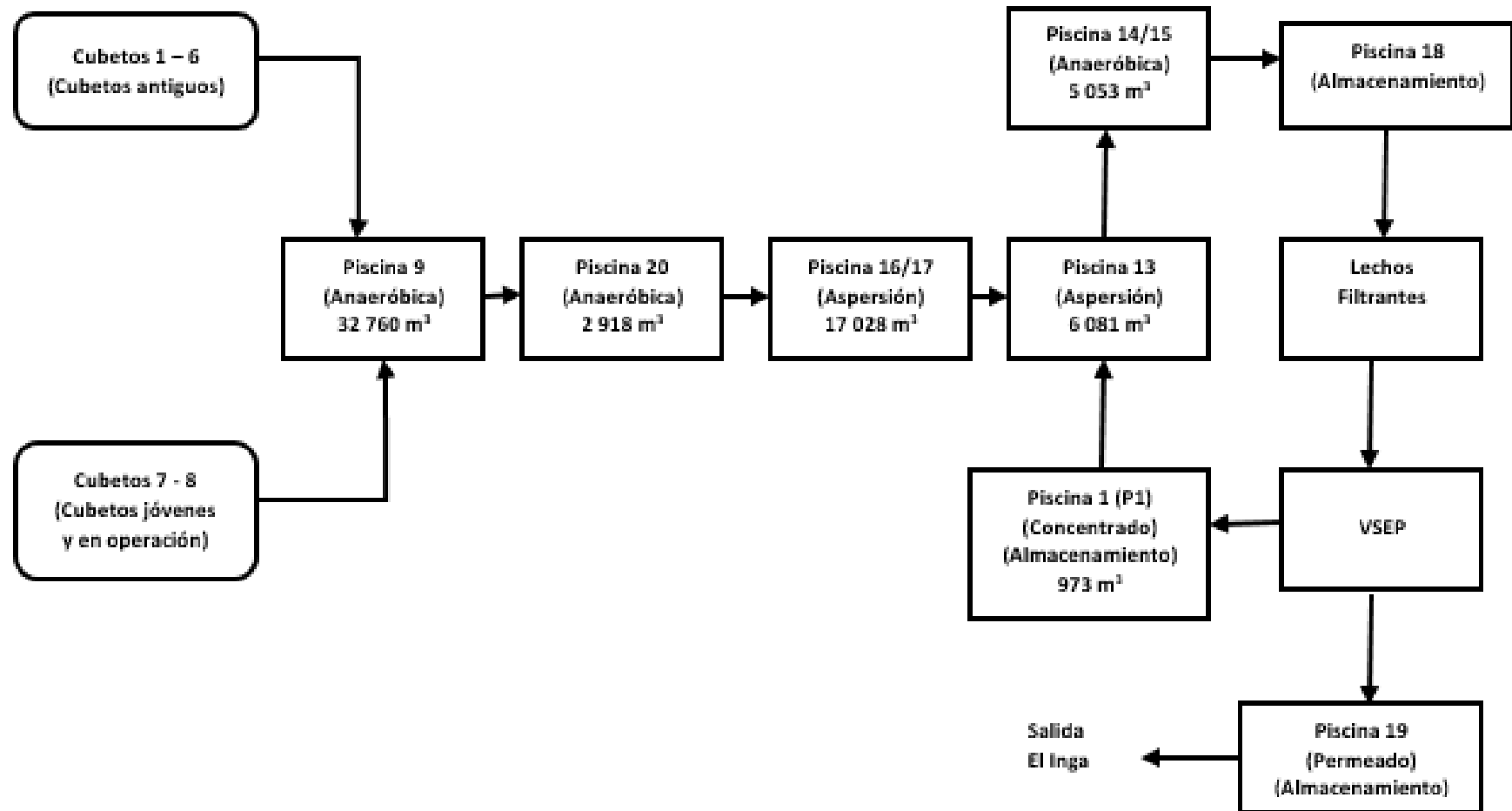


Figura 1. Diagrama descriptivo del sistema de tratamiento de lixiviados en el Relleno Sanitario El Inga (Betancourt & Peñafiel, 2016).

Los lixiviados contienen contaminantes orgánicos e inorgánicos en altas concentraciones como amonio, nitrito, nitrato, demanda química de oxígeno (DQO), demanda biológica de oxígeno (DBO₅), sólidos suspendidos y metales pesados por lo cual es importante realizar diferentes tipos de tratamiento para poder darles una disposición final adecuada. Existen métodos físicos y químicos que se pueden adicionar a la línea de tratamiento normal de los lixiviados o para tratar un contaminante específico; entre las tendencias para el tratamiento de lixiviados se encuentran: fotólisis, es un proceso en el cual se usa luz UV para provocar la rotura de moléculas complejas; precipitación química, que es usada como pretratamiento para remover concentraciones altas de amonio; adsorción con carbón activado que se usa para remover materia orgánica disuelta; coagulación – floculación, usada para la remoción de compuestos orgánicos no biodegradables y metales pesados; intercambio iónico, usado para la remoción de trazas de metales que hayan quedado en el lixiviado y tratamientos electroquímicos; usados para el tratamiento de materia orgánica que tiene alta toxicidad y baja biodegradabilidad (Mojiri, et. al., 2013).

Las fuentes de líquidos que eventualmente pueden convertirse en lixiviados son, en su mayoría, fuentes de agua. Entre estas fuentes se encuentran las precipitaciones que caen directamente al vertedero, entradas de agua subterránea a través de una parte baja del vertedero, líquidos en descomposición y otros líquidos encontrados en los desechos municipales (LaGrega, et. al., 2010).

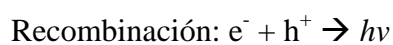
El relleno sanitario de El Inga recibe principalmente desechos de origen doméstico, es decir, residuos sólidos municipales los cuales incluyen: desechos de alimentos, desechos verdes y algunos desechos provenientes de fuentes comerciales e industriales. En general, los contaminantes del lixiviado pueden clasificarse en cuatro grupos: materia orgánica disuelta, cuantificada como DQO, carbono orgánico total (COT) y ácidos grasos volátiles (AGV); macrocomponentes inorgánicos como Ca, Mg, Na, K, NH₄⁺, Fe, entre otros; metales pesados

tales como Cr, Cd, Zn y Cu; y compuestos orgánicos originados a partir de químicos usados industrialmente y también de uso doméstico que se presentan en pequeñas concentraciones (Naveen et.al., 2014).

Dentro del tratamiento del lixiviado aplicado en el Relleno Sanitario de El Inga, existe una fase de recirculación del lixiviado que tiene el objetivo de proporcionar en una concentración importante de materia orgánica al lixiviado para ayudar en su proceso de degradación. Sin embargo, este líquido contiene cierta concentración de nitratos que aumenta cuando pasa de nuevo por todo el proceso con el afluente.

La fotocatalisis con dióxido de titanio es un método químico de oxidación avanzada (AOP, por sus siglas en inglés) que se caracteriza por su capacidad de usar especies transitorias poderosas como el radical hidroxilo (OH^*), y tener una alta efectividad para oxidar materia orgánica. Este radical se puede generar por medios fotoquímicos, como la luz solar, y otras energías (Domenech et.al., 2004).

En general el mecanismo de fotocatalisis con TiO_2 puede ser expresado por las siguientes reacciones (Liu et.al, 2014):



La reacción fotocatalítica se inicia cuando un electrón fotoexcitado (e^-) se promueve desde la banda de valencia, que está llena del fotocatalizador, hasta la banda de conducción vacía mientras que la energía del fotón absorbido, $h\nu$, es igual o excede el intervalo de banda

del semiconductor dejando un agujero en la banda de valencia. De esta forma se genera un par electrón-hueco ($e^- - h^+$). Con el electrón fotoexcitado y los huecos, se forman el radical superóxido y radicales hidroxilo, respectivamente. Los huecos (h^+), reactivan los radicales de oxígeno (O_2^-) y los radicales hidroxilo (OH^*) pueden oxidar y solubilizar los compuestos orgánicos en las aguas residuales (Liu et.al, 2014).

La función del fotocatalizador es absorber cierta cantidad de energía que puede ser de luz visible o UV. La región interfacial es donde se genera el radical hidroxilo, en esta se dan las reacciones de degradación del contaminante (Domenech et.al., 2004). Para el TiO_2 , la cantidad de energía necesaria para promover un electrón es de aproximadamente 3.2 eV, es decir, 400 nm de longitud de onda de luz, entonces este puede ser activado en las cercanías del UV (300 – 400nm).

Al generar el salto del electrón se logra que este participe en una reacción de reducción donde se tendrá aceptores de electrones como: sustancias orgánicas, colorantes y O_2 que se puede absorber en la superficie del catalizador y reduciéndolo a O_2^- . Por otro lado, el “hueco” generado participará en una reacción de oxidación de moléculas orgánicas (R^+) o podría reaccionar con especies OH^- y H_2O hasta formar el radical OH^* que promueve la degradación de sustancias orgánicas como colorantes (Alarcón y Peñafiel, 2014).

Este método tiene varios beneficios que despiertan el interés debido a características importantes, por ejemplo: no es selectiva y se la puede usar para el tratamiento de mezclas complejas de contaminantes, permite tratar contaminantes que no sean biodegradables y también eliminar el color y la toxicidad de un agua residual (Blanco et. al, 2014).

En un estudio similar realizado por Jia y colaboradores se aplicó degradación de lixiviados por medio de fotocatalisis con luz UV, se obtuvo resultados favorables con el uso de TiO_2 y se comprobó que el pH es un factor muy importante en la degradación, así como la

concentración en mg/L de TiO_2 en el lixiviado; los resultados obtenidos fueron realizados con una concentración de 2.0 mg/L de dióxido de titanio alcanzándose una remoción de un 50% de DQO y con un pH entre 4 y 6 también se remueve un 50% de DQO, todo esto a las 60 horas de tratamiento aproximadamente (2010). En otro estudio realizado por Liu y colaboradores, esta vez aplicando el tratamiento fotocatalítico como pretratamiento en digestión anaeróbica de lodos residuales activados se obtuvo una reducción de aproximadamente el 50% de DQO total a los 35 días de tratamiento (2014). Por otro lado, en un estudio realizado en el 2016 por Yang y colaboradores en la Arizona State University se prepararon diferentes concentraciones de NaCl sintética, las cuales se mezclaron con 1 g/L de TiO_2 para reducción de nitrato, como resultado se obtuvo que la concentración de nitrato disminuyó de 500 a 300 mg- N/L aproximadamente, esto en comparación a la cantidad de fotones absorbibles por el TiO_2 (2013).

Con estos antecedentes, el objetivo principal de esta investigación es aplicar un tratamiento químico usando TiO_2 en presencia y ausencia de luz UV a una muestra de lixiviado del relleno sanitario de El Inga con un experimento a escala de laboratorio para evaluar la degradación de las altas concentraciones de DQO, DBO_5 y nitratos presentes, en esta muestra.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Reactivos.

El dióxido de titanio P-25 (TiO_2 Anatasa) empleado fue elaborado por Degussa (Alemania). El ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, hidróxido de sodio, fosfato dibásico de sodio y cloruro de sodio fueron obtenidos de Merck KGaA (Alemania). Fosfato monopotásico obtenido de Judex Laboratory (Sudbury Middlesex, Inglaterra). Peróxido de hidrógeno, sulfato de amonio y hierro (III), cloruro de zinc, cloruro de bario, dicromato de potasio, fosfato monobásico de potasio distribuidos por la empresa ecuatoriana H.V.O (Quito, Ecuador). Todos los reactivos fueron de calidad analítica y se utilizaron en el estado en que fueron recibidos.

2.2 Toma de muestra de lixiviado.

La muestra fue tomada del efluente de salida de la piscina 1 (concentrado y almacenamiento) de la planta de tratamiento de lixiviados del Relleno Sanitario El Inga (Quito, Ecuador – El Inga bajo, Km 45, Vía E35). Se realizó un solo muestreo en el mes de agosto de 2016. Este lixiviado es aquel que sale de la piscina de lechos filtrantes, pasa a los filtros de osmosis inversa por vibración (VSEP) y, como se puede observar en la **Figura 1**, una parte pasa a ser recirculada a la piscina 1 y la otra pasa la piscina 13 para ser permeada.

2.3 Métodos analíticos.

En este estudio se efectuó la caracterización físico- química de la muestra de lixiviado obtenida de la piscinas que comprenden el objeto de estudio. Los parámetros que se evaluaron fueron: conductividad, pH, demanda química de oxígeno (DQO), demanda biológica de oxígeno (DBO_5), nitrato (NO_3^-), sólidos totales(ST), sólidos volátiles totales (SVT), sólidos suspendidos totales (SST) y sólidos suspendidos volátiles (SSV).

Para DQO (mg/L) se usó un espectrofotómetro Spectronic 20D + (Thermo Fisher Scientific Inc. altham, MA, USA), de acuerdo con el método SM 5220 B, se usó una muestra no filtrada para DQO. DBO₅ (mg/L) se determinó utilizando un equipo Oxitop Box WTW, inhibidor de la nitrificación N-aliltiurea 5 g/L C₄H₈N₂S WTW Modelo: NTH 600 e hidróxido de sodio en microperlas (NaOH), según el método SM 5210 B. Se determinó NO₃⁻ (mg/L) utilizando el multiparámetro Thermo Scientific Orion 5 Star. ST y SVT (mg/L) se determinaron utilizando crisoles y un horno (40 GC Lab Oven, Chicago, Illinois, EE. UU.), filtros de microfibras de vidrio (934-AH, Whatman, Piscataway, NJ, EE. UU.) con un 1.2 μm tamaño de poro según los métodos SM 2540 B y SM 2640 D, respectivamente. Todas las técnicas analíticas utilizadas para realizar las mediciones fueron llevadas a cabo acorde con los protocolos del Laboratorio de Ingeniería Ambiental de la USFQ (LIA-USFQ), los cuales se basan en las técnicas del Standard Methods (SM) de la American Water Works Association (AWWA).

2.3.1 Adsorción de DQO.

La isoterma de adsorción se preparó tomando muestras de 100 mL de lixiviados a las cuales se les añadió diferentes cantidades de TiO₂ (0.025, 0.05, 0.10, 0.20, 0.35, 0.50, 0.75, 1.00 g). Se colocó la muestra en botellas ámbar, y se las envió a autoclavar para luego dejarlas 36 horas en oscuridad. Se tomó una muestra de cada una de las botellas y se reguló el pH hasta un valor de 7, se midió el DQO antes de dejar las muestras en oscuridad, es decir, al momento de añadir las diferentes cantidades de TiO₂ y también al finalizar las 36 horas. Para obtener la isoterma se realizó el cálculo de la capacidad de sorción (q), que muestra la concentración de DQO que logró adherirse al catalizador y se obtiene a partir de la siguiente ecuación:

$$q = \frac{[(C_i - C_f)V]}{MC} \quad (\text{E. 1})$$

Donde:

q , es la cantidad de DQO en masa que ha logrado adsorberse por unidad de masa al catalizador.

C_i , es la concentración inicial de DQO antes de la mezcla con TiO_2 .

C_f , es la concentración final de DQO una vez mezclada con TiO_2 y luego de 36 horas.

V , es el volumen de muestra donde se diluyó el TiO_2 .

MC , es la masa del catalizador que se colocó en la botella.

2.3.2 Fotocatálisis a escala de laboratorio.

Para la fotocatálisis a escala de laboratorio se realizaron dos experimentos, uno por suspensión del TiO_2 en la muestra y el otro por medio de fijación del TiO_2 en un lecho filtrante de arena, ambos experimentando en presencia y ausencia de luz UV. En estos ensayos se utilizó un fotoreactor que cuenta con un agitador magnético en la parte inferior, sobre el cual se colocó un reactor batch que es un recipiente plástico de 300 mL, una lámpara de luz UV fija y tres lámparas de luz UV BLB cada una de las cuales proveen una cantidad de 0.6 W de luz con una longitud de onda de 375 nm (Alarcón y Peñafiel, 2014). En la Figura 2 se presenta el diagrama del reactor batch con el equipo de luz UV integrado usado para la fotocatálisis en suspensión.

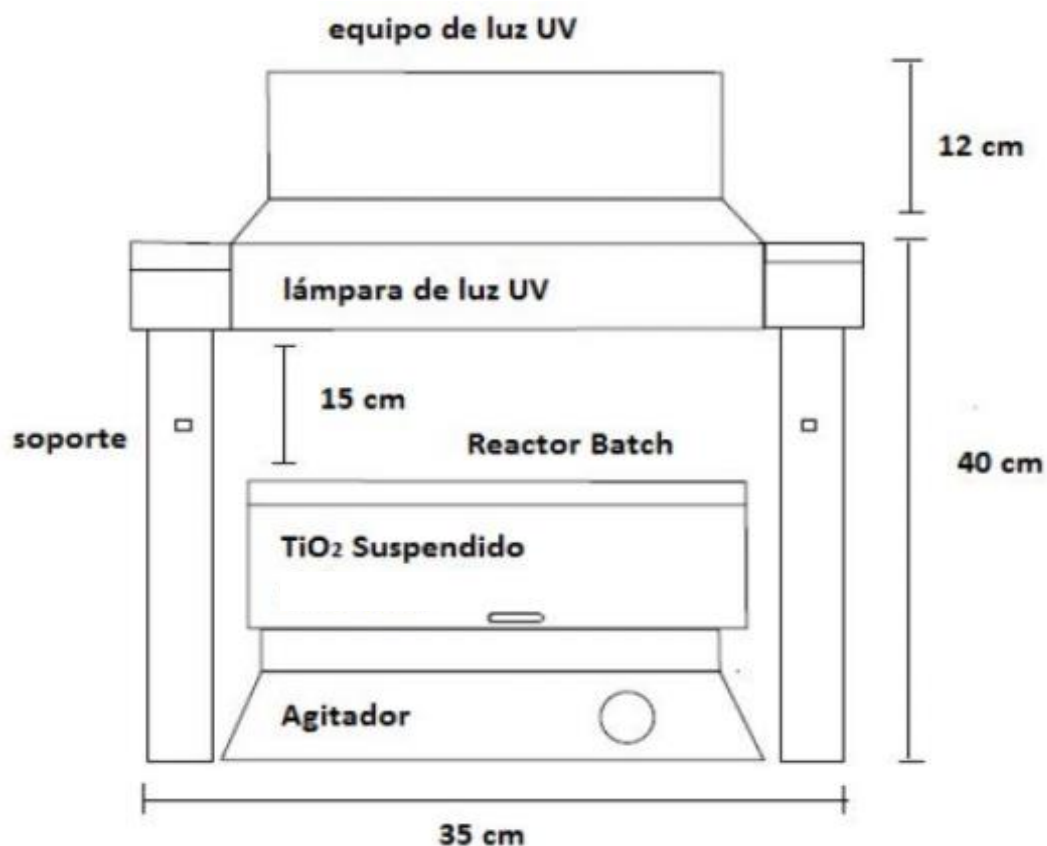


Figura 2. Diagrama del reactor batch con equipo de luz UV integrado usado para la fotocatalisis en suspensión (Alarcón y Peñafiel, 2014).

2.3.2.1 Fotocatálisis en suspensión.

El proceso de degradación del lixiviado por fotocatalisis en suspensión se lo realizó colocando 0.3 g de TiO₂ en 300 mL de muestra, se fijó el valor de pH al cual se trabajó (pH 8) y se dejó en oscuridad durante 30 minutos con agitación. Se tomó una muestra para caracterizarla y se expuso la solución a luz UV durante períodos de 30 minutos por dos horas. Para cada período se tomó una muestra distinta y se procedió a centrifugarla para así medir su absorbancia con un colorímetro Spectronic 20D+ (Thermo Fisher Scientific Inc. Waltham, MA, USA) y determinar la DQO, DBO₅ y nitrato (Alarcón y Peñafiel, 2014).

2.3.2.2 Fotocatálisis sobre un lecho fijo

Para aplicar la fotocatalisis en un lecho fijo primero se realizó la fijación de TiO_2 en la arena. Se obtuvo un volumen de 300 mL de arena tamizada con un tamaño de partícula de 0.75 mm. La arena fue secada en el horno durante 24 horas a 105°C , después se procedió a calcinarla en la mufla durante 2 horas a 550°C para retirar la materia orgánica que pueda tener la arena y finalmente pesarla. Posterior a ello, y para fijar el TiO_2 se vertió la arena tratada en un recipiente de aluminio al cual se le realizó varios orificios de diámetro menor al de las partículas de arena. Se realizó una solución de TiO_2 con una concentración de 1g/L y se regó de manera lenta sobre la arena, se dejó actuar por 15 minutos y se retiró el recipiente con agujeros del otro que lo contiene para que la solución sobrante empiece a percolar. Una vez percolada la solución, se sometió la arena humedecida a la mufla a 550°C y se dejó enfriar para luego obtener el peso de la arena. La diferencia de pesos muestra la cantidad de TiO_2 que se ha fijado en la arena, la cantidad de arena fijada se puede observar en el **Anexo A**.

Para realizar el experimento de fotocatalisis en fase solida se utilizó un reactor de flujo pistón PFR que cuenta con cuatro divisiones y el lecho es la arena fijada con TiO_2 (**Figura 3**). El volumen disponible en el interior del reactor fue de 120 mL y para el ingreso del lixiviado se usó una bomba peristáltica (Peri-Star Pro Peristaltic Pump, Florida, Estados Unidos) por medio de la cual la muestra fue alimentada a 1.67 mL/min. La superficie del lecho fue iluminada con luz UV para promover el proceso de foto-oxidación. Se tomaron muestras durante el período de 1, 1.5 y 2 horas. A estas muestras se las centrifugó y se midió su absorbancia con el colorímetro Spectronic 20D+, además se midió DQO, DBO_5 y nitrato por triplicado para cada muestra.

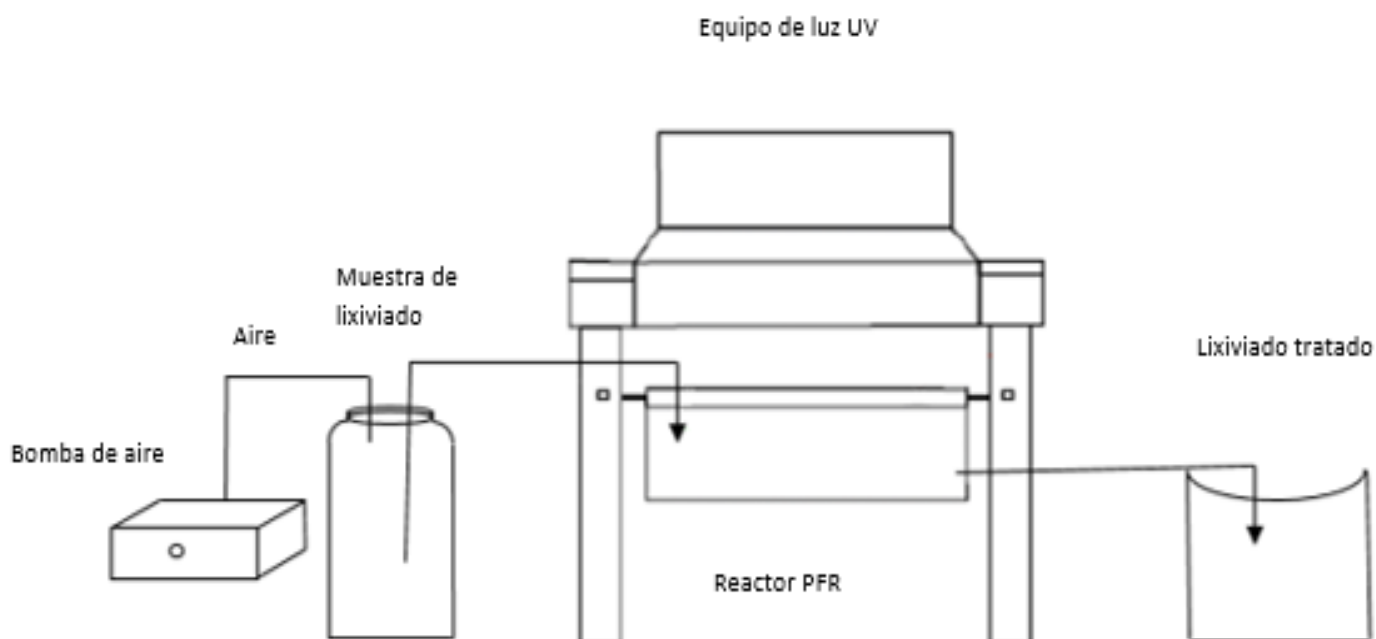


Figura 3. Diagrama de funcionamiento del reactor PFR con equipo de luz UV integrado usado para la fotocatálisis sobre un lecho fijo (Relizada por: Polett Ortiz).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización físico-química del lixiviado.

Los resultados de los análisis físicos y químicos de la muestra de lixiviado usada para este estudio se presentan en la **Tabla 1**. El pH del lixiviado fue básico con un valor de 8.45 que es un pH normal para lixiviados de relleno sanitario (Naveen et.al., 2014). Se obtuvieron resultados similares por El-Salam y Abu-Zuid (2015), quienes analizaron el impacto de los lixiviados en el agua subterránea en Alejandría - Egipto y cuyas muestras de lixiviado fueron colectadas en las épocas en que los vertederos de relleno sanitario operan, y dichas muestras presentaron valores de pH en el rango entre 7.0 y 8.1, al igual que Kulikowska (2012) quien encontró que sus muestras tenían un pH entre 8.0 y 9.0 y cuyas muestras venían de un relleno sanitario con desechos municipales que se encontraba en operación desde 1996 en Polonia. Por otro lado, Bahaa-eldin y colaboradores (2010) encontraron que el valor promedio de pH para lixiviados de relleno sanitario municipal en el oeste de Malasia era de 6.7, esto cuando los lixiviados son jóvenes y la degradación de los residuos estaban en la etapa final de su fase ácida. La conductividad encontrada para la muestra de lixiviado utilizada en este experimento fue de 31.11 mS/cm, Scott y colaboradores (2005) en su estudio de los lixiviados de relleno sanitario para Australia encontraron que la conductividad del lixiviado se encontraba entre 14.8 y 32.4 mS/cm, este rango es muy similar al que El-Salam y Abu-Zuid (2015) obtuvieron, cuyo valor fue de 35.26 mS/cm. El último estudio también indica una DQO de 12850 mg/L que es un valor similar al encontrado en este estudio pues se obtuvo 12627 mg/L, sin embargo, las cantidades de nitrato, DBO₅ y SST son bastante diferentes pues presentan valores de

2.9, 11700 y 14464 mg/L, respectivamente. En un estudio realizado por Afsar y colaboradores sobre la caracterización de lixiviados de relleno sanitario en la India muestra que los rangos de valores en que se encuentran la DBO₅, DQO, SST y nitrato son entre 200 – 40000, 300 – 90000, 200 – 1000 y 5 – 40 mg/L, respectivamente (Afsar et. al., 2015). En este estudio fue 1437 mg/L, significativamente más alta que la reportada en la literatura. En el presente estudio, el valor de DBO₅ fue 3250 mg/L y 12627 mg DQO /L. La relación DQO/DBO₅ fue de 3.89, lo cual indica que el lixiviado tiene una baja biodegradabilidad (Samudro y Mangkoedihardjo, 2015); sin embargo, este puede ser tratado por métodos físicos - químicos. Durante el proceso de recirculación de los lixiviados, es probable que la carga de los parámetros antes mencionados esté aumentado haciendo más complicada la biodegradabilidad cada vez que se repite el ciclo de tratamiento de lixiviados.

Tabla 1. Caracterización inicial de la muestra de lixiviado tomada de la piscina 1 del Relleno Sanitario El Inga. Quito, Ecuador.

Parámetro	Unidad	P1	Desv. Estándar
pH		8.45	-
Conductividad	ms/cm	31.11	-
DQO	mg/L	12627	3523.26
DBO₅	mg/L	3250	250
NO₃⁻	mg/L	1437	269.16
ST	mg/L	26028	-
SVT	mg/L	4739	-
SST	mg/L	615	-
SSV	mg/L	405	-

3.2 Experimentos de adsorción de DQO.

En la **Figura 4a.** se presentan los resultados para la masa del contaminante adsorbido (q) con respecto a la concentración de DQO de la muestra de lixiviado. Esta isoterma se la realizó con los parámetros mostrados en el **Anexo B**, para la cual se varió la cantidad de TiO_2 depositada en la muestra pero no el volumen de la misma dando como resultado que, mientras más cantidad de TiO_2 se añada, mayor será la degradación. En un estudio realizado por Jia y colaboradores (2010) se encontró un porcentaje de remoción de más del 60% de DQO en una muestra de lixiviado con una concentración de 2 g/L de TiO_2 y 2440 mg/L de DQO. En el presente estudio, en una muestra de lixiviado de 100 mL con 1 g/L de TiO_2 , se alcanzó un porcentaje de remoción de 62.5%, el cual es un valor bastante similar a los encontrados en el estudio mencionado y apoya la literatura de remoción con TiO_2 .

Por otro lado, en la **Figura 4b.** se presenta la linealización de la isoterma hacia el modelo de Freundlich. Se decidió ajustar los datos obtenidos a este modelo debido a que se observa un crecimiento lineal en la adsorción, y esta curva, a diferencia del modelo de Langmuir, también presenta este tipo de crecimiento; además la linealidad de los datos se ajustan a este modelo de adsorción donde, la linealidad de los datos se ajustan a este modelo de adsorción obteniendo un ajuste lineal (R^2) de 0.9887.

$$q = k_f * C^{1/n} \quad (\text{Ec. 2})$$

Donde q es la masa del contaminante adsorbido, k_f es la constante de capacidad de adsorción, n la constante de intensidad de adsorción y C la DQO del lixiviado. La ecuación linealizada de Freundlich generalmente se expresa en forma logarítmica:

$$\log(q) = \log(k_f) * 1/n \log(C) \quad (\text{Ec.3})$$

Los valores de k_f y $1/n$ se obtienen del intercepto y la pendiente obtenidos al graficar $\log(q)$ vs. $\log(C)$ (LaGrega, et. al., 2010).

Debido a que el modelo de Freundlich fue el que mejor se ajustó a los datos experimentales, se puede decir que el TiO_2 tiene una superficie energéticamente heterogénea pues en el componente el calor de adsorción varía de un sitio a otro, es decir, posee múltiples sitios disponibles para la adsorción. Por otro lado, el modelo del Langmuir supone que la superficie es homogénea y tiene un número específico donde se puede absorber una molécula, es decir, cuando todos los sitios están ocupados no es posible que continúe la adsorción (Ortega y Nuñez, 2012).

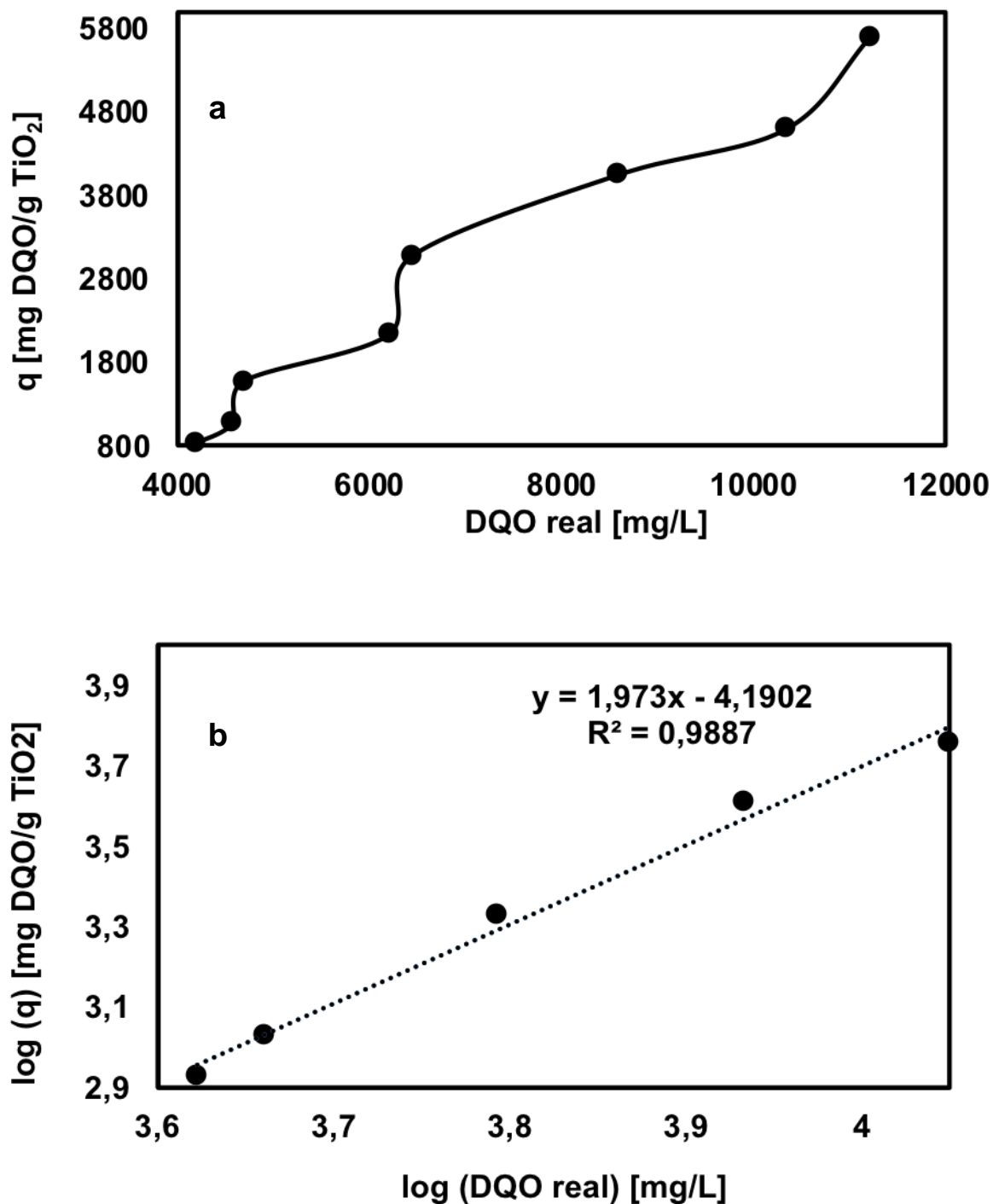


Figura 4. a) Isotherma de adsorción de TiO₂ para la DQO del lixiviado de la Piscina 1 del Relleno Sanitario de El Inga. b) Cálculo experimental de la masa del contaminante adsorbido (q) y ajuste de la isoterma de adsorción al modelo de Freundlich.

Con los datos obtenidos para la isoterma de Freundlich, se pueden calcular los valores teóricos de q que se obtienen usando la Ec. 2. La comparación entre valores teóricos y experimentales de la masa del contaminante adsorbido se muestra en la **Figura 5**. En esta comparación se encuentran valores que difieren bastante, esto se debe a que el cálculo de valor teórico se realiza con los datos obtenidos de la isoterma linealizada en la **Figura 4b**, la cual obtuvo un ajuste lineal que no es tan exacto pues, si el ajuste lineal fuese de 0.99, los valores experimental y teórico serán mucho más cercanos.

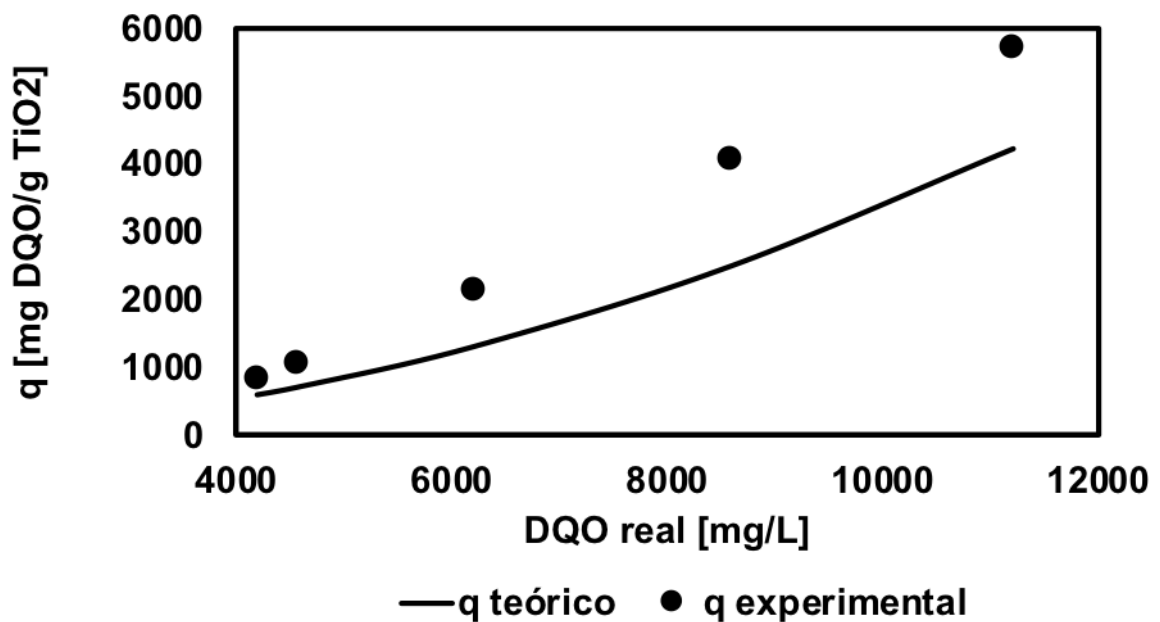


Figura 5. Comparación de valores teóricos y experimentales de la masa del contaminante adsorbido (q) para la curva de calibración del modelo de adsorción de Freundlich.

En la **Tabla 2.**, se observan los datos cuantitativos de valores de q y el porcentaje de eficiencia para cada una de las concentraciones de DQO adsorbidas. Como se puede observar, todos los porcentajes de eficiencia se encuentran sobre el 65%, lo que indica que la reacción de adsorción del DQO en TiO_2 es bastante buena. Esto podría implicar que los experimentos de fotocátalisis en suspensión y sobre un lecho fijo podrían ser bastante exitosos para tratar este tipo de contaminantes.

Tabla 2. Porcentajes de eficiencia con respecto a los valores experimentales y teóricos de la masa del DQO adsorbido (q) por medio del TiO_2 .

Valores de q			
DQO real [mg/L]	Experimental	Teórico	% de eficiencia
4200	842,6	612,0	73
4575	1073,5	724,5	67
6200	2142	1319,7	62
8575	4051	2502,4	62
11200	5704	4238,3	74

3.3 Experimentos de fotocátalisis.

3.3.1 Fotocatálisis en suspensión.

La fotocátalisis en suspensión de la muestra de lixiviado del Relleno Sanitario El Inga fue tratada con el objetivo de degradar DQO, DBO₅ y nitratos ya que son importantes por sus altas concentraciones, además, todos estos parámetros tienen un valor muy superior a los niveles máximos permitidos por el TULSMA para la descarga de aguas residuales en el alcantarillado público. Como se puede apreciar en la **Tabla 1.**, las concentraciones iniciales en el lixiviado fueron 12627, 3250 y 1437 mg/L de DQO, DBO₅ y NO₃⁻, respectivamente, mientras que los valores máximos permisibles establecidos por el TULSMA son 200, 100, y 50 mg/L de DQO, DBO₅ y NO₃⁻, respectivamente (MAE, 2014).

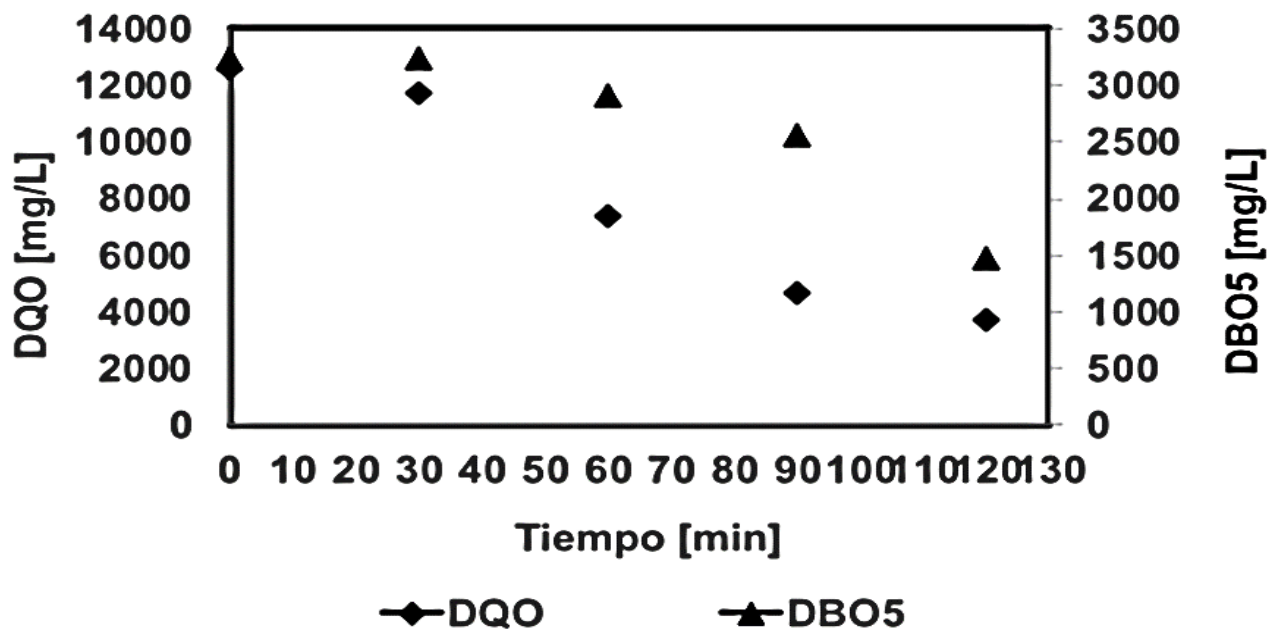
En la **Figura 6** se presenta la degradación de DQO y DBO₅ con respecto al tiempo usando luz UV. Como se puede observar, en los primeros 30 minutos no hubo mayor remoción debido a que en este tiempo no se usó la luz UV, pero los siguientes 90 minutos en presencia del sistema de luz, se observa una degradación significativa de los parámetros. Es así que durante los primeros 30 minutos, cuando no se usa luz UV, la tasa de degradación es de 7% y 0% para DQO y DBO₅, respectivamente. Al finalizar todo el proceso de tratamiento con UV se observa que a los 120 minutos la reducción fue de 71% y 55% para los parámetros antes mencionados, lo cual significa que el tratamiento es altamente eficaz.

En el estudio realizado por Jia y colaboradores. (2010) en el cual se realizó la degradación de DQO y DBO₅ por medio de fotocátalisis con TiO₂ aplicando luz UV, se registró una degradación de DQO del 60% a las 72 horas de tratamiento además de una relación $DQO/DBO_5 = 2.56$, representando una mejora sustancial en la

biodegradabilidad del lixiviado. En otro estudio realizado en el 2003 por Cho y colaboradores (Cho et.al., 2004) se evaluó la degradación de lixiviados de relleno sanitario por medio de un experimento semi – batch de fotocátalisis usando TiO_2 y luz UV. La concentración inicial de DQO fue de 706 mg/L y por medio del tratamiento fotocatalítico, se redujo a 315 mg/L, es decir, se obtuvo un porcentaje de remoción de 56%. Por otro lado, en el año 2017 también se realizó un estudio con lixiviados de residuos sólidos en Erzurum-Turquía por Kocakaplan y colaboradores (2018) se utilizó 1 g/L de TiO_2 P-25 como catalizador con luz UV a una longitud de onda de 436 nm para la degradación de DQO. Como resultado se obtuvo una degradación del 51% pues, la concentración inicial de DQO fue de 4975.6 mg/L y al finalizar el tratamiento se obtuvo 2442.2 mg/L.

La relación DQO/DBO₅ después de finalizado el proceso de fotocátalisis, es decir, a los 120 minutos fue de 2.53. Sin embargo, debido a que el método experimental de fotocátalisis sobre un lecho fijo finalizó a los 60 minutos a diferencia del método de fotocátalisis en suspensión. Es importante tomar en cuenta el valor de la relación DQO/DBO₅ a los 60 minutos, la cual fue de 2.27 con concentraciones de 7367 y 3240 mg/L para DQO y DBO₅, respectivamente.

Figura 6. Variación de DQO y DBO₅ de la muestra de lixiviado del Relleno Sanitario de El Inga con respecto al tiempo durante el proceso de fotocátalisis



en suspensión en presencia de luz UV.

En la **Figura 7.** se puede observar la curva de degradación de NO_3^- con respecto al tiempo para el proceso de fotocátalisis en suspensión. En esta figura se observa que en los

primeros 30 minutos existe una tasa de remoción de más del 60% (**Tabla 3.**) y hay que tomar en cuenta que en este tiempo no se usó luz UV; para los siguientes 90 minutos la tasa ascendió a más del 90% y se mantuvo constante durante todo este tiempo.

En un estudio realizado en el 2007 por Selvaraj, se experimentó la degradación de una solución de nitrato (2.25 mg/L) por medio de la aplicación de un tratamiento de fotocátalisis con uso de luz UV y 1g/L de TiO_2 como catalizador. Se encontró que, al momento de usar el TiO_2 la concentración de nitrato se reducía notablemente en un 83% a los 210 minutos del tratamiento (Selvaraj y Xiang-zhong., 2007). Por otro lado, se encontró un estudio realizado en el 2001 en el cual se aplicó reducción fotocatalítica de nitrato a amonio en una suspensión acuosa usando también TiO_2 y luz UV. En ese caso la cantidad inicial de NO_3^- fue 50 μmol y al aplicar la fotocátalisis se obtuvo una reducción del 90% (Kominami et.al., 2001). Resultados similares a los presentados en este estudio se obtuvieron en una investigación realizada en el 2013 por Yang y colaboradores, donde se usó agua subterránea contaminada por actividad agropecuaria y residuos sólidos y líquidos urbanos. Se aplicó una cantidad de TiO_2 de 1 g/L en la muestra y, al momento aplicar luz UV, se obtuvo una reducción total del NO_3^- . El 25% de esta reducción se convirtió en amonio (NH_4^+) y el 75% en especies de N no acuosas desconocidas (por ejemplo N_2 , N_2O) (2013).

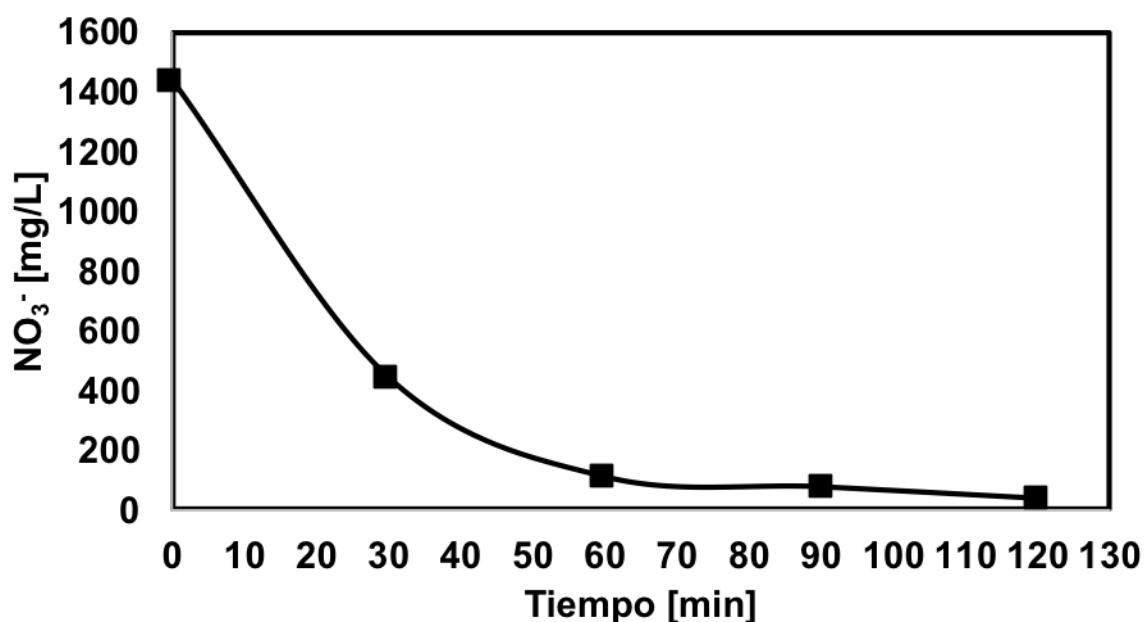


Figura 7. Degradación de NO_3^- con respecto al tiempo durante el proceso de fotocatalisis en suspensión en presencia de luz UV de la muestra de lixiviado de la piscina 1 del Relleno Sanitario de El Inga.

Tabla 3. Tasas de remoción para los parámetros analizados durante el proceso de fotocatalisis en suspensión de la muestra de lixiviado de la piscina 1 del Relleno Sanitario de El Inga.

Tiempo [min]	30 (oscuridad)	60 (UV)	90 (UV)	120 (UV)
Parámetro	Porcentaje de remoción (%)			
DQO	7	42	63	71
DBO ₅	0	13	15	55
NO ₃ ⁻	69	92	95	97

3.3.2 Fotocatalisis sobre un lecho fijo.

En la **Figura 8** se puede observar la degradación de la DQO cuando se fija el TiO_2 en arena en una muestra del lixiviado de la Piscina 1 del Relleno Sanitario de El Inga. La degradación observada es similar a la obtenida durante el proceso de suspensión; sin

embargo, la degradación aumenta cuando se aplica luz UV al proceso por lo cual se decidió evaluar los otros parámetros (DBO_5 y NO_3^-) solo con el uso de luz UV.

En la **Figura 9**, se observa la comparación entre los parámetros DQO y DBO_5 usando luz UV y se puede observar que existe una degradación bastante similar. Teniendo en cuenta las concentraciones finales de DQO fue 4650 mg/L y DBO_5 fue 2780 mg/L se establece que después del tratamiento de fotocátalisis se obtuvo una relación $\text{DQO}/\text{DBO}_5 = 1.67$, lo cual nos muestra una remoción bastante eficaz y a continuación se podría aplicar un proceso biológico (Samudro y Mangkoedihardjo, 2015). Estos resultados indican que los procesos fotoquímicos pueden romper o reorganizar las estructuras moleculares de la materia orgánica y convertir la materia orgánica no biodegradable en productos más fácilmente biodegradables, mejorando la eficiencia y reduciendo el costo de operación y por lo tanto promoviendo los procesos biológicos de tratamiento (Fogler, 2008). Se puede observar que la cantidad de DBO aumenta a los 40 minutos, esto se debe a que existe Si bien es cierto que la degradación obtenida es eficaz, las concentraciones obtenidas al final del proceso de fotocátalisis sobre un lecho fijo no cumplen con los parámetros que establece el TULSMA para la descarga a el sistema de alcantarillado, pues las concentraciones deberían ser igual o menores a 200, 100, y 50 mg/L para DQO, DBO_5 y NO_3^- , respectivamente (MAE, 2014).

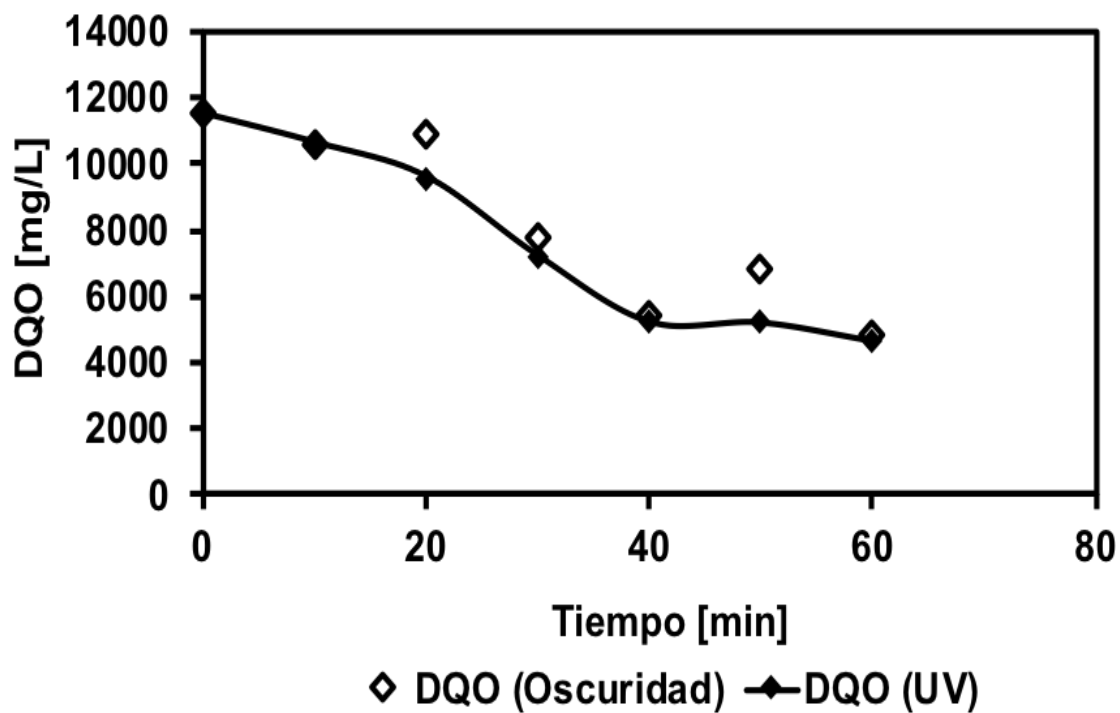


Figura 8. Variación de DQO con respecto al tiempo para el proceso de fotocatalisis sobre un lecho fijo. Comparación de la degradación obtenida en ausencia y presencia de luz UV.

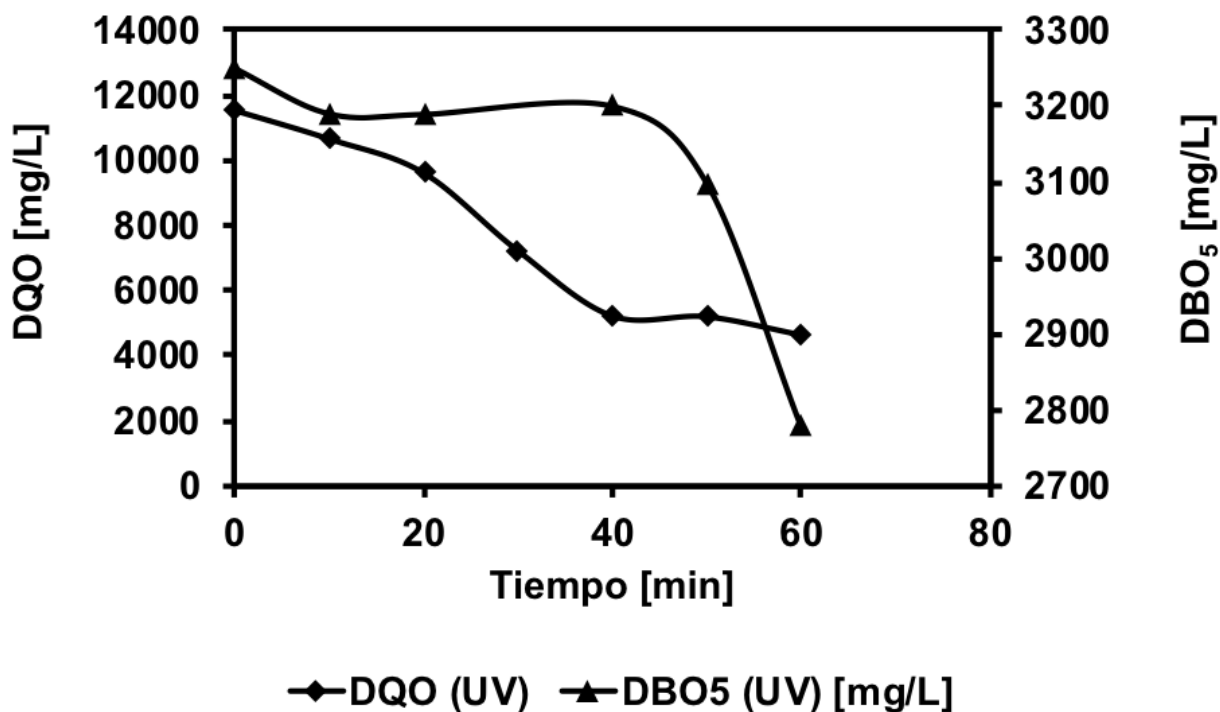


Figura 9. Variación de DQO y DBO₅ con respecto al tiempo para fotocatalisis sobre un lecho fijo con uso de luz UV de la muestra de lixiviado de la piscina 1 del Relleno Sanitario de El Inga.

Para la degradación de NO_3^- , la **Figura 10.** muestra una degradación total de 87% (**Tabla 4**) a los 60 minutos de tratamiento, esto quiere decir que el tratamiento es eficiente para la degradación de este compuesto. Sin embargo, en comparación con los datos obtenidos durante la remoción de NO_3^- por proceso de fotocatalisis en suspensión, se obtuvo un 90% de degradación. Una de las razones para este resultado puede ser que la arena haya llegado a un punto de saturación en el cual el TiO_2 necesita ser regenerado para su correcto funcionamiento. En una investigación realizada por Alarcón y Peñafiel, se estudió la degradación por fotocatalisis sobre un lecho fijo aplicado en aguas con colorante, y se aplicó

la regeneración de arena usando una solución 1M de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) durante 2 horas a un caudal de 1.67 mL/min, obteniendo resultados efectivos debido a que la arena se logró decolorar a gran magnitud especialmente en el uso de las aguas residuales. Este proceso ayudó a que el TiO_2 esté nuevamente disponible para su uso (2014). Apoyando este proceso, se encontró también un estudio realizado en el 2012 por Gandhi y colaboradores en el cual se estudiaron diferentes experimentos para la regeneración de TiO_2 durante degradación fotocatalítica. Tomando en cuenta que el componente que se quería retirar del TiO_2 era un ácido aromático dicarboxilo se obtuvo como resultado que, al momento de aplicar H_2O_2 , el compuesto se removía en casi un 100% en menos de 1 hora. En su estado inicial el catalizador tenía un área superficial inicial de adsorción de $50.2 \text{ m}^2/\text{g}$ y el contenido de carbón adsorbido nulo., después de su uso el área superficial de adsorción fue nulo y el contenido de carbón 1.6 wt%. Después de la regeneración con peróxido de hidrógeno el catalizador tuvo un contenido de carbón igual a 0.1 wt.% y el área superficial fue de $50.3 \text{ m}^2/\text{g}$, es decir, volvió casi a su estado iniciallo cual convierte al H_2O_2 en un excelente regenerador de TiO_2 dentro de un proceso fotocatalítico (Gandhi et.al., 2012). Estos resultados apoyan a la idea de que el catalizador se llega a saturar y que puede ser regenerado usando un proceso de lavado como se sugiere en los estudios anteriormente citados.

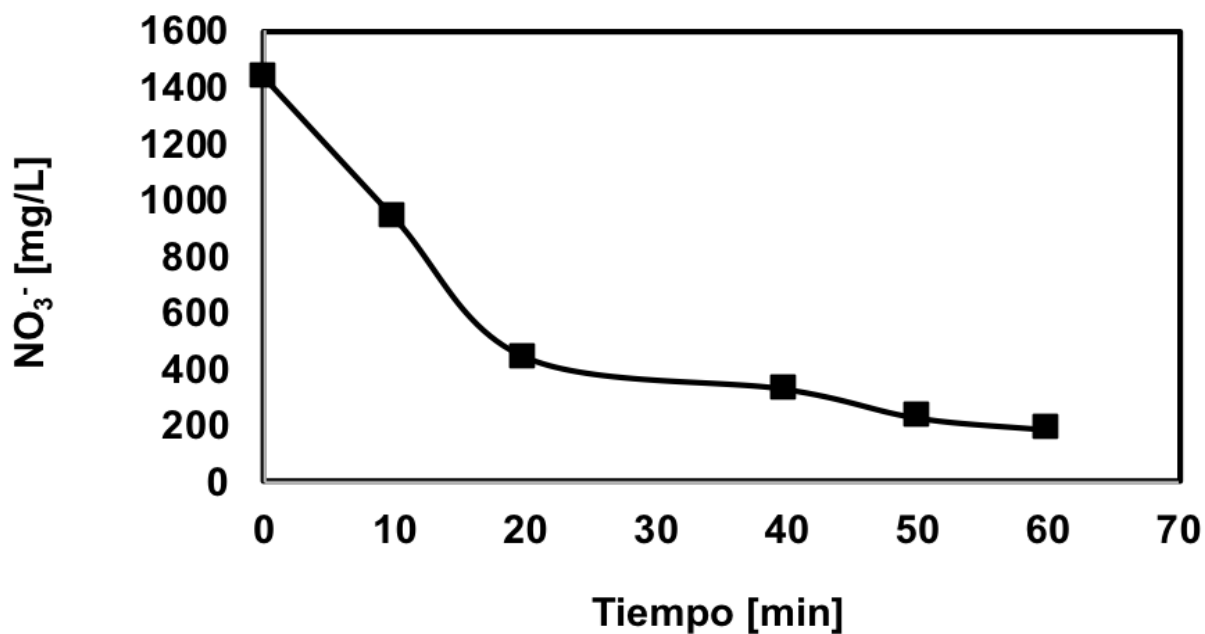


Figura 10. Degradación de NO_3^- respecto al tiempo para fotocátalisis sobre un lecho fijo con uso de luz UV de la muestra de lixiviado de la piscina 1 del Relleno Sanitario de El Inga.

Tabla 4. Tasas de remoción de los parámetros DQO, DBO_5 y NO_3^- durante el proceso de fotocátalisis sobre un lecho fijo de la muestra de lixiviado de la piscina 1 del Relleno Sanitario de El Inga.

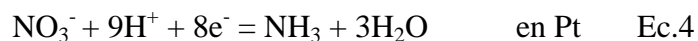
Tiempo							
[min]	10	20	30	40	50	60	
Parámetro	Porcentaje de remoción (%)						
DQO	15.8	24.0	42.7	58.6	58.8	63.2	
DBO_5	1.8	1.9	1.5	-	4.6	14.5	
NO_3^-	34.7	69.2	-	77.2	84.3	87.3	

Tabla 5. Comparación entre porcentajes de remoción de los experimentos realizados respecto a la caracterización inicial de la muestra de lixiviado de la piscina 1 del Relleno Sanitario de El Inga.

Parámetro	Fotocatálisis en suspensión (60 min)	Fotocatálisis en suspensión (120 min)	Fotocatálisis sobre lecho fijo (60 min)
DQO [%]	42	71	59.6
DBO₅ [%]	13	55	14.5
NO₃⁻ [%]	92	97	87.26
DQO/DBO₅	2.25	2.53	1.67

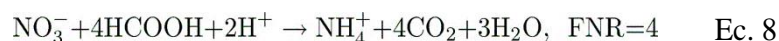
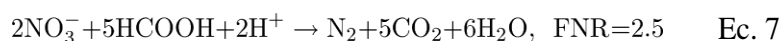
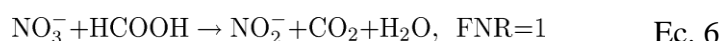
Los resultados obtenidos para la degradación de nitratos se pueden atribuir a varios factores; uno de ellos puede ser el punto de saturación de la arena que en este caso se dio a los 60 minutos. Si se optara por implementar este proceso en lugar de la fotocatalisis en suspensión los costos de operación serían un poco mayores ya que se tiene que someter la arena a un proceso de regeneración o cargar arena nueva con TiO₂ para continuar con el proceso de fotocatalisis (Gandhi et.al., 2012). Por otro lado, la alta degradación obtenida en el proceso de fotocatalisis en suspensión es posible ya que, cuando se somete el NO₃⁻ a un proceso fotocatalítico este se va a reducir a nitrito o amonio. En el 2001, Kominami y colaboradores, encontraron que existe reducción de NO₃⁻ a NH₃ cuando están presentes metales asociados al efluente, pues el proceso es más eficiente debido a la reducción de protones por los electrones generados en la fotocatalisis (2001). Por otro lado, en un estudio realizado por Kudo y colaboradores donde se realizó la reducción fotocatalítica de NO₃⁻ para

formar NH_3 usando Pt- TiO_2 , se concluyó que el NH_3 puede formarse sin la ayuda de fotones, esto quiere decir que para su formación no se requiere el uso de luz UV, pero, al aplicarla se encontró NO_2 producido fotoquímicamente (1987). La reacción obtenida en el estudio mencionado, tanto para la generación de amonio como de nitrato fue:



Es importante mencionar que, dentro de la literatura revisada, se sugiere realizar el proceso fotocatalítico usando TiO_2 pero modificado con un metal para mejorar la cinética y selectividad sobre subproductos acuosos que no se desean (Fogler, 2008).

La reducción de NO_3^- a NO_2^- y de NO_3^- a NH_4^+ y otras especies de nitrógeno, también ha sido reportada en el estudio realizado por Yang y colaboradores en el cual durante la aplicación de TiO_2 sin luz UV y en presencia de ácido fórmico, 90% del NO_3^- se transformó en NO_2^- , mientras que al aplicar luz UV se encontró que el 25% de NO_3^- se transformó en NH_4^+ y el 75% restante se transformó en otras especies de nitrógeno. Las reacciones de reducción propuestas por Yang et. al., son las siguientes (2013):



En comparación, ambos procesos presentan una tasa de degradación similar a los 60 minutos de tratamiento de la muestra de lixiviado de la piscina 1 del Relleno Sanitario El Inga como se puede observar en la **Tabla 5**. El método que presenta la mayor eficiencia de remoción de DQO, DBO_5 y NO_3^- , es el de fotocatalisis en suspensión pues alcanza valores de degradación mayores al 50% en todos los parámetros al momento de su aplicación; sin

embargo, al finalizar el proceso de fotocátalisis la relación DQO/DBO₅ fue 2.53 por lo cual sería importante analizar la opción de aplicar otro proceso de oxidación avanzada para obtener una mejor biodegradabilidad y así, poder optar también por la aplicación de procesos biológicos de menos costo en el tratamiento de los lixiviados (Samudro y Mangkoedihardjo, 2015). Por otro lado, en el proceso de fotocátalisis sobre lecho fijo, a pesar de que las concentraciones finales obtenidas superan los parámetros del TULSMA para descargas al sistema de alcantarillado, sí reduce la relación DQO/DBO₅ a menos de 2.5 (DQO/DBO₅ = 1.67), lo cual es aceptable para realizar procesos biológicos y así lograr la degradación de los parámetros con los mismos métodos que se están aplicando en el Relleno Sanitario El Inga. Como se mencionó anteriormente, el lixiviado usado para este estudio es el que va a los filtros de osmosis inversa, luego a la Piscina 1 y recircula, por lo cual, el proceso de fotocátalisis se podría aplicar entre los lechos filtrantes y el VSEP para así aprovechar la recirculación y el tratamiento biológico para su degradación. Durante la experimentación, se observó que los tratamientos de degradación de estos contaminantes fueron más eficientes en presencia de luz UV.

Con lo mencionado anteriormente se justifica la efectividad de los tratamientos de fotocátalisis de DQO, DBO₅ y NO₃⁻ implementados en este estudio identificando al tratamiento de fotocátalisis en suspensión como el más efectivo y eficiente, tanto para costos de operación como por los resultados obtenidos en un período de tiempo menor que en el tratamiento de fotocátalisis sobre un lecho fijo.

4. CONCLUSIONES

Las tecnologías fotocatalíticas han demostrado ser una alternativa favorable y de menor costo para el tratamiento de aguas residuales ricas en materia orgánica y nutrientes. Los resultados experimentales obtenidos en este estudio indican que el lixiviado muestreado contiene alta carga orgánica y es bastante resistente a la biodegradación en su fase inicial; sin embargo, al momento de aplicar el experimento de oxidación avanzada se ha verificado que la fotocátalisis usando TiO_2 como catalizador y bajo la aplicación de luz UV es efectiva para la remoción de DQO y DBO_5 .

Se concluye también que, para obtener una degradación efectiva bajo el tratamiento aplicado, es importante verificar que el sistema se mantenga a un pH y temperatura constantes, lo cual podría significar un problema al momento de realizar este experimento en condiciones reales donde se espera variaciones de estos parámetros.

El procedimiento que puede ser más efectivo para los lixiviados del Relleno Sanitario del Inga, es la fotocátalisis en suspensión debido a que su relación DQO/DBO_5 a los 60 minutos es de 2.27 y se podría optar por la aplicación de un tratamiento biológico posterior que tenga menor costo de operación (Fogler, 2008). Además, se obtuvo mejores resultados que la fotocátalisis sobre un lecho fijo pues ésta generó un problema de saturación de arena a los 60 minutos, lo cual constituye mayor tiempo de operación para el cambio o regeneración de la arena.

Para futuros estudios se recomienda experimentar con fotocátalisis fijada por más tiempo y/o con mayores cantidades de TiO_2 según lo que se requiera, además de realizar un análisis más profundo en cuanto a la degradación de especies derivadas del nitrógeno que se están produciendo al momento de la degradación de NO_3^- .

5. REFERENCIAS

- Afsar, S., et.al. (2015). Characterization of Leachate at various Landfill Site of Delhi, India. 3. 552-558.
- Alarcón, C. & Peñafiel, R. (2014). *Tratamiento de Aguas residuales provenientes de la fase de teñido de la curtiembre mediante un sistema físico químico basado en la oxidación avanzada con la ayuda del semiconductor TiO₂ en presencia de luz UV (Tesis de pregrado)*. Universidad San Francisco de Quito, Quito, Ecuador.
- APHA, AWWA, WEF. *Standard Methods for examination of water and wastewater* 22nd ed. Washington: American Public Health Association; 2012, 1360 pp. ISBN 978-087553-013-0
- Bahaa-eldin, R., et.al.(2010). *Deterioration of groundwater quality in the vicinity of an active open-tipping site in West Malaysia*. Hydrogeology Journal, 18(4), 997–1006. <https://doi.org/10.1007/s10040-009-0567-3>
- Betancourt, L. & Peñafiel, R. (2016). *Caracterización y Análisis del Funcionamiento del Sistema de Tratamiento de Lixiviados del Relleno Sanitario El Inga (Tesis de pregrado)*. Universidad San Francisco de Quito. Quito, Ecuador.
- Blanco, J., et. al. (2018). *Purificación de Aguas Por Fotocatálisis Heterogénea: Estado del Arte*.
- Chang, W. c. (2002). Química. Colombia: McGraw Hill
- Cho, S.P., et.al. (2004). *Study of the end point of photocatalytic degradation of landfill leachate containing refractory matter*. Chemical Engineering Journal, 98(3), 245–253. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2003.07.00>

- Corporación de Salud Ambiental de Quito Vida para Quito. (2009). *Informe General Relleno Sanitario Ciudad de Quito*. Documento presentado en Informe General: Relleno Sanitario Ciudad de Quito, Quito, Ecuador. Recuperado de http://www.ecuadorinmediato.com/Noticias/news_user_view/ecuadorinmedia-to_noticias—88887
- Delgadillo, O., et. al. (2010). *Depuración de aguas residuales por medio de humedales artificiales*. Recuperado de http://blogdelagua.com/wp-content/uploads/2013/02/depuracion_de_aguas_residuales_por_medio_de_humedales_artificiales.pdf
- Domenech, X., et.al. (2004). *Procesos Avanzados de Oxidación para la Eliminación de Contaminantes*. Research Gate, 1, 3–24. Recuperado de https://www.researchgate.net/profile/Marta_Litter/publication/290852253_dvance_d_oxidation_processes_for_the_removal_of_pollutants/links/569f77a58ae2c638eb7a371/Advanced-oxidation-processes-for-the-removal-ofpollutants.pdf
- El-Salam, M. M., & I. Abu-Zuid, G. (2015). *Impact of landfill leachate on the groundwater quality: A case study in Egypt*. Journal of Advanced Research, 6(4), 579–586. <https://doi.org/10.1016/j.jare.2014.02.003>
- EMGIRS-EP. (s.f.). *Relleno Sanitario del Distrito Metropolitano de Quito*. Recuperado 14 septiembre, 2018, de <https://www.emgirs.gob.ec/index.php/zentools/zentools-slideshow>
- Fogler, S. (2008). *Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas* (4^a ed.) México, México: Pearson Educación.

- Gandhi, V. G. et.al.. (2012). *A study on deactivation and regeneration of titanium dioxide during photocatalytic degradation of phthalic acid*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 18(6), 1902–1907. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2012.05.001>
- Hasan, K. et. al.,. (2018). *Introduction to Vibratory Shear Enhanced Membrane Process and its Application in Starch Wastewater Recycle*.
- Hermann, J. (2001). *Destrucción de contaminantes orgánicos por fotocátalisis heterogénea*. Lyon, Francia: Universitié Claude Bernard Lyon.
- Instituto Nacional de Estadísticas y Censos. (2018). *Estadística de información ambiental económica en gobiernos autónomos descentralizados municipales*. Recuperado de http://www.ecuadorencifras.gob.ec/documentos/webinec/Encuestas_Ambientales/Gestion_Integral_de_Residuos_Solidos/Documento%20Tecnico%20GIRS%202015.pdf
- Jaramillo, J. (2002). *Guía para el diseño, construcción y operación de rellenos sanitarios manuales*. Recuperado de <http://ambiente.lapampa.gob.ar/images/stories/Imagenes/Archivos/Guia.pdf>
- Jia, C., et.al. (2010). *UV-TiO₂ Photocatalytic Degradation of Landfill Leachate*. Water, Air, & Soil Pollution, 217(1-4), 375–385. <https://doi.org/10.1007/s11270-010-0594-7>
- Kocakaplan, N. et.al. (2018). *The degradation of landfill leachate in the presence of different catalysts by sonolytic and sonocatalytic processes*, Particulate Science and Technology, 36:6,734-741, DOI: 10.1080/02726351.2017.1297338

- Kominami, H. et.al. (2001). *Effective Photocatalytic Reduction of Nitrate to Ammonia in an Aqueous Suspension of Metal-Loaded Titanium (IV) Oxide Particles in the Presence of Oxalic Acid*. *Catalysis Letters*, 76(1/2), 31–34. <https://doi.org/10.1023/a:1016771908609>
- Kudo, A., et.al. (1987). *Photocatalytic Reduction of NO₃⁻ to Form NH₃ over Pt–TiO₂*. *Chemistry Letters*, 16(6), 1019–1022. <https://doi.org/10.1246/cl.1987.1019>
- Kulikowska, D. (2012). *Nitrogen removal from landfill leachate via the nitrite route*. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 29(2), 211–219. <https://doi.org/10.1590/s0104-66322012000200002>
- LaGrega, M., et.al. (2010). *Environmental Resources Management Hazardous Waste Management* (2^a ed.). Long Grove, IL,: Waveland Press, Inc.
- Liu, C., et.al. (2014). *Improvement of methane production from waste activated sludge by on-site photocatalytic pretreatment in a photocatalytic anaerobic fermenter*. *Bioresource Technology*, 155,198–203. <https://doi.org/10.1016/j.biorte>
- Ministerio del Ambiente. (2013). *Programa Nacional para la Gestión Integral de Desechos Sólidos*. Recuperado 14 septiembre, 2018, de <http://www.ambiente.gob.ec/programa-pngids-ecuador/>
- Ministerio del Ambiente Ecuador. (2014). *Texto Unificado de Legislación Secundaria del Ministerio del Ambiente: Norma de Calidad Ambiental y de Descarga de Efluentes al Recurso Agua*. (Anexo 1- Tabla 12 del Libro VI-). Recuperado de <http://www.industrias.ec/archivos/CIG/file/CARTELERA/Reforma%20Anexo%2028%20feb%202014%20FINAL.pdf>

- Mojiri, A., et. al., (2013). *Trends in Physical-Chemical Methods for Landfill Leachate Treatment*. International Journal of Scientific Research in Environmental Sciences (IJSRES), 1. 16-25.10.12983/ijsres-2013-p016-025.
- Naveen, P., et. al. (2014). *Characteristics of a Municipal Solid Waste Landfill Leachate*. 10.13140/2.1.4972.4489.
- Ortega, N. & Núñez, O. (2012). *Adsorción de aldehídos insaturados sobre TiO₂*. Avances en Ciencias e Ingeniería. 3.
- Samudro, G. & Mangkoedihardjo, S. (2010). *Review on BOD, COD and BOD/COD ratio: a triangle zone for toxic, biodegradable and stable levels*. Int J Acad Res. 2.
- Scott, J., et.al. (2005). *Landfill Management, Leachate Generation, and Leach Testing of Solid Wastes in Australia and Overseas*. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 35(3), 239–332. <https://doi.org/10.1080/10643380590917969>
- Selvaraj, R., & Xiang-zhong, L. (2007). *Enhanced photocatalytic reduction reaction over Bi³⁺-TiO₂ nanoparticles in presence of formic acid as a hole scavenger*. Chemosphere, 66(5), 930938. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.06.007>
- Yang, T., et.al. (2013). *Photocatalytic reduction of nitrate using titanium dioxide for regeneration of ion exchange brine*. Water Research, 47(3), 1299–1307. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.11.047>

Anexo A. Cantidad de TiO₂ fijado en la arena para su uso en el proceso de fotocátalisis sobre un lecho fijo.

Tabla 6. Cantidad de TiO₂ fijado en la arena para su uso en el proceso de fotocátalisis sobre un lecho fijo.

Muestra	Arena [mL]	Arena seca [g]	Arena fijada 1 [g]	Arena fijada 2 [g]	Arena fijada 3 [g]	TiO₂ fijado total [g]
1	150	91,5	92,52	92,1	94,2	2,7
2	150	89,53	89,53	89,61	90,7	1,2
3	150	74,33	74,33	75,36	76,4	2,1
4	150	89,2	89,2	90,5	92,6	3,1
5	150	87,2	87,2	90,2		3,5
Total	750					12,6

Anexo B. Cantidad de TiO₂ añadida por litro de lixiviado para el cálculo de la Isoterma de adsorción de DQO del lixiviado analizado.

Tabla 7. Cantidad de TiO₂ añadida por litro de lixiviado para el cálculo de la Isoterma de adsorción de DQO del lixiviado analizado.

Número de muestra	TiO₂ añadido [g]	g de TiO₂/L lixiviado
1	0,025	0,25
2	0,05	0,5
3	0,1	1
4	0,2	2
5	0,3	3
6	0,5	5
7	0,75	7,5
8	1	10

Anexo C. Concentraciones finales de los parámetros analizados según el proceso utilizado.

Tabla 8. Concentraciones finales de los parámetros analizados según el proceso utilizado.

Parámetro	Caracterización inicial	Fotocatálisis en suspensión (60 min)	Fotocatálisis en suspensión (120 min)	Fotocatálisis sobre lecho fijo (60 min)
DQO [mg/L]	12627	7367	3700	4650
DBO5 [mg/L]	3250	3240	1460	2780
NO3- [mg/L]	1437	108,67	36,54	183,04