

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA SALESIANA
SEDE QUITO

CARRERA:

INGENIERÍA AMBIENTAL

Trabajo de titulación previo a la obtención del título de:

INGENIERO AMBIENTAL

TEMA:

**EVALUACIÓN DE LA EFICIENCIA DE LA OXIDACIÓN AVANZADA
PARA LA DESCONTAMINACIÓN DE EFLUENTES CON IBUPROFENO Y
PARACETAMOL A ESCALA DE LABORATORIO.**

AUTOR:

RAMIRO ELÍAS VALLEJO BRAVO

TUTOR:

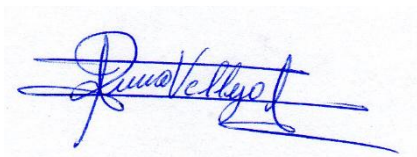
RENATO GABRIEL SÁNCHEZ PROAÑO

Quito, noviembre del 2017

CESIÓN DE DERECHOS DE AUTOR

Yo, Ramiro Elías Vallejo Bravo, con número de identificación N° 1722691399, manifiesto mi voluntad y cedo a la Universidad Politécnica Salesiana la titularidad sobre los derechos patrimoniales en virtud de que soy autor del trabajo de grado/titulación intitulado: “EVALUACIÓN DE LA EFICIENCIA DE LA OXIDACIÓN AVANZADA PARA LA DESCONTAMINACIÓN DE EFLUENTES CON IBUPROFENO Y PARACETAMOL A ESCALA DE LABORATORIO”, mismo que ha sido desarrollado para optar por el título de: INGENIERO AMBIENTAL, en la Universidad Politécnica Salesiana, quedando la Universidad facultada para ejercer plenamente los derechos cedidos anteriormente.

En aplicación a lo determinado en la Ley de Propiedad Intelectual, en mi condición de autor me reservo los derechos morales de la obra antes citada. En concordancia, suscribo este documento en el momento que hago entrega del trabajo final en formato impreso y digital a la Biblioteca de la Universidad Politécnica Salesiana.



.....

Nombre: Ramiro Vallejo

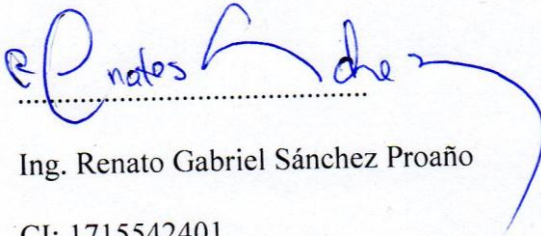
Cédula: 1722691399

Fecha: noviembre del 2017

DECLARATORIA DE COAUTORÍA DEL DOCENTE TUTOR

Yo declaro que bajo mi dirección y asesoría fue desarrollado el trabajo de investigación, “EVALUACIÓN DE LA EFICIENCIA DE LA OXIDACIÓN AVANZADA PARA LA DESCONTAMINACIÓN DE EFLUENTES CON IBUPROFENO Y PARACETAMOL A ESCALA DE LABORATORIO” realizado por Ramiro Elías Vallejo Bravo, obteniendo un producto que cumple con todos los requisitos estipulados por la Universidad Politécnica Salesiana, para ser considerados como trabajo final de titulación.

Quito, noviembre del 2017



Ing. Renato Gabriel Sánchez Proaño
CI: 1715542401

DEDICATORIA

A mis padres:

Mariana y César

Por haberme dado la vida, por su cariño y por el gran esfuerzo que han tenido que hacer para que yo llegue a este momento de mi formación profesional, brindándome su apoyo para superar todos los obstáculos e inconvenientes que se han presentado a lo largo de esta travesía, que con sus consejos y más que todo con su ejemplo han ido inculcándome valores como la humildad, la responsabilidad y sobre todo la perseverancia para no dejarme vencer con las adversidades y caídas. Todo este trabajo ha sido posible gracias a los dos, por lo cual estaré eternamente agradecido con Dios por darme a un par de seres tan maravillosos como lo son ustedes, los quiero infinitamente.

A mis hermanos:

Doris y David

Quienes de una u otra manera han estado junto a mí compartiendo los buenos y malos momentos de mi existencia, que con sus ocurrencias y enojos lograron que cada instante tenga sentido. Gracias, porque sin ustedes mi vida no hubiera sido la misma, los quiero mucho y siempre contarán conmigo.

AGRADECIMIENTO

En primer lugar a Dios, por brindarme el don de la vida y darme a personas tan maravillosas como mi familia que han sido mi soporte y mi fortaleza, las cuales me han apoyado para que logre ser un profesional.

A mis padres, por ayudarme a alcanzar mis metas y sueños, dándome su apoyo incondicional en mi formación espiritual y académica.

A mis padrinos: Diocelina y Amable, por su gran cariño hacia mí y hacia mi familia, por ser pilares fundamentales en los momentos más difíciles de mi vida y lo más importante por sus sabios consejos que hicieron de mí un mejor ser humano, por eso y más les estaré eternamente agradecido y aunque no soy muy expresivo les quiero y les aprecio mucho.

A Renato Sánchez, mi docente tutor y gran amigo, al cual agradezco su paciencia y tantas enseñanzas que de seguro me servirán mucho en mi vida profesional.

A mis verdaderos amigos Diana, Michelle, Sebastián, Santiago y Andrés, que hicieron de mi vida universitaria una de las mejores etapas de mi vida, que a pesar de las caídas siempre estuvieron ahí con palabras de apoyo y que los momentos de alegría los aprovechamos y disfrutamos al máximo con cada locura. Les estimo mucho y espero que seamos amigos siempre.....los voy a extrañar.

ÍNDICE

| | |
|---|----|
| 1. INTRODUCCIÓN..... | 1 |
| 1.1. Problema | 1 |
| 1.2. Delimitación | 4 |
| 1.3. Explicación del problema..... | 4 |
| 2. OBJETIVOS..... | 6 |
| 2.1. Objetivo General..... | 6 |
| 2.2. Objetivos Específicos..... | 6 |
| 3. MARCO TEÓRICO | 7 |
| 3.1. Aguas residuales industriales | 7 |
| 3.2. Aguas residuales de origen farmacéutico..... | 9 |
| 3.3. El Paracetamol..... | 11 |
| 3.4. El Ibuprofeno..... | 12 |
| 3.5. Proceso de precipitación química | 13 |
| 3.6. Procesos de oxidación avanzada..... | 14 |
| 3.7. Oxidación avanzada mediante fenton..... | 15 |
| 4. MATERIALES Y METODOLOGÍA..... | 17 |
| 4.1. Reactivos y Equipos..... | 17 |
| 4.2. Metodología utilizada en la fase experimental..... | 18 |
| 4.2.1. Muestreo..... | 18 |

| | |
|--|----|
| 4.2.2. Análisis preliminar..... | 18 |
| 4.2.3. Precipitación química..... | 19 |
| 4.2.4. Oxidación avanzada..... | 19 |
| 4.2.5. Combinación ozono-fenton..... | 20 |
| 4.2.6. Tratamiento biológico..... | 21 |
| 4.2.7. Análisis estadístico..... | 22 |
| 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN..... | 23 |
| 5.1. Resultados..... | 23 |
| 5.1.1. Análisis Inicial..... | 23 |
| 5.1.2. Precipitación química..... | 24 |
| 5.1.3. Oxidación avanzada combinada..... | 27 |
| 5.1.4. Tratamiento biológico..... | 30 |
| 5.1.5. Análisis estadístico..... | 31 |
| 5.2. Discusión..... | 31 |
| 6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES..... | 33 |
| 6.1. Conclusiones..... | 33 |
| 6.2. Recomendaciones..... | 33 |
| 7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 35 |
| 8. ANEXOS..... | 40 |

ÍNDICE DE TABLAS

| | |
|---|----|
| Tabla 1. Contaminantes que afectan la calidad del agua | 2 |
| Tabla 2. Límites de descarga a cuerpos de agua dulce | 8 |
| Tabla 3 Clasificación de la toxicidad de productos farmacéuticos a organismos | 10 |
| Tabla 4. Potencial redox de los oxidantes | 15 |
| Tabla 5. Reactivos utilizados en laboratorio | 17 |
| Tabla 6. Equipos utilizados en laboratorio | 17 |
| Tabla 7. Proporciones de reactivos para la oxidación fenton..... | 20 |
| Tabla 8. Parámetros fisicoquímicos iniciales | 23 |
| Tabla 9. Parámetros fisicoquímicos de la muestra compuesta..... | 24 |
| Tabla 10. Determinación de las dosis óptimas de coagulantes | 25 |
| Tabla 11. Resultados de la oxidación avanzada con fenton y ozono..... | 28 |
| Tabla 12. Resultados del tratamiento con el sistema de lodos activos | 30 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1. Molécula de paracetamol..... | 11 |
| Figura 2. Molécula de ibuprofeno | 13 |
| Figura 3. Estabilidad de los coloides | 14 |
| Figura 4. Tratamiento mediante lodos activos | 21 |
| Figura 5. Agua tratada con el sistema de lodos activos | 22 |
| Figura 6. Valores de pH con los diferentes coagulantes | 26 |
| Figura 7. Valores de turbidez con los diferentes coagulantes | 26 |
| Figura 8. Gráfica del análisis ANOVA de la turbidez con los diferentes coagulantes | 27 |

| | |
|---|----|
| Figura 9. Valores de DQO posteriores a la oxidación | 29 |
| Figura 10. Relación DBO5/DQO de entrada y salida..... | 29 |
| Figura 11. Disminución de la DQO con el tratamiento de lodos activos..... | 31 |

ÍNDICE DE ANEXOS

| | |
|---|----|
| Anexo 1. Gráfica de Probabilidad de la DQO | 40 |
| Anexo 2. Gráfica de Probabilidad del pH | 40 |
| Anexo 3. Gráfica de Probabilidad de la Turbidez | 41 |
| Anexo 4. Gráfica de Probabilidad de la Conductividad..... | 41 |
| Anexo 5. Gráfica de Probabilidad del Amoniacó ($NH_3 - N$)..... | 42 |
| Anexo 6. Gráfica de Probabilidad del Amoniacó (NH_3)..... | 42 |
| Anexo 7. Gráfica de Probabilidad del Amoniacó (NH_4^*)..... | 43 |
| Anexo 8. Gráfica de Probabilidad del Fósforo (P) | 43 |
| Anexo 9. Gráfica de Probabilidad del Fósforo (PO_4) | 44 |
| Anexo 10. Gráfica de Probabilidad del Fósforo (P_2O_5) | 44 |
| Anexo 11. Gráfica de Probabilidad del Nitrato (NO_3-N)..... | 45 |
| Anexo 12. Gráfica de Probabilidad del Nitrato (NO_3)..... | 45 |

RESUMEN

Actualmente en nuestro país la industria farmacéutica no es muy desarrollada, ya que cuenta con pocos laboratorios certificados para la ejecución de esta actividad productiva, con lo cual surge un desconocimiento con los residuos que se generan y a su vez con la forma adecuada de tratamiento que se les debe dar, donde probablemente el recurso hídrico sería el más afectado.

Los contaminantes Emergentes (CE) que se encuentran son persistentes y muy difícil de remover, es por eso que se deben optar por POA's, mismos que permiten fraccionar las estructuras complejas volviéndolas más simples y fáciles de degradar. Este proceso inicia con aplicar una precipitación química para luego emplear una técnica combinada de oxidación avanzada que comprende una mezcla de sulfato ferroso, peróxido de hidrógeno y ozono durante un tiempo de contacto de 30 minutos de permanencia y agitación en un equipo de jarras, para luego de un reposo de 30 minutos adicionales comprobar la disminución de la carga contaminante y proceder con un tratamiento biológico de lodos activos, el cual se comprobó al paso de los días la reducción del valor de la DQO y el aumento de la DBO₅.

Los resultados que se obtuvieron tras el tratamiento con oxidación fueron de 0.60 en la relación de DBO₅/DQO y posterior a la aplicación del sistema de lodos activados se alcanzó un valor de DQO de 189 mg/L al sexto día, mismo que está bajo el límite máximo establecido y confirma la efectividad en la descontaminación.

ABSTRACT

Currently in our country the pharmaceutical industry is not very developed, since it has few laboratories certified for the execution of this productive activity, which causes an ignorance with the residues that are generated and in turn with the appropriate form of treatment that is should give them, where probably the water resource would be the most affected.

The Emergent pollutants (EC) found are persistent and very difficult to remove, that is why they should opt for POAs, which allow to fractionate the complex structures making them simpler and easier to degrade. This process starts with applying a chemical precipitation and then employs a combined advanced oxidation technique comprising a mixture of ferrous sulfate, hydrogen peroxide and ozone for a contact time of 30 minutes of permanence and stirring in a jar set, of an additional 30 minutes rest check the reduction of the pollutant load and proceed with a biological treatment of active sludge, which was checked at the passage of days the reduction of COD value and increase of BOD₅.

The results that were obtained after the oxidation treatment were 0.60 in the ratio of BOD₅ / COD and after the application of the activated sludge system a COD value of 189 mg / L was reached at the sixth day, which is under the limit established and confirms the effectiveness in the decontamination.

Siglas y abreviaturas

| | |
|-------------|--|
| BPM | Buenas Prácticas de Manufactura |
| CE | Contaminantes Emergentes |
| DBO | Demanda Bioquímica de Oxígeno |
| DQO | Demanda Química de Oxígeno |
| LMP | Límite Máximo Permisible |
| MAE | Ministerio del Ambiente |
| POAs | Procesos de Oxidación Avanzada |
| PTAR | Planta de Tratamiento de Agua Residual |

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Problema

El agua al ser uno de los compuestos más importantes para el desarrollo de la vida en el planeta en la actualidad es altamente demandada por una población en crecimiento que necesita de este recurso para la ejecución de todas sus actividades tanto fisiológicas como productivas, en Ecuador se tiene una gran disponibilidad de este recurso debido a nuestra geografía y localización espacial. El principal uso del agua en el país es el agrícola con el 80% destinada a esta actividad, seguido del uso doméstico con un 13% y con un 7% está el uso industrial (CEPAL, 2012), aunque el uso en la parte industrial es relativamente bajo en comparación con las otras actividades; éste es uno de los mayores problemas de contaminación ya que las aguas utilizadas son liberadas con una serie de contaminantes nocivos para los ecosistemas receptores, que a su vez afecta gravemente a la calidad de esa fuente hídrica y a los seres vivos que dependen de ella.

La contaminación y el deterioro en la calidad del agua para el uso humano se han visto reflejados principalmente en la población vulnerable la cual sufre de enfermedades relacionadas con este recurso en donde en países en desarrollo mueren cerca de 2.2 millones de personas cada año (Fernández & Mortier, 2005), nuestra Constitución en el capítulo segundo, sección primera, artículo 14 menciona: “El derecho humano al agua es fundamental e irrenunciable. El agua constituye patrimonio nacional estratégico de uso público, inalienable, imprescriptible, inembargable y esencial para la vida” (CONSTITUCION DE LA REPUBLICA DEL ECUADOR, 2008), pese a ser un derecho de cada ciudadano tener el acceso a un ambiente sano y a un agua de calidad esto no se ve reflejado en la realidad ya que

muchas industrias que ejercen sus actividades no tratan sus residuos de la mejor manera, entre estos el agua.

En el país el ente encargado de todo control es el Ministerio de Ambiente (MAE), el cual es el encargado de que cada empresa con actividad productiva de transformación de recursos cumpla de manera obligatoria con la responsabilidad ambiental, mitigando todo perjuicio ocasionado o a su vez reduciendo su contaminación hasta niveles que la ley medioambiental lo admita (Escalante, 2014). Alrededor del 70% de los desechos que emiten las industrias van a contaminar algún suministro de agua que posteriormente va a ser utilizado por una población ya que al no contar con el tratamiento adecuado o a su vez tenerlo de manera deficiente ocasionará a la larga pérdidas humanas y ecológicas (Fernández & Mortier, 2005). Otro punto a tomar en cuenta es el acarreo de contaminantes, que al ser éstos muy poco degradables y estables van a permanecer constantes en todo el cauce del cuerpo de agua perjudicando también una serie de cuencas y micro cuencas aledañas y posteriormente si es el caso hasta llegar a las zonas costeras donde afectará de diferente manera a la fauna y flora presente en el lugar (Escobar, 2002). A continuación en la Tabla 1, se puede citar algunos de los principales tipos de contaminantes que se encuentran en cuerpos de agua y que dependiendo de su concentración pueden ser nocivos para la salud de los seres vivos.

Tabla 1. Contaminantes que afectan la calidad del agua

| CONTAMINANTES Y FUENTES QUE AFECTAN LA CALIDAD DEL AGUA | |
|--|--|
| Contaminantes y procesos | Fuentes |
| Contaminantes orgánicos | Fuentes industriales, domésticas, asentamientos humanos. |
| Nutrientes | Fuentes domésticas, industriales, escorrentía agrícola. |

| | |
|--|---|
| Metales pesados | Fuentes industriales, mineras, asentamientos humanos, actividades militares. |
| Contaminación microbiológica | Fuentes municipales |
| Compuestos tóxicos orgánicos | Fuentes industriales, asentamientos humanos, escorrentía agrícola |
| Químicos traza y compuestos farmacéuticos | Industria química y farmacia. |
| Partículas suspendidas | Industria, asentamientos humanos, escorrentía agrícola y cambios en el uso de la tierra. |
| Desechos nucleares | Plantas nucleares, ensayos nucleares, desechos hospitalarios, desechos industriales |
| Salinización | Presencia de sales en los suelos, la que aflora por carecerse de un buen drenaje, irrigación con agua salobre, agua de yacimientos secundarios de petróleo. |
| Acidificación | Fuentes industriales y fuentes municipales. |

Fuente: (Kraemer, Choudhury, & Kampa, 2001)

El sector farmacéutico dentro de nuestro país no es muy desarrollado ya que solo produce un 20% de la demanda local, a comparación con la producción de otros países latinoamericanos que llega entre el 50 y el 70% de participación de la industria nacional (VISTAZO, 2014). Aunque el sector ha evolucionado con los años, éste necesita cada vez mayor inversión para el implemento de tecnología que permita la elaboración de los medicamentos, debido a que la demanda de los mismos crece aceleradamente, se estima que para los siguientes años esta producción crezca aún más por motivo de la importancia que tiene este mercado en el cuidado de la salud y en el fomento de la manufactura y mano de obra nacional (ASOCIACIÓN DE LABORATORIOS FARMACÉUTICOS ECUATORIANOS, 2013). Actualmente existen alrededor de 285 laboratorios que elaboran alguna clase de

medicamento pero solo 22 de ellos poseen certificaciones de BPM o que producen medicinas de calidad, los laboratorios irregulares generan un riesgo en la salud de quienes consumen las medicinas y otro de los riesgos es para el ambiente ya que al no contar con un buen manejo de residuos tanto solidos como líquidos pueden estar contaminando y poniendo en peligro ecosistemas sensibles e intolerantes a los compuestos vertidos (VISTAZO, 2014).

1.2.Delimitación

Este estudio fue realizado en la ciudad de Quito, provincia de Pichincha con muestras tomadas de una empresa que elabora productos farmacéuticos de uso humano no estériles, la información de la misma se mantendrá en absoluta reserva debido a motivos de seguridad y de derechos de confidencialidad.

1.3.Explicación del problema

Al ir en desarrollo la industria farmacéutica, también se incrementará la producción de los residuos los cuales al no ser tratados de la manera adecuada ocasionarán graves consecuencias al entrar en contacto en la naturaleza en donde uno de los elementos afectados principalmente será el recurso hídrico. Las aguas procedentes de esta industria presentan compuestos orgánicos que son persistentes y estables en el ambiente, características de estos efluentes son los valores elevados de DQO y mínimas cantidades de DBO_5 , lo que originan que sistemas de tratamiento de aguas residuales convencionales no sean los adecuados o tengan muy baja eficiencia en la descontaminación, que representa inconvenientes al momento de cumplir con las normativas ambientales vigentes.

Para la realización y comprobación de la investigación se han propuesto las siguientes hipótesis:

Hi: El agua residual procedente de la industria farmacéutica no puede ser tratada por una planta de tratamiento convencional.

Ho: mediante la utilización de un método de oxidación avanzada se logrará aumentar la biodegradabilidad del agua para que esta sea tratada mediante un sistema de tratamiento convencional.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo General

Determinar la técnica de oxidación avanzada adecuada mediante la cual se optimice las condiciones de biodegradabilidad del agua residual que contiene Ibuprofeno y Paracetamol mediante el aumento de la relación DBO_5/DQO , hasta que este afluente pueda ser tratado en un sistema convencional.

2.2. Objetivos Específicos

- Determinar la metodología analítica del ibuprofeno, paracetamol, DQO y DBO_5 .
- Caracterizar el efluente de una PTAR farmacéutica contaminada con ibuprofeno y paracetamol
- Estimar las concentraciones adecuadas en las que los reactivos adquieren mayor eficiencia en los procesos oxidativos.

3. MARCO TEÓRICO

3.1. Aguas residuales industriales

Las aguas residuales industriales son aquellas que resultan de algún proceso productivo de elaboración o transformación de un bien material. Todas estas aguas al ser procedentes de diferentes actividades industriales poseen una gran variedad de contaminantes, los mismos que tienen diferentes impactos sobre los ecosistemas a los cuales se vierten ya que se alteran los parámetros naturales (Forero, Ortíz, & Ríos, 2005).

Los principales compuestos contaminantes que se encuentran en las aguas son en su mayoría materia orgánica, pero por otro lado también existen otros compuestos que dependiendo del tipo de industria son desechados a la fuente hídrica más cercana y en ciertos casos sin un tratamiento previo. Los compuestos que se encuentran son: agentes patógenos como virus, bacterias y desechos orgánicos, los cuales en su mayoría son fácilmente degradables por las bacterias que se encuentran en el agua mediante la utilización de oxígeno para llevarlo a cabo, residuos agroquímicos, sustancias inorgánicas como metales pesados, residuos de hidrocarburos procedentes del petróleo, sustancias orgánicas originarias de la elaboración de los derivados del petróleo como plásticos, detergentes, entre otros (Rodríguez, 2009).

La legislación ecuatoriana vigente regulariza los vertidos hacia cuerpos de agua dulce y establece un límite permisible para la descarga de cada compuesto o contaminante, en la Tabla 2 se puede observar detalladamente la concentración límite y a la cual debe regirse cada industria para la evacuación de sus aguas.

Tabla 2. Límites de descarga a cuerpos de agua dulce

| PARÁMETRO | EXPRESADO COMO | UNIDAD | LÍMITE MÁXIMO PERMISIBLE |
|--|-------------------------------|-------------------|---------------------------------|
| Aceites y grasas | Sustancias solubles en hexano | mg/L | 30 |
| Aluminio | Al | mg/L | 5 |
| Arsénico total | As | mg/L | 0,1 |
| Bario | Ba | mg/L | 2 |
| Boro total | B | mg/L | 2 |
| Cadmio | Cd | mg/L | 0,02 |
| Cianuro total | CN* | mg/L | 0,1 |
| Cloro activo | Cl | mg/L | 0,5 |
| Cloroformo | Ext. Carbón cloroformo ECC | mg/L | 0,1 |
| Cloruros | Cl ⁻ | mg/L | 1000 |
| Cobre | Cu | mg/L | 1 |
| Cobalto | Co | mg/L | 0,5 |
| Coliformes fecales | NMP | NMP/100 mL | 2000 |
| Color real | Color real | Unidades de color | *Inapreciable en dilución: 1/20 |
| Compuestos fenólicos | Expresado como fenol | mg/L | 0,2 |
| Cromo Hexavalente | Cr ⁺⁶ | mg/L | 0,5 |
| Demanda bioquímica de oxígeno (5 días) | DBO ₅ | mg/L | 100 |
| Demanda química de oxígeno | DQO | mg/L | 200 |
| Estaño | Sn | mg/L | 5 |
| Fluoruros | F | mg/L | 5 |
| Fósforo total | P | mg/L | 10 |
| Hierro | Fe | mg/L | 10 |
| Hidrocarburos totales | TPH | mg/L | 20 |
| Materia flotante | Visible | | Ausencia |
| Manganeso | Mn | mg/L | 2 |
| Mercurio (total) | Hg | mg/L | 0,005 |
| Níquel | Ni | mg/L | 2 |
| Nitrógeno amoniacal | N | mg/L | 30 |
| Nitrógeno total kjedahl | N | mg/L | 50 |

| | | | |
|-------------------------------|--|------|-------------------------|
| Compuestos órgano clorados | Organoclorados totales | mg/L | 0,05 |
| Organofosforados y carbamatos | Organofosforados totales | mg/L | 0,1 |
| Plata | Ag | mg/L | 0,1 |
| Plomo | Pb | mg/L | 0,2 |
| Potencial de hidrógeno | pH | mg/L | 6 - 9 |
| Selenio | Se | mg/L | 0,1 |
| Sulfuros | S | mg/L | 0,5 |
| Sólidos Suspendidos | SS | mg/L | 130 |
| Sulfatos | SO4 | mg/L | 1000 |
| Temperatura | | °C | Condición natural ±3 |
| Tenso activos | Substancias activas al alcohol de metileno | mg/L | 0,5 |
| Turbidez | | NTU | ** |
| Zinc | Zn | mg/L | 5 |

Fuente: (Ministerio del Ambiente, 2015)

3.2. Aguas residuales de origen farmacéutico

Debido a la alta demanda de fármacos que existe en la actualidad por el incremento poblacional, también se ha incrementado la fabricación de los mismos y a su vez aumentando la utilización del recurso en el proceso productivo, de la misma manera sucede con los residuos líquidos que se generan ya que van directamente hacia las fuentes de agua en donde se provoca un gran impacto en el cuerpo que lo recepta y en su entorno. Todos los contaminantes que proceden de la industria farmacéutica se denominan Contaminantes Emergentes (CE), estos contaminantes se caracterizan por poseer una estructura muy compleja lo que en ciertos casos los hace muy persistentes para ser degradados y al entrar en contacto con un ecosistema acuático puede causar ciertas alteraciones como la bio acumulación en los seres vivos e ingresan en su cadena trófica (Miceli-Montesinos, Nájera, Rojas, Quintero, & Orantes, 2014).

Los CE pueden ser encontrados en el agua en concentraciones relativamente bajas llamadas concentraciones traza, las cuales al entrar en contacto con el medio

acuoso disminuyen su concentración haciéndose difícil su detección. Los principales productos farmacéuticos que se encuentran en las aguas son los analgésicos, antibióticos, anti convulsionantes, hormonas, entre otros (Valdez, 2009). A continuación en la tabla 3, se enlista el grado de toxicidad y afectación de cada tipo de productos fármacos en los diferentes ecosistemas acuáticos.

Tabla 3 Clasificación de la toxicidad de productos farmacéuticos a organismos

| Sustancia | Extremadamente tóxico CE50 <0.1mg/l | Muy tóxico CE50 0.1-1 mg/l | Tóxico CE50 1-10mg/l | Dañino CE50 10-100> mg/l | No tóxico CE50 >100 mg/l |
|-------------------|-------------------------------------|----------------------------|----------------------|--------------------------|--------------------------|
| Analgésicos | | | D | D,E | |
| Antibióticos | A | B | | | |
| Antidepresivos | | D | | | |
| Antiepilépticos | | | C | | D,E |
| Cardio-vasculares | | D | | | |
| Citostáticos D | | A | | D,E | |

Dónde: A- microorganismo; B-alga; C- Cnidarias; D.-crustáceos; E- peces

Fuente: (Valdez, 2009)

Todos estos compuestos afectan de diferente manera según como sea su emisión hacia el ambiente, si bien la mayor afectación es hacia el medio acuoso también se puede dar la contaminación hacia la atmosfera por medio de compuestos volátiles, polvo, partículas y en ciertos casos la liberación de virus o microorganismos; en otro caso también peligroso es la contaminación hacia el suelo por la generación de residuos sólidos con residuos de compuestos elaborados que van a alterar la carga microbiana natural y la producción del mismo (Ramos, 2006).

Estas aguas por lo general presentan características diferentes a las que se obtienen de otras industrias debido al tipo de materias primas y procesos que se utilizan en la elaboración de las medicinas, entre las más generales estarán: baja

carga orgánica, relaciones de DBO/DQO en su mayoría superiores a 0,4, pH cercanos a 7, bajo contenido de nitrógeno y fósforo, relaciones de DBO: N: P bajas, entre otras, tales peculiaridades alteran el tratamiento de desinfección convencional del agua (Ramos, Espinosa, López, & Pellón, 2005)

3.3. El Paracetamol

El Paracetamol (N-acetil-paramino fenol, acetaminofén), es un analgésico y antipirético no narcótico, ampliamente utilizado hoy en día ya que presta múltiples beneficios en el tratamiento de dolores leves a moderados (Rawlins, Henderson, & Hijab, 1977). Debido a sus propiedades este se absorbe rápidamente por vía oral y se distribuye de manera eficaz por los tejidos hasta ser metabolizado en el hígado mediante conjugación de su grupo para-hidroxilo con sulfatos y ácido glucurónico, hasta en un 90 % del total del fármaco (Russo, s. f.).

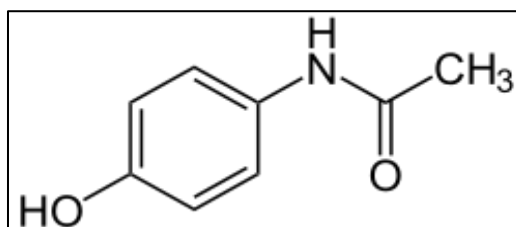


Figura 1. Molécula de paracetamol

Una pequeña parte del fármaco no es asimilada ni conjugada por el cuerpo humano y es eliminado mediante la orina, esta pequeña parte corresponde a menos del 5% de la dosis ingerida, por esta razón es seguro su uso así como su efectividad en el tratamiento de la afección, una vez eliminada del cuerpo humano, esta molécula al contacto con el ambiente no sufre cambio alguno y permanece persistente, por lo cual tiene efectos adversos principalmente en ecosistemas acuáticos, debido al largo tiempo de permanencia, contacto e ingesta. Las consecuencias de este fármaco

principalmente se han determinado en parámetros específicos como son el nivel de concentración según suma neta y la tasa de crecimiento y reproducción (Acevedo, 2017).

3.4. El Ibuprofeno

Al igual que el paracetamol, el ibuprofeno es un analgésico no pirético muy utilizado, estudiado y reproducido en el mundo, este compuesto fue uno de los primeros derivados del ácido fenilpropiónico, el cual una vez que fue desarrollado exitosamente sirvió para la elaboración de otros compuestos adicionales como son el naproxeno, fenoprofeno, ketoprofeno, flurbiprofeno, ácido tiaprofénico, oxaprozina y otros derivados que tienen poca utilización en el campo medicinal pero que son utilizados para tratar fines en específico (García, 2007).

Este compuesto es caracterizado principalmente por su alta solubilidad en los tejidos pero baja en el agua, por este motivo es que resulta rápida la permeabilidad al ser metabolizado por el organismo, aunque depende varios factores fisiológicos en la velocidad para su completa absorción, en general es un fármaco muy seguro en su uso humano y recomendado por científicos de todo el mundo (Gómez, Martínez, & Martínez, 2010)

El ibuprofeno al ser altamente demandado por la sociedad es replicable en gran cantidad por las empresas farmacéuticas, y a su vez es fuente de investigación debido a que es uno de los principales CE con un elevado impacto económico y ambiental con los que se tienen que lidiar en estos días ya que su concentración en fuentes de agua dulce es relativamente elevada en un rango de 0,49 a 990 ug/L (Papamija & Sarria, 2010).

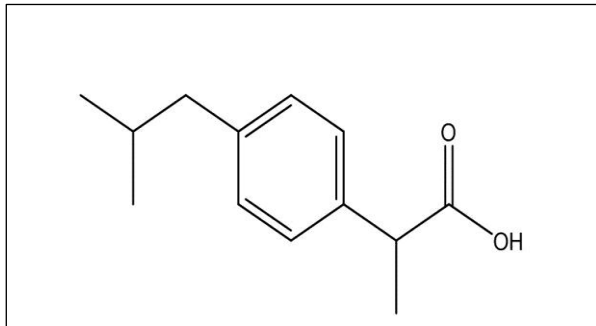


Figura 2. Molécula de ibuprofeno

Pese a que se exige la depuración de este tipo de compuestos previo al vertido de las aguas, estos de alguna manera llegan en concentraciones altas a las fuentes hídricas y suponen un riesgo principalmente para las algas presentes en el agua, los crustáceos y los peces, en estos últimos el riesgo aumenta debido al procesos de bioacumulación al ingerir directamente el compuesto disuelto en el agua o a su vez presente en su alimento (Elorriaga, Marino, Carriquiriborde, & Ronco, 2012).

3.5. Proceso de precipitación química

El agua en su estado líquido puede tener una serie de sustancias y compuestos que muchas veces debido a su tamaño y masa pueden ser sedimentados fácilmente pero en otros caso las partículas pueden ser tan pequeñas que se mantienen en suspensión hasta que un proceso fisicoquímico las obligue a sedimentarse, todo esto se centra en la teoría de la coagulación en donde las partículas que se encuentran latentes están cargadas negativamente y se forman fuerzas electrostáticas de repulsión que superan las fuerzas de Van der Waals y por lo tanto se mantienen en ese estado y no precipitan (Acosta, 2006).

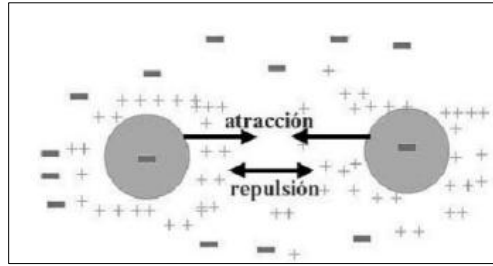


Figura 3. Estabilidad de los coloides

Estas fuerzas que actúan como se puede observar en la Figura 3 se pueden opacar y neutralizar mediante el proceso de coagulación para lo cual se tienen que añadir en diversas concentraciones de sales de aluminio o hierro dependiendo del nivel de partículas en suspensión. Estas sales son llamadas coagulantes que al momento de entrar en contacto con el agua forman cationes trivalentes de aluminio o hierro los cuales anulan las cargas eléctricas negativas que tienen las partículas suspendidas aglomerándolas en partículas de mayor tamaño llamados flóculos las cuales están en condiciones de precipitar (Acosta, 2006). Este proceso por lo general tiene que ir acompañado por otros tratamientos para lograr una total descontaminación, para cual se optaría por un sistema biológico o de desinfección microbiana (Eliet, Llanes, Fernández, & Bataller, 2010).

3.6. Procesos de oxidación avanzada

Los POA's son procesos fisicoquímicos que permiten generar especies que son altamente reactivas como el radical hidroxilo y que pueda oxidar una carga contaminante que esté presente en un agua residual y que no es posible tratarlo con un sistema convencional (Papamija & Sarria, 2010). Existen diversas maneras para generar estos radicales y la efectividad de cada uno de ellos dependerá del tipo de contaminante a tratar, debido a su la complejidad y resistencia, entre los métodos conocidos tenemos: UV/H₂O₂, UV/Ozono, Ozono/H₂O₂, Fe₂+/H₂O₂ (Fenton), Foto-

Fenton, UV/TiO₂ (fotocatálisis heterogénea), irradiación con haz de electrones, oxidación supercrítica del agua, entre otros (Bonilla, 2006).

Tabla 4. Potencial redox de los oxidantes

| Especie oxidante | Potencial redox (V) |
|-------------------------|----------------------------|
| Radical hidroxilo | 2,8 |
| Ozono | 2,07 |
| Peróxido de hidrógeno | 1,78 |
| Permanganato | 1,69 |
| Dióxido de cloro | 1,56 |
| Cloruro | 1,36 |
| Oxígeno | 1,23 |

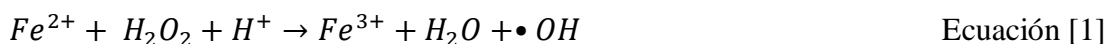
Fuente: (Bonilla, 2006)

En la Tabla 4 se presentan los valores del potencial redox que tienen algunos de los oxidantes que son utilizados más comúnmente en el tratamiento de las aguas residuales y en el cual se puede verificar el alto poder oxidativo que tiene el radical hidroxilo seguido por el ozono, que aunque resulta costosa su implementación es usado ampliamente en este campo de tratamiento. En ocasiones, para aumentar la efectividad de descontaminación se ha optado por la combinación de oxidantes para la obtención de mejores resultados, en ciertos casos significa un problema tratar un efluente con este sistema ya que resulta demasiado costoso en la economía de la empresa debido al volumen de agua residual a tratar que se tiene, por lo cual se debería elegir a la par un sistema alternativo convencional como un reactor biológico para que de esta manera se consiga la máxima economía del oxidante.

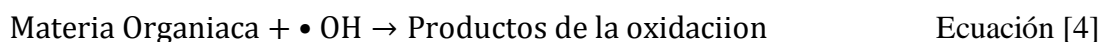
3.7. Oxidación avanzada mediante fenton

El proceso oxidativo llamado fenton es un tratamiento fisicoquímico que se basa en la generación de radicales hidroxilo en cantidades suficientes como para degradación el contaminante, a partir de la descomposición catalítica del peróxido de

hidrógeno en un medio ácido junto con una sal de hierro en este caso el sulfato ferroso (Ainhoa, Chica, & Peñuela, 2014). La ecuación [1] describe el mecanismo de formación de los radicales hidroxilos mediante la reacción fenton



La ecuación [2] indica que además de formarse los radicales $\bullet OH$, también se generan radicales per hidroxilo (HO_2°), los mismos que son los encargados de realizar una reacción de oxidación en cadena hasta eliminar la materia oxidable como muestran las ecuaciones [3] y [4] (Rodriguez, 2009).



Este sistema es el más utilizado en el tratamiento de aguas industriales por su relativo bajo costo y disponibilidad, ya que el hierro es un elemento que se encuentra en abundancia al igual que el peróxido de hidrogeno. Una de las ventajas más notorias dentro de este proceso es el fácil manejo de los reactivos utilizados por no presentar alto grado de peligrosidad para el personal que está en contacto directo con los mismos y así también por la naturaleza ya que es ambientalmente inocuo, por otro lado en este proceso se lleva a cabo mediante el consumo de un ión Fe^{2+} por cada radical $OH\bullet$ producido, lo que significa que se necesita una cantidad considerable de Fe^{2+} para realizar todo el proceso requerido de oxidación hasta alcanzar el nivel máximo de eficiencia (Bonilla, 2006).

4. MATERIALES Y METODOLOGÍA

4.1. Reactivos y Equipos

Para los análisis tanto preliminares como posteriores al tratamiento, se utilizaron en laboratorio una serie de reactivos descritos a continuación en la Tabla 5, mismos que se mantuvieron constantes en su uso mediante toda la fase que duró la experimentación.

Tabla 5. Reactivos utilizados en laboratorio

| Reactivo | Fórmula molecular | Concentración |
|-----------------------------------|----------------------|---------------|
| Sulfato de Aluminio | $Al_2(SO_4)_3$ | >99% |
| Poli cloruro de aluminio | $Al_2(OH)_3Cl$ | >99% |
| Poli cloruro de aluminio líquido | $Al_2(OH)_3Cl$ | >99% |
| Ácido sulfúrico | H_2SO_4 | 98% |
| Hidróxido de sodio | NaOH | >98% |
| Peróxido de hidrógeno | H_2O_2 | 30% vol. |
| Sulfato de hierro hepta hidratado | $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ | >99% |
| Cloruro férrico | $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ | >97% |

Fuente: (Isch, 2016)

Los equipos que se utilizaron para la observación y la determinación de los parámetros del agua residual durante la experimentación se detallan posteriormente en la Tabla 6.

Tabla 6. Equipos utilizados en laboratorio

| Equipos analíticos | | |
|---------------------------|----------------------|----------|
| Equipo | Marca | Modelo |
| Oxidímetro | METTLER TOLEDO | Seven2Go |
| Turbidímetro | ORBECO HELLIGE | TB200 |
| pHmetro y conductivímetro | HORIBA LAQUA act. | F-74 |
| Equipos procedimentales | | |

| Equipo | Marca | Modelo |
|-------------------|---------------------|---------------|
| Espectrofotómetro | HANNA | HI 83099 |
| Estufa | BOEKEL | 107905 |
| Test de jarras | VELP Scientifica | JLT6 |
| Incubadora | SCP SCIENCE | QQB900 |
| Balanza analítica | METTLER TOLEDO | ML-204 |

Elaborado por: R. Vallejo

4.2. Metodología utilizada en la fase experimental

4.2.1. Muestreo

Las muestras del agua residual a ser tratadas fueron tomadas de un efluente de una industria farmacéutica que elabora medicamentos que contienen los CE. En el procedimiento experimental se procedió a la recolección de seis muestras tomadas en diferentes días de distintas producciones de medicamentos, lo cual nos permitirá tener valores aproximados de caudal de agua producido y así también de las concentraciones de los contaminantes presentes.

4.2.2. Análisis preliminar

Inicialmente a cada muestra tomada se le realizó el análisis de varios parámetros físicos y químicos para comprobar el estado y las condiciones con las que sale el agua del proceso productivo, estos parámetros medidos fueron los siguientes: pH, conductividad, turbidez, DQO, DBO₅, fósforo, amoníaco y nitratos.

Una vez realizada la medición de cada ejemplar se procedió a elaborar una muestra compuesta formada por el agua residual de los 4 días que presentaron los mayores índices de contaminación, obteniendo así una nueva muestra inicial homogénea y a la misma que se realizó nuevamente los análisis de todos parámetros

para tener en cuenta un punto de partida fijo y proceder con la siguiente fase experimental.

4.2.3. Precipitación química

A continuación se realizó un tratamiento de coagulación-floculación, para esto fue necesario primero regular el pH a 7 por motivo de que los coagulantes tienen un porcentaje mayor de remoción y de efectividad con pH cercanos al neutro, luego de esto se elaboró una prueba de jarras inicial para determinar las dosis óptimas de cada coagulante utilizado, para esto en la primera prueba se colocó un litro de agua en cada vaso con una concentración de Sulfato de aluminio en proporciones de 0,1; 0,25; 0,5; 1; 1,5 y 3 gramos en cada una de las jarras y mezclándolos a una velocidad de 100 RPM durante 3 minutos y luego a 30 RPM durante 10 minutos, para luego dejar reposar 30 minutos más.

Una vez transcurrido ese tiempo se midió una vez más los parámetros físico-químicos, comprobando la disminución de la carga contaminante; de igual manera se procedió con los siguientes coagulantes que son el poli cloruro de aluminio sólido y el poli cloruro de aluminio en líquido.

Concluida la prueba de jarras con los tres coagulantes mencionados, se obtuvieron las cantidades óptimas de cada uno de ellos con los cuales se presentó la mayor remoción de contaminantes, seguidamente se realizó la segunda prueba de jarras tomando en cuenta solo las cantidades de coagulantes óptimas que se obtendrán.

4.2.4. Oxidación avanzada

Para proceder con el POA se tomó el agua residual tratada mediante la coagulación-floculación y se la pasó a través de un papel filtro para eliminar cualquier sólido suspendido que haya quedado presente, para continuar con el

proceso de oxidación fue necesario disminuir el pH a un valor de 2.8, ya que una reacción de oxidación mediante fenton se obtiene a valores de pH ácidos en donde se puede alcanzar la mayor cantidad de remoción, ya que esta reacción tiene el beneficio de producir un cambio en la estructura de los compuestos orgánicos que permite luego realizar un tratamiento biológico el cual ayuda a bajar por completo la contaminación e incrementar la degradabilidad (Méndez Novelo, Garcia Reyes, Castillo Borges, & Sauri Riancho, 2010), posterior a esto se colocó en cada una de las jarras la cantidad de un litro de agua clarificada y junto a ellas las cantidades de peróxido de hidrogeno y sulfato ferroso como muestra a continuación la Tabla 7.

Tabla 7. Proporciones de reactivos para la oxidación fenton

| Vaso | FeSO ₄ (mg) | H ₂ O ₂ (mL) |
|------|---------------------------|---------------------------------------|
| 1 | 185 | 0,9 |
| 2 | 185 | 1,7 |
| 3 | 185 | 2,9 |
| 4 | 185 | 9,3 |
| 5 | 185 | 16,3 |
| 6 | 185 | 25,6 |

Elaborado por: R. Vallejo

4.2.5. Combinación ozono-fenton

Adicional se realizó un tratamiento con ozono a la par con la oxidación con fenton, para lo cual en ozono fue obtenido mediante un generador y colocado en cada una de las jarras mediante una manguera de caucho con una piedra difusora, luego se procedió a colocarlas en la máquina de agitación por un periodo de tiempo de 30 minutos, tiempo en el cual permaneció mezclándose a una velocidad de 100 RPM y donde el ozono estuvo en contacto con la fase acuosa en todo momento. Finalizada la

prueba se tomaron las muestras para realizar los análisis fisicoquímicos correspondientes.

4.2.6. Tratamiento biológico

Para finalización de la experimentación y una vez comprobado que los valores de los contaminantes se han reducido, se procedió con un tratamiento biológico de lodos activados, para determinar de esta manera las tasas cinéticas de crecimiento microbiano, en donde se colocó en cada vaso una proporción de 0,66 litros de agua tratada por oxidación con un volumen de 0,33 litros de lodo activo, mismos que se conectaron a un sistema de aireación y sobre una plancha térmica ajustada a 20° C y 100 RPM de velocidad en el agitador magnético (Figura 3). Después de exactamente 20 horas, se procedió a parar la aireación, la agitación y la temperatura del primer vaso de precipitación y se depositó el agua en un cono Imhoff durante 4 horas hasta la sedimentación de los sólidos y tomando el agua clarificada para realizar análisis correspondientes (Figura 4), para los vasos siguientes se los analizó cada 20 horas posteriores al anterior vaso, evaluando de esta manera la forma de degradación de la materia oxidada.



Figura 4. Tratamiento mediante lodos activos



Figura 5. Agua tratada con el sistema de lodos activos

4.2.7. Análisis estadístico

Para el procesamiento de los resultados se utilizó el Método de Análisis “A”, que según Romero, (2009) en el libro de Tratamiento de Aguas Residuales, propone que ésta técnica se utiliza para tabular un número de variables menor a 20, en donde se analiza y se grafica la magnitud o valor del dato con el porcentaje o probabilidad de ocurrencia del mismo, realizándose una regresión lineal de los datos mediante ajuste de mínimos cuadrados. Para realizar este análisis de la manera señalada se hizo uso del Software Estadístico MiniTab, el cual realiza la regresión y ajuste de datos con el rango de error requerido así también en el nivel de confianza determinado al 95%, tal como establece la metodología propuesta.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. Resultados

5.1.1. Análisis Inicial

En cada una de las muestras tomadas en los diferentes días fue necesario realizar todos parámetros fisicoquímicos como muestra la Tabla 8, para evaluar la calidad del agua que se tenía y con la que se iba a realizar todo el proceso, dichas aguas presentaron valores distintos de contaminantes presentes, el parámetro más representativo es la DQO con el valor más alto que es de la muestra 6 tomada el 11/05/2017.

Tabla 8. Parámetros fisicoquímicos iniciales

| | | MUESTRA 1 | MUESTRA 2 | MUESTRA 3 | MUESTRA 4 | MUESTRA 5 | MUESTRA 6 |
|----------------------------------|-------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| | | Fecha: 25/04/2017 | Fecha: 27/04/2017 | Fecha: 03/05/2017 | Fecha: 05/05/2017 | Fecha: 09/05/2017 | Fecha: 11/05/2017 |
| pH | | 5,31 | 5,04 | 3,39 | 5,37 | 6,62 | 6,05 |
| Conductividad (ms/cm) | | 0,33 | 0,391 | 0,59 | 0,334 | 0,397 | 0,363 |
| Turbidez (NTU) | | 359,6 | 583,5 | 61,9 | 672,1 | 663,7 | 181 |
| Amoniaco RM (mg/L) | NH ₃ - N | 8,1 | 16,5 | 92,3 | 9,8 | 3,9 | 3,6 |
| | NH ₃ | 9,9 | 20 | 71,6 | 11,9 | 4,7 | 4,4 |
| | NH ₄ * N | 10,5 | 21,2 | 87 | 12,6 | 5 | 4,7 |
| Fosforo (mg/L) | P | 16 | 2 | 55 | 11 | 8 | 24 |
| | PO ₄ | 50 | 7 | 169 | 5 | 24 | 72 |
| | P ₂ O ₅ | 37 | 5 | 126 | 15 | 18 | 54 |
| Nitratos (mg/L) | NO ₃ - NO | 24 | 15 | 18 | 22 | 20 | 36 |
| | NO ₃ | 10,7 | 6,7 | 80 | 99 | 88 | 160 |
| DQO (mg/L) | | 13500 | 13601 | 26900 | 37450 | 31080 | 40440 |

Elaborado por: R. Vallejo

Una vez que se completaron los análisis de todas las muestras recolectadas se elaboró la muestra compuesta, para esto se colocaron en un recipiente dos litros de

cada agua que presentaron los mayores índices de DQO, se tomó este parámetro de referencia debido a que depende de éste el incremento en el índice de degradación del agua residual, entonces se colocaron los volúmenes establecidos de las muestras 3,4,5, y 6 para luego una vez homogenizada la nueva muestra realizar de nuevo los respectivos análisis dio como resultados los expresados en la Tabla 9, en cual se puede apreciar una disminución de la DQO por motivo de la degradación natural de los compuestos orgánicos presentes en las aguas de las muestras 3,4 y 5.

Tabla 9. Parámetros fisicoquímicos de la muestra compuesta

| MUESTRA COMPUESTA | | |
|----------------------------------|-------------------------------|-------|
| Fecha: 17/05/2017 | | |
| PARAMETROS INICIALES | | |
| pH | | 5,6 |
| Conductividad (ms/cm) | | 0,485 |
| Turbidez (NTU) | | 454,9 |
| | | |
| Amoniac RM (mg/L) | NH ₃ -N | 1,9 |
| | NH ₃ | 2,31 |
| | NH ₄ * | 2,45 |
| Fosforo (mg/L) | P | 5,7 |
| | PO ₄ | 17,4 |
| | P ₂ O ₅ | 13 |
| Nitratos (mg/L) | NO ₃ -NO | 5,5 |
| | NO ₃ | 24,4 |
| Cloro libre (mg/L) | | 0 |
| Dureza de calcio (mg/L) | CaCO ₃ | 0,14 |
| | Ca ²⁺ | 0,05 |
| Dureza de magnesio (mg/L) | CaCO ₃ | 2,05 |
| | Mg ²⁺ | 0,5 |
| DQO (mg/L) | | 24100 |

Elaborado por: R. Vallejo

5.1.2. Precipitación química

Con la nueva muestra analizada se realizó la prueba de jarras con los coagulantes mencionados para determinar las concentraciones óptimas con las se

produjo la mayor eficiencia de remoción de turbidez, las mismas que están descritas en la Tabla 10, para lo cual tuvimos que con el primer coagulante que fue el sulfato de aluminio se obtuvo que el valor más bajo se presentó en la jarra 5 con una concentración de 1.5 g/L de coagulante, para el segundo coagulante que es el poli cloruro de aluminio sólido se obtuvo que el valor más preciso se presentó en la jarra 4 con una concentración de 1 g/L de coagulante y para el tercer coagulante que es el poli cloruro de aluminio líquido se obtuvo que el valor más bajo se presentó en la jarra 5 con una concentración de 1.5 g/L. Una vez obtenidas estas concentraciones óptimas se procedió a realizar una nueva prueba de jarras para tener un agua clarificada para continuar con la fase de oxidación.

Tabla 10. Determinación de las dosis óptimas de coagulantes

| | coagulante: sulfato de aluminio | | | | | |
|-------------------------------|--|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| | JARRA 1 | JARRA 2 | JARRA 3 | JARRA 4 | JARRA 5 | JARRA 6 |
| Cantidad de coagulante | 0,1 gramos | 0,25 gramos | 0,5 gramos | 1 gramo | 1,5 gramos | 3 gramos |
| pH | 6,91 | 6,86 | 6,85 | 6,79 | 6,81 | 6,73 |
| TURBIDEZ | 79,13 | 6,46 | 3,62 | 2,13 | 0,56 | 2,22 |

| | coagulante: poli cloruro de aluminio sólido | | | | | |
|-------------------------------|--|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| | JARRA 1 | JARRA 2 | JARRA 3 | JARRA 4 | JARRA 5 | JARRA 6 |
| Cantidad de coagulante | 0,1 gramos | 0,25 gramos | 0,5 gramos | 1 gramo | 1,5 gramos | 3 gramos |
| pH | 6,66 | 6,72 | 6,7 | 6,76 | 6,96 | 6,83 |
| TURBIDEZ | 0,66 | 0,03 | 0,2 | 0 | 1,93 | 28,04 |

| | coagulante: poli cloruro de aluminio líquido | | | | | |
|-------------------------------|---|-----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| | JARRA 1 | JARRA 2 | JARRA 3 | JARRA 4 | JARRA 5 | JARRA 6 |
| Cantidad de coagulante | 0,1 mililitros | 0,25 mililitros | 0,5 mililitros | 1 mililitro | 1,5 mililitros | 3 mililitros |
| pH | 6,68 | 6,83 | 6,88 | 6,9 | 6,96 | 6,98 |
| TURBIDEZ | 16,36 | 0,76 | 1,45 | 0,7 | 0,28 | 0,54 |

Elaborado por: R. Vallejo

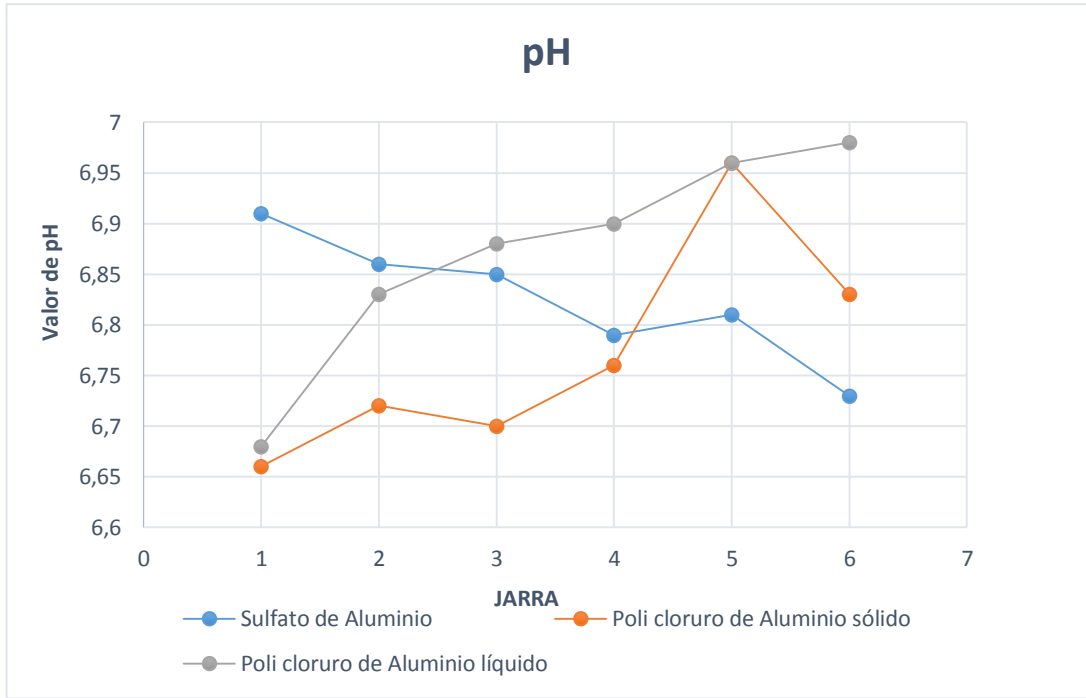


Figura 6. Valores de pH con los diferentes coagulantes

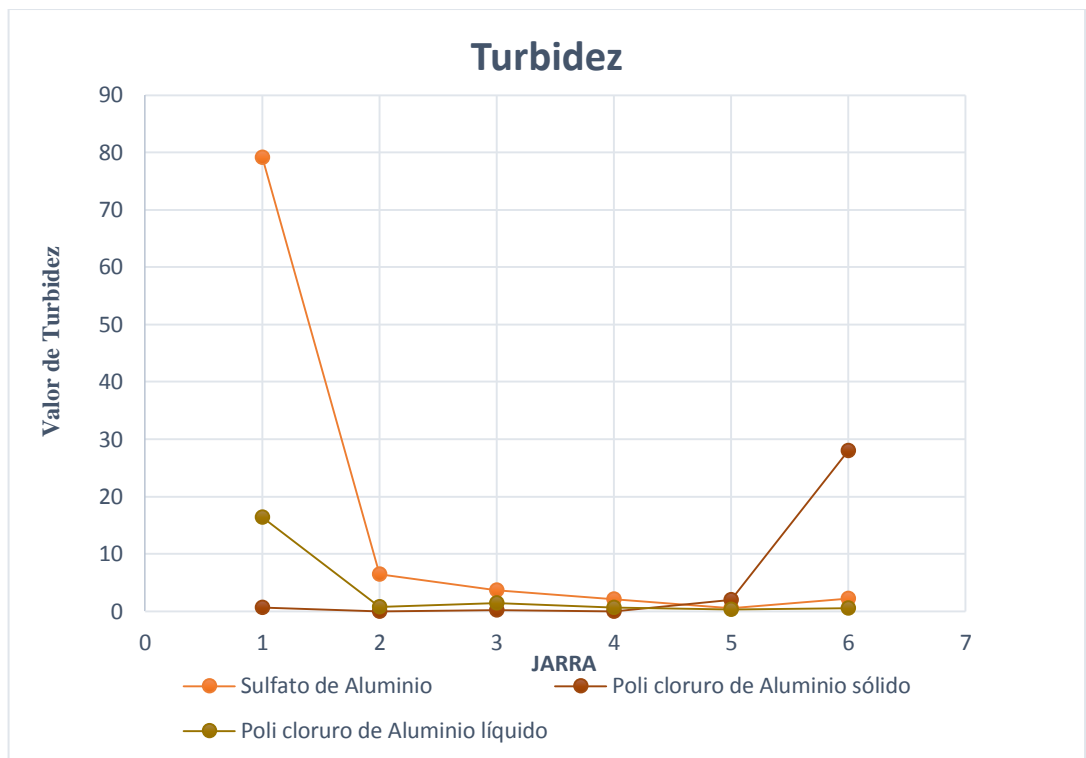


Figura 7. Valores de turbidez con los diferentes coagulantes

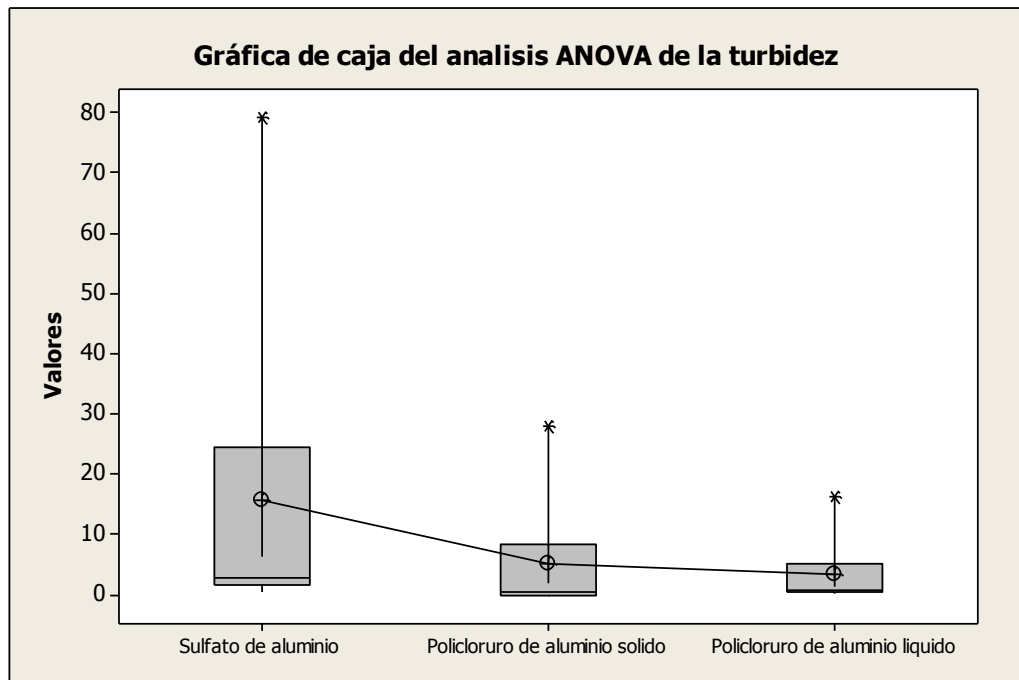


Figura 8. Gráfica del análisis ANOVA de la turbidez con los diferentes coagulantes

El análisis de varianza que se muestra en la figura 8, presenta el estudio estadístico de las medidas obtenidas de la turbidez luego de la precipitación química, en donde para el caso del sulfato de aluminio dentro de la caja se tienen los valores de los cuartiles de $Q1= 1,737$, $Q3= 24,627$ y con una media de $15,696$, con el poli cloruro de aluminio sólido se obtuvo un $Q1= 0,0225$, $Q3= 8,457$ y una media de $5,143$, finalmente para el poli cloruro de aluminio líquido se tuvo $Q1= 0,475$, $Q3= 5,177$ con una media de $3,348$. Al aplicar este análisis se pudo observar que los tratamientos aplicados no muestran una diferencia significativa y que sus medias no difieren en gran magnitud.

5.1.3. Oxidación avanzada combinada

Con el agua clarificada obtenida en el proceso de floculación-coagulación se pudo realizar la oxidación avanzada con la mezcla fenton y ozono, dando como resultado valores nuevos de los parámetros más importantes (ver Tabla 11) como es

el caso de la DQO, en la cual se observó una notoria disminución al concluir con la oxidación, donde se comprueba que el tratamiento funciona.

Tabla 11. Resultados de la oxidación avanzada con fenton y ozono

| CONCENTRACIONES DE OXIDANTES | | |
|-------------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|
| | H_2O_2 (mL) | Fe_2SO_4 (g) |
| JARRA 1 | 0,9 | 0,185 |
| JARRA 2 | 1,7 | 0,185 |
| JARRA 3 | 2,9 | 0,185 |
| JARRA 4 | 9,3 | 0,185 |
| JARRA 5 | 16,3 | 0,185 |
| JARRA 6 | 25,6 | 0,185 |

| PARAMETROS A LOS 30 MINUTOS DE OXIDACION FENTON Y OZONIFICACION | | |
|--|-----------|------------------|
| | pH | OD (mg/L) |
| JARRA 1 | 2,82 | 6,76 |
| JARRA 2 | 2,8 | 6,87 |
| JARRA 3 | 2,74 | 6,96 |
| JARRA 4 | 2,78 | 10,4 |
| JARRA 5 | 2,78 | 15,38 |
| JARRA 6 | 2,8 | 23,74 |

| PARAMETROS A LOS 30 MINUTOS DE REPOSO POSTERIORES A LA OXIDACION | | | |
|---|-----------|------------------|-------------------|
| | pH | OD (mg/L) | DQO (mg/L) |
| JARRA 1 | 2,81 | 6,06 | 12540 |
| JARRA 2 | 2,79 | 6,34 | 13876 |
| JARRA 3 | 2,74 | 6,99 | 13436 |
| JARRA 4 | 2,78 | 9,96 | 15546 |
| JARRA 5 | 2,79 | 15,05 | 14558 |
| JARRA 6 | 2,79 | 22,84 | 14656 |

Elaborado por: R. Vallejo

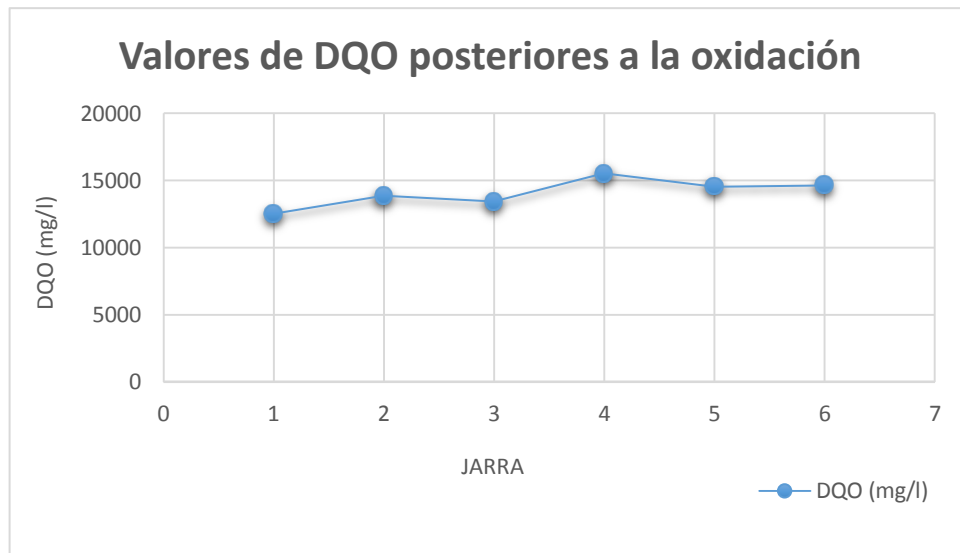


Figura 9. Valores de DQO posteriores a la oxidación

Antes del procedimiento final y luego de un tiempo de reposo de 2 horas, se procedió a tomar una muestra de agua tratada mediante la oxidación para realizar el análisis de biodegradabilidad del agua mediante la relación DBO_5/DQO , para esto se tiene un valor de $DBO_5 = 5944 \text{ mg/L}$ y de $DQO = 9828 \text{ mg/L}$, dándonos un valor de relación de 0.60, lo cual comprueba que es posible realizar un tratamiento biológico y que el mismo va a resultar eficiente.

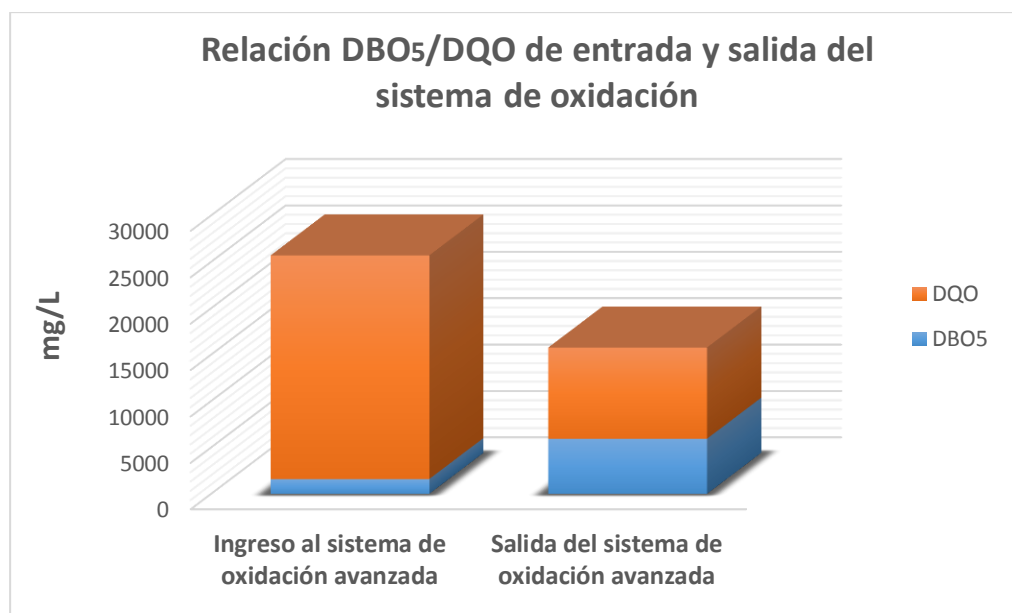


Figura 10. Relación DBO_5/DQO de entrada y salida

5.1.4. Tratamiento biológico

En la Tabla 12 están descritos los resultados de última etapa del proceso con el sistema de lodos activados, en donde a las primeras 20 horas de tratamiento con lodos hubo una reducción de la DQO a la mitad de la inicial y con el pasar los días la misma se fue reduciendo de una manera cada vez más evidente hasta llegar a un valor de 189 en el último día, dicho valor se encuentra bajo el límite máximo permisible dispuesto en la Norma de Calidad ambiental y descarga de efluentes: Recurso agua de la legislación (Ministerio del Ambiente, 2015).

Tabla 12. Resultados del tratamiento con el sistema de lodos activos

| | DIA 1 | DIA 2 | DIA 3 | DIA 4 | DIA 5 | DIA 6 |
|------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| | FECHA: 28/06/2017 | FECHA: 29/06/2017 | FECHA: 30/06/2017 | FECHA: 03/07/2017 | FECHA: 04/07/2017 | FECHA: 05/07/2017 |
| pH | 4,47 | 6,76 | 5,03 | 3,92 | 3,65 | 4,02 |
| Conductividad (ms/cm) | 0,337 | 0,347 | 0,315 | 0,392 | 0,405 | 0,452 |
| Turbidez (NTU) | 23,55 | 44,81 | 72,88 | 101,3 | 152,7 | 124,5 |
| DQO (mg/L) | 6548 | 2616 | 2181 | 575 | 334 | 189 |
| Volumen de lodo (mL) | 150 | 80 | 20 | 10 | 7 | 6 |

Elaborado por: R. Vallejo

En la Figura 5 se evalúa el comportamiento de DQO respecto al tiempo, donde se tiene una mejor apreciación del grado de disminución que presenta la misma, con esto se aprecia que la combinación de un sistema de oxidación avanzada con un tratamiento biológico posterior funcionan en la descontaminación de aguas industriales.

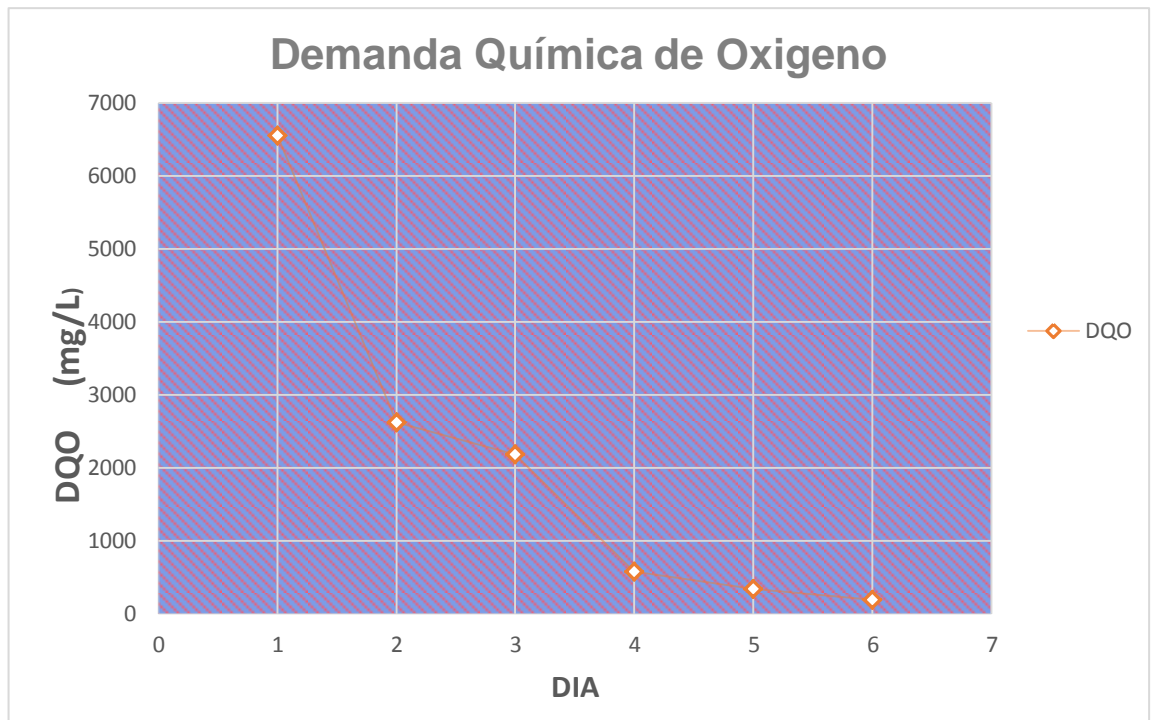


Figura 11. Disminución de la DQO con el tratamiento de lodos activos

5.1.5. Análisis estadístico

En base del método propuesto y con el uso del software MiniTab, se tabularon los resultados obtenidos que en este caso presentan graficas de probabilidad que se ajustan a una recta con una correlación lineal al 95% de confianza (ver Anexos del 1-12).

5.2. Discusión

Los sistemas de tratamiento y descontaminación que incluyen oxidación avanzada tienen un costo más elevado a comparación con los sistemas convencionales, pero a su vez son mucho más efectivos al tratar de eliminar compuestos persistentes en el agua (Bonilla, 2006), sin embargo resultaría más efectivo optar por estos sistemas cuando el caudal de agua residual de la industria no es muy elevado, caso contrario se debería instalar a la par un procedimiento

convencional para ayudar a bajar la concentración contaminante y sea más fácil tratar luego con un tratamiento oxidativo (Méndez Novelo et al., 2010).

Los compuestos que se encuentran en cuerpos de agua que han recibido una descarga de una industria farmacéutica son de origen orgánico comúnmente formados de almidón llamados excipientes, los mismos que son degradables fácilmente por el ambiente, aunque también se encuentran otros elementos traza muy difíciles de remover debido a su estructura y complejidad (Valdez, 2009). Estos compuestos al estar presentes en el agua alteran otros parámetros impidiendo cumplir con la normativa legal vigente como es el caso del pH, la DBO y DQO, regulados por el MAE en la tabla de Límites de descarga a cuerpos de agua dulce (Ministerio del Ambiente, 2015), en la cual señala que cada descarga procedente de una actividad productiva tiene que regirse a los valores estipulados caso contrario se atenderá a las sanciones correspondientes. Dentro de nuestro país la industria farmacológica no tiene un desarrollo representativo contando con muy pocos laboratorios certificados para la elaboración de estos productos de uso humano (VISTAZO, 2014), en donde el problema surge al no tener el suficiente conocimiento de la manera como tratar sus desechos, siendo el agua el recurso más afectado.

En base a ese problema es que se tienen que ver otras alternativas para el tratamiento de estos residuos y de esta manera dar cumplimiento de la normativa legal propuesta, en donde la aplicación de técnicas de oxidación avanzada resulta innovador y eficiente. Con los resultados obtenidos en este estudio se logra cumplir con facilidad los límites máximos permisibles, con esto se comprueba la factibilidad en la utilización de este tratamiento a nivel industrial por parte de cada uno de los laboratorios ecuatorianos regulados.

6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

6.1. Conclusiones

- Mediante la serie de análisis efectuados al agua procedente de la industria farmacéutica luego del proceso de oxidación avanzada mediante fenton y ozono, se pudo confirmar que el tratamiento mediante éste sistema si permite bajar la carga contaminante y de ésta manera aumentar la degradabilidad del agua para su posterior tratamiento mediante un sistema biológico convencional.
- El uso combinado entre tratamientos de descontaminación de aguas convencionales y no convencionales lograron una remoción de más del 95% de la DQO presente en el agua de la industria farmacéutica, por lo cual demuestra ser un procedimiento confiable y aplicable para el cumplimiento de las normativas ambientales en las empresas de este tipo.
- Al realizar un tratamiento que utilice estas tecnologías combinadas representa un costo más elevado debido al tipo de materiales que se necesitan para ejecutarlo, pero al ser éstos altamente eficientes y no tener un alto caudal de agua residual, se puede implementar e invertir en este sistema de depuración.

6.2. Recomendaciones

- Realizar el ajuste y control del pH en todas las etapas del proceso de floculación, oxidación y sistema biológico, debido a que las máximas eficiencias se obtienen con el pH óptimo de cada fase, siendo este un factor crítico y sumamente necesario.

- Ejecutar análisis fisicoquímicos de las muestras al final de cada etapa del proceso de descontaminación con el fin de comprobar la reducción de la carga contaminante.
- Sería recomendable la realización de un análisis de surfactantes ya que la presencia de los mismos podrían reducir la eficiencia del tratamiento de oxidación avanzada y del reactor biológico.

7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Acevedo, R. (2017). Efectos tóxicos del paracetamol en la salud humana y el ambiente. *Revista de Investigación Agraria y Ambiental de la UNAD*, 8, 1-18.
Recuperado a partir de
https://www.researchgate.net/publication/317385525_Efectos_toxicos_del_paracetamol_en_la_salud_humana_y_el_ambiente
- Acosta, Y. (2006). Estado del arte del tratamiento de aguas por coagulación floculación. *ICIDCA*, (2), 10-17. Recuperado a partir de
<http://www.redalyc.org/pdf/2231/223120664002.pdf>
- Ainhoa, C., Chica, E. L., & Peñuela, G. A. (2014). Aplicación del proceso Fenton en el tratamiento de aguas residuales de origen petroquímico Application of Fenton process for treating petrochemical wastewater, *16*(2), 211-223. Recuperado a partir de <http://www.scielo.org.co/pdf/inco/v16n2/v16n2a19.pdf>
- ASOCIACIÓN DE LABORATORIOS FARMACÉUTICOS ECUATORIANOS.
(2013). LA INDUSTRIA FARMACÉUTICA EN EL ECUADOR. Recuperado 2 de agosto de 2017, a partir de http://alfe-ecuador.org/documentos/industria_farmaceutica_en_ecuador.pdf
- Bonilla, P. (2006). Eliminación de colorantes textiles mediante oxidación con ozono. Recuperado a partir de
http://tesis.ipn.mx/bitstream/handle/123456789/1048/963_2006_ESIQIE_MAE STRIA_colindres_bonilla_pablo.pdf?sequence=1
- CEPAL. (2012). DIAGNÓSTICO DE LA INFORMACIÓN ESTADÍSTICA DEL AGUA EN ECUADOR. Recuperado a partir de
<http://aplicaciones.senagua.gob.ec/servicios/descargas/archivos/download/Diag>

nostico de las Estadísticas del Agua Producto IIIc 2012-2.pdf

CONSTITUCION DE LA REPUBLICA DEL ECUADOR (2008). Recuperado a

partir de

http://www.inocar.mil.ec/web/images/lotaip/2015/literal_a/base_legal/A._Constitucion_republica_ecuador_2008constitucion.pdf

Eliet, L., Llanes, J., Fernández, L., & Bataller, M. (2010). Evaluación de la eficiencia

de los procesos de coagulación-floculación y ozonización a escala de

laboratorio en el tratamiento de aguas residuales municipales. *Revista CENIC.*

Ciencias Químicas, 41(1). Recuperado a partir de

<http://www.redalyc.org/html/1816/181618068006/>

Elorriaga, Y., Marino, D. J., Carriquiriborde, P., & Ronco, A. E. (2012).

Contaminantes Emergentes: Productos Farmaceuticos en el medio ambiente.

Recuperado a partir de

<http://www.congresos.unlp.edu.ar/index.php/CCMA/7CCMA/paper/viewFile/932/216>

Escalante, A. (2014). *LA RESPONSABILIDAD LEGAL DEL SECTOR INDUSTRIAL*

RESPECTO A LA CONTAMINACIÓN AMBIENTAL CAUSADA POR

DESECHOS SÓLIDOS. Universidad Central del Ecuador. Recuperado a partir

de <http://www.dspace.uce.edu.ec/bitstream/25000/3957/1/T-UCE-0013-Ab-249.pdf>

Escobar, J. (2002). La contaminación de los ríos y sus efectos en las áreas costeras y

el mar. Recuperado a partir de

<http://archivo.cepal.org/pdfs/Waterguide/LCL1799S.PDF>

Fernández, A., & Mortier, C. (2005). Evaluación de la condición del agua para

consumo humano en Latinoamérica. Recuperado a partir de
https://www.psa.es/es/projects/solarsafewater/documents/libro/01_Capitulo_01.pdf

Forero, J., Ortíz, P., & Ríos, F. (2005). Aplicación de procesos de oxidación avanzada como tratamiento de fenol en aguas residuales industriales de refinería. *CT&F Ciencia, Tecnología y Futuro*, 3(1). Recuperado a partir de <http://www.redalyc.org/html/465/46530107/>

García, J. (2007). Ibuprofeno. Revisión Farmacoterapéutica, pp. 50-54. Recuperado a partir de http://www.tendenciasenmedicina.com/Imagenes/imagenes30/art_10.pdf

Gómez, S., Martínez, J., & Martínez, F. (2010). VALIDACIÓN DE UN MÉTODO ANALÍTICO EMPLEANDO CROMATOGRAFÍA LÍQUIDA DE ALTA EFICIENCIA PARA LA DETERMINACIÓN DE IBUPROFENO EN MEDIOS BIORRELEVANTES. *Revista Quim. Nova*, 33, 1794-1799.
Recuperado a partir de https://www.researchgate.net/profile/Fleming_Martinez/publication/235568644_Validation_de_un_metodo_analitico_empleando_cromatografia_liquida_de_alta_eficiencia_para_la_determinacion_de_ibuprofeno_en_medios_biorrelevantes/links/56829ddf08ae051f9aee6d48.pdf

Isch, T. (2016). Estudio de un sistema para el tratamiento de efluentes contaminados con compuestos surfactantes por un método Fenton y Fenton Modificado con un agente quelante (EDTA). Recuperado a partir de <http://bibdigital.epn.edu.ec/bitstream/15000/15234/1/CD-7008.pdf>

Kraemer, A., Choudhury, K., & Kampa, E. (2001). Protecting Water Resources:

Pollution Prevention. *International Conference on Freshwater Bonn 2001*.

Recuperado a partir de

<http://www.bvsde.paho.org/bvsarg/i/fulltext/pollution/pollution.pdf>

Méndez Novelo, R., García Reyes, R., Castillo Borges, E., & Sauri Riancho, M.

(2010). Tratamiento de lixiviados por oxidación Fenton Treating leachate by Fenton oxidation, *30*(1), 80-85. Recuperado a partir de

<http://www.scielo.org.co/pdf/iei/v30n1/v30n1a14.pdf>

Miceli-Montesinos, A., Nájera, H., Rojas, M., Quintero, L., & Orantes, C. (2014).

Revisión de tecnologías para el tratamiento de aguas residuales incluyendo algunos fármacos. *ESPACIO i+D, Innovación más Desarrollo*, *3*(5), 73-95.

Recuperado a partir de

<http://www.espacioimasd.unach.mx/articulos/num5/pdf/agua.pdf>

Ministerio del Ambiente. Norma de Calidad Ambiental y Descarga de Efluentes:

Recurso Agua (2015). Recuperado a partir de

<http://www.industrias.ec/archivos/CIG/file/CARTELERA/Reforma Anexo 28 feb 2014 FINAL.pdf>

Papamija, M., & Sarria, V. (2010). Degradación fotocatalítica del ibuprofeno

empleando dióxido de titanio Photocatalytic Degradation of Ibuprofen Using Titanium Dioxide. *Revista de Ingeniería*, *31*, 47-53. Recuperado a partir de

<http://www.scielo.org.co/pdf/ring/n31/n31a6.pdf>

Ramos, C. (2006). Los residuos en la industria farmacéutica. *Revista CENIC*.

Ciencias Biológicas, *37*(1). Recuperado a partir de

<http://www.redalyc.org/html/1812/181220542005/>

Ramos, C., Espinosa, M., López, M., & Pellón, A. (2005). Tratamiento de las aguas

residuales provenientes de la industria de medicamentos. *Revista CENIC.*

Ciencias Químicas, 36(1). Recuperado a partir de

<http://www.redalyc.org/html/1816/181620586009/>

Rawlins, M. D., Henderson, D. B., & Hijab, A. R. (1977). Pharmacokinetics of paracetamol (acetaminophen) after intravenous and oral administration.

European Journal of Clinical Pharmacology, 11(4), 283-286.

<https://doi.org/10.1007/BF00607678>

Rodriguez, S. (2009). *EVALUAR LA DEGRADACIÓN DE FENOL EMPLEANDO UN MÉTODO DE OXIDACIÓN AVANZADA: OZONO-LUZ ULTRAVIOLETA-CATALIZADOR*. UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA. Recuperado a partir de [http://saber.ucv.ve/jspui/bitstream/123456789/12268/1/tesis Seila Yaquelin Rodríguez.pdf](http://saber.ucv.ve/jspui/bitstream/123456789/12268/1/tesis%20Seila%20Yaquelin%20Rodr%C3%ADguez.pdf)

Romero, J. (2009). *Tratamiento de Aguas Residuales*. Bogota Colombia: Escuela Colombiana de ingenieria.

Russo, D. K. (s. f.). Paracetamol. Recuperado a partir de

http://www.ub.edu.ar/revistas_digitales/Ciencias/Vol8Numero5/Articulo.pdf

Valdez, A. (2009). *Evaluación de la toxicidad producida por diclofenaco sobre Daphnia magna*. Instituto Politecnico Nacional. México. Recuperado a partir de

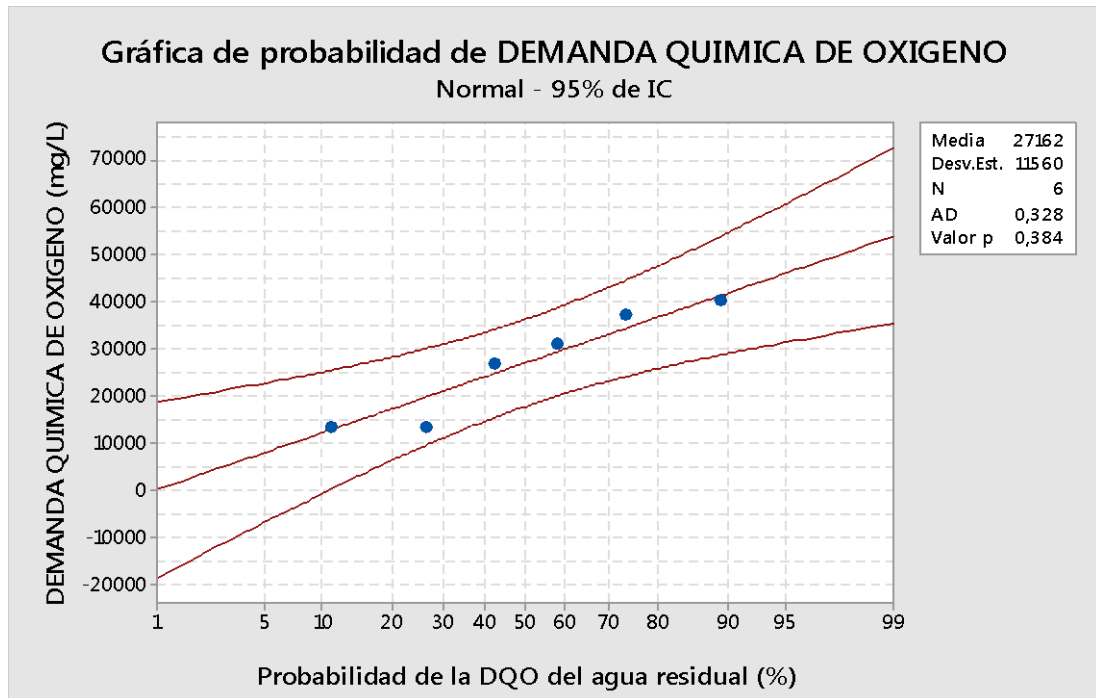
<http://tesis.ipn.mx/bitstream/handle/123456789/8067/EVALTOX.pdf?sequence=1>

VISTAZO. (2014). *Farmacéuticas Impulso a la producción nacional*, 4-13.

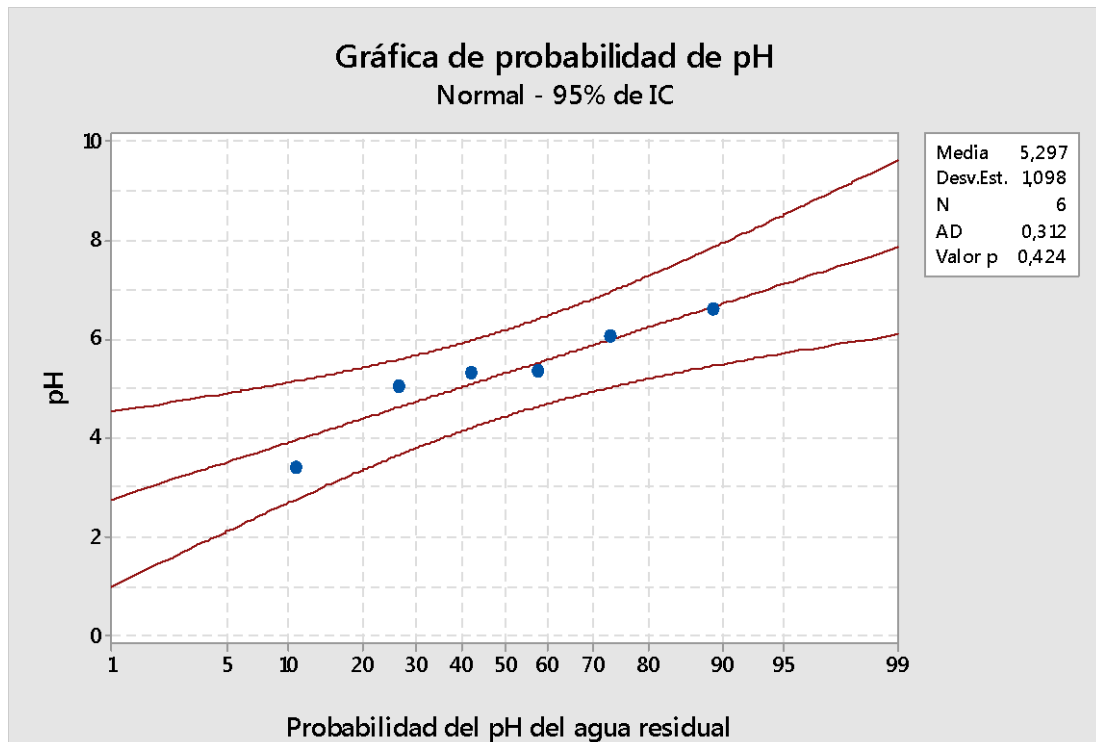
Recuperado a partir de

http://vistazo.com/sites/default/files/turnjsmagazine/2235/turnjsmagazines/sourcepdf/industrias_farmaceuticas.compressed.pdf

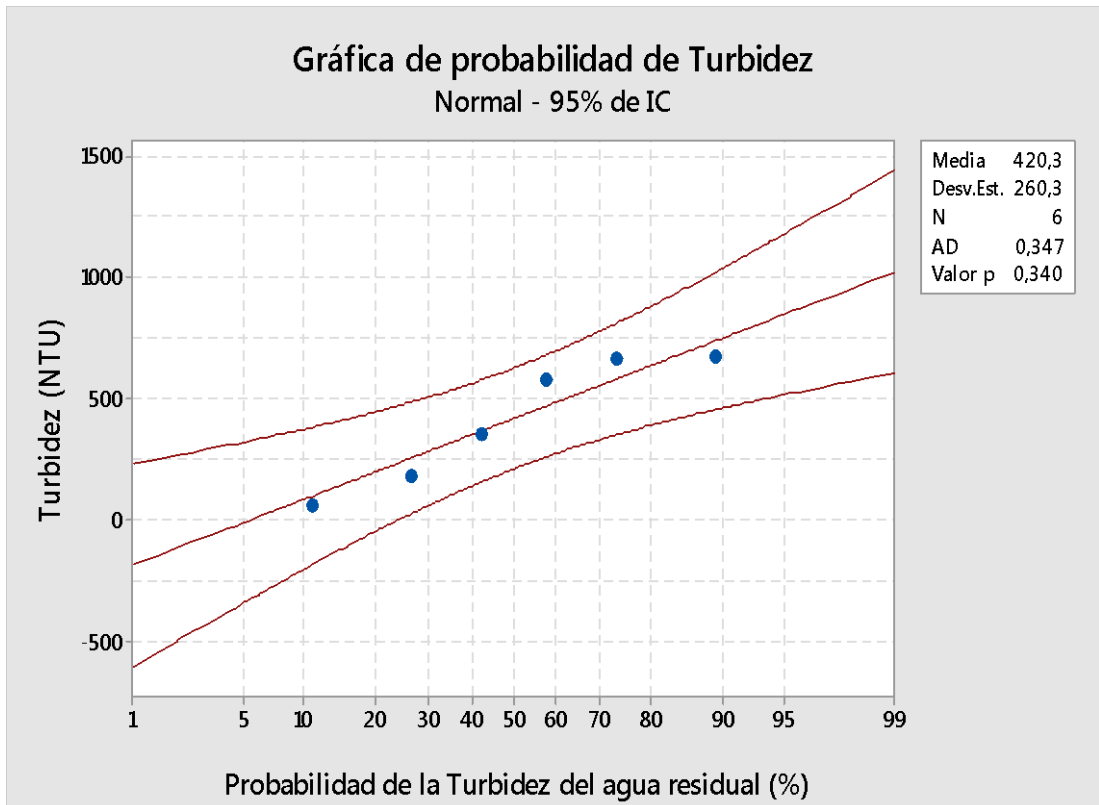
8. ANEXOS



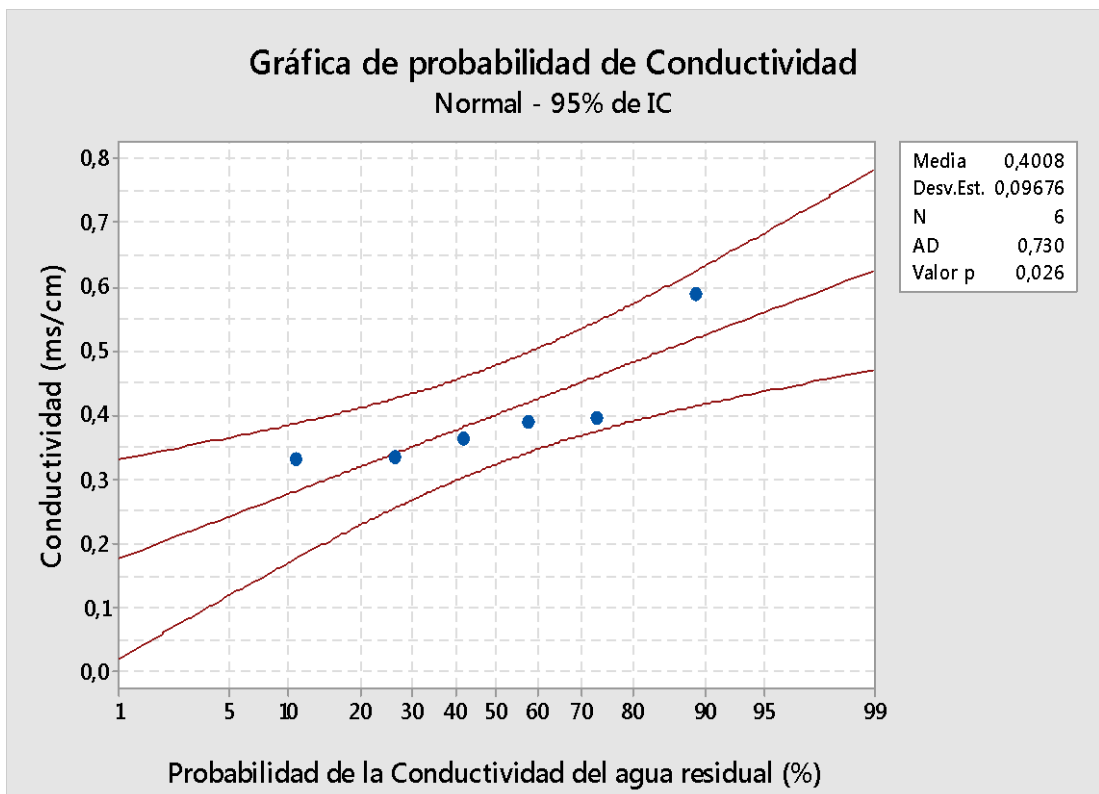
Anexo 1. Gráfica de Probabilidad de la DQO



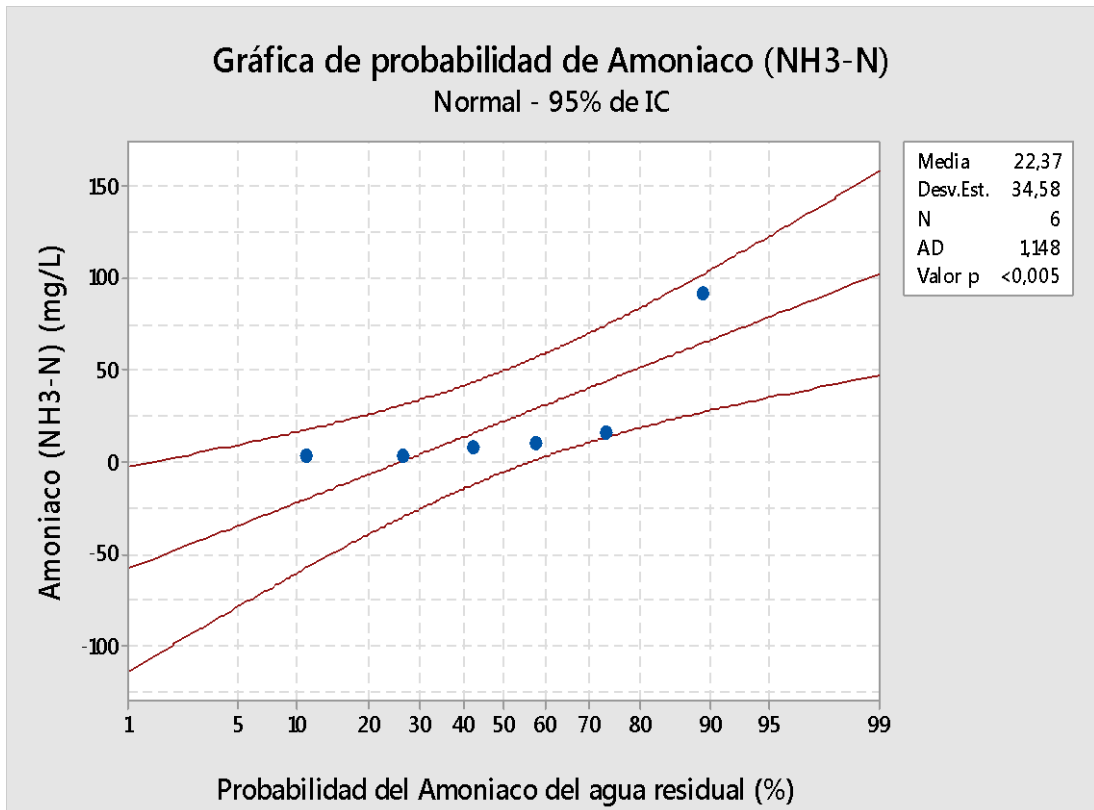
Anexo 2. Gráfica de Probabilidad del pH



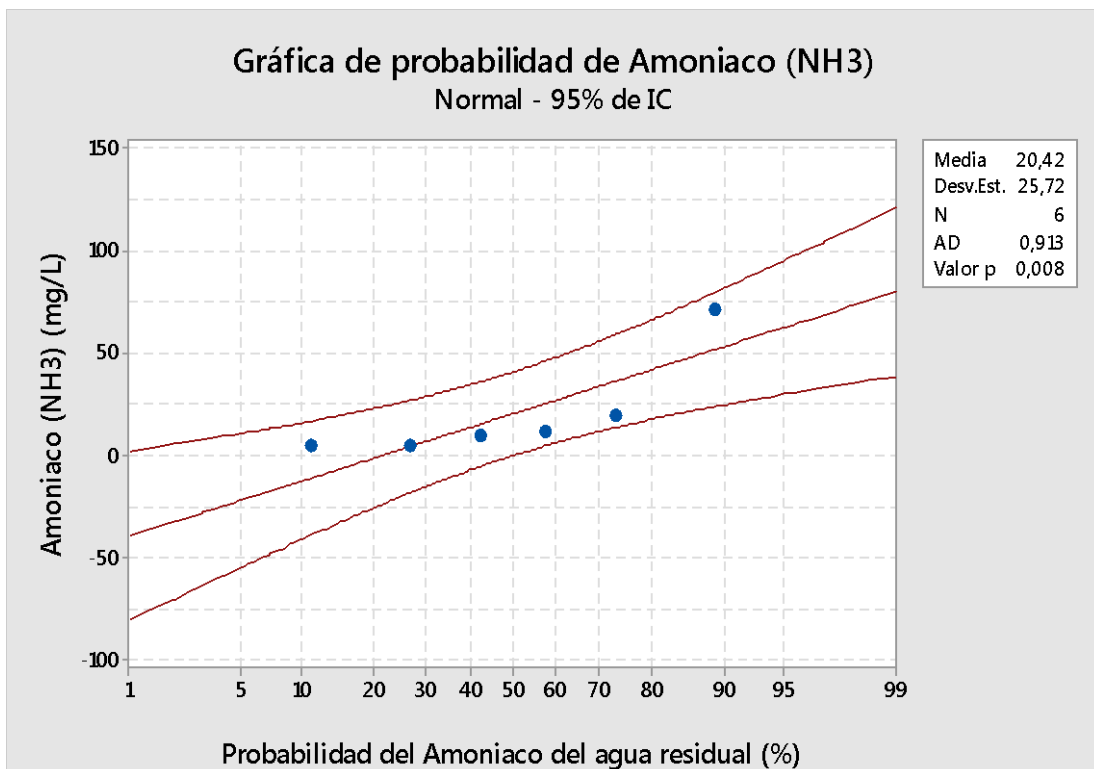
Anexo 3. Gráfica de Probabilidad de la Turbidez



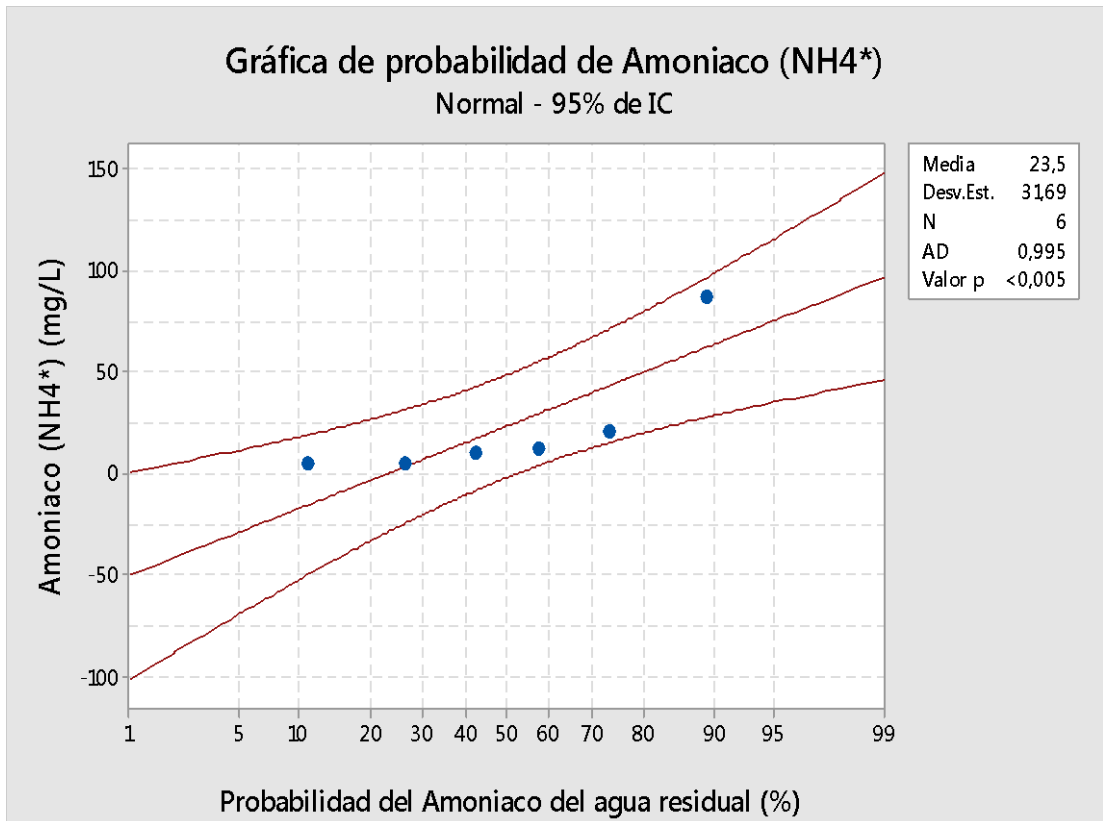
Anexo 4. Gráfica de Probabilidad de la Conductividad



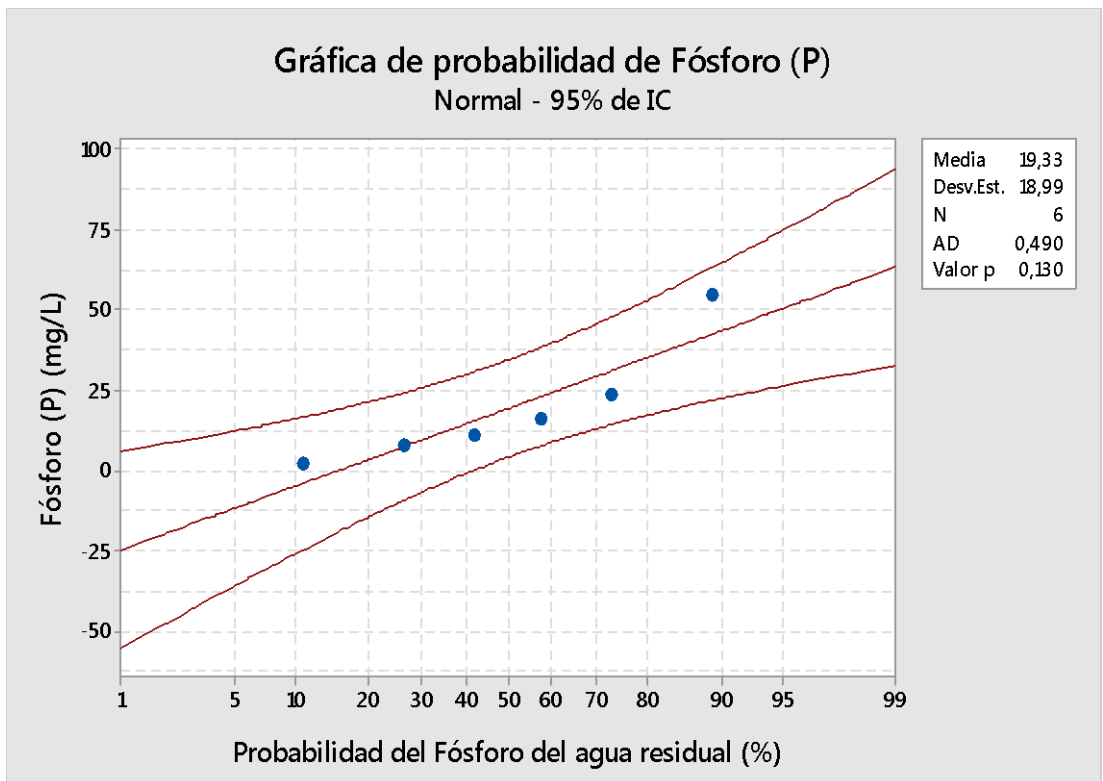
Anexo 5. Gráfica de Probabilidad del Amoniac (NH₃ – N)



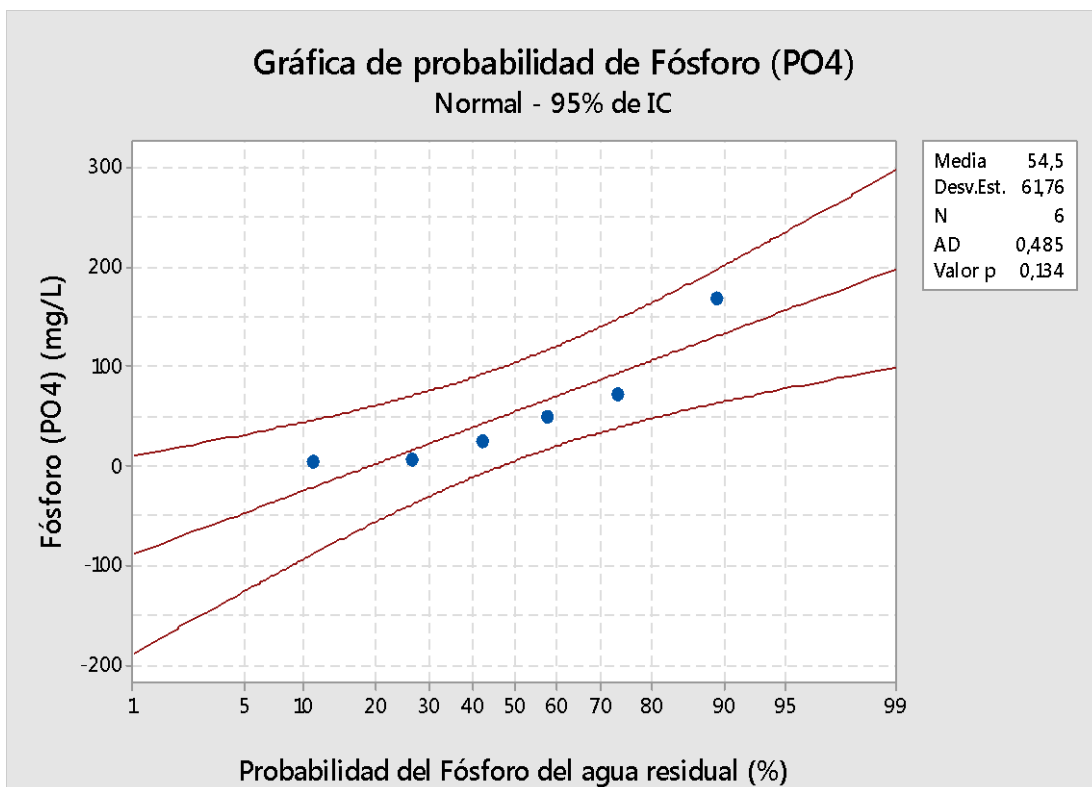
Anexo 6. Gráfica de Probabilidad del Amoniac (NH₃)



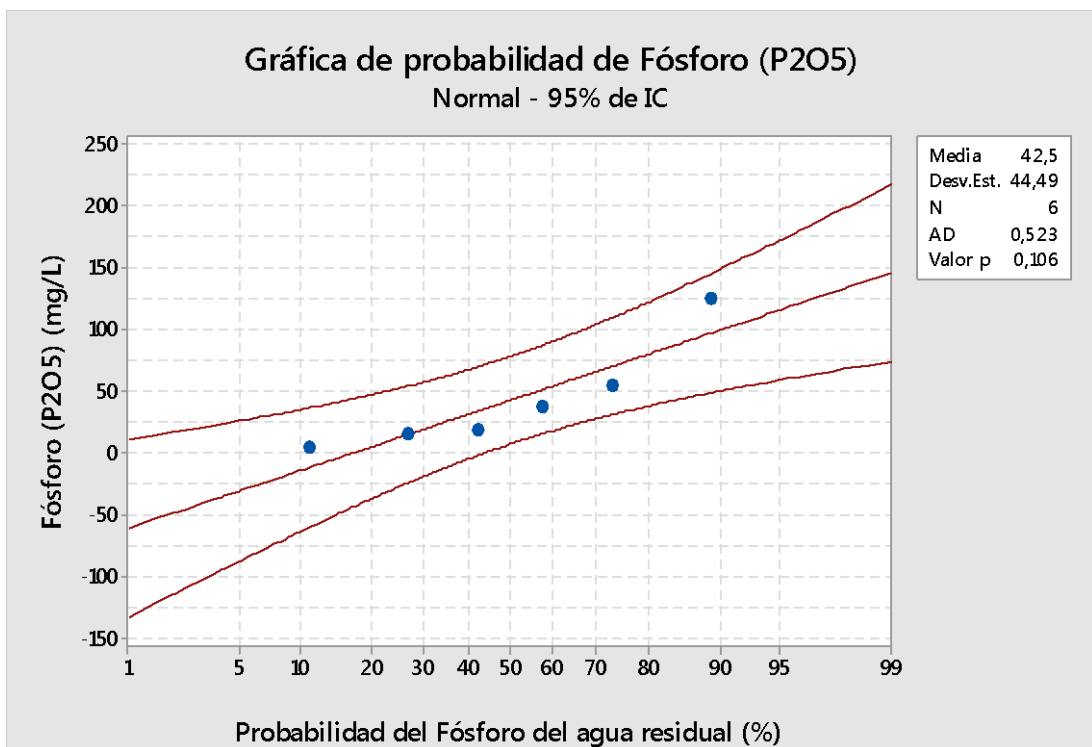
Anexo 7. Gráfica de Probabilidad del Amoniaco (NH₄*)



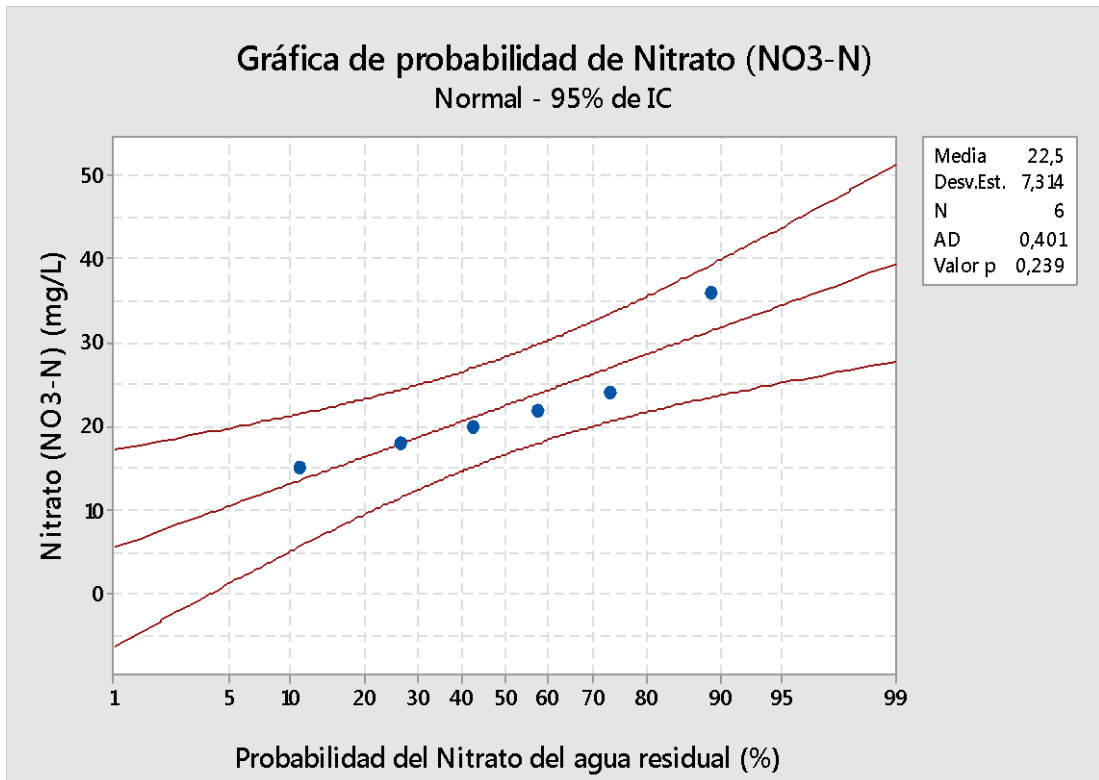
Anexo 8. Gráfica de Probabilidad del Fósforo (P)



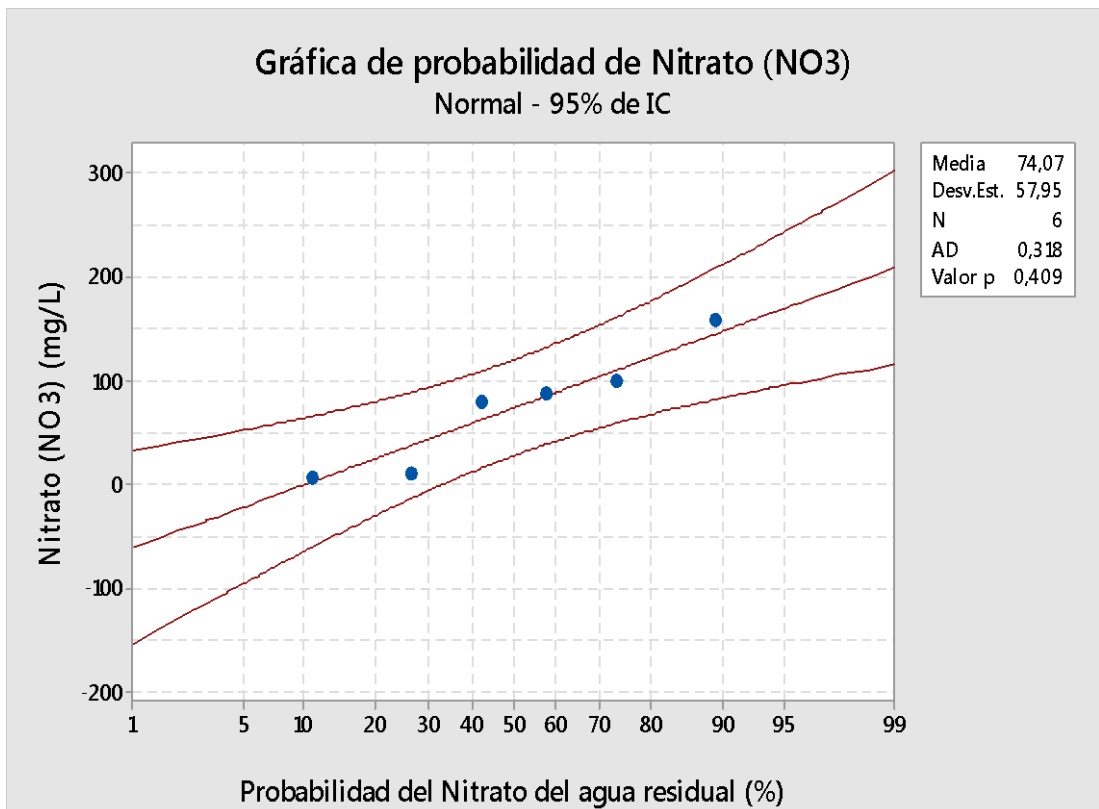
Anexo 9. Gráfica de Probabilidad del Fósforo (PO_4)



Anexo 10. Gráfica de Probabilidad del Fósforo (P_2O_5)



Anexo 11. Gráfica de Probabilidad del Nitrato (NO_3 -N)



Anexo 12. Gráfica de Probabilidad del Nitrato (NO_3)