

# UNIVERSIDAD ESTATAL AMAZÓNICA



## **NOMBRE DE LA CARRERA:**

INGENIERÍA AMBIENTAL

## **DENOMINACIÓN DEL TÍTULO A OBTENER:**

INGENIERO AMBIENTAL

## **TÍTULO DEL PROYECTO DE INVESTIGACIÓN:**

ELIMINACIÓN DEL CONTAMINANTE DE INTERÉS EMERGENTE: KETOROLACO A PARTIR DE DISOLUCIONES ACUOSAS, MEDIANTE PROCESOS DE BIOSORCIÓN Y OXIDACIÓN AVANZADA.

## **AUTORES:**

LILIANA ELIZABETH AZOGUE AZOGUE  
WILLIAN ARGENI CEDEÑO PEÑARRIETA

## **DIRECTOR DEL PROYECTO:**

DR. LUIS RAMÓN BRAVO SÁNCHEZ. PHD

**PUYO – ECUADOR**

**2019**

## **AUTORÍA DEL TRABAJO**

Los criterios emitidos en el trabajo de investigación: **“ELIMINACIÓN DEL CONTAMINANTE DE INTERÉS EMERGENTE: KETOROLACO A PARTIR DE DISOLUCIONES ACUOSAS, MEDIANTE PROCESOS DE BIOSORCIÓN Y OXIDACIÓN AVANZADA”**, como también los contenidos, ideas, análisis, conclusiones y propuesta son de exclusiva responsabilidad de nuestra persona como autores de este trabajo de grado.

Puyo, 04 de febrero del 2019

### **AUTORES**

**Liliana Elizabeth Azogue Azogue**

C.I: 1600617946

**Willian Argeni Cedeño Peñarrieta**

C.I: 2100680616

# **DERECHO DE AUTOR**

La Universidad Estatal Amazónica puede hacer uso de los derechos correspondientes a este trabajo, según lo establecido por la ley de propiedad intelectual, por su reglamento y por la normativa institucional vigente.

Puyo, 04 de febrero del 2019

## **AUTORES**

**Liliana Elizabeth Azogue Azogue**

C.I: 1600617946

**Willian Argeni Cedeño Peñarrieta**

C.I: 2100680616

# **CERTIFICACIÓN DE CULMINACIÓN DEL PROYECTO DE INVESTIGACIÓN**

Certifico que el siguiente trabajo fue realizado por la **Srta. Liliana Elizabeth Azogue** y el **Sr. Willian Argeni Cedeño Peñarrieta**, egresados de la Escuela de Ingeniería Ambiental de la Universidad Estatal Amazónica, bajo mi supervisión en calidad de director del proyecto de titulación: **“ELIMINACIÓN DEL CONTAMINANTE DE INTERÉS EMERGENTE: KETOROLACO A PARTIR DE DISOLUCIONES ACUOSAS, MEDIANTE PROCESOS DE BIOSORCIÓN Y OXIDACIÓN AVANZADA”**, previo a la obtención del título de Ingenieros Ambientales.

Dr. Luis Ramón Bravo Sánchez, PhD.

1757041452

**Director del proyecto**

# **CERTIFICADO URKUND**

# **CERTIFICADO DE APROBACIÓN POR TRIBUNAL DE SUSTENTACIÓN**

El proyecto de investigación y desarrollo, titulado: **“ELIMINACIÓN DEL CONTAMINANTE DE INTERÉS EMERGENTE: KETOROLACO A PARTIR DE DISOLUCIONES ACUOSAS, MEDIANTE PROCESOS DE BIOSORCIÓN Y OXIDACIÓN AVANZADA”**, fue aprobado por los siguientes miembros del tribunal.

Dr. Reinier Abreu

**PRESIDENTE DEL TRIBUNAL**

Dra. Angélica Tasambay

**MIEMBRO DEL TRIBUNAL**

MSc. Magdalena Barreno

**MIEMBRO DEL TRIBUNAL**

## **AGRADECIMIENTO**

A Dios por haberme acompañado y guiado a lo largo de mi formación académica, por ser mi fortaleza en los momentos de debilidad y por brindarme una vida llena de aprendizaje, experiencias y sobre todo felicidad.

A mis padres por apoyarme en todo momento, por los valores que me han inculcado, y por haberme dado la oportunidad de tener una excelente educación en el transcurso de mi vida. De igual manera gracias a mis hermanos por ser parte de mi vida y representar la unidad familiar, por llenar mi vida de alegrías y amor cuando más lo he necesitado.

A la Universidad Estatal Amazónica por haberme permitido formarme en ella y a todos sus docentes que compartieron sus conocimientos y fueron partícipes de este proceso con la finalidad de formarnos como verdaderos profesionales. Mi más amplio agradecimiento a mi director de tesis, Dr. Luis Bravo por haberme confiado este trabajo en persona, por su paciencia ante mi inconsistencia, por su valiosa dirección y apoyo por seguir este camino de arduo trabajo.

A mis amigos por todos los momentos compartidos, por las tareas que juntos realizamos y experiencias inolvidables, ya que desde el día que los conocí más que amigos son como unos hermanos.

Liliana Elizabeth Azogue Azogue

A la culminación de la presente investigación, quiero expresar mi eterna gratitud a Dios, a mis padres Demetrio y Jenny, a mi hermana Irene, porque gracias a ellos he podido superarme como persona.

Mi más sincero agradecimiento a la UNIVERSIDAD ESTATAL AMAZÓNICA, a la Escuela de Ingeniería Ambiental, en especial al Dr. Luis Bravo director de Tesis por su sabiduría, paciencia y dedicación que supo brindarla en el momento oportuno para el desarrollo de la presente investigación.

Agradezco a mi compañera de trabajo Liliana por ser parte del logro en esta etapa de mi vida, también a todas las voces que supieron guiar en la culminación de mi meta.

Willian Argeni Cedeño Peñarrieta.

## **DEDICATORIA**

Dedico este trabajo al creador de todas las cosas, por haberme dado la vida y permitirme haber llegado hasta este momento tan importante de mi formación profesional. A mi madre, por ser el pilar fundamental en mi vida, por demostrarme siempre su cariño y apoyo incondicional en buenos y malos momentos. A mi padre, a pesar de nuestra distancia física, siento que estás conmigo siempre y aunque nos faltaron muchas cosas por vivir juntos, sé que este momento hubiera sido tan especial como lo es para mí. A mis hermanos y amigos por estar siempre presente en todo momento, ya que sin su apoyo no hubiera logrado esta meta.

Liliana Elizabeth Azogue Azogue

El presente trabajo de grado va dedicado a Dios, quien como guía estuvo presente en el caminar de mi vida, bendiciéndome y dándome fuerzas para continuar con mis metas trazadas sin desfallecer. A mis padres que, con su apoyo incondicional, amor y confianza permitieron que logre culminar mi carrera profesional.

Willian Argeni Cedeño Peñarrieta.

## **RESUMEN**

Para el estudio de remoción del contaminante de interés emergente ketorolaco de matrices acuosas, se implementó una técnica analítica espectrofotométrica ultravioleta directa para la cuantificación de ketorolaco en matrices acuosas. Se ensayó el proceso de oxidación avanzada para la degradación del fármaco, mediante fotocatalisis homogénea con radiación ultravioleta y peróxido de hidrógeno, el cual resultó satisfactorio, con un porcentaje de remoción promedio superior al 90. Para el proceso de biosorción, se realizó un estudio de dosis de adsorbente y resultó que la cantidad mínima ceniza de cáscara de arroz, necesaria para lograr una adecuada eliminación de ketorolaco del medio acuoso, sobre la base de la capacidad de adsorción, fue de 2,6 gramos para un volumen de disolución de 100 mL. El valor de pH al que se alcanzó la máxima eliminación de ketorolaco de disoluciones acuosas fue de 2; en ese medio ácido el adsorbente se encontraba cargado y el fármaco en su forma no disociada, por lo que el tipo de interacción fue polar. El proceso de eliminación de ketorolaco siguió una cinética de pseudo segundo orden con un coeficiente de correlación de 0,9902 y la concentración de equilibrio se alcanzó a los 90 minutos. La difusión intrapartícula jugó un rol importante en el proceso de adsorción. Se determinó que los modelos de isotermas de Sips, Toth y Langmuir fueron los de mejor ajuste no lineal para el contaminante ketorolaco y representaron de forma eficiente el proceso de equilibrio ceniza/fármaco. Finalmente se valoró que tanto el proceso oxidativo como el de biosorción evaluados para el contaminante ketorolaco, resultaron eficaces, con niveles de remoción superiores al 90 %.

## **PALABRAS CLAVE**

Espectrofotometría, biosorción, ketorolaco, remoción, isotermas

## **ABSTRACT**

For the removal study of the emerging contaminant ketorolac from aqueous matrices, a direct ultraviolet spectrophotometric analytical technique was implemented for the quantification of ketorolac in aqueous matrices. The advanced oxidation process for drug degradation was tested by homogeneous photo catalysis with ultraviolet radiation and the presence of hydrogen peroxide, which was satisfactory, with an average removal percentage above 90. For the biosorption process, a study of adsorbent dose lead to that the minimum amount of rice husk ash, necessary to achieve an adequate elimination of ketorolac from the aqueous medium, on the basis of the adsorption capacity, was 2.6 grams for a solution volume of 100 mL. The pH value at which the maximum elimination of ketorolac from aqueous solutions was reached was 2; in that acid medium the adsorbent was charged and the drug was in its undissociated form, so the type of interaction was polar. The ketorolac elimination process followed a pseudo second order kinetics with a correlation coefficient of 0.9902 and the equilibrium concentration was reached at 90 minutes. Intraparticle diffusion played an important role in the adsorption process. It was determined that the isotherm models of Sips, Toth and Langmuir were the best non-linear fit for the ketorolac contaminant and efficiently represented the ash / drug equilibrium process. Finally, it was assessed that both the oxidative process and the biosorption process evaluated for the ketorolac contaminant were effective, with removal levels above 90%.

## **KEY WORDS**

Spectrophotometry, biosorption, ketorolac, removal, isotherms

# ÍNDICE

<b>CAPÍTULO I.</b> ....	1
1. INTRODUCCIÓN .....	1
1.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA DE INVESTIGACIÓN Y SU JUSTIFICACIÓN .....	1
1.2. FORMULACIÓN DEL PROBLEMA.....	2
1.3. OBJETIVOS .....	2
1.3.1. OBJETIVO GENERAL .....	2
1.3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	2
<b>CAPÍTULO II.</b> .....	3
2. FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA DE LA INVESTIGACIÓN .....	3
2.1. CONTAMINANTES DE INTERÉS EMERGENTES EN AGUAS RESIDUALES HOSPITALARIAS. EXPERIENCIAS PREVIAS DE EMPLEO DE TECNOLOGÍAS NO CONVENCIONALES PARA SU ELIMINACIÓN .....	3
2.2. CONTAMINANTES EMERGENTES.....	3
2.2.1. TIPOS DE CONTAMINANTES EMERGENTES.....	4
2.3. DIAGNÓSTICO PREVIO DE PRESENCIA DE CONTAMINANTES EMERGENTES EN AGUAS RESIDUALES HOSPITALARIAS .....	5
2.4. SORCIÓN Y BIOSORCIÓN.....	6
2.4.1. ADSORCIÓN.....	6
2.4.2. BIOSORCIÓN EN DISCONTINUO .....	7
2.4.2.1. FACTORES QUE AFECTAN LA BIOSORCIÓN.....	7
2.4.2.2. ESTUDIO CINÉTICO DEL PROCESO DE BIOSORCIÓN .....	7
2.4.2.3. EQUILIBRIO DE BIOSORCIÓN .....	8
2.5. BIOSORBENTES.....	10
2.5.1. CARÁCTERÍSTICA DE LOS BIOSORBENTES .....	10
2.5.2. CENIZA DE CÁSCARA DE ARROZ COMO BIOSORBENTE.....	11
2.6. PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA.....	13
2.6.1. PROCESOS FOTOQUÍMICOS POR ACCIÓN UV/ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	14
2.6.2. FOTOCATÁLISIS HOMOGÉNEA .....	14
<b>CAPÍTULO III.</b> .....	16

3.	METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN.....	16
3.1.	LOCALIZACIÓN.....	16
3.2.	TIPO DE INVESTIGACIÓN .....	16
3.3.	MÉTODOS DE INVESTIGACIÓN.....	16
3.4.	PROCEDIMIENTO DE LA INVESTIGACIÓN .....	16
3.4.1.	EQUIPOS, MATERIALES, UTENSILIOS, PATRONES, DISOLUCIONES E INSTRUMENTOS UTILIZADOS .....	16
3.4.2.	TÉCNICA ANALÍTICA PARA LA DETERMINACIÓN CUANTITATIVA DE KETOROLACO EN AGUAS POR ESPECTROFOTOMETRÍA ULTRAVIOLETA DIRECTA.....	17
3.4.3.	ESTUDIO DEL PROCESO DE ADSORCIÓN DEL KETOROLACO SOBRE CENIZA DE CÁSCARA DE ARROZ.....	17
3.4.3.1.	ESTUDIO DE DOSIS DE ADSORBENTE.....	17
3.4.3.2.	ESTUDIO DE pH .....	18
3.4.4.	ESTUDIO CINÉTICO Y DE EQUILIBRIO DEL PROCESO DE ADSORCIÓN DEL KETOROLACO SOBRE CENIZA DE CÁSCARA DE ARROZ EN CONDICIONES ESTÁTICAS .....	19
3.4.4.1.	ESTUDIO CINÉTICO.....	19
3.4.4.2.	ESTUDIO DE EQUILIBRIO .....	19
3.5.	PROCESO OXIDATIVO AVANZADO .....	20
3.5.1.	TRATAMIENTO HOMOGÉNEO .....	20
3.5.2.	DEGRADACIÓN DEL KETOROLACO MEDIANTE FOTOCATÁLISIS HOMOGÉNEA CON H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV .....	20
	<b>CAPÍTULO IV.....</b>	<b>21</b>
4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	21
4.1.	DESARROLLO DE LA TÉCNICA ESPECTROFOTOMÉTRICA PARA LA CUANTIFICACIÓN ESPECÍFICA DE KETOROLACO EN MATRICES ACUOSAS .....	21
4.2.	ESTUDIO DEL PROCESO DE ADSORCIÓN DEL KETOROLACO SOBRE CENIZA DE CÁSCARA DE ARROZ.....	22
4.2.1.	ESTUDIO DE DOSIS DE ADSORBENTE DEL KETOROLACO .....	22
4.2.2.	ESTUDIO DE pH.....	24

4.3. ESTUDIO CINÉTICO Y DE EQUILIBRIO DEL PROCESO DE ADSORCIÓN DEL KETOROLACO SOBRE LA CENIZA DE CÁSCARA DE ARROZ EN CONDICIONES ESTÁTICAS.....	25
4.3.1. ESTUDIO CINÉTICO DE ADSORCIÓN.....	25
4.3.2. ESTUDIO DE EQUILIBRIO.....	28
4.4. FOTOCATÁLISIS HOMOGÉNEA (UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ).....	30
<b>CAPÍTULO V.....</b>	<b>32</b>
5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	32
5.1. CONCLUSIONES.....	32
5.2. RECOMENDACIONES.....	32
<b>CAPÍTULO VI.....</b>	<b>33</b>
6. BIBLIOGRAFÍA.....	33
<b>CAPÍTULO VII.....</b>	<b>37</b>
7. ANEXOS.....	37

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Propiedades físico-químicas de ketorolaco .....	5
<b>Tabla 2.</b> Propiedades químicas de la cáscara y ceniza de arroz.....	11
<b>Tabla 3.</b> Caracterización física de la ceniza de cascarilla del arroz.....	12
<b>Tabla 4.</b> Clasificación de procesos de oxidación avanzada.....	14
<b>Tabla 5.</b> Condiciones de trabajo del espectrofotómetro para los métodos de biosorción y oxidación avanzada.....	17
<b>Tabla 6.</b> Experimentos de dosis de adsorbente (ceniza de cáscara de arroz) en el proceso de adsorción del contaminante de interés emergente ketorolaco .....	18
<b>Tabla 7.</b> Valores de pH seleccionados para el experimento de adsorción del ketorolaco sobre cenizas de cáscara de arroz.....	18
<b>Tabla 8.</b> Estudio de la dosis de adsorbente para el contaminante de interés emergente ketorolaco .....	23
<b>Tabla 9.</b> Comportamiento de adsorción en función del pH de la disolución de ketorolaco .....	24
<b>Tabla 10.</b> Variación de la capacidad de adsorción respecto al tiempo para ketorolaco .....	26
<b>Tabla 11.</b> Parámetros cinéticos para la biosorción de ketorolaco en cenizas de cáscara de arroz .....	27
<b>Tabla 12.</b> Datos del estudio de equilibrio para la adsorción de ketorolaco, sobre cenizas e cáscara de arroz, a las condiciones prefijadas .....	29
<b>Tabla 13.</b> Valores de estudio de equilibrio en el proceso de biosorción del ketorolaco sobre cenizas de cáscara de arroz.....	30
<b>Tabla 14.</b> Degradación de ketorolaco mediante fotocatalisis homogénea (UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) a partir de la concentración inicial 10 mg•L <sup>-1</sup> y 6μL de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> al 30% .....	30

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Forma estructural del ketorolaco. ....	5
<b>Figura 2.</b> Espectro ultravioleta de Ketorolaco. ....	21
<b>Figura 3.</b> Curva de calibración de Ketorolaco. ....	22
<b>Figura 4.</b> Comportamiento de la capacidad de adsorción respecto a la dosis del adsorbente del ketorolaco ( $98,6 \text{ mg.L}^{-1}$ ). ....	24
<b>Figura 5.</b> Influencia del pH de la disolución de ketorolaco en el proceso de adsorción. ....	25
<b>Figura 6.</b> Comportamiento de la capacidad de adsorción respecto al tiempo del adsorbente para ketorolaco ( $9,12 \text{ mg.L}^{-1}$ ). ....	26
<b>Figura 7.</b> Estudio de Difusión Intrapartícula. ....	28
<b>Figura 8.</b> Comportamiento de la capacidad de adsorción respecto a las concentraciones de equilibrio del adsorbente para ketorolaco. ....	29

# **CAPÍTULO I.**

## **1. INTRODUCCIÓN**

### **1.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA DE INVESTIGACIÓN Y SU JUSTIFICACIÓN**

Las aguas residuales provenientes de hospitales se caracterizan porque contienen una gran variedad de sustancias químicas como son disolventes, agentes de contraste para rayos X, desinfectantes, así como productos farmacéuticos, estos residuos biológicamente activos se clasifican como contaminantes de interés emergentes y la mayoría de las veces pasan inadvertidos y no están reconocidos como tales, ni regulados por las entidades nacionales o internacionales (Gil, Soto, Usma y Gutiérrez, 2013).

En un estudio preliminar realizado en el Hospital Básico del IESS de Puyo, se detectó la presencia, en las aguas residuales sometidas al tratamiento convencional, de residuos de fármacos antiinflamatorios no esteroideos como: ketorolaco, ibuprofeno y diclofenaco, en concentraciones que pueden producir un impacto ambiental negativo (Buenaño y Cevallos, 2018).

Con el desarrollo científico y tecnológico, la industria farmacéutica es actualmente uno de los sectores empresariales más rentables e influyentes del mundo, lo cual produce elogios por sus contribuciones a la salud y a la ciencia, pero también controversias con sus fármacos y sus metabolitos que son liberados continuamente al ambiente en cantidades imprevisibles, ya sea como resultado de su fabricación, uso (excreción), rechazo por el paciente, caducidad o cuando se los procede en laboratorios de manera ilegal y que no tienen un sistema de gestión de residuos (Narváez y Jiménez, 2012).

Las rutas principales de exposición a los fármacos pueden darse mediante la ingestión y absorción dérmica, cuando se consume agua contaminada, inhalación por aerosoles de polvo o líquido (Toxnet, 2012).

La solución a esta problemática puede estar en la implementación de un sistema de eliminación de estos contaminantes emergentes a través del empleo de alguna tecnología no convencional como la oxidación avanzada o la biosorción.

Recientemente se logró una eliminación eficaz de ibuprofeno y diclofenaco, empleando los tratamientos no convencionales antes mencionados, a partir de disoluciones acuosas modeladas (Andi y Cortez, 2018).

Para la eliminación del contaminante de interés emergente: ketorolaco, es factible el empleo de estas tecnologías y la evaluación puede realizarse través de la espectrofotometría ultravioleta visible, ya que se trata de un solo fármaco (Patil, *et al.*, 2014). Y el estudio de la biosorción de este contaminante de interés emergente es preciso analizar diferentes parámetros como: concentración de fármaco, pH de la disolución, tiempo de contacto y dosificación o cantidad de biosorbente, así como también realizar estudios cinéticos y de equilibrio (Rodríguez, 2015).

## **1.2. FORMULACIÓN DEL PROBLEMA**

El tratamiento convencional aplicado a las aguas residuales hospitalarias no permite eliminar apropiadamente los residuos de los fármacos antiinflamatorios no esteroideos de interés emergente, como ketorolaco.

## **1.3. OBJETIVOS**

### **1.3.1. OBJETIVO GENERAL**

Proponer métodos para la eliminación del contaminante de interés emergente: ketorolaco a partir de matrices acuosas, empleando procesos de oxidación avanzada y biosorción.

### **1.3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

1. Valorar los parámetros dosis de adsorbente y pH del proceso de eliminación de ketorolaco, en sistemas estáticos, empleando cenizas de cáscara de arroz.
2. Evaluar desde el punto de vista cinético y de equilibrio, el proceso de adsorción del contaminante de interés emergente en condiciones estáticas.
3. Evaluar el proceso de oxidación avanzada para la degradación de ketorolaco, mediante fotocátalisis homogénea con radiación ultravioleta y peróxido de hidrógeno.
4. Evaluar comparativamente la aplicabilidad y eficacia de los procesos oxidativos y de biosorción empleados.

## **CAPÍTULO II.**

### **2. FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA DE LA INVESTIGACIÓN**

#### **2.1. CONTAMINANTES DE INTERÉS EMERGENTES EN AGUAS RESIDUALES HOSPITALARIAS. EXPERIENCIAS PREVIAS DE EMPLEO DE TECNOLOGÍAS NO CONVENCIONALES PARA SU ELIMINACIÓN**

En los centros hospitalarios se hace el uso contante de medicamentos esenciales como analgésicos y antiinflamatorios no esteroideos (AINES), dentro de los cuales se puede mencionar a ibuprofeno, diclofenaco, ketorolaco, ácido acetilsalicílico y paracetamol (OMS, 2007). Estos productos farmacéuticos generan residuos biológicamente activos, que en la actualidad se los ha caracterizado como contaminantes de interés emergente en las aguas de vertido.

Los contaminantes emergentes 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 inadvertidas, 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).

En años recientes se han estudiado nuevos procesos de degradación o de eliminación de estos contaminantes en las aguas residuales, como puede ser la oxidación avanzada (Napoleão, *et al.*, 2015), la tecnología de membranas (Delgado, Vera, González, Vera, y Bravo, 2012 y Estrada-Arriaga, 2013) y la biosorción (Rodríguez-Díaz, *et al.*, 2015).

En la actualidad a través de procedimientos de oxidación avanzada y biosorción se ha logrado la eliminación eficaz de ibuprofeno y diclofenaco, empleando disoluciones acuosas modeladas (Andi y Cortez, 2018).

#### **2.2. CONTAMINANTES EMERGENTES**

Los contaminantes emergentes son compuestos de distinto origen y naturaleza química cuya presencia en el medio ambiente, o las posibles consecuencias de la misma, han pasado en gran

parte inadvertidas, en su gran parte estos contaminantes son desconocidos o no reconocidos como tales, que aún no están incluidos en la legislación, además implican riesgo a la salud por ser tóxicos, persistentes y bioacumulables, cuya presencia en el medio ambiente no es necesariamente nueva (Aguilar, 2013).

Los contaminantes emergentes pueden ser encontrados en diferentes matrices ambientales, por ejemplo: agua potable y residual, sedimentos y lodos, dependiendo de su hidrofobicidad pueden encontrarse en mantos acuíferos o ser adsorbidos en partículas sólidas. Las fuentes más importantes de contaminación de este tipo de compuestos son los hogares, plantas de tratamiento, hospitales y plantas farmacéuticas (Ortega, 2017).

### **2.2.1. TIPOS DE CONTAMINANTES EMERGENTES**

Diversos grupos de científicos a nivel internacional han definido entre las clases de contaminantes emergentes las que demandan una mayor atención por la escasez de datos ambientales y ecotoxicológicos y de métodos para su análisis, debido a las posibles consecuencias de su presencia en el medio ambiente, estas clases de contaminantes emergentes son: fármacos, parafinas cloradas, pesticidas polares, compuestos perfluorados, drogas de abuso, metabolitos y/o productos de degradación de las clases de sustancias anteriores (Barreto, 2017).

Entre los fármacos más prescritos en medicina humana destacan los analgésicos/antiinflamatorios como el ibuprofeno, ketorolaco y el diclofenaco, los antiepilépticos como la carbamazepina, antibióticos como la amoxicilina y el sulfametoxazol, y los bloqueantes como el metoprolol, a estos cabe añadir los cada vez más utilizados en veterinaria, en actividades como la acuicultura, la ganadería y la avicultura (Barreto, 2017).

La mayoría los fármacos son ácidos o bases débiles, por tanto, su distribución depende del pH del medio y la constante de acidez (Coronel, 2017).

Los analgésicos son considerados los fármacos de mayor automedicación a nivel mundial, por lo cual están presentes en aguas residuales, debido al masivo consumo y el aumento de la población; como ejemplo de este tipo de fármaco están diclofenaco e ibuprofeno (Gil, Soto, Usma y Gutiérrez, 2013).

Ketorolaco trometamina es un potente analgésico, es uno de los pocos analgésicos no esteroideos en presentación parenteral, así como enteral, tiene actividad antipirética,

antiinflamatoria y analgésica. Su actividad analgésica es mayor que su efecto antiinflamatorio, ya que es asociado a tolerancia y tiene una vida media de 4 a 6 h (PLM, 2015).

Cuya estructura química se lo conoce como (±)-5-benzoil-2,3-dihidro-1H-pirrolizina-1-ácido carboxílico, 2-amino-2-(hidroximetil)-1, 3-propanediol, la forma estructural se presenta en la | 1 y los datos de propiedades físico-químicas se presentan en la Tabla 1 (Ortega, 2017).

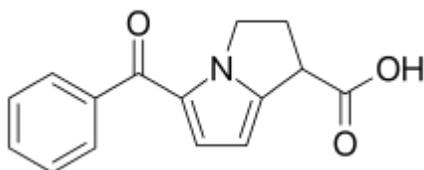


Figura 1. Forma estructural del ketorolaco.

Tabla 1. Propiedades físico-químicas de ketorolaco

PROPIEDAD	VALOR
CAS	74103-06-3
Descripción	Cristales a partir de acetato de etilo + éter
Punto de fusión	160°C – 161°C
Masa molecular	225.27 g/mol
Fórmula Molecular	C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> N <sub>1</sub> O <sub>2</sub>
Fórmula Porcentual	C 70.58%, H 5.13%, N 5.49%, O 18.80%
Máxima absorbancia UV (metanol)	312 nm
pKa	3.49 ± 0.02
LD <sub>50</sub> (oral en ratones)	200 mg/Kg

Fuente: (Merck y Co. Inc., 2006)

### 2.3. DIAGNÓSTICO PREVIO DE PRESENCIA DE CONTAMINANTES EMERGENTES EN AGUAS RESIDUALES HOSPITALARIAS

En un estudio preliminar realizado en el Hospital Básico del IESS de la ciudad de Puyo, se hallaron concentraciones peligrosas de algunos antiinflamatorios no esteroideos (AINES), pues los tratamientos convencionales aplicados no logran la eliminación de los mismos (Buenaño y Cevallos, 2018), por lo que sería imprescindible el empleo de alguna tecnología de

tratamiento no convencional con el fin resolver esta problemática a un bajo costo económico, energético y ambiental (Gil *et al.*, 2012).

## **2.4. SORCIÓN Y BIOSORCIÓN**

Los procesos de sorción son aquellos donde una sustancia queda agregada o unida a otra, cada una proveniente de fases separadas, según como se produzca se reconocen dos tipos, la adsorción y la absorción (Cromatography to day, 2014).

El término biosorción describe la eliminación de contaminantes de disoluciones acuosas, a partir de una adhesión pasiva a biomasa inerte. Esto implica que dicho mecanismo de eliminación no está controlado metabólicamente, sino por la adsorción superficial. La biosorción o acumulación de sustancias químicas por parte de la biomasa se la conoce como biosorción (Córdova, 2016).

La biosorción involucra diferentes fases, una fase sólida (sorbente) y una fase líquida (solvente comúnmente agua) el cual contiene especies disueltas que serán sorbidas. Por afinidad, el sorbato es atraído hacia la superficie del sorbente en donde se lleva a cabo el proceso de biosorción, cabe mencionar que el proceso de biosorción es continuo hasta que el sorbente y el sorbato entran en equilibrio (Córdova, 2016).

### **2.4.1. ADSORCIÓN**

La adsorción es la remoción, por adherencia, de las impurezas (líquidos, gases, materia suspendida, coloides, moléculas, átomos e iones disueltos) de la sustancia en la superficie (que incluye los poros o superficie interna) del sorbente (Ponce, 2013).

Existen dos tipos de adsorción: fisisorción (adsorción física) y quimisorción (adsorción química), la primera es inespecífica y se debe a fuerzas de atracción entre las moléculas o fuerzas de Van der Waals; aquí la molécula adsorbida no se fija a un sitio en particular de la superficie sólida, sino que se mueve libremente sobre ésta, mientras que la quimisorción es el resultado de fuerzas más intensas, comparables con las que llevan a la formación de compuestos químicos. Regularmente el material adsorbido forma una capa sobre la superficie con el espesor de una molécula, y las moléculas no son libres para moverse de un sitio a otro; es raramente reversible (Martínez, 2010).

El proceso de adsorción es uno de los métodos más eficaces para eliminar contaminantes de aguas residuales, esta tecnología resulta sumamente atractiva por su bajo costo, facilidad,

simplicidad, alta eficiencia y sobre todo por la degradabilidad de los materiales naturales (Valladares-Cisneros, Cárdenas, Cruz y Alemán, 2018).

Entre las ventajas que presenta este proceso, en comparación con las técnicas convencionales se tiene: bajo costo, alta eficiencia, minimización de productos químicos y lodos biológicos, no se requieren nutrientes adicionales, mientras como desventajas tenemos que algunas biomásas necesitan un tratamiento previo, ciertas biomásas están limitadas por su inestabilidad química y se debe establecer los intervalos óptimos para su utilización (Tejada-Tovar, Villabona-Ortiz y Garcés-Jaraba, 2015).

## **2.4.2. BIOSORCIÓN EN DISCONTINUO**

Mediante este proceso se determina diversos parámetros que influyen sobre la absorción del compuesto estudiado, como el pH de la disolución, la dosificación del biosorbente y el tiempo de contacto, cada etapa requiere del contacto íntimo entre las dos fases involucradas durante el tiempo suficiente para tener una aproximación considerable hacia el equilibrio, contacto que va seguido de la separación físicas de las fases (Cruz, Da Costa, Henriques y Luna, 2004).

### **2.4.2.1. FACTORES QUE AFECTAN LA BIOSORCIÓN**

Según Muñoz (2007), los siguientes factores afectan el proceso de biosorción:

1. Peso de biosorbente.
2. El pH de la disolución.
3. La cantidad de adsorbente utilizado.
4. La concentración del adsorbato.
5. Velocidad de agitación.
6. Temperatura de la disolución.

### **2.4.2.2. ESTUDIO CINÉTICO DEL PROCESO DE BIOSORCIÓN**

Establece la etapa determinante del proceso. Características como velocidad, constante de equilibrio e influencia de la concentración inicial, aportan al desarrollo de equipos de adsorbentes (Kalavathy, Karthikeyan, Rajgopal y Miranda, 2005)

Existen diferentes mecanismos de sorción, tales como:

- **Fuerzas intermoleculares:** Fuerzas de Van Der Waals son atracciones que se mantienen unidas a moléculas eléctricamente neutras; sin embargo, en algún momento estas moléculas presentan lo que se denomina un dipolo inducido, es decir, la molécula adquiere una carga parcialmente positiva y otra parcialmente negativa, de manera momentánea (Martínez y Rus, 2004).
- **Fuerzas electrostáticas** son fuerzas de atracción de Coulomb entre iones y grupos funcionales con carga, se suele denominar intercambio iónico (Martínez y Rus, 2004).

Un sistema estático es el modo de operación en el cual se puede evaluar el comportamiento de varios parámetros como la dosis del adsorbente, pH, tiempo de adsorción y el volumen, debido a que el control de los mismos es más simple, por lo tanto, permite optimizar el proceso de adsorción (Zhu, Tsang, Chen, Li y Yang, 2015). La cinética de adsorción se relaciona de manera directa con la eficiencia de la adsorción, para lo cual los modelos más utilizados son: pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden (Zhang, Qiao, Zhao y Wang, 2011).

El modelo de pseudo-primer orden considera que la tasa de ocupación de sitios de adsorción es proporcional al número de sitios desocupados, mientras que el modelo de pseudo-segundo orden está basado en el hecho de que existe un desplazamiento de los iones de los sitios de biosorción. Si se da este proceso puede considerarse como una reacción de pseudo-segundo orden (Zhang, 2011).

### **2.4.2.3. EQUILIBRIO DE BIOSORCIÓN**

La biosorción logra el equilibrio cuando la concentración de soluto retenido por el adsorbente y la del soluto en disolución no sufren mayores variaciones en el tiempo para las condiciones del proceso de equilibrio químico (Flores, Ly, Tapia, y Maldonado, 2001).

Dentro del estudio de biosorción los modelos de Freundlich y Langmuir son los más sencillos y aplicables, ya que Freundlich propone un modelo de tipo monocapa; pero las energías de sorción no son las mismas en todos los puntos de la superficie del adsorbente y algunas interacciones pueden existir entre las moléculas sorbidas, así mismo en relación a la ecuación de Freundlich, el coeficiente  $n$  es mayor que 1, la isoterma es favorable, cuanto más alto sea el coeficiente  $n$ , más favorable es la isoterma (Tapia, 2002). Dispone de la siguiente ecuación:

$$q = kC_{eq}^{1/n} \quad (1)$$

Donde:

$q$  = es la cantidad adsorbida por masa de adsorbente en equilibrio.

$k$  = es la constante de Freundlich.

$C_e$  = es la concentración de equilibrio.

$n$  = es el índice de la isoterma.

Por otro lado, la ecuación de Langmuir fue establecida sobre consideraciones cinéticas para describir la adsorción de gases sobre sólidos, esta ecuación fue derivada para los sistemas líquido/sólido, puesto que el modelo se fundamenta sobre tres hipótesis: la sorción ocurre sobre una sola capa del adsorbente; las energías de sorción son distribuidas de manera homogénea sobre toda la superficie del adsorbente y no existen interacciones laterales entre las moléculas adsorbidas (Tapia, 2002). Ecuación de Langmuir:

$$q = \frac{q_{max}bC_{eq}}{1+bC_{eq}} \quad (2)$$

Donde:

$q_{max}$  = es la máxima capacidad de sorción bajo las condiciones dadas.

$b$  = es el coeficiente relativo de afinidad entre el sorbato y el sorbente.

El modelo de Langmuir, frecuentemente usado, contiene dos parámetros ( $q_{max}$  y  $b$ ) que son fácilmente entendibles a partir de que reflejan dos importantes características del proceso de sorción:

- La máxima capacidad de sorción, es decir, la máxima cantidad en mg del metal que se podrá retener por cada gramo de sorbente.
- El volumen en mL de disolución por peso en mg de adsorbente.

El modelo de Langmuir considera una capa monomolecular por deposición de iones metálicos que implica un acomodamiento, en los procesos de biosorción no se puede afirmar que ocurra exactamente así y no se puede generalizar el mecanismo involucrado, por ello el concepto usual del sorbente de fase sólida con poros físicos en su área de superficie puede no estar tan cerca de la estructura real, apariencia y comportamiento de los materiales de biosorción (Ale, García, Yipmantin, Guzmán, y Maldonado, 2015).

En la actualidad se sabe que, como ocurre con el proceso de intercambio iónico, éstos cumplen aparentemente un papel muy importante en la bioadsorción; al menos un ion de la estructura

molecular del sorbente es intercambiado por otro del mismo tipo de carga que ingresa; cabe recalcar que una característica importante de la isoterma de sorción es una región inicial creciente que significa que existe gran afinidad por las especies y es indicada por el coeficiente  $b$  de la expresión de Langmuir, donde a menor valor de  $b$  existe mayor afinidad y para determinar la eficiencia hay que observar el  $q_{\max}$  y la pendiente del proceso inicial de sorción que es expresada por el parámetro  $b$  de la expresión de Langmuir (Ale *et al.*, 2015).

## **2.5. BIOSORBENTES**

Son materiales que actualmente son considerados desechos, con lo cual se tendría un proceso de recuperación metálica amigable con el ambiente, también se pueden definir como materiales abundantes de origen natural y que se obtienen como producto o desecho de la agro-industria, y que generalmente no necesitan de procesos elaborados para su preparación como bioadsorbentes; se caracterizan por su estructura química y los grupos funcionales presentes en estos, tales como amino, sulfhidrilo, sulfato y carboxil, entre otros, los cuales podrían atrapar iones metálicos (Tejada, Herrera y Ruiz, 2016).

Los materiales biosorbentes se pueden clasificar de muchas maneras, una de las más recientes es la que clasifica los materiales según su origen en dos grandes grupos: de origen microbiano como algas, hongos, bacterias, algas marinas y de origen lignocelulósico conocidos como residuos o subproductos agrícolas, provenientes de diferentes partes de los materiales vegetales, como son los tallos, cortezas, hojas, raíces, cáscara de frutas, los cuales están formados por celulosa, hemicelulosa y lignina (Salman, Athar, y Farooq, 2015).

### **2.5.1. CARÁCTERÍSTICA DE LOS BIOSORBENTES**

Existe gran variedad de biosorbentes, de diferentes orígenes y composiciones, por tanto, la capacidad que tiene un material para biosorber un determinado contaminante, depende principalmente tanto de la composición y la reactividad química de su superficie (que determina y condiciona los mecanismos de retención de los sorbatos), como de las propiedades físicas del biosorbente, como la densidad, la porosidad, la resistencia mecánica o el tamaño, la forma de partícula (Ronda, 2016).

También es muy importante la caracterización de los centros activos del biosorbente, atendiendo a los grupos funcionales presentes, ya que facilitan la identificación de los mecanismos de interacción entre biosorbente y contaminante, pues la importancia de cada

grupo funcional en el proceso de biosorción depende tanto de la cantidad de centros activos con dicho grupo presentes en el material, como de su accesibilidad, así como de su estado químico y de la afinidad con el sorbato (Ríos-Elizalde, 2014).

En general, la presencia de grupos funcionales con oxígeno favorece el proceso de biosorción, estos pueden ser diferentes según el biosorbente, siendo los más comunes los grupos carboxílicos, fenólicos, fosfatos, sulfatos, amino, amida e hidroxilo (Machado-Álvarez, 2017). Por todo ello, la caracterización del material biosorbente utilizado es muy importante, ya que cada material presentará unas propiedades diferentes, y por tanto, tendrá una capacidad diferente para biosorber un determinado metal (Ronda, 2016).

## 2.5.2. CENIZA DE CÁSCARA DE ARROZ COMO BIOSORBENTE

La cascarilla de arroz es un tejido vegetal constituido por Celulosa y Sílice como se detalla en la Tabla 2, elementos que ayudan a su buen rendimiento como biosorbente, el uso de la cascarilla como biosorbente representa un aporte significativo a la preservación de los recursos naturales y un avance en el desarrollo de tecnologías limpias y económicas en la producción de arroz uno de los principales cereales de nuestra canasta familiar.

Tabla 2. Propiedades químicas de la cáscara y ceniza de arroz

Cáscara de arroz		Ceniza de cáscara de arroz	
Componente	%	Componente	%
Carbono	39,1	Ceniza de Sílice (SiO <sub>2</sub> )	94,1
Hidrógeno	5,2	Oxido de Calcio (CaO)	0,55
Nitrógeno	0,6	Oxido de Magnesio (MgO)	0,95
Oxígeno	37,2	Oxido de Potasio (K <sub>2</sub> O)	2,10
Azufre	0,1	Oxido de Sodio (Na <sub>2</sub> O)	0,11
Cenizas	17,8	Sulfato	0,06
		Cloro	0,05
		Oxido de Titanio (TiO <sub>2</sub> )	0,05
		Oxido de Aluminio (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0,12
		Otros componentes (P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> F <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	1,82
Total	100	Total	100

Fuente: (Varón, 2005)

La cascarilla de arroz presenta una gran variedad de características fisicoquímicas como se muestra en la Tabla 3 que es preciso estudiar, según la aplicación que se desee darle; entre los porcentajes más relevantes de la composición química de la cascarilla de arroz se encuentran las cenizas, siendo la sílice la principal composición que no sufre disociación al quemarse, esto hace que se presente una difícil combustión continua y completa (Valverde, Sarria y Monteagudo, 2007).

Tabla 3. Caracterización física de la ceniza de cascarilla del arroz

<b>Propiedad Física</b>	<b>Ceniza de cascarilla de arroz</b>
Humedad (%)	0,65
Densidad (Kg/m <sup>3</sup> )	1684
Masa unitaria suelta (Kg/m <sup>3</sup> )	205
Masa unitaria compacta (Kg/m <sup>3</sup> )	272
% vacíos en agregado suelto	0,88
% vacíos en agregado compacto	0,84

Fuente: (Vásquez y Becerra, 2017)

Se distribuye de la siguiente manera: 50% es calcinada dentro de plantas de pilado, 15% es arrojada en los bordes de las carreteras, 15% es calcinada en terrenos fuera de las plantas de pilado, 10% es calcinada en los bordes de las carreteras, 5% es arrojada en esteros y ríos, 5% se pierde por efectos del viento (Lakshmi *et al*, 2009).

Debido a su constitución físico-química, la cascarilla es además un desecho de muy difícil biodegradación, esto sumado al hecho de que en las plantas procesadoras de arroz la cantidad de cascarilla generada oscila en cifras cercanas al 20% en masa de la producción total, y ocasiona que su evacuación y transporte representen un problema considerable (Vásquez y Becerra, 2017).

Existen investigaciones referentes a adsorción de colorantes con ceniza de cáscara de arroz (Zambrano, 2016), así mismo, recientemente se han realizado estudios publicados de adsorción de fármacos, específicamente ibuprofeno y diclofenaco, utilizando como material adsorbente la ceniza de cáscara de arroz (Andi, 2018).

## 2.6. PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

Los Procesos de Oxidación Avanzada (POA “Advanced Oxidation Processes”) son procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes, el concepto fue inicialmente establecido por Glaze y colaboradores, quienes definieron los procesos de oxidación avanzada (POA) como los procesos que involucran la generación y uso de especies transitorias poderosas, fundamentalmente el radical hidroxilo ( $\text{HO}\cdot$ ), el cual puede ser generado por medios fotoquímicos (incluida la luz solar) o por otras formas de energía, y posee alta efectividad para la oxidación de materia orgánica (Terán-Solíz, 2016).

Los radicales  $\text{OH}\cdot$  pueden ser generados por medios fotoquímicos usando como fuente la luz solar (ultravioleta, visible) o fuentes artificiales de luz ultravioleta (lámparas de mercurio o xenón), y posee alta efectividad para la oxidación de materia orgánica, si la degradación ocurre por excitación directa de la luz, es llamada fotólisis, mientras que si usa sensibilizadores, éstos son compuestos inorgánicos ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{TiO}_2$ ) u orgánicos (ácidos húmicos) que absorben la radiación ultravioleta y producen los radicales hidroxilos ( $\text{HO}\cdot$ ), anión radical super-óxido ( $\text{O}_2\cdot^-$ ) (Eduardo y Chaparro, 2014).

Los radicales  $\text{OH}\cdot$  generados en disolución son los responsables de la oxidación de los compuestos orgánicos por captura de hidrógeno y formación de un radical orgánico (Ecuación 3), que puede reaccionar con el oxígeno atmosférico formando peroxirradicales (Ecuación 4) que dan lugar a una serie de reacciones de degradación oxidativa, alcanzando en algunos casos la mineralización completa de la materia orgánica (Eduardo y Chaparro, 2014).



Los procesos de oxidación avanzada (POA) se clasifican en procesos fotoquímicos y no fotoquímicos, en función de la utilización o no de radiaciones luminosas en el proceso. En la Tabla 4 se indican algunos de los más utilizados actualmente (Terán-Solíz, 2016).

Tabla 4. Clasificación de procesos de oxidación avanzada

<b>PROCESOS NO FOTOQUÍMICOS</b>	<b>PROCESOS FOTOQUÍMICOS</b>
Ozonización en medio alcalino (O <sub>3</sub> /OH <sup>-</sup> )	Oxidación en agua sub y supercrítica.
Ozonización con peróxido de hidrógeno (O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	Fotólisis de agua en ultravioleta de vacío (UVV).
Procesos Fenton (Fe <sub>2</sub> <sup>+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .
Radiólisis y tratamiento con haces de Electrones	Foto-Fenton y relacionados
Plasma no térmico	Fotocatálisis heterogénea
Descarga electrohidráulica y ultrasonidos	Fotocatálisis homogénea
Oxidación electroquímica	UV/O <sub>3</sub>

Fuente: (Terán Soliz, 2016)

### **2.6.1. PROCESOS FOTOQUÍMICOS POR ACCIÓN UV/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**

Generalmente los Procesos de Oxidación Avanzada (POA) basados en este tipo de reacción, se encuentran entre los más empleados para la degradación de contaminantes orgánicos recalcitrantes y se estima que eliminan productos pesticidas, en particular, compuestos como el benceno, al igual que fármacos en diversos sistemas (Zhang, 2015).

En términos generales, los procesos con adición de peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), se basan en el rápido consumo del reactivo durante el proceso, lo cual es importante emplear una adición sucesiva que garantice una mejor mineralización de materia orgánica y la degradación de compuestos de interés (Tiburtius, 2009).

Pero un exceso de iones Fe<sup>2+</sup> o bien un exceso de peróxido de hidrógeno, es contraproducente ya que favorecen las reacciones que son reacciones competitivas que consumen los radicales hidroxilos evitando así que estos radicales reaccionen con el contaminante a degradar (Terán-Solíz, 2016).

### **2.6.2. FOTOCATÁLISIS HOMOGÉNEA**

En las tecnologías de tratamiento de aguas residuales se han desarrollado procesos amigables con el medio ambiente que están enmarcados en los principios de la química verde con los que se busca reducir los tiempos y costos del tratamiento con una alta eficiencia, como son los procesos de oxidación avanzada (POA) (García, 2014).

Dentro de esta búsqueda se destaca la fotocatalisis homogénea (proceso Foto-Fenton), que mediante la absorción de la energía solar por medio de sales hierro y en presencia de peróxido

de hidrógeno, se inicia la generación de radicales  $\text{OH}\cdot$ , especie capaz de oxidar la materia orgánica disuelta en el agua a tratar (Pey, 2013). La principal ventaja de este proceso, es el hecho de no formar lodos durante el tratamiento (Jerič, 2013).

## CAPÍTULO III.

### 3. METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN

#### 3.1. LOCALIZACIÓN

La investigación se realizó en las instalaciones de la Universidad Estatal Amazónica, ubicada en el kilómetro 2 ½ de la vía Puyo a Tena (Paso Lateral) de la ciudad de Puyo, Pastaza, Ecuador.

#### 3.2. TIPO DE INVESTIGACIÓN

La investigación fue de tipo aplicada, basada en la experimentación.

#### 3.3. MÉTODOS DE INVESTIGACIÓN

Se emplearon métodos cuantitativos que permitieron controlar las variables independientes; se realizaron cálculos numéricos para establecer modelos de comportamiento tanto en los estudios cinéticos como de equilibrio y análisis estadísticos.

#### 3.4. PROCEDIMIENTO DE LA INVESTIGACIÓN

##### 3.4.1. EQUIPOS, MATERIALES, UTENSILIOS, PATRONES, DISOLUCIONES E INSTRUMENTOS UTILIZADOS

- Papel de filtro Whatman de filtración rápida
- Cristalería común de laboratorio, incluido material volumétrico
- Cajas Petri
- Cubetas de vidrio y cuarzo
- Frascos de vidrio ámbar 100 mL
- Pastillas magnéticas
- Micropipeta Eppendorf Research Plus 100 – 1000 µL.
- Ceniza de cáscara de arroz
- Agua Ultrapura (Milli-Q)
- Ampolleta Ketorolac Trometamina 60 mg
- Hidróxido de sodio 0,1 M
- Ácido clorhídrico al 1 y 0,5 M
- Peróxido de hidrógeno (30 %)
- Balanza analítica OHAUS Pioneer PA-214. Estados Unidos.
- Agitador recíproco, Barnstead International. Estados Unidos.
- Agitador magnético CORNING PC-420D. Estados Unidos.
- Lámpara de luz UV  $\lambda = 190-385$  nm.
- pH-metro ACCUMET AB 150. Estados Unidos.
- Espectrofotómetro Thermo Scientific, Estados Unidos.

### 3.4.2. TÉCNICA ANALÍTICA PARA LA DETERMINACIÓN CUANTITATIVA DE KETOROLACO EN AGUAS POR ESPECTROFOTOMETRÍA ULTRAVIOLETA DIRECTA

Se tomó como referencia la técnica desarrollada por Kaur, Singh, Hassan, Jalhan y Jain (2016) y las condiciones fueron las siguientes:

Se realizó una curva de calibración a cinco niveles de concentración: 2,5 - 5 - 7,5 - 10 - 12,5 mg.L<sup>-1</sup> en diferentes matraces de 25 mL que fueron aforados con agua ultrapura y se leyó la absorbancia en el espectrofotómetro en cubetas de cuarzo (Anexo 1).

Para verificar la longitud de onda del estudio realizado por los autores antes mencionados, se realizó un espectro en un intervalo de 270 a 390 nm, y se determinó una longitud de onda de 322 para trabajar en lo adelante (Tabla 5).

Tabla 5. Condiciones de trabajo del espectrofotómetro para los métodos de biosorción y oxidación avanzada

Equipo	Marca	Haz	$\lambda$ (nm)	Lámpara	Cubeta	Blanco reactivo
Espectrofotómetro UV-Vis	Thermo Scientific	Doble	322	Deuterio	Cuarzo	Agua ultrapura

Fuente: Elaboración propia de los autores, 2019.

### 3.4.3. ESTUDIO DEL PROCESO DE ADSORCIÓN DEL KETOROLACO SOBRE CENIZA DE CÁSCARA DE ARROZ

Se realizaron dos estudios, el primero orientado a determinar la dosis de adsorbente necesaria para retener de manera eficaz el fármaco en estudio y el segundo para implantar su eliminación de las aguas residuales.

#### 3.4.3.1. ESTUDIO DE DOSIS DE ADSORBENTE

Se determinó la dosis efectiva del adsorbente luego de interpretar gráficamente la masa del mismo, comprendido desde 0,0 hasta 3,0 g, (Tabla 6) y el límite de adsorción deducida, teniendo una concentración inicial del ketorolaco a 100 mg.L<sup>-1</sup>.

Este proceso se ejecutó mediante un sistema estático con agitación mecánica con una temperatura de 25°C aproximadamente y con la disolución del contaminante a 100 mL, durante tres horas, luego se filtraron cada una de las disoluciones a través de papel filtro, para posteriormente cuantificarlos en el espectrofotómetro (Anexo 2).

Tabla 6. Experimentos de dosis de adsorbente (ceniza de cáscara de arroz) en el proceso de adsorción del contaminante de interés emergente ketorolaco

<b>Experimento</b>	<b>Masa de Adsorbente (g)</b>
1	0,0
2	0,2
3	0,4
4	0,6
5	0,8
6	1,0
7	1,2
8	1,4
9	1,8
10	2,0
11	2,2
12	2,4
13	2,6
14	2,8
15	3,0

Fuente: Elaboración propia de los autores, 2019.

### 3.4.3.2. ESTUDIO DE pH

Partiendo de la dosis determinada del adsorbente y con diferentes ajustes de pH, se determinó el comportamiento de adsorción de la disolución del contaminante de interés emergente (ketorolaco), para establecer el valor de pH de máxima adsorción.

Tabla 7. Valores de pH seleccionados para el experimento de adsorción del ketorolaco sobre cenizas de cáscara de arroz

<b>Experimento</b>	<b>pH ketorolaco</b>
1	2
2	4
3	6
4	8
5	10

Fuente: Elaboración propia de los autores, 2019.

El adsorbente y la disolución del ketorolaco fueron puestos en contacto, en un matraz aforado de 250 mL, usando 2,6 g de adsorbente (ceniza de cáscara de arroz) y una concentración de  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  del fármaco en un volumen de 100 mL (Tabla 7), expuestos a agitación mecánica por tres horas. Luego se filtraron cada una de las disoluciones a través de papel filtro para posteriormente cuantificarlos en el espectrofotómetro (Anexo 3).

### **3.4.4. ESTUDIO CINÉTICO Y DE EQUILIBRIO DEL PROCESO DE ADSORCIÓN DEL KETOROLACO SOBRE CENIZA DE CÁSCARA DE ARROZ EN CONDICIONES ESTÁTICAS**

#### **3.4.4.1. ESTUDIO CINÉTICO**

Establecido el pH y la masa de máxima adsorción para el contaminante de interés emergente, se evaluó el comportamiento de adsorción a diferente tiempo y manteniendo una temperatura ambiente ( $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

Se preparó una disolución de  $10 \text{ mg.L}^{-1}$  para ketorolaco y se pusieron en contacto 100 mL de esta disolución con 0.26 g de adsorbente y ajustado a un pH en 2, con agitación mecánica constante para mantener la relación adsorbente y contaminante ya mencionado.

Se realizó la agitación mecánica a diferentes tiempos: 5, 10, 20, 30, 40, 60, 90, 120, 180, 240, 300 y 360 minutos, luego se filtró cada una de las muestras a través de papel filtro, para posteriormente cuantificarlos en el espectrofotómetro (Anexo 4). Adicional a estas muestras se analizó una disolución testigo.

Los datos obtenidos del estudio cinético se procesaron a través del software de análisis de regresión no lineal: “Statistica” mediante el cual se determinó el modelo de mejor ajuste entre los posibles: pseudo primer orden, pseudo segundo orden, Bangham, Elovich y Weber-Morris.

#### **3.4.4.2. ESTUDIO DE EQUILIBRIO**

Establecidas las condiciones anteriores de adsorbente, pH y tiempo, se realizó un proceso más de comportamiento de adsorción en diferentes concentraciones: 2, 4, 6, 8 y  $10 \text{ mg.L}^{-1}$  por 90 minutos. Luego se filtraron cada una de las disoluciones a través de papel filtro y se determinó la concentración final del contaminante, mediante el espectrofotómetro (Anexo 5).

Partiendo de los resultados obtenidos anteriormente de los gráficos de concentración contra el tiempo, se realizaron los análisis de regresión con modelos cinéticos lineales. Luego se establecieron las concentraciones y el tiempo de equilibrio.

Finalmente se procesaron a través de un software de análisis de regresión no lineal, llamado “Statistica” mediante el cual se determinó el modelo matemático de las isothermas de Langmuir, Freundlich, Toth y Sips, entre otras.

## **3.5. PROCESO OXIDATIVO AVANZADO**

### **3.5.1. TRATAMIENTO HOMOGÉNEO**

El experimento de oxidación avanzada se realizó en un reactor con material de plywood y luz ultra violeta (UV), se empleó dos lámparas UV-C de 40w cada una, colocadas en la parte superior. Se realizó un tratamiento en condiciones homogéneas ( $H_2O_2/UV$ ), para el contaminante ketorolaco.

### **3.5.2. DEGRADACIÓN DEL KETOROLACO MEDIANTE FOTOCATÁLISIS HOMOGÉNEA CON $H_2O_2/UV$**

Se preparó una disolución madre del fármaco a una concentración de  $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  en un matraz aforado de 250 mL, luego en tres cajas Petri donde se colocó 50 mL de la disolución madre y se añadió 6  $\mu\text{L}$  peróxido de hidrógeno respectivamente. Durante dos horas se expuso las muestras a radiación UV, para posteriormente analizarlo en el espectrofotómetro, antes y después del proceso de oxidación avanzada (POA) (Anexo 6).

## CAPÍTULO IV.

### 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 4.1. DESARROLLO DE LA TÉCNICA ESPECTROFOTOMÉTRICA PARA LA CUANTIFICACIÓN ESPECÍFICA DE KETOROLACO EN MATRICES ACUOSAS

Inicialmente, para corroborar la longitud de onda establecida por otros autores (Kaur *et al.*, 2016) se registró el espectro ultravioleta en el intervalo indicado en el epígrafe 3.4.2. (Figura 2)

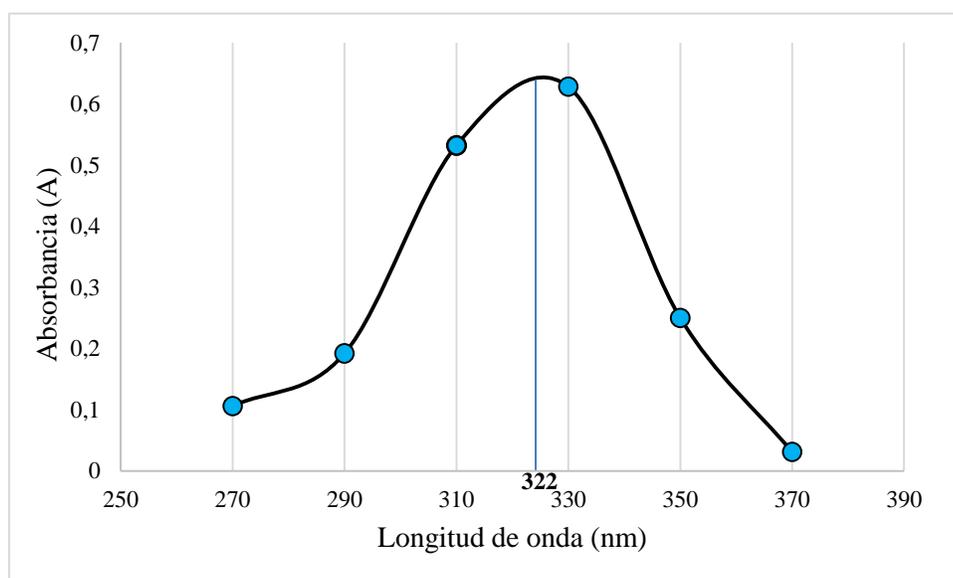


Figura 2. Espectro ultravioleta de Ketorolaco.

Fuente: Elaboración propia de los autores, 2019.

Teniendo en cuenta el espectro registrado, se determinó que la longitud de onda de máxima absorción de ketorolaco en agua, es 322 nm, lo cual concuerda con el dato bibliográfico (Kaur *et al.*, 2016)

Para la evaluación de la linealidad se construyó una curva de calibración con un intervalo que varió de 2,5 a 12,5 mg.L<sup>-1</sup> y se evaluaron los parámetros estadísticos correspondientes a un análisis de regresión lineal que demuestran una buena correlación y un modelo lineal adecuado (Figura 3). La ecuación de la recta resultó:  $y = 0,0539x - 0,0055$ .

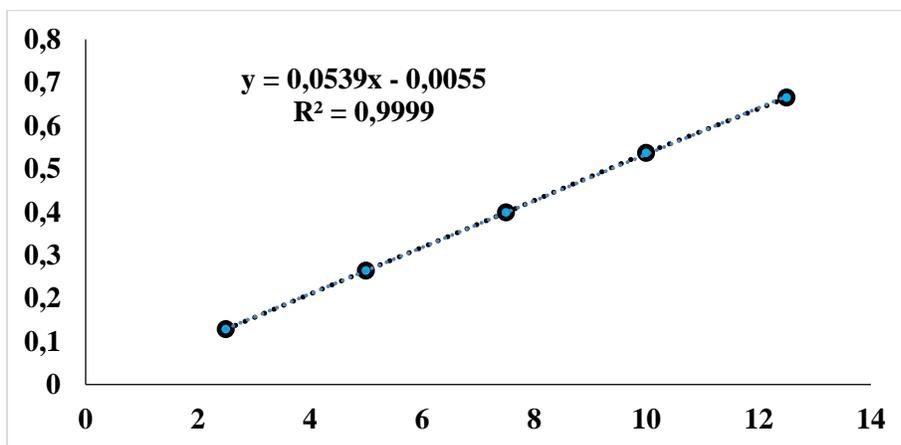


Figura 3. Curva de calibración de Ketorolaco.

Fuente: Elaboración propia de los autores, 2019.

El coeficiente de determinación  $R^2$  obtenido fue de 0,9999 que cumple con el criterio de aceptación (mayor a 0,98) (Ortega, 2017), así mismo el coeficiente de correlación permite afirmar que existe un buen vínculo de relación entre la variable independiente (concentración) y la dependiente (absorbancia).

Para los cálculos se empleó el método de la curva de calibración, sustituyendo en el modelo matemático obtenido para la recta de regresión.

$$\text{Ketorolaco} \quad C = \frac{A + 0,0055}{0,0539} \quad (5)$$

## 4.2. ESTUDIO DEL PROCESO DE ADSORCIÓN DEL KETOROLACO SOBRE CENIZA DE CÁSCARA DE ARROZ

### 4.2.1. ESTUDIO DE DOSIS DE ADSORBENTE DEL KETOROLACO

Los resultados de la dosis recomendada de adsorbente para el contaminante de interés emergente ketorolaco se detalla en la tabla 8, partiendo de 100 mL de una disolución de concentración inicial de  $98,6 \text{ mg.L}^{-1}$ .

Tabla 8. Estudio de la dosis de adsorbente para el contaminante de interés emergente  
ketorolaco

<b>Dosis adsorbente (g)</b>	<b>Capacidad de adsorción Qe (mg.g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Concentración final (mg.L<sup>-1</sup>)</b>
0,2	1,57	95,5
0,4	3,80	91,0
0,6	5,66	87,3
0,8	7,33	84,0
1	9,55	79,5
1,2	11,7	75,2
1,4	13,5	71,7
1,6	15,3	68,0
1,8	17,2	64,2
2	19,7	59,2
2,2	21,4	55,8
2,4	23,3	52,0
2,6	26,1	46,4
2,8	27,4	43,9
3	28,7	41,3

Fuente: Elaboración propia de los autores, 2019.

Partiendo del comportamiento grafico donde se evidencia la dinámica entre capacidad de adsorción y dosis adsorbente (Figura 4), se pudo demostrar, mediante las barras de error correspondientes a la desviación estándar, que, a partir de 2,6 g de adsorbente, no existe una diferencia significativa relativa a la capacidad de adsorción.

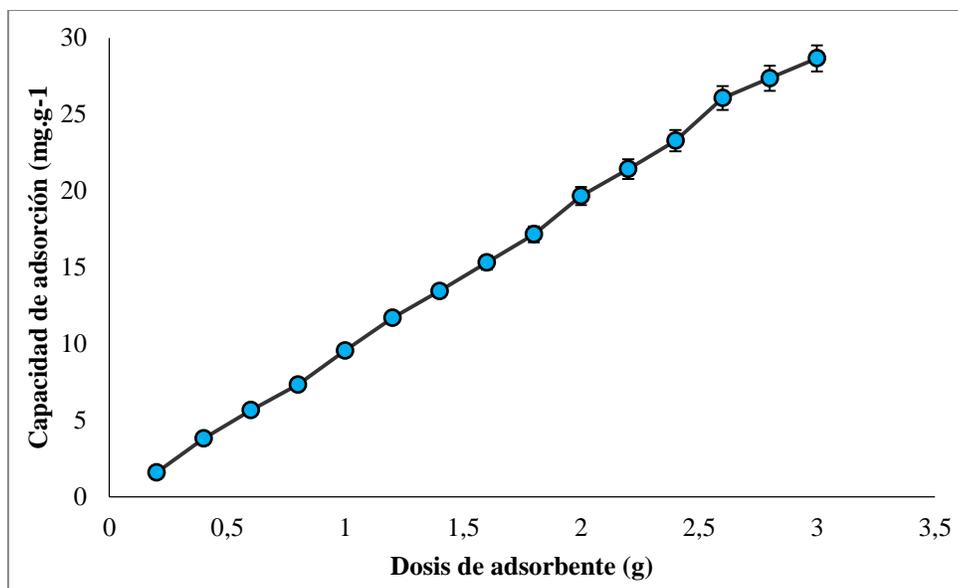


Figura 4. Comportamiento de la capacidad de adsorción respecto a la dosis del adsorbente del ketorolaco (98,6 mg.L<sup>-1</sup>).

Fuente: Elaboración propia de los autores, 2019.

Con los resultados obtenidos se estableció trabajar con 2,6 g de adsorbente para los siguientes estudios del fármaco ketorolaco, ya que es la cantidad mínima precisa de adsorbente, para retener con eficacia el contaminante ya mencionado en un ambiente real.

#### 4.2.2. ESTUDIO DE pH

Establecida la dosis efectiva de adsorbente (2,6 g), se procedió a valorar el comportamiento de adsorción en dependencia de diferentes ajustes de pH y la concentración inicial empleada fue de 100 mg.L<sup>-1</sup>, como se explicó en la sección 3.4.3.2. A continuación se detalla los resultados en la tabla 9.

Tabla 9. Comportamiento de adsorción en función del pH de la disolución de ketorolaco

pH Inicial	Capacidad de Adsorción Q <sub>e</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	Concentración Final (mg.L <sup>-1</sup> )
2	32,69	34,60
4	25,92	48,14
6	22,68	54,64
8	23,33	53,34
10	23,70	52,60

Fuente: Elaboración propia de los autores, 2019.

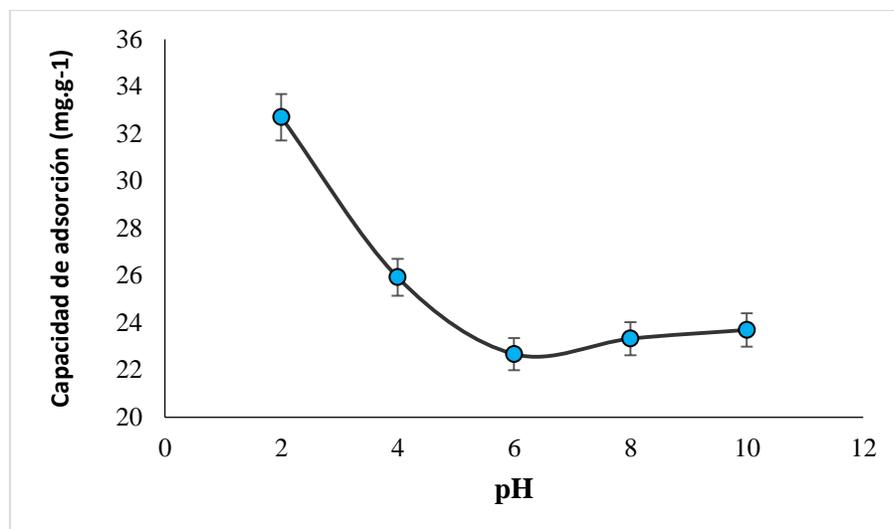


Figura 5. Influencia del pH de la disolución de ketorolaco en el proceso de adsorción.

Fuente: Elaboración propia de los autores, 2019.

El pH de carga cero ( $pH_{pc0}$ ) de las cenizas empleadas en el estudio es de 8,15 (Andi, 2018). El pH de la disolución de estudio va a influir sobre la carga superficial del adsorbente y en el grado de disociación del fármaco ketorolaco, ya que el valor de  $pK_a$  es 3,5 (Dubey, *et al.*, 2009), es decir, al pH inicial de la experimentación (2), teniendo en cuenta el equilibrio de disociación del fármaco, existe mayor cantidad de moléculas en forma no disociada y el adsorbente se encuentra cargado, por lo que el tipo de interacción es polar. El pH 2 fue, entonces, el seleccionado como adecuado (Figura 5).

### **4.3. ESTUDIO CINÉTICO Y DE EQUILIBRIO DEL PROCESO DE ADSORCIÓN DEL KETOROLACO SOBRE LA CENIZA DE CÁSCARA DE ARROZ EN CONDICIONES ESTÁTICAS.**

#### **4.3.1. ESTUDIO CINÉTICO DE ADSORCIÓN**

El presente estudio ayudó a determinar el tiempo óptimo para la eficaz eliminación del contaminante del medio acuoso, el mismo que fue de ayuda a explicar el mecanismo controlador del proceso, para al final establecer las condiciones recomendables para el tratamiento de los efluentes (Zhang *et al.*, 2011).

Inicialmente se llevó a cabo el comportamiento cinético de adsorción de ketorolaco en presencia de las cenizas de cáscara de arroz, en los escenarios planteados hasta ahora

partiendo de 100 mL de una disolución de concentración inicial de  $9,12 \text{ mg.L}^{-1}$  (Tabla 10 y figura 6).

Tabla 10. Variación de la capacidad de adsorción respecto al tiempo para ketorolaco

Tiempo (min.)	Conc. ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	Q ( $\text{mg.g}^{-1}$ )
0	9,119	-
5	6,484	1,013
10	5,408	1,427
20	4,147	1,912
30	2,885	2,398
40	2,403	2,583
60	1,994	2,740
90	1,642	2,876
120	1,493	2,933
180	1,252	3,026
240	1,252	3,026
300	1,438	2,954
360	1,642	2,876

Fuente: Elaboración propia de los autores, 2019.

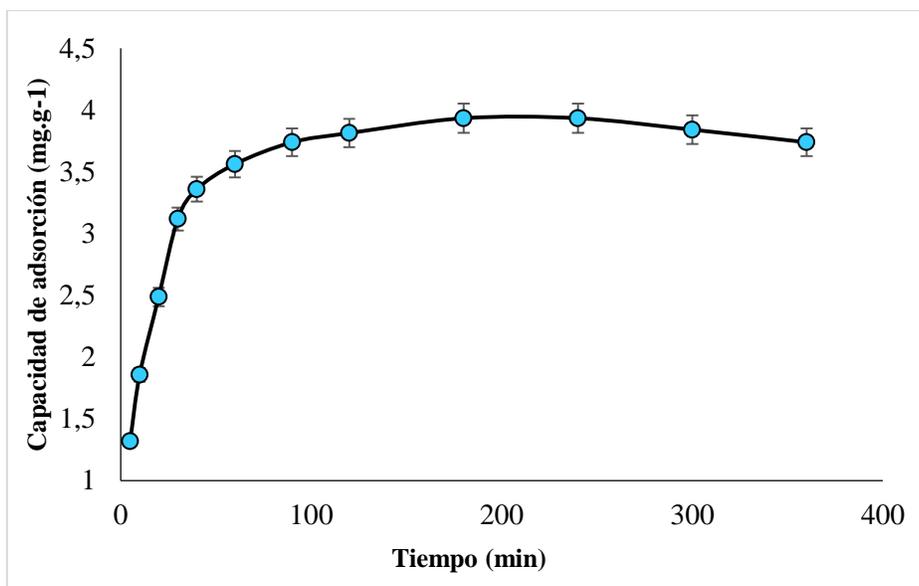


Figura 6. Comportamiento de la capacidad de adsorción respecto al tiempo del adsorbente para ketorolaco ( $9,12 \text{ mg.L}^{-1}$ ).

Fuente: Elaboración propia de los autores, 2019.

Se pudo verificar que, hasta los 60 minutos, la adsorción del contaminante ocurrió de forma rápida y a partir de los 90 minutos el proceso comenzó a tener estabilidad, es decir que no existía diferencia significativa con los demás tiempos. Sobre la base de estos resultados se estableció este tiempo para el siguiente estudio de equilibrio.

Este comportamiento se explica porque inicialmente abundan los sitios activos libres y con el tiempo se cubren por el fármaco, por lo que puede haber fuerzas de repulsión por parte de las moléculas del fármaco ya retenido.

Sobre la base de los resultados obtenidos (Tabla 11), se observó que el comportamiento cinético de mejor ajuste para el ketorolaco fue el de pseudo segundo orden con un coeficiente de correlación  $R^2$  de 0,98049.

Tabla 11. Parámetros cinéticos para la biosorción de ketorolaco en cenizas de cáscara de arroz

<b>Sistema</b>	<b>Ceniza/Ketorolaco</b>
<b>Pseudo Primer Orden</b>	
$q_e, \text{ exp (mg.g}^{-1}\text{)}$	3,025546
$q_e, \text{ cal (mg.g}^{-1}\text{)}$	0,668421
$K_1 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	0,010902
$R^2$	0,4273
<b>Pseudo Segundo Orden</b>	
$q_e, \text{ exp (mg.g}^{-1}\text{)}$	3,025546
$q_e, \text{ cal (mg.g}^{-1}\text{)}$	3,152072
$K_2 \text{ (g.mg}^{-1}\text{.min}^{-1}\text{)}$	0,029044
$R^2$	0,98049
<b>Bangham</b>	
$K \text{ (mg.g}^{-1}\text{.min}^{-\alpha}\text{)}$	0,008818
$\alpha_B$	0,233573
$R^2$	0,80958
<b>Elovich</b>	
$\beta_E \text{ (g.mg}^{-1}\text{)}$	1,683288
$\alpha_E \text{ (mg.g}^{-1}\text{.min}^{-1}\text{)}$	2,194841
$R^2$	0,86219
<b>Difusión Intrapartícula</b>	
<b>(Weber-Morris)</b>	
<b>Región 1</b>	
$K_1 \text{ (mg.g}^{-1}\text{.min}^{-0.5}\text{)}$	0,419278
C	0,078860
$R^2$	0,99746
<b>Región 2</b>	
$K_2 \text{ (mg.g}^{-1}\text{.min}^{-0.5}\text{)}$	0,075715
C	2,129668
$R^2$	0,96319

### Región 3

$K_3$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-0.5}$ )	-0,027587
C	3,419923
$R^2$	0,85267

Fuente: Elaboración propia de los autores, 2019.

En el estudio de Difusión Intrapartícula (Weber-Morris), el análisis se lo realiza gráficamente (Figura 7), donde una de las regiones debe proyectarse hacia el origen del plano cartesiano (en este caso existe una posible proyección en la Región 1, con  $R^2=0,99746$ ), por lo que se considera que la difusión intrapartícula es un mecanismo del proceso de adsorción.

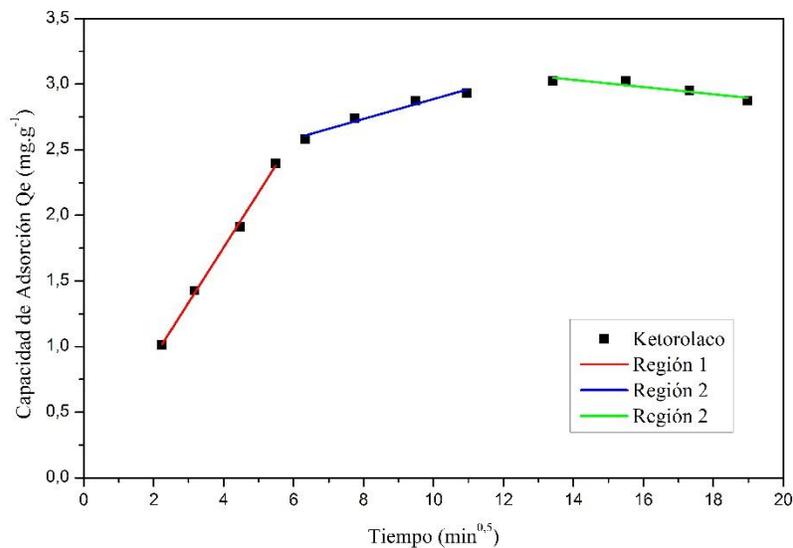


Figura 7. Estudio de Difusión Intrapartícula

Fuente: Elaboración propia de los autores, 2019.

### 4.3.2. ESTUDIO DE EQUILIBRIO

Para establecer un tratamiento eficaz de adsorción, donde se puedan eliminar diferentes contaminantes de interés emergente en aguas residuales hospitalarias, es de gran importancia tener parámetros estándares que ayuden a una mayor eficacia en la retención de contaminantes orgánicos, pues para este tratamiento es indispensable la utilización de modelos matemáticos exactos como las isotermas que representan los procesos de equilibrio que ocurren.

A través del estudio cinético se estableció como tiempo recomendado para la adsorción: 90 minutos. A este tiempo se hallaron los datos de equilibrio para cada concentración y se representaron las isothermas de adsorción (Tabla 12).

Tabla 12. Datos del estudio de equilibrio para la adsorción de ketorolaco, sobre cenizas e cáscara de arroz, a las condiciones prefijadas

Concentración Inicial (mg.L <sup>-1</sup> )	Concentración de Equilibrio (mg.L <sup>-1</sup> )	Capacidad adsorción Qe (mg.g <sup>-1</sup> )	% eliminación
2,06	0,102	0,7564	95,07
3,21	0,121	1,192	96,26
5,07	0,139	1,898	97,26
6,63	0,269	2,448	95,94
8,32	0,547	2,990	93,42

Fuente: Elaboración propia de los autores, 2019.

Nótese que el porcentaje de remoción de ketorolaco a las condiciones seleccionadas es elevado (95,6 % como promedio) y no varía de manera drástica en el intervalo de concentraciones ensayado.

En el estudio de equilibrio, el modelo de SIPS describe mejor el comportamiento experimental pues presenta un mejor ajuste ( $R = 0,9777$ ); este es un modelo híbrido de Langmuir y Freundlich (Figura 8).

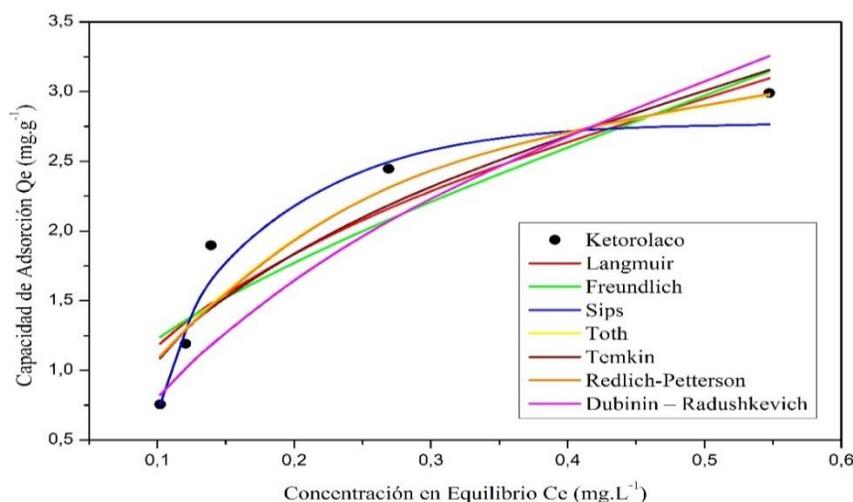


Figura 8. Comportamiento de la capacidad de adsorción respecto a las concentraciones de equilibrio del adsorbente para ketorolaco

Fuente: Elaboración propia de los autores, 2019.

Para el modelo de Langmuir el valor  $R_L = 0,132658$  (Tabla 13) se encuentra en el intervalo  $0 < R_L < 1$ , lo cual indica que el proceso de adsorción está favorecido (Kassab *et al*, 2005).

Tabla 13. Valores de estudio de equilibrio en el proceso de biosorción del ketorolaco sobre cenizas de cáscara de arroz

<b>Sistema</b>	<b>Cenizas/Ketorolaco</b>
<b>Langmuir</b>	
$Q_{max}$ (mg.g <sup>-1</sup> )	4,886140
$K_L$ (L.mg <sup>-1</sup> )	3,160667
$R_L$	0,132658
$R^2$	0,86902
<b>Freundlich</b>	
$K_F$ [(mg.g <sup>-1</sup> ).(L. mg <sup>-1</sup> ) <sup>1/n</sup> ]	4,395500
1/n	0,554730
$R^2$	0,82554
<b>Toth</b>	
$Q_{max}$	3,02444
$K_T$	0,00583
n	4,02633
$R^2$	0,90808
<b>Sips</b>	
$Q_{max}$ (mg.g <sup>-1</sup> )	2,76615
$K_s$ (L.mg <sup>-1</sup> )	38823,34
n	0,197589
$R^2$	0,95597

Fuente: Elaboración propia de los autores, 2019.

#### 4.4. FOTOCATÁLISIS HOMOGÉNEA (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

Como se puede observar en la tabla 14, se constata la degradación del contaminante de interés emergente ketorolaco a partir de una disolución de concentración inicial 10 mg·L<sup>-1</sup> y un tiempo de exposición de 2 horas en tres réplicas, a una misma concentración de peróxido de hidrógeno.

Tabla 14. Degradación de ketorolaco mediante fotocátalisis homogénea (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) a partir de la concentración inicial 10 mg·L<sup>-1</sup> y 6μL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 30%

<b>C (mg·L<sup>-1</sup>)</b>	<b>% degradación</b>
0,35	96,5
0,73	92,7
0,45	95,5

Fuente: Elaboración propia de los autores, 2019.

La degradación observada para el ketorolaco es superior al 90% (94,4 %), ligeramente inferior que cuando se emplea biosorción (95,6 %), sin embargo, se considera satisfactoria.

Si se comparan los tratamientos no convencionales ensayados, se pudiera recomendar el uso de la biosorción, por tratarse de un procedimiento poco costoso pues utiliza un adsorbente que constituye un residuo agroindustrial y a la vez se le da un destino a dicho residuo. La oxidación avanzada requiere del empleo de peróxido de hidrógeno y luz ultravioleta, lo cual encarece el tratamiento.

## **CAPÍTULO V.**

### **5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES**

#### **5.1. CONCLUSIONES**

1. Para el proceso de biosorción, la cantidad mínima de ceniza de cáscara de arroz, necesaria para lograr una adecuada eliminación de ketorolaco del medio acuoso, sobre la base de la capacidad de adsorción, fue de 2,6 gramos para un volumen de disolución de 100 mL. El valor de pH al que se alcanzó la máxima eliminación de ketorolaco de disoluciones acuosas fue de 2; en medio ácido el adsorbente se encuentra cargado y el fármaco en su forma no disociada, por lo que el tipo de interacción es polar.
2. El proceso de eliminación de ketorolaco siguió una cinética de pseudo segundo orden con un coeficiente de correlación de 0,9902 y la concentración de equilibrio se alcanzó a los 90 minutos. La difusión intrapartícula jugó un rol importante en el proceso de adsorción. Los modelos de isothermas de Sips, Toth y Langmuir fueron los de mejor ajuste no lineal para el contaminante ketorolaco y representaron de forma eficiente el proceso de equilibrio ceniza/fármaco.
3. El proceso de oxidación avanzada para la degradación de ketorolaco, mediante fotocátalisis homogénea con radiación ultravioleta y peróxido de hidrógeno, resultó satisfactorio, con un porcentaje de remoción promedio superior al 90 %.
4. Tanto el proceso oxidativo como el de biosorción evaluados para el contaminante ketorolaco, resultaron eficaces, con niveles de remoción superiores al 90 %.

#### **5.2. RECOMENDACIONES**

Teniendo en cuenta los resultados del presente proyecto, se recomienda establecer procedimientos para el tratamiento no convencional mediante biosorción, con vistas a la eliminación de ketorolaco de las aguas, en condiciones dinámicas.

## CAPÍTULO VI

### 6. BIBLIOGRAFÍA

- Aguilar, F. (2013). *Contaminantes emergentes: efectos a la salud y medio ambiente, así como los tratamientos para su remoción de las aguas residuales domesticas* (tesis de pregrado). Instituto Politécnico Nacional, México D.F, México.
- Ale Borja, N., García Villegas, V., Yipmantin Ojeda, A., Guzmán Lezama, E., y Maldonado García, H. (2015). Equilibrio de biosorción de plomo (II) y caracterización mediante FT-IR y SEM-EDAX en alga *Ascophyllum Nodosum*. *Revista de la Sociedad Química del Perú*, 81(3), 242-253.
- Andi, G. (2018). *Eliminación de contaminantes emergentes de aguas residuales hospitalarias mediante la utilización de biomasa residual* (Proyecto de titulación de pregrado). Universidad Estatal Amazónica. Puyo, Pastaza, Ecuador.
- Barreto, R. (2017). *Contaminantes emergentes* (tesis de grado). Universidad Nacional Autónoma de México, México D.F, México.
- Córdova, C. (2016). *Biosorción de  $Pb_{2+}$  y  $Cd_{2+}$  en solución bajo diferentes condiciones de laboratorio usando la Macrófita Acuática *Typha latifolia* inerte* (tesis de Posgrado). Universidad Nacional Autónoma de México, Santiago de Querétaro, México.
- Coronel, V. (2017). *Biosorción de Ciproloxacina con Bagazo de caña y mazorca de maíz en tanque agitado*. Universidad de Cuenca. (Proyecto de titulación de pregrado). Cuenca, Azuay, Ecuador.
- Chromatography today. (2014). Adsorption, Absorption and Desorption — What's the Difference? Reino Unido.: International Labmate Ltd. Recuperado de <https://www.chromatographytoday.com/news/hplc-uhplc/31/breaking-news/adsorption-absorption-and-desorption-mdash-whatsquos-the-difference/31397>
- Cruz, C. C., Da Costa, A. C. A., Henriques, C. A., y Luna, A. S. (2004). Kinetic modeling and equilibrium studies during cadmium biosorption by dead *Sargassum* sp. biomass. *Bioresource technology*, 91(3), 249-257.
- Dubey, R., Bommagani, M., Venkateswarlu, V., Mullangi, R., Karnati, H. R., Thammera, R. K., y Menon, V. C. (2009). Ketorolac tromethamine transdermal gel: development, in

- vitro and in vivo evaluation. *Journal of pain & palliative care pharmacotherapy*, 23(1), 26-34.
- Eduardo, C., y Chaparro, T. R. (2014). Combinación de procesos de oxidación avanzada y procesos anaerobios para tratamiento de aguas residuales hospitalarias. *Afinidad*, 71(565).
- Flores, J. A., Ly, M., Tapia, N., y Maldonado, H. (2001). Biosorción con quitosano: estudios de equilibrio. *Revista de Química*, 15(2), 133-147.
- García, J. C. (2014). *Procesos fenton y foto-fenton para el tratamiento de aguas residuales de laboratorio microbiológico empleando Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> soportado en nanotubos de carbono*. Pontificia Universidad Javeriana (Tesis de grado). Bogotá.
- Gil, M. J., Soto, A. M., Usma, J. I., y Gutiérrez, O. D. (2013). Contaminantes emergentes en aguas, efectos y posibles tratamientos. *Producción+ limpia*, 7(2).
- Jerič, T. e. (2013). Decolorization and mineralization of reactive dyes, by the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV process with electrochemically produced H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Acta Chimica Slovenica*, 60(3): p. 666-672.
- Kalavathy, M. H., Karthikeyan, T., Rajgopal, S., y Miranda, L. R. (2005). Kinetic and isotherm studies of Cu (II) adsorption onto H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-activated rubber wood sawdust. *Journal of colloid and interface science*, 292(2), 354-362
- Kassab, N. M., Singh, A. K., Kedor-Hackmam, E. R. M., y Santoro, M. I. R. M. (2005). Quantitative determination of ciprofloxacin and norfloxacin in pharmaceutical preparations by high performance liquid chromatography. *Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas*, 41(4), 507-513.
- Kaur, R., Singh, S., Hassan, A., Jalhan, S., y Jain, U. K. (2016). Development and validation of uv spectrophotometric method for the estimation of ketorolac tromethamine in bulk drug. *World journal of pharmacy and pharmaceutical sciences*, 5 (4), 1792-1799.
- Lakshmi, U., Chandra Srivastava, V., Deo Mall, I., y Lataye, D., (2009). Rice husk ash as an effective adsorbent: Evaluation of adsorptive characteristics for Indigo Carmine dye. *Journal of Environmental Management* 90. 710-720.
- Machado-Alvarez, S. X. (2017). *Análisis del proceso de biosorción de cobre presente en efluentes líquidos utilizando bagazo de caña de azúcar y cascara de cacao* (Bachelor's thesis).

- Martínez, A. (2010). *Química coloidal*. Saltillo, Coahuila: Editorial Dolores Quintanilla
- Martínez, P. J., y Rus, E. (2004). Operaciones de Separación en Ingeniería Química, Métodos de Cálculo (I. Capella y M. Caicoya, Eds.). *Madrid, España: Person Prentice Hall*.
- Merck y Co. Inc. (2006). The Merck Index (14th ed.). (M. O'Neil, Ed.) New Jersey, USA, USA: Chapman Hall.
- Muñoz, J. (2007). *Biosorción de plomo (II) por cáscara de naranja "citrus cinensis" pretratada* (tesis de pregrado). Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima, Perú.
- Ortega, H. (2017). *Determinación de ketorolaco en el efluente de una planta tratadora hospitalaria por medio de muestreo pasivo* (tesis de grado). Universidad Autónoma del Estado de México, Toluca, México.
- Pey, J. (2013). *Aplicación de procesos de oxidación avanzada (fotocatálisis solar) para tratamiento y reutilización efluentes textiles*. Universidad Politécnica de Valencia. (Tesis de grado). Valencia
- PLM. (2015). Diccionario de Especialidades Farmacéuticas. [En línea] Disponible en : [http://www.facmed.unam.mx/bmnd/gi\\_2k8/prods/PRODS/Ketorolaco.htm](http://www.facmed.unam.mx/bmnd/gi_2k8/prods/PRODS/Ketorolaco.htm) [Accesado el 26 de Mayo de 2015]
- Ponce, E. (2013). *Diseño de un tren de potabilización para una planta generadora de agua embotellada* (tesis de pregrado). Universidad de las Américas Puebla, Puebla, México.
- Ríos-Elizalde, P. E. (2014). *Cinética de bioadsorción de arsénico utilizando cáscara de banana maduro en polvo* (Bachelor's thesis, Machala: Universidad Técnica de Machala).
- Ronda, A. (2016). *Preparación y aplicación de biosorbentes activados químicamente para la eliminación de plomo de medios acuosos*. Universidad de Granada. (Tesis Doctoral). Granada.
- Salman, M., Athar, M., y Farooq, U. (2015). Biosorption of heavy metals from aqueous solutions using indigenous and modified lignocellulosic materials. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 14(2), 211-228.
- Tapia, N. (2002). Aplicaciones ambientales de la biotecnología en la industria: Adsorción y Biosorción, Mecanismos y principales modelos para describir el fenómeno de biosorción. *Proyecto Palma, PUCP*, 3(5), 1-17.

- Tejada, C., Herrera, A., y Ruiz, E. (2016). Utilización de biosorbentes para la remoción de níquel y plomo en sistemas binarios. *Ciencia en Desarrollo*, 7(1), 31-36.
- Tejada-Tovar, C., Villabona-Ortiz, Á., y Garcés-Jaraba, L. (2015). Adsorción de metales pesados en aguas residuales usando materiales de origen biológico. *TecnoLógicas*, 18(34), 109-123.
- Terán-Soliz, M. C. (2016). *Estudio de la aplicación de procesos de oxidación avanzada a aguas contaminadas* (Tesis de grado), Universidad Politécnica de Catalunya.
- Tiburtius, E. P. (2009). Degradação de benzeno, tolueno e xilenos em águas contaminadas por gasolina, utilizando-se processos foto-Fenton. *Química Nova*, 32(8): p. 2058-2063.
- Valladares-Cisneros, M. G., Cárdenas, C. V., de la Cruz Burelo, P., y Alemán, R. M. M. (2018). Adsorbentes no-convencionales, alternativas sustentables para el tratamiento de aguas residuales. *Revista Ingenierías Universidad de Medellín*, 16(31), 55-73
- Valverde, A., Sarria, B., y Monteagudo, J. P. (2007). Análisis comparativo de las características fisicoquímicas de la cascarilla de arroz. *Scientia et Technica*, 1(37).
- Varón, C.J. (2005). Diseño, construcción y puesta a punto de un prototipo de quemador para la combustión continua y eficiente de la cascarilla de arroz. *El Hombre y la Máquina*, 25. 128-135.
- Vásquez Piñeros, M. P., y Becerra León, L. D. (2017). La ceniza de cascarilla de arroz y su efecto en adhesivos tipo mortero.
- Zambrano, L. (2016). Evaluación del uso de residuos agroindustriales como material adsorbente de colorantes sintéticos en medio acuoso. Universidad Técnica de Manabí. (Proyecto de titulación de pregrado). Portoviejo, Manabí, Ecuador.
- Zhang, C. L., Qiao, G. L., Zhao, F., y Wang, Y. (2011). Thermodynamic and kinetic parameters of ciprofloxacin adsorption onto modified coal fly ash from aqueous solution. *Journal of Molecular Liquids*, 163(1), 53-56.
- Zhang, R. e. (2015). Degradation of pharmaceuticals and metabolite in synthetic human urine by UV, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, and UV/PDS. *Environmental science & technology*, 49(5): p. 3056-3066.
- Zhu, X., Tsang, D. C., Chen, F., Li, S., & Yang, X. (2015). Ciprofloxacin adsorption on graphene and granular activated carbon: kinetics, isotherms, and effects of solution chemistry. *Environmental technology*, 36(24), 3094-3102

## CAPÍTULO VII

### 7. ANEXOS

#### Anexo 1. Determinación cuantitativa del ketorolaco en agua por espectrofotometría



**Fotografía 1:** Ampolleta de ketorolaco Trometamina 60 mg



**Fotografía 2:** Colocación de las diferentes concentraciones de ketorolaco en matraces



**Fotografía 3:** Aforamiento con agua ultrapura a la disolución del fármaco



**Fotografía 4:** Lectura de la absorbancia en el espectrofotómetro en cubetas de cuarzo

## Anexo 2. Estudio de dosis de absorbente



**Fotografía 5:** Ceniza de cáscara de arroz



**Fotografía 6:** Pesado de la masa del absorbente (Ceniza de cáscara de arroz)



**Fotografía 7:** Agitación mecánica de la muestra



**Fotografía 8:** Filtración de las diferentes disoluciones a través de papel filtro



**Fotografía 9:** Determinación de la concentración del contaminante en el espectrofotómetro

### Anexo 3. Estudio de pH



**Fotografía 10:** Aforamiento con agua ultrapura a la disolución del fármaco



**Fotografía 11:** Ajuste del pH de la disolución del contaminante



**Fotografía 12:** Agitación mecánica de la muestra



**Fotografía 13:** Filtración de las diferentes disoluciones a través de papel filtro



**Fotografía 14:** Medición de la concentración del contaminante en el espectrofotómetro

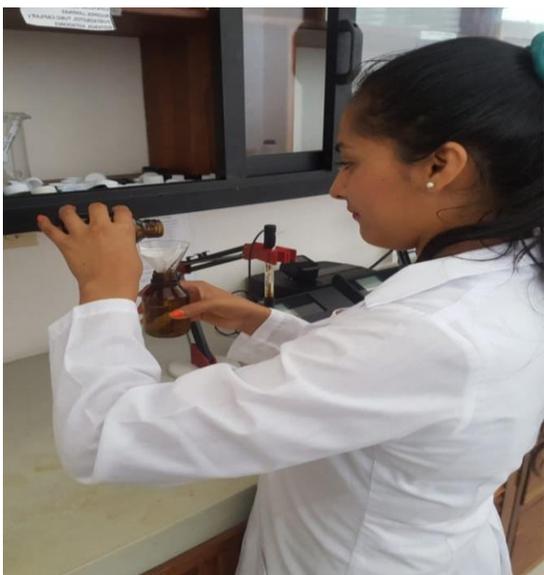
#### Anexo 4. Estudio cinético



**Fotografía 15:** Ajuste del pH de la disolución del contaminante



**Fotografía 16:** Agitación mecánica de las muestras a diferentes tiempos



**Fotografía 17:** Agitación mecánica de las muestras por 90 minutos



**Fotografía 18:** Lectura de la absorbancia en el espectrofotómetro

## Anexo 5. Estudio de equilibrio



**Fotografía 19:** Muestras con diferentes concentraciones de ketorolaco



**Fotografía 20:** Ajuste del pH de las diferentes concentraciones del ketorolaco



**Fotografía 21:** Pesado de la masa del absorbente (Ceniza de cáscara de arroz)



**Fotografía 22:** Filtración de las diferentes disoluciones



**Fotografía 23:** Agitación mecánica de las muestras por 90 minutos y medición de la concentración del contaminante en el espectrofotómetro

**Anexo 6.** Degradación del ketorolaco mediante fotocatalisis homogénea con  $H_2O_2/UV$



**Fotografía 24:** Colocación de la disolución madre del fármaco en la caja Petri



**Fotografía 25:** Caja Petri con peróxido de hidrógeno



**Fotografía 26:** Lámparas UV-C de 40w para la oxidación avanzada



**Fotografía 27:** Lectura de la absorbancia en el espectrofotómetro