

UNIVERSIDAD ESTATAL AMAZÓNICA

FACULTAD CIENCIAS DE LA VIDA

CARRERA INGENIERÍA AMBIENTAL



Proyecto de investigación y desarrollo previo a la obtención del título de:

INGENIERO AMBIENTAL

TEMA:

**ELIMINACIÓN DEL CONTAMINANTE EMERGENTE ÁCIDO
SALICÍLICO DE MATRICES ACUOSAS MEDIANTE OXIDACIÓN
AVANZADA**

AUTORES:

Ivonne Elizabeth Contreras Grefa

Rommel Andrés Terán Oñate

DIRECTOR DE PROYECTO

Dr. Luis Ramón Bravo Sánchez PhD

PUYO – ECUADOR

2020

DECLARATORIA DE AUTORIA Y CESIÓN DE DERECHOS

Quien suscribe, Contreras Grefa Ivonne Elizabeth, con cédula de identidad No.1600788614, y Terán Oñate Rommel Andrés, con cédula de identidad No. 1805406996 declaramos que las actividades realizadas para la elaboración y culminación del presente proyecto de investigación y desarrollo, que tiene como tema: **Eliminación del contaminante emergente ácido salicílico de matrices acuosas mediante oxidación avanzada** no ha sido previamente presentada para ningún grado o calificación profesional, y hemos consultado las referencias bibliográficas que se incluyen en la presente investigación.

Los criterios emitidos en el proyecto de investigación, así como también los contenidos, ideas, análisis, conclusiones y recomendaciones son de exclusiva responsabilidad de nosotros, como autores de este trabajo de grado.

Contreras Grefa Ivonne Elizabeth
CI. 1600788614

Terán Oñate Rommel Andrés
CI. 1805406996

CERTIFICACIÓN DE CULMINACIÓN DEL PROYECTO DE INVESTIGACIÓN

Por medio del presente, Dr. Bravo Sánchez Luis Ramón con cédula de identidad No. 1757041452 certifica que Ivonne Elizabeth Contreras Grefa y Rommel Andrés Terán Oñate, egresados de la Carrera de Ingeniería Ambiental de la Universidad Estatal Amazónica, realizaron el Proyecto de investigación titulado: **Eliminación del contaminante emergente ácido salicílico de matrices acuosas mediante oxidación avanzada**, previo a la obtención del título de Ingeniero Ambiental bajo mi supervisión y dirección ha sido prolijamente revisado cumpliendo con todos los requisitos y disponibilidades legales establecidas en el Reglamento de Títulos de grado de la Facultad de Ciencias de la Vida de la Universidad Estatal Amazónica, por lo que se autoriza su presentación.



Dr. BRAVO SANCHÉZ LUIS RAMÓN
TUTOR DEL PROYECTO
1757041452



UNIVERSIDAD ESTATAL AMAZÓNICA

SISTEMA ANTIPLAGIO URKUND



Oficio No. 93-SAU-UEA-2020

Puyo, 29 de enero de 2020

Por medio del presente **CERTIFICO** que:

El Proyecto de Investigación correspondiente a los egresados CONTRERAS GREFA IVONNE ELIZABETH con C.I. 1600788614 y TERÁN OÑATE ROMMEL ANDRÉS con C.I. 1805406996 con el Tema: **“ELIMINACIÓN DEL CONTAMINANTE EMERGENTE ÁCIDO SALICÍLICO DE MATRICES ACUOSAS MEDIANTE OXIDACIÓN AVANZADA”**, de la carrera, Ingeniería Ambiental. Director del proyecto Dr. Bravo Sánchez Luis Ramón, PhD. ha sido revisado mediante el sistema antiplagio URKUND, reportando una similitud del 4%, Informe generado con fecha 26 de enero de 2020 por parte del director conforme archivo adjunto.

Particular que comunico a usted para los fines pertinentes

Atentamente,

Ing. Italo Marcelo Lara Pilco MSc.

ADMINISTRADOR DEL SISTEMA ANTIPLAGIO URKUND – UEA - .

CERTIFICADO DE APROBACIÓN POR EL TRIBUNAL DE SUSTENTACIÓN

El Tribunal de sustentación del Proyecto de Investigación y Desarrollo aprueba el proyecto de investigación y desarrollo con el tema: **ELIMINACIÓN DEL CONTAMINANTE EMERGENTE ÁCIDO SALICÍLICO DE MATRICES ACUOSAS MEDIANTE OXIDACIÓN AVANZADA.**



M.Sc Tasambay Angélica
PRESIDENTE DEL TRIBUNAL



M.Sc Jara Margarita
MIEMBRO DEL TRIBUNAL



M.Sc García Carolina
MIEMBRO DEL TRIBUNAL

AGRADECIMIENTO

En primer lugar, quiero agradecer a Dios por brindarme vida, salud y sabiduría de poder tomar las mejores decisiones, y poder cumplir esta anhelada meta.

Por supuesto agradecer a mi madre y familia en especial a mi abuelita por su apoyo y por sus palabras de ánimo, puesto que son un pilar fundamental en mi vida.

A mi hijo Liam M por ser la fortaleza más grande y brindarme ese optimismo y motivo para poder lograr este propósito.

Al director del proyecto, al Dr. Luis Bravo por su orientación, ayuda y como no agradecer su paciencia y tiempo.

Por último, agradecer a los Docentes de la Universidad Estatal Amazónica por la entrega, dedicación y paciencia al impartir cada una de sus cátedras.

Ivonne Elizabeth Contreras Grefa

Agradezco a Dios en primer lugar por guiarme en este arduo camino, y por darles salud a mis padres Menthor Terán y Paulina Oñate , quienes además con esfuerzo y dedicación estuvieron conmigo desde siempre, ellos han sido ejemplo de vida, superación y perseverancia, agradezco también a la Universidad Estatal Amazónica en especial a todos los docentes de la Carrera de Ingeniería Ambiental, por impartir sus conocimientos en cada semestre, para nuestra formación profesional, además un agradecimiento a el Dr. Luis Bravo por brindarnos el total apoyo para poder realizar nuestro proyecto de titulación.

Rommel Andrés Terán Oñate

DEDICATORIA

El presente trabajo de titulación se lo dedico a Dios por cada una de sus bondades que día a día me ha brindado, entre ellas el privilegio de ponerlo en mi camino de vida, a mi hijo Liam a quien también se lo dedico por ser la principal inspiración y motivación de superación tanto profesional, como personal, y ser mi gran compañía durante toda esta trayectoria universitaria.

Ivonne Elizabeth Contreras Grefa

En este proyecto de titulación se lo dedico a Dios quien supo guiarme por el buen camino, darme fuerzas para seguir adelante y no desmayar ante los problemas y situaciones negativas que en algún momento se presentaron, enseñándome a enfrentar las adversidades sin perder nunca la dignidad ni desfallecer en el intento.

A mis padres por haberme forjado como la persona que soy en la actualidad; muchos de mis logros se los debo a ustedes entre los que se incluyen este. Me formaron con reglas y con algunas libertades, pero al final de cuentas, me motivaron constantemente para alcanzar mis anhelos.

Rommel Andrés Terán Oñate

RESUMEN EJECUTIVO

La gran cantidad volumétrica de aguas residuales hospitalarias representa un gran problema de contaminación ambiental debido a la presencia de contaminantes emergentes como: paracetamol, ketorolaco, ibuprofeno, diclofenaco, etc., la mayoría de estas sustancias no son reconocidas como contaminantes, ni controlados por alguna entidad regulatoria nacional o internacional. La presente investigación tiene como objetivo, proponer un procedimiento de oxidación avanzada, para la eliminación de los residuos de ácido salicílico en matrices acuosas, utilizando peróxido de hidrógeno y fotocátalisis heterogénea en presencia de TiO_2 y luz ultravioleta. Para la medición de la absorbancia de las 17 muestras del diseño experimental utilizado, se usó el espectrofotómetro y se calculó en cada caso el porcentaje de remoción. Como resultado del experimento se encontró que sí es posible foto degradar el ácido salicílico bajo las condiciones experimentales propuestas y, bajo determinadas condiciones, la degradación del contaminante fue superior al 90 %.

PALABRAS CLAVES: Contaminación ambiental, Contaminantes emergentes
Matrices acuosas, Oxidación avanzada.

ABSTRACT

The large volumetric amount of hospital wastewater, presents a major problem of environmental pollution due to the presence of emerging contaminants such as: acetaminophen, ketorolac, ibuprofen, diclofenac, etc., most of these substances are not recognized as potential emerging contaminants, nor controlled by any regulatory entity. The purpose of the present research is to propose an advanced oxidation procedure, for the elimination of salicylic acid residues in aqueous matrices, using hydrogen peroxide and heterogeneous photo catalysis in the presence of TiO₂ and UV-light. To measure the absorbance of the 17 samples of the experimental design used, the spectrophotometer UV-Vis was used and the removal percentage was calculated in each case. As results of the experiment, it was found that it is possible to photodegrade the salicylic acid under the proposed experimental conditions and, under certain conditions, the degradation of the contaminant was greater than 90%.

KEYWORDS: Aqueous matrices, Advanced oxidation, Environmental pollution, Emerging contaminants.

ÍNDICE

CAPÍTULO I	1
1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 PROBLEMA DE INVESTIGACIÓN. -	2
1.2 OBJETIVO GENERAL. -	3
1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS. -	3
CAPÍTULO II	4
2. FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA DE LA INVESTIGACIÓN.....	4
2.1 CONTAMINANTES EMERGENTES EN AGUAS RESIDUALES HOSPITALARIAS.	4
2.1.1 TIPOS DE TRATAMIENTOS DE ELIMINACIÓN DE CONTAMINANTES EMERGENTES	4
2.2 EXPERIENCIAS PREVIAS DE EMPLEO DE TECNOLOGÍAS NO CONVENCIONALES PARA LA ELIMINACIÓN DE CE.....	5
2.2.1 PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA.	5
2.2.2 VENTAJAS E INCONVENIENTES DE LOS POA	6
2.3 TÉCNICAS ANALÍTICAS PARA LA EVALUACIÓN DE CONTAMINANTES EMERGENTES EN AGUAS RESIDUALES.	7
CAPÍTULO III	8
3. METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN.....	8
3.1 LOCALIZACIÓN.....	8
3.2 TIPO DE INVESTIGACIÓN.....	9
3.3 MÉTODOS DE INVESTIGACIÓN.....	9
3.4 DISEÑO DE INVESTIGACIÓN.....	9
3.4.1 MATERIALES, DISOLUCIONES E INSTRUMENTOS UTILIZADOS	9
3.4.2 TÉCNICA ESPECTROFOTOMÉTRICA PARA EL ANÁLISIS DEL CONTAMINANTE ÁCIDO SALICÍLICO	9
3.4.3 ELIMINACIÓN DE ÁCIDO SALICÍLICO, UTILIZANDO PERÓXIDO DE HIDRÓGENO Y FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA EN PRESENCIA DE TiO₂ Y LUZ ULTRAVIOLETA	10
CAPÍTULO IV	12
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	12
4.1 TÉCNICA ESPECTROFOTOMÉTRICA PARA EL ANÁLISIS DEL CONTAMINANTE ÁCIDO SALICÍLICO	12
4.2 DISEÑO EXPERIMENTAL PARA LA ELIMINACIÓN DE ÁCIDO SALICÍLICO MEDIANTE FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA	12
CAPÍTULO V	17
5.1 CONCLUSIONES.....	17
5.2 RECOMENDACIONES.....	17

CAPÍTULO VI.	18
6.1 BIBLIOGRAFÍA	18
CAPÍTULO VII.	21
7.1 ANEXOS	21

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Diseño experimental para la optimización de las condiciones de fotodegradación de ácido salicílico.	11
Tabla 2. Resultados de la variable respuesta (porcentaje de degradación) para cada uno de los experimentos del diseño	13
Tabla 3. Datos de significación del modelo matemático lineal encontrado	14
Tabla 4. Resultados del modelo matemático estimado	14

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 Ubicación donde se desarrolló el proyecto.	8
Figura 2. Curva de calibración del ácido salicílico.	12
Figura 3 Correlación entre los valores experimentales y aproximados.....	15
Figura 4. Gráfico de superficie de respuesta donde se aprecia la degradación máxima alcanzable. 16	
Figura 5. Preparación de la disolución contaminante.....	21
Figura 6. Disolución del ácido salicílico en presencia de cloruro férrico	21
Figura 7. Muestras expuestas en la lámpara de luz ultravioleta.	22
Figura 8 Filtración de las muestras antes de colocar en el espectrofotómetro	22
Figura 9. Lectura de absorbancia de las muestras en el espectrofotómetro	22

ÍNDICE DE ABREVIATURAS

- catalizador: aumenta la velocidad de una reacción química, 9, 10, 11, 12, 13, 15, 16
- CE: Contaminantes emergentes, 7, 4, 5, 7
- EDC: Compuestos disruptores endocrinos, 1
- Fenton: Proceso de oxidación avanzada en el cual se producen radicales altamente reactivos del hidroxilo, 5, 6
- H₂O₂: Peróxido de Hidrógeno, 16, 19
- PCP: Productos de cuidado personal, 1
- POA: Proceso de oxidación avanzada, 7, 2, 6
- TiO₂: Óxido de titanio, 5, 6, 7, 6, 7, 10

CAPÍTULO I.

1. INTRODUCCIÓN

Pastaza es la provincia más grande del país, forma parte de la región amazónica del Ecuador, ubicada en la parte centro-oriental, cuenta con una área de 29800 km². El agua, recurso natural, que interviene directamente en todos los aspectos de nuestra vida (alimentación, higiene, industria energía, agricultura, salud) es un bien, que debe ser sometido a criterios de gestión que permita su disponibilidad y buen uso.

Los productos farmacéuticos, los productos para el cuidado personal (PCP) y los compuestos disruptores endocrinos (EDC) se encuentran entre los principales ejemplos de contaminantes emergentes en las aguas superficiales. Hasta el 90% de los fármacos de uso oral pasan por el cuerpo humano y terminan en las aguas servidas y finalmente en el propio suministro de agua. Los productos de cuidado personal (jabones, cosméticos, fragancias, etc.) también llegan a nuestra agua. Los disruptores endocrinos son sustancias que pueden interferir con la función de las hormonas en el cuerpo. En la actualidad se están descubriendo pequeñas cantidades de estos contaminantes en el agua en todo el país. La Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos ha estado trabajando para mejorar el impacto de varios contaminantes emergentes, incluidos perclorato, productos farmacéuticos, PCP y EDC (Water Quality Association, 2019).

La contaminación química de las aguas superficiales representa una amenaza para el medio acuático, con efectos negativos tales como toxicidad aguda y crónica en organismos acuáticos, acumulación de contaminantes en el ecosistema y pérdida de hábitats y de biodiversidad, y también supone una amenaza para la salud humana. Con carácter prioritario, es preciso identificar las causas de la contaminación en la fuente misma, de la forma más eficaz en términos económicos y ambientales.

Los hospitales, junto a sus funciones beneficiosas, también pueden provocar efectos de contaminación no deseados, tanto a nivel interno, sobre los propios trabajadores y pacientes, como hacia el ambiente exterior (TN Relaciones, 2016).

La contaminación hospitalaria hacia el ambiente se origina sobre todo a partir de sus aguas residuales y, dentro de los contaminantes más frecuentes y menos conocidos, están los residuos de productos farmacéuticos empleados en el tratamiento de las diversas enfermedades. Estos residuos de fármacos son considerados como contaminantes emergentes y en la mayoría de los casos no están oficialmente reconocidos como tales, ni

controlados por las entidades regulatorias nacionales o internacionales (Gil & Soto, 2012). Esto supone un importante riesgo, y exige su regulación, dependiendo de sus posibles efectos eco-toxicológicos y toxicológicos, y de sus niveles en el medio acuático. Por lo tanto, existe una necesidad urgente de fortalecer el conocimiento científico y adoptar enfoques tecnológicos y políticos apropiados para monitorear los contaminantes emergentes en los recursos hídricos y las aguas residuales así como evaluar sus riesgos potenciales para la salud humana y el medio ambiente (UNESCO, 2017).

El análisis de los contaminantes emergentes es un proceso complicado debido a varios factores, entre ellos: matriz compleja en la que se encuentran, concentraciones muy bajas y características físico- químicas muy distintas. Todo esto hace que la identificación y cuantificación de los contaminantes emergentes requiera de técnicas y métodos analíticos muy específicos con una instrumentación muy especializada.

En un estudio reciente realizado en el Hospital Básico del IESS de Puyo, se detectaron residuos de fármacos antiinflamatorios no esteroideos, en concentraciones que pueden ser consideradas como peligrosas, en las aguas residuales sometidas al tratamiento convencional (Buenaño y Cevallos, 2018). Este problema identificado pudiera ser resuelto a través del empleo de alguna tecnología no convencional como los procesos de oxidación avanzados (POA) para la degradación de fármacos (Napoleão, 2015).

La presente investigación pretende probar procesos de oxidación avanzada para la eliminación de contaminantes emergentes en este caso el ácido salicílico, derivado del ácido acetil salicílico (aspirina). El estudio de la fotocatalisis heterogénea se realizó mediante el uso de partículas de óxido de titanio (TiO_2) dispersas en una disolución del contaminante y además con el uso de luz ultravioleta y peróxido de hidrogeno (H_2O_2).

Es importante conocer los compuestos mencionados anteriormente que se pueden integrar a los afluentes, en especial en las descargas de las distintas instituciones públicas o privadas en las cuales se evidencie la presencia de estos contaminantes emergentes, para poder plantear medidas que permitan la degradación de los mismos.

1.1 PROBLEMA DE INVESTIGACIÓN. -

¿Es posible fotodegradar los residuos correspondientes al producto de hidrólisis del fármaco aspirina (ácido salicílico), en presencia de peróxido de hidrógeno, luz ultravioleta y óxido de titanio?

1.2 OBJETIVO GENERAL. -

Proponer un procedimiento de oxidación avanzada, con catálisis heterogénea, para la eliminación de los residuos de ácido salicílico en matrices acuosas.

1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS. -

1. Aplicar la espectrofotometría visible indirecta para la cuantificación de ácido salicílico en matrices acuosas.
2. Valorar el empleo del proceso de oxidación avanzada para la eliminación de ácido salicílico, utilizando peróxido de hidrógeno y fotocatalisis heterogénea en presencia de TiO_2 y luz ultravioleta.

CAPÍTULO II.

2. FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA DE LA INVESTIGACIÓN

2.1 CONTAMINANTES EMERGENTES EN AGUAS RESIDUALES HOSPITALARIAS.

Las instituciones hospitalarias demandan un gran volumen diario de agua, en dependencia de su tamaño y los servicios que ofrecen (Arias & Fonseca, 2011).

Los medicamentos analgésicos y antiinflamatorios no esteroideos (AINES), como: ibuprofeno, diclofenaco, ketorolaco, ácido acetilsalicílico y paracetamol están entre los más consumidos a nivel mundial (OMS, 2007). Estos productos farmacéuticos generan residuos en las aguas de vertido que se consideran contaminantes emergentes (CE).

Los CE son compuestos de distinto origen y naturaleza química, cuya presencia en el ambiente, o las posibles consecuencias de los mismos, han pasado en gran medida inadvertida, causando problemas ambientales y de riesgo para la salud. En la mayoría de los casos son contaminantes no regulados, que pueden ser candidatos a regulación futura, dependiendo de investigaciones sobre sus efectos potenciales en la salud y los datos de monitoreo con respecto a su incidencia (Gil, et al, 2012 y MUGS, 2017).

2.1.1 TIPOS DE TRATAMIENTOS DE ELIMINACIÓN DE CONTAMINANTES EMERGENTES

Los tratamientos de aguas residuales empleando métodos convencionales no son del todo satisfactorios, al punto que se ha detectado que muchos compuestos persisten sin alteración alguna, aun después de aplicar tratamientos terciarios. Por tal motivo, es importante identificar y evaluar la eficiencia de otras tecnologías para el tratamiento de aguas, con el fin de proponer alternativas que permitan minimizar la presencia de los CE con un bajo costo económico, energético y ambiental. Es así como los métodos de tratamientos para la eliminación de CE se pueden clasificar en tres categorías: fisicoquímicos, biológicos y avanzados (Gil & Soto, 2012).

Tratamientos fisicoquímicos:

- **Ultrafiltración:** (UF) es un proceso de filtración de membrana que sirve como barrera para separar bacterias dañinas, virus y otros contaminantes del agua limpia. Un sistema de agua de ultrafiltración fuerza el agua a través de una membrana de 0,02 micras.
- **Oxidación:** Es un mecanismo prometedor de remoción, especialmente cuando se emplea cloro u ozono.
- **Empleo de adsorbentes:** Es un proceso de adsorción que no genera subproductos no deseables al agua potable; sin embargo, se requieren altas tasas de consumo de absorbente en el caso de usar carbón activado para absorber contaminantes orgánicos polares.

Tratamientos biológicos: Son los tratamientos como lodos activados y filtros de goteo biológico. No todos los compuestos tales como esteroides o estrógenos son completamente degradados o convertidos a biomasa. En general, los tratamientos biológicos solo remueven una parte del amplio rango de CE, particularmente los polares.

Tratamientos avanzados: Son procesos que se han empleado para eliminar diversos tipos de CE, entre estos el proceso de oxidación avanzada, donde se generan radicales hidroxilos en cantidades suficientes, capaces de oxidar la mayoría de compuestos químicos complejos presentes en aguas residuales. Entre estos procesos se incluyen la cavitación (generada tanto por medios de irradiación ultrasónica como medio de constricciones del fluido empleando válvulas, orificios o venturis, entre otros), la oxidación foto catalítica (usando radiación UV o luz solar en la presencia de catalizadores semiconductores) y química de Fenton (usando reacciones entre iones Fe y peróxido de hidrógeno).

2.2 EXPERIENCIAS PREVIAS DE EMPLEO DE TECNOLOGÍAS NO CONVENCIONALES PARA LA ELIMINACIÓN DE CE.

Durante varios años se han estudiado nuevos procesos de degradación o de eliminación de estos contaminantes en las aguas residuales como: tecnología de membranas (Delgado, 2012 y Estrada-Arriaga, 2013), la biosorción (Gil, 2010; AINIA, 2013 y Rodríguez-Díaz, 2015) y los procesos de oxidación avanzada (Napoleão, 2015).

2.2.1 PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA.

Los procesos de oxidación avanzada (POA), aparecen como una alternativa prometedora para la degradación de diversos contaminantes, ya que estos procesos, además de ser

eficientes y versátiles, son capaces de promover la mineralización de varios compuestos orgánicos (Napoleão, 2011). El uso de los POA surge como una tecnología capaz de eliminar incluso micro-contaminantes persistentes en los efluentes acuosos (USEPA, 2001). Los POA han sido empleados en el tratamiento de residuos de productos farmacéuticos en aguas provenientes de plantas de tratamiento (Liu et al., 2013).

Los POA son caracterizados por la generación de radicales hidroxilos ($\text{HO}\bullet$) y por el potencial de transformación de una amplia gama de moléculas orgánicas en compuestos no nocivos como CO_2 , y H_2O . Dentro de algunos tipos de POA se encuentran la degradación fotocatalítica homogénea y heterogénea. Los procesos homogéneos emplean ozono y peróxido de hidrógeno para la descomposición catalítica en un medio ácido y en presencia de iones ferrosos (reacción de Fenton y Foto-Fenton) y los heterogéneos involucran reacciones de oxidación reducción inducidas por la radiación ultravioleta en la superficie de catalizadores como: TiO_2 , ZnO , WO_3 , ZnS y BiO_3 (Hofman *et al.*, 2007).

2.2.2 VENTAJAS E INCONVENIENTES DE LOS POA

Algunas de las ventajas de este tipo de tecnologías frente a los métodos convencionales para el tratamiento de aguas residuales industriales son las siguientes:

- Los reactivos utilizados como oxidantes son generalmente sustancias que se descomponen durante el proceso en productos inocuos.
- Son muy útiles para eliminar contaminantes refractarios que resisten otros métodos de tratamiento, como el biológico.
- Son ideales para preparar las corrientes a tratamientos convencionales (como el biológico) ya que aumentan la biodegradabilidad del agua residual.
- Sirven para tratar contaminantes a muy baja concentración (por ejemplo, plaguicidas)
- Generalmente mejoran las características organolépticas (olor, sabor, color) de las aguas tratadas.
- Bajo precio y la estabilidad química de la mayoría de los fotocatalizadores utilizados (TiO_2)

Por otro lado, presentan los siguientes inconvenientes:

- Pueden formar subproductos de reacciones indeseables en algunos casos.
- Necesitan, en algunos procesos, de tiempos de reacción elevados.
- Los costos de inversión y operación pueden ser elevados.

- Es necesario mano de obra especializada.
- Su aplicación al tratamiento de grandes volúmenes de agua es difícil, debido al costo de la radiación artificial a través de lámparas UV.

2.3 TÉCNICAS ANALÍTICAS PARA LA EVALUACIÓN DE CONTAMINANTES EMERGENTES EN AGUAS RESIDUALES.

Para poder evaluar la eficacia de cualquier tratamiento encaminado a la eliminación de CE de aguas residuales, resulta imprescindible disponer de un método de análisis específico y suficientemente sensible. La técnica de análisis más empleada con estos fines es la cromatografía líquida de alta eficacia (Rodríguez, 2013), sin embargo, al ser una técnica costosa, con frecuencia se hace uso de la espectrofotometría ultravioleta visible. En el caso concreto del ácido salicílico, se puede lograr una buena especificidad a través de la obtención de un complejo coloreado con la sal cloruro férrico (Ruiz, 2007).

CAPÍTULO III

3. METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN

3.1 LOCALIZACIÓN

La investigación se llevó a cabo en las instalaciones de la Universidad Estatal Amazónica, ubicada en el kilómetro 2 y medio de la vía Puyo a Tena (Paso Lateral) de la ciudad de Puyo, Pastaza, Ecuador.

No se realizaron muestreos de aguas residuales, si no que se evaluó la remoción del contaminante emergente ácido salicílico a partir de disoluciones de concentración 10 mg.L^{-1} , preparadas en el laboratorio, que permitieran optimizar las condiciones de foto-degradación catalítica.



Figura 1 Ubicación donde se desarrolló el proyecto.

Fuente: Elaboración propia de los autores, 2019

3.2 TIPO DE INVESTIGACIÓN

Se llevó a cabo una investigación de tipo aplicada, la cual se fundamentó en la experimentación. Para llegar a cumplir con los objetivos planteados se realizó la parte experimental en el laboratorio, con el apoyo de un análisis estadístico se logró evaluar los resultados con datos confiables.

3.3 MÉTODOS DE INVESTIGACIÓN

Se empleó un método cuantitativo espectrofotométrico que permitió evaluar la variable dependiente: porcentaje de degradación a partir de las variables independientes: tiempo, masa de catalizador y concentración de peróxido de hidrógeno. Se realizaron cálculos numéricos y análisis estadísticos para establecer los modelos de comportamiento.

3.4 DISEÑO DE INVESTIGACIÓN

3.4.1 MATERIALES, DISOLUCIONES E INSTRUMENTOS UTILIZADOS

- Balanza analítica OHAUS Pioner PA-214. Estado Unidos
- Espectrofotómetro Thermo Scientific, Estados Unidos
- Cámara de luz Ultravioleta (Fabricación artesanal)
- Cristalería común de laboratorio, incluido material volumétrico
- Papel de filtro Whatman de filtración lenta
- Filtros de jeringa (membrana) de 0,45 μm
- Agua Destilada
- Etanol
- Óxido de titanio
- Patrón de ácido salicílico
- Ácido salicílico calidad farmacéutica
- Jeringas de 5mL
- Peróxido de hidrógeno 30%
- Cloruro Férrico 1%

3.4.2 TÉCNICA ESPECTROFOTOMÉTRICA PARA EL ANÁLISIS DEL CONTAMINANTE ÁCIDO SALICÍLICO

Para la preparación de las disoluciones del fármaco, primero se pesó 10mg de ácido salicílico se transfirió a un matraz aforado de 500 mL, se adicionaron 2 mL de etanol para disolver el fármaco, y posteriormente se diluyó con agua destilada hasta observar una

ligera cristalización, en este momento se agregaron 2 mL adicionales de etanol y se aforó el matraz con agua destilada. La concentración de esta disolución fue de 20 mg.L⁻¹. A partir de esta disolución madre se prepararon todas las disoluciones a ser tratadas, con una concentración de 10 mg.L⁻¹.

Para el análisis se tomaron 5 mL de las muestras tratadas, previamente filtradas, se transfirieron a matraces aforados de 10 mL, se adicionó 1 mL de cloruro férrico al 1 % en medio ácido para formar el complejo coloreado y se aforó con agua destilada.

Se midió la absorbancia a 525 nm contra un blanco de cloruro férrico. Los cálculos se realizaron por el método de la curva de calibración, según el siguiente modelo matemático:

$$C = \frac{(A - 0,0005) * 2}{0,1183}$$

Donde:

C = concentración de ácido salicílico (mg.L⁻¹)

A = absorbancia de la muestra a 525 nm

0,0005 y 0,1183 = intercepto y pendiente de la curva de calibración, respectivamente

2 = factor de dilución

La filtración fue necesaria para eliminar el óxido de titanio suspendido.

3.4.3 ELIMINACIÓN DE ÁCIDO SALICÍLICO, UTILIZANDO PERÓXIDO DE HIDRÓGENO Y FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA EN PRESENCIA DE TiO₂ Y LUZ ULTRAVIOLETA

Para encontrar las condiciones más adecuadas para la degradación del ácido salicílico se llevó a cabo un diseño experimental de optimización tipo Box-Behnken, mediante el software Design Expert, el cual es un programa de estadística moderna que proporciona un diseño y la interpretación de experimentos multifactoriales. Los diseños de Box-Behnken son diseños experimentales para la metodología de superficie de respuesta, en los cuales, para cada factor, o variable independiente, se colocan tres valores equidistantes, generalmente codificados como -1, 0, +1. La relación entre el número de puntos experimentales y el número de coeficientes en el modelo matemático debe ser razonable y se minimiza el número de experimentos, lo cual permite obtener resultados confiables con un mínimo de gasto de recursos (Sematech, N. I. S. T., 2013).

El software propuso 17 experimentos, a partir de tres variables independientes (masa de catalizador, porcentaje de peróxido de hidrógeno y tiempo de exposición a la luz ultravioleta) y tres niveles para cada variable: (1,0; 1,5 y 2 mg) para el catalizador de óxido

de titanio, (5, 10 y 15%) para el peróxido de hidrógeno y (1, 3, y 5 horas) para la variable tiempo. La variable respuesta fue el porcentaje de degradación del contaminante.

Para procesar cada muestra dentro del diseño experimental, se pesó primero la cantidad determinada del catalizador TiO_2 en una caja Petri, posteriormente se adicionó el peróxido de hidrógeno de acuerdo al porcentaje propuesto y finalmente 50 mL de la disolución de ácido salicílico de 10 mg.L^{-1} . En la tabla 1 se muestran los 17 experimentos propuestos.

Tabla 1. Diseño experimental para la optimización de las condiciones de fotodegradación de ácido salicílico.

Experimento	Masa catalizador (mg)	tiempo (h)	Concentración peróxido (%)
1	1	1	10
2	1,5	1	15
3	1,5	1	5
4	2	1	10
5	1,5	3	10
6	2	3	15
7	1	3	15
8	2	3	5
9	1,5	3	10
10	1,5	3	10
11	1,5	3	10
12	1	3	5
13	1,5	3	10
14	1,5	5	15
15	1	5	10
16	1,5	5	5
17	2	5	10

Fuente: Design Expert versión 10, 2013

Para iniciar con la degradación fotocatalítica del ácido salicílico mediante radiación ultravioleta, peróxido de hidrógeno y catalizador de óxido de titanio, el cual es un proceso de oxidación avanzada, se procedió a colocar las muestras bajo la lámpara de luz ultravioleta por el tiempo determinado por el diseño. Finalmente se procedió a realizar la filtración de cada una de las muestras para evitar que partículas del óxido de titanio impidan la entrada adecuada de luz para una lectura espectrofotométrica efectiva a 525 nm, luego del desarrollo de color descrito con anterioridad.

CAPÍTULO IV.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 TÉCNICA ESPECTROFOTOMÉTRICA PARA EL ANÁLISIS DEL CONTAMINANTE ÁCIDO SALICÍLICO.

Para la técnica espectrofotométrica aplicada se partió de lo reportado en la literatura (Venkataswamy, 2018). El modelo matemático de la curva de calibración se obtuvo a través del análisis de regresión lineal de los datos obtenidos experimentalmente. En la figura 2 se observa el gráfico correspondiente a la curva de calibración.

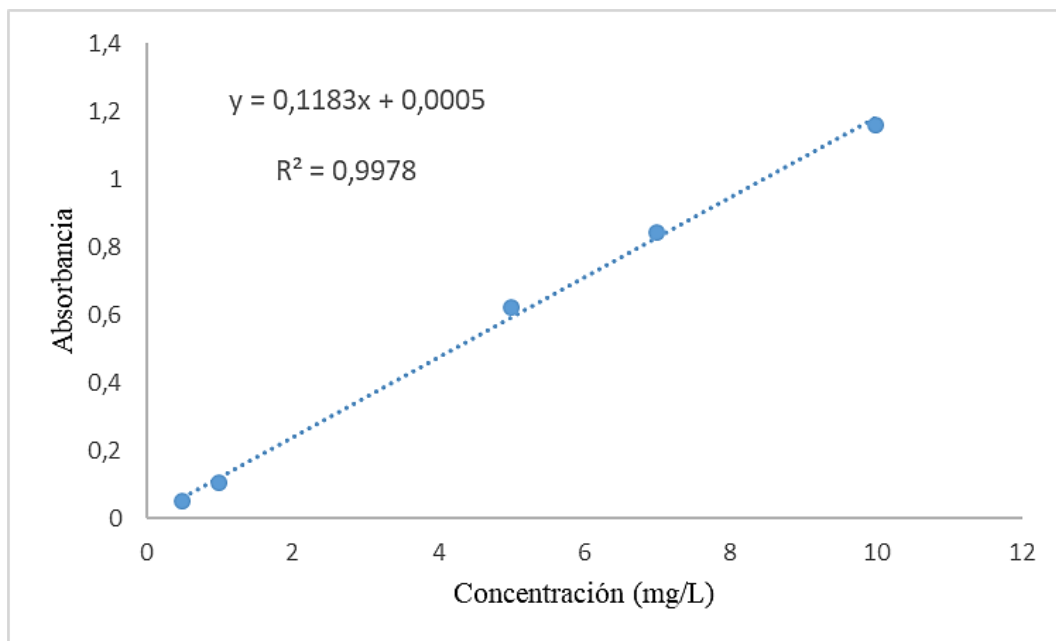


Figura 2. Curva de calibración del ácido salicílico.

Fuente: Elaboración propia de los autores, 2019

4.2 DISEÑO EXPERIMENTAL PARA LA ELIMINACIÓN DE ÁCIDO SALICÍLICO MEDIANTE FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

Los resultados obtenidos para la variable respuesta se muestran en la tabla 2

Tabla 2. Resultados de la variable respuesta (porcentaje de degradación) para cada uno de los experimentos del diseño

Experimento	Masa catalizador (mg)	Tiempo (h)	Concentración peróxido (%)	Porcentaje de degradación
1	1	1	10	65,59
2	1,5	1	15	64,92
3	1,5	1	5	79,80
4	2	1	10	53,59
5	1,5	3	10	64,41
6	2	3	15	68,64
7	1	3	15	87,24
8	2	3	5	68,64
9	1,5	3	10	78,78
10	1,5	3	10	71,01
11	1,5	3	10	89,60
12	1	3	5	79,63
13	1,5	3	10	89,94
14	1,5	5	15	80,64
15	1	5	10	93,32
16	1,5	5	5	56,80
17	2	5	10	91,46

Fuente: Design Expert versión 10, 2013

Una vez realizado el procesamiento estadístico del diseño Box-Behnken, se observó que el software empleado (Design Expert versión 10), ofreció posibles condiciones óptimas para un mayor porcentaje de degradación del ácido salicílico. El mejor ajuste correspondió a un modelo lineal, el cual resultó significativo, según se observa en la tabla 3.

Tabla 3. Datos de significación del modelo matemático lineal encontrado

	Suma de Cuadrados	Cuadrado medio	Valor de F	Valor de probabilidad Prob> F	
Modelo	1090,08	363,36	4,63	0,0205	significativo
A-Catalizador	235,98	235,98	3,01	0,1065	
B-Tiempo	847,20	847,20	10,80	0,0059	no significativa
C-Conc. peróxido	6,90	6,90	0,088	0,7715	
Falta de ajuste	511,68	56,85	0,45	0,8547	

Fuente: Design Expert versión 10, 2013

En la tabla 4 se pueden apreciar los coeficientes estimados para cada una de las variables independientes consideradas en el diseño experimental.

Tabla 4. Resultados del modelo matemático estimado

Factor	Coefficiente Estimado	Error Estándar	95% CI Bajo	95% CI Alto
Intercepto	76,94	2,15	72,30	81,58
A-Catalizador	-5,43	3,13	-12,20	1,34
B-Tiempo	10,29	3,13	3,52	17,06
C-conc. peróxido	-0,93	3,13	-7,70	5,84

Fuente: Design Expert versión 10, 2013

Como puede verse, la masa del catalizador influyó negativamente en la variable respuesta, al ser negativo el coeficiente. Esto puede deberse a que el óxido de titanio, al ser un sólido suspendido interfiere en la incidencia de la luz UV sobre el contaminante, lo que puede deberse a que, en la medida que la concentración del catalizador aumente, la turbiedad del medio se incrementa, lo cual impide que la luz ultravioleta atraviese completamente a la disolución; esto concuerda con lo encontrado por otros investigadores (González, N., 2013).

La variable tiempo, sin embargo, posee un coeficiente positivo igual a 10,29, por lo que es el factor que más influyó en la fotodegradación.

La variable correspondiente a la concentración de peróxido tiene signo negativo, por lo que, en teoría debería influir negativamente en la variable respuesta, sin embargo, su valor

numérico es muy pequeño, por lo que no se puede afirmar que esta influencia sea importante.

La figura 3 muestra gráficamente que la correlación entre el modelo predicho y el experimental es adecuada.

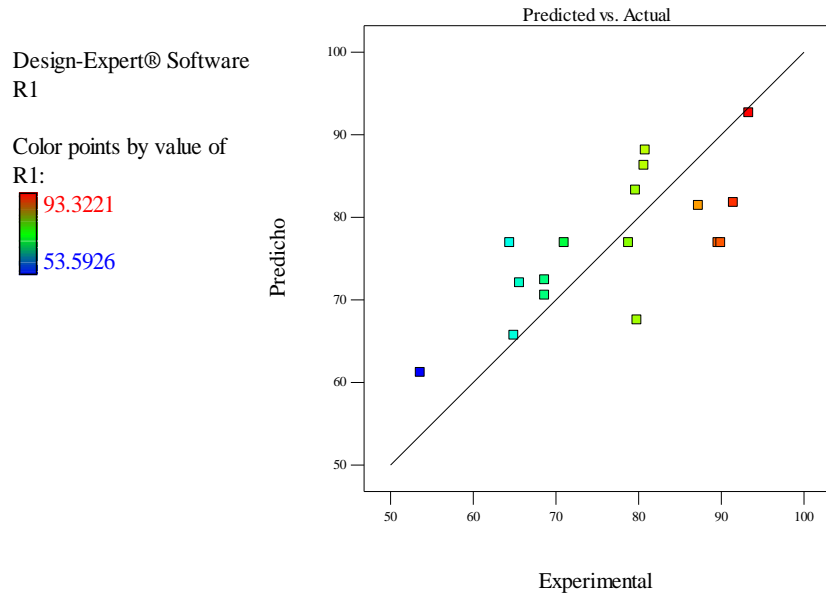


Figura 3 Correlación entre los valores experimentales y aproximados

Fuente: Elaboración propia de los autores, 2019

La ecuación final en términos de factores reales se muestra a continuación.

$$\text{Degradación} = 5,14539\text{Tiempo} - 10,8622 * \text{MasaCatalizador} - 0,18580 * \text{Conc. H}_2\text{O}_2 + 79,65770.$$

En la figura 4 se observa el gráfico de superficie de respuesta y el valor de remoción más elevado alcanzable de 93,3228 %.

Las condiciones propuestas como óptimas para alcanzar esta remoción fueron: 1,019 mg de catalizador, 4,989 horas de tiempo y 5,056 % de peróxido de hidrógeno.

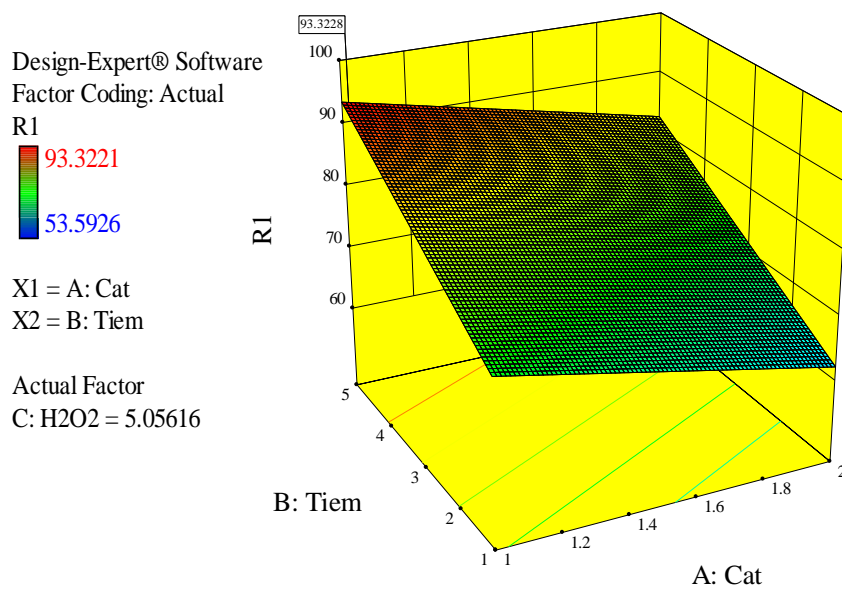


Figura 4. Gráfico de superficie de respuesta donde se aprecia la degradación máxima alcanzable

Fuente: Elaboración propia de los autores, 2019

Finalmente, es importante recalcar que la oxidación avanzada es un método elegible para la remoción del contaminante emergente ácido salicílico, bajo las condiciones de catálisis heterogénea con óxido de titanio como catalizador.

CAPÍTULO V.

5.1 CONCLUSIONES

1.-La técnica analítica espectrofotométrica utilizada permitió evaluar de manera específica el proceso de oxidación avanzada para la eliminación del contaminante emergente ácido salicílico desde matrices acuosas.

2.- Se logró un porcentaje de degradación del contaminante emergente ácido salicílico superior al 93% a las 5 horas de ser sometido a luz ultravioleta con 5% de peróxido de hidrógeno y con solo 1 mg de óxido de titanio, para 50 mL de una disolución de concentración 10 mg.L⁻¹, por lo tanto el proceso de oxidación avanzada es muy eficiente para minimizar, mitigar y prevenir impactos hacia el medio ambiente.

5.2 RECOMENDACIONES

1.- Para una mayor efectividad en la remoción del contaminante, se podría implementar este método como un sistema de tratamiento adicional al convencional en centros hospitalarios para tratar de minimizar y mitigar la contaminación por los diferentes fármacos de las matrices acuosas.

2.- Desarrollar políticas y regulaciones integrales para las diferentes instituciones hospitalarias para prevenir el daño ambiental por contaminantes emergentes como el ácido salicílico.

CAPÍTULO VI.

6.1 BIBLIOGRAFÍA

- Ainia. (2013). *El problema de los contaminantes emergentes*. Obtenido de <http://www.ainia.es/noticias/restos-de-antibioticos-en-aguas-el-problema-de-los-contaminantes-emergentes/>
- Arias, c. A., & Fonseca, a. E. (2011). *Estudio preliminar de la presencia de compuestos emergentes en las aguas residuales del hospital universidad del norte*. Bogotá.
- Aware. (2016). *Sustancias contaminantes prioritarias y emergentes*. Barcelona.
- Buenaño, E. J., & Cevallos O. A. (2018) *Análisis de contaminantes emergentes en las aguas residuales del hospital básico del puyo, IESS*. Proyecto de Titulación. UEA.
- Canarina. (2012). *Contaminación ambiental*. Obtenido de <http://www.canarina.com/contaminacion-ambiental.htm>
- Delgado, S. et al., (2012) Effect of previous coagulation in direct ultrafiltration of primary settled municipal wastewater. *Revista Desalination (Elsevier)*. 304. 41–48.
- Estrada-Arriaga E. B. (2013). *Presencia y tratamiento de compuestos disruptores endócrinos en aguas residuales de la Ciudad de México empleando un biorreactor con membranas sumergidas*. Ingeniería Investigación y Tecnología, volumen XIV (número 2), abril-junio.
- Fvs. (2016). *Vida sostenible*. Obtenido de contaminación del agua.
- González, N., D. (2013). Tesis Doctoral, Universidad de Barcelona, *Estudio de la eliminación de contaminantes emergentes en agua mediante procesos de oxidación avanzada*.
- Gil, m. J., soto, a. M., USMA, j. I., & Gutiérrez, o. D. (2012). *Contaminantes emergentes en aguas, efectos y posibles tratamientos*. Bogotá.
- Hofmann, J., Freier, U., & Wecks, S. (2007). Degradation of diclofenac in water by heterogeneous catalytic oxidation with H₂O₂. *Appl Catal.* 70, 447-451.
- IESS. (2014). *Informe de gestión*. Puyo.

- IESS. (2014). *Plan médico funcional 2014*. Puyo.
- INEC. (2010). *Fascículo provincial de Pastaza*. Quito.
- La hora. (5 de junio de 2004). Preocupante situación ambiental en el Ecuador. *La situación del Ecuador*.
- Liu, P., Zhang, H., Feng, Y., & Yang, F. (2013). Removal of trace antibiotics from wastewater: A systematic study of nanofiltration combined with ozone-based advanced oxidation processes. *Chemical Engineering Journal*, 211-220.
- Mugs, (2017). Significativa la contaminación del agua por sustancias emergentes, aun en dosis mínimas. *Mugs noticias*.
- Napoleão, D. C., *Avaliação e tratamento dos contaminantes emergentes (ácidoacetilsalicílico, diclofenaco e paracetamol) utilizando procesos Oxidativos avançados*. [Dissertação de Mestrado], Recife, Universidade Federal de Pernambuco, 2011.
- Napoleão, D.C., et. al., *Comparative analysis using dipirona degradation process with photo-fenton uv-c light and solar radiation*. Revista Centro Azúcar. Vol. 42, Enero-Marzo, ISSN: 2223- 4861. 2015.
- OMS. (2007). *Medicamentos esenciales de la OMS*. Ginebra.
- OMS. (2017). *Salud ambiental*. Ginebra.
- Pastaza.com. (14 de 01 de 2015). *Ecuador*. Obtenido de donde esta Puyo Pastaza: <http://www.pastaza.com/>
- Rodríguez-Díaz, J. M. et al., (2015) *Comprehensive Characterization of Sugarcane Bagasse Ash for Its Use as an Adsorbent*. J. Bioenerg. Springer Science + Business Media New York. Published online: 28 June. Volume 8, Issue 4, pp 1885-1895.
- Rodríguez, R. (2013). *Cromatografía en fase reversa*.
- Ruiz, N. (2007). *Estudio ambiental de diferentes procesos de oxidación avanzada*. Bellaterra.

Sematech, N. I. S. T. (2013). Nist/sematech e-handbook of statistical methods. NIST SEMATECH.

Tn relaciones. (2016). *Contaminación hospitalaria*. Málaga.

USEPA. (2001). *Removal of Endocrine Disruptor Chemicals Using Drinking Water Treatment Process*. Contaminantes de preocupación emergente.

CAPÍTULO VII.

7.1 ANEXOS

7.1.1 Demostración gráfica del procedimiento experimental

Figura 5. Preparación de la disolución contaminante



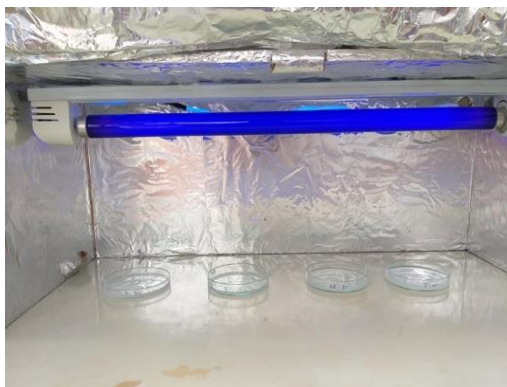
Fuente: Elaboración propia de los autores, 2019

Figura 6. Disolución del ácido salicílico en presencia de cloruro férrico



Fuente: Elaboración propia de los autores, 2019

Figura 7. Muestras expuestas en la lámpara de luz ultravioleta.



Fuente: Elaboración propia de los autores, 2019

Figura 8 Filtración de las muestras antes de colocar en el espectrofotómetro



Fuente: Elaboración propia de los autores, 2019

Figura 9. Lectura de absorbancia de las muestras en el espectrofotómetro



Fuente: Elaboración propia de los autores, 2019