

ESCUELA POLITECNICA NACIONAL

FACULTAD DE INGENIERIA CIVIL Y AMBIENTAL

**ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ADSORTIVAS DE RESIDUOS
LIGNOCELULÓSICOS PARA LA ELIMINACIÓN DE IRGASÁN,
IBUPROFENO, AMOXICILINA Y PARACETAMOL PRESENTE EN
RESIDUOS LÍQUIDOS**

**TRABAJO DE TITULACIÓN, PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE
INGENIERA AMBIENTAL**

SILVANA IRALDA PÁRRAGA VILLAMAR

silvana.parraga@epn.edu.ec

DIRECTOR: DRA. CRISTINA ALEJANDRA VILLAMAR AYALA

cristina.villamar@usach.cl

CODIRECTOR: DRA. ANA LUCÍA BALAREZO AGUILAR

ana.balarezo@epn.edu.ec

Quito, diciembre 2020

DECLARACIÓN

Yo, Silvana Iralda Párraga Villamar, declaro que el trabajo aquí descrito es de mi autoría, que no ha sido previamente presentado para ningún grado o calificación profesional, y que he consultado las referencias bibliográficas que se incluyen en este documento.

La Escuela Politécnica Nacional 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.

SILVANA IRALDA PÁRRAGA VILLAMAR

CERTIFICACIÓN

Certificamos que el presente trabajo fue desarrollado por Silvana Iralda Párraga Villamar, bajo nuestra supervisión.

**DRA. CRISTINA ALEJANDRA
VILLAMAR AYALA
DIRECTOR DEL TRABAJO**

**DRA. ANA LUCÍA BALAREZO
AGUILAR
CODIRECTOR DEL TRABAJO**

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer principalmente a Dios por darme la fortaleza y sabiduría para poder sobrellevar los momentos difíciles.

A mis padres Silvino e Iralda, por creer siempre en mí y apoyarme en todo, gracias por la paciencia y el amor que me han dado durante toda mi vida, tenerlos conmigo es mi mayor bendición.

A mis hermanas Vivi y Dani por animarme cada día a ser mejor y enseñarme a nunca darme por vencida, por celebrar mis triunfos y ayudarme a sobrellevar mis fracasos, son mi mayor orgullo y mi mejor ejemplo a seguir.

A mis sobrinos Cristopher y Sebas por alegrar mi vida con su presencia y motivarme a dar lo mejor de mí siempre, gracias por el amor que siempre me dan.

A toda mi familia, especialmente a mi prima Brish y su familia, por ser como una hermana para mí, por apoyarme en cada proyecto que se me presento en este camino y hacer todo lo posible por que yo cumpla mis objetivos, gracias a Gigi y Meiby por su cariño.

A Shirley mi gran amiga, gracias por tu amistad sincera, por tus consejos y por animarme a seguir adelante.

A Maru por ser ese gran apoyo desde el inicio de la carrera hasta la finalización de este proyecto, gracias por creer siempre en mí, por tenerme paciencia en todo y por los momentos compartidos.

A Cris por brindarme esa amistad tan bonita e incondicional, por contagiarme de tu alegría todos los días, gracias por ser parte de mi vida.

A todos mis amigos especialmente a Karlita, Tati, Belén, Fabi, César, Paul, Sebas y Lore por compartir conmigo este camino en medio de alegrías, tristezas,

preocupaciones, farras y buenos momentos que nunca olvidaré. A todas las personas que formaron parte de esta etapa universitaria y aportaron de manera significativa a mi formación tanto académica como personal.

Al proyecto PIS 18-01 de la Escuela Politécnica Nacional y al proyecto Fondecyt 11190352 de la Universidad de Santiago de Chile, de manera especial a mi directora de tesis, la Dra. Cristina Villamar por toda la ayuda brindada para sacar adelante este trabajo, y motivarme a seguir a pesar de las dificultades.

DEDICATORIA

Este trabajo está dedicado a mis padres por todo el sacrificio que han hecho para darme lo mejor, este logro es de ustedes.

A mis hermanas por el apoyo incondicional.

A mis sobrinos por ser esa luz que ilumina mis días.

El Laboratorio de Investigación Interdisciplinaria en Ciencias y Tecnología del Agua “Ko-Yaku”, quiere a partir de su trabajo rendir un justo homenaje a tod@s las personas en el mundo, que han logrado vencer y han perdido su vida por el SARS-CoV-2. La ciencia, estamos segur@s finalmente encontrará una cura para la crisis sanitaria actual y las que vengan. No obstante, creemos que las debilidades sanitarias en Latinoamérica, abren oportunidades de mejora y acceso a medidas de protección preventiva y más económica ante futuras pandemias. La vulnerabilidad sanitaria y ambiental de la población mundial, guarda directa relación con acceso a servicios básicos como el saneamiento, sobretudo en países en vías de desarrollo. Vendrán más crisis globales y creemos que la ciencia en todas sus disciplinas, podrá contribuir a dar mayor resiliencia a nuestra concepción de sociedad. No obstante, la priorización mediante políticas públicas de aspectos tan relevantes como este, es el gran desafío para Latinoamérica.

Cristina Alejandra Villamar Ayala

Investigadora Responsable



Universidad de Santiago de Chile

Santiago, Chile

ÍNDICE DE CONTENIDO

DECLARACIÓN.....	I
CERTIFICACIÓN.....	II
AGRADECIMIENTOS	III
DEDICATORIA	V
ÍNDICE DE TABLAS.....	X
ÍNDICE DE FIGURAS	XII
INDICE DE ANEXOS	XIV
SIMBOLOGÍA	XVI
RESUMEN.....	XVIII
ABSTRACT.....	XIX
PRESENTACIÓN	XX
CAPÍTULO 1.....	1
1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. ANTECEDENTES.....	1
1.2. JUSTIFICACIÓN.....	6
1.3. ALCANCE	7
1.4. OBJETIVOS.....	7
1.4.1. OBJETIVO GENERAL.....	7
1.4.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	8
CAPITULO 2.....	9
2. MARCO TEÓRICO	9
2.1. AGUAS RESIDUALES DOMÉSTICAS	9
2.1.1. GENERACIÓN.....	9
2.1.2. COMPOSICIÓN.....	10
2.2. CONTAMINANTES EMERGENTES	12
2.3. IRGASAN.....	13
2.3.1. GENERALIDADES.....	13
2.3.2. PROBLEMÁTICA AMBIENTAL ASOCIADA AL IRGASÁN.....	14
2.4. IBUPROFENO	17
2.4.1. GENERALIDADES.....	17

2.4.2.	PROBLEMÁTICA AMBIENTAL ASOCIADA AL IBUPROFENO.....	18
2.5.	AMOXICILINA.....	21
2.5.1.	GENERALIDADES.....	21
2.5.2.	PROBLEMÁTICA AMBIENTAL ASOCIADA A LA AMOXICILINA.....	22
2.6.	PARACETAMOL.....	25
2.6.1.	GENERALIDADES.....	25
2.6.2.	PROBLEMÁTICA AMBIENTAL ASOCIADA AL PARACETAMOL.....	27
2.7.	ELIMINACIÓN DE CONTAMINANTES EMERGENTES EN RESIDUOS LÍQUIDOS.....	29
2.7.1.	ELIMINACIÓN DE IRGASÁN.....	31
2.7.2.	ELIMINACIÓN DE IBUPROFENO.....	32
2.7.3.	ELIMINACIÓN DE AMOXICILINA.....	32
2.7.4.	ELIMINACIÓN DE PARACETAMOL.....	33
2.8.	ADSORCIÓN.....	33
2.8.1.	ADSORBENTES.....	34
2.8.2.	TIPOS DE ADSORCIÓN.....	35
2.8.3.	FACTORES QUE INFLUYEN EN LA ADSORCIÓN.....	36
2.8.4.	ISOTERMAS DE ADSORCIÓN.....	36
2.8.5.	CINÉTICA DE ADSORCIÓN.....	38
2.8.6.	ADSORCIÓN DE CONTAMINATES EMERGENTES.....	39
2.8.7.	ADSORCIÓN CON RESIDUOS LIGNOCELULÓSICOS.....	40
CAPITULO 3.....		43
3.	METODOLOGÍA.....	43
3.1	FUENTES DE INFORMACIÓN.....	43
3.2	ANÁLISIS DE LA INFORMACIÓN.....	46
3.2.1	ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LOS DATOS.....	48
CAPÍTULO 4.....		51
4.	ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	51
4.1	RECOPILACIÓN, ORGANIZACIÓN Y REVISIÓN DE INFORMACIÓN CIENTÍFICA.....	51
4.1.1	TEMPORALIDAD DEL ESTADO DEL ARTE.....	51
4.1.2	UBICACIÓN GEOGRÁFICA DEL ESTADO DEL ARTE.....	52
4.1.3	ESTADO DEL ARTE RESPECTO AL TIPO DE CONTAMINANTE.....	57

4.1.4	EVOLUCIÓN DEL TIPO DE MODIFICACIÓN POR RESIDUO.....	59
4.1.5	TIPO DE BIOMASA AL QUE PERTENECE CADA RESIDUO ANALIZADO.....	61
4.2	ESTABLECIMIENTO DE JERARQUÍAS EN CUANTO AL USO DE MATERIALES LIGNOCELULÓSICOS Y SU CAPACIDAD DE ADSORCIÓN	66
4.2.1	ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LA MÁXIMA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN.....	66
4.2.2	ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LA EFICIENCIA DE REMOCIÓN.....	69
4.2.3	ANÁLISIS ESTADÍSTICO DEL MODELO DE ADSORCIÓN.....	72
4.3	DETERMINACIÓN DE CONDICIONES Y VARIABLES ÓPTIMAS PARA LA ELIMINACIÓN DE LOS CONTAMINANTES EMERGENTES ESTUDIADOS.....	76
4.3.1	ADSORCIÓN DE IRGASÁN	83
4.3.2	ADSORCIÓN DE IBUPROFENO.....	86
4.3.3	ADSORCIÓN DE AMOXICILINA	87
4.3.4	ADSORCIÓN PARACETAMOL	88
CAPÍTULO 5.....		93
5.	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	93
5.1	CONCLUSIONES	93
5.2	RECOMENDACIONES.....	94
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....		96
ANEXOS.....		129

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1 Caracterización general de los residuos líquidos domesticas	10
Tabla 2.2 Micro contaminantes presentes en efluentes de aguas residuales.....	11
Tabla 2.3 Propiedades fisicoquímicas del irgasán relacionadas con su presencia en el ambiente	14
Tabla 2.4 Rango de concentraciones de irgasán encontradas en el ambiente a nivel mundial	15
Tabla 2.5 Valores de LC ₅₀ de irgasán en diferentes organismos	16
Tabla 2.6 Propiedades fisicoquímicas del ibuprofeno relacionadas con su presencia en el ambiente	18
Tabla 2.7 Rango de concentraciones de ibuprofeno encontradas en el ambiente a nivel mundial.....	19
Tabla 2.8 Valores de LC ₅₀ de ibuprofeno en diferentes organismos	20
Tabla 2.9 Propiedades fisicoquímicas de la amoxicilina relacionadas con su presencia en el ambiente	22
Tabla 2.10 Rango de concentraciones de amoxicilina encontradas en el ambiente a nivel mundial.....	23
Tabla 2.11 Valores de EC ₅₀ de amoxicilina en diferentes organismos.....	24
Tabla 2.12 Propiedades fisicoquímicas del irgasán relacionadas con su presencia en el ambiente	26
Tabla 2.13 Rango de concentraciones de paracetamol encontradas en el ambiente a nivel mundial.....	27
Tabla 2.14 Valores de EC ₅₀ de paracetamol en diferentes organismos.....	28
Tabla 2.15 Diferentes tipos de tratamientos y sus eficiencias para la eliminación de contaminantes emergentes en aguas residuales	30
Tabla 2.16 Principales diferencias entre los tipos de adsorción	35
Tabla 2.17 Principales modelos cinéticos de adsorción	38
Tabla 2.18 Eliminación de contaminantes emergentes mediante adsorción	39
Tabla 3.1 Análisis sistemático de las variables de investigación.....	44
Tabla 3.2 Análisis de la información en función de los objetivos de estudio.....	47
Tabla 4.1 Tipos de residuos según el tipo de biomasa.....	63
Tabla 4.2 Coeficientes de correlación de Spearman para la adsorción de irgasán	77

Tabla 4.3 Coeficientes de correlación de Spearman para la adsorción de ibuprofeno.....	78
Tabla 4.4 Coeficientes de correlación de Spearman para la adsorción de amoxicilina....	79
Tabla 4.5 Coeficientes de correlación de Spearman para la adsorción de paracetamol..	80
Tabla 4.6 Síntesis del análisis de correlación aplicado para los cuatro contaminantes evaluados.	91

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Estructura molecular del irgasán	13
Figura 2.2 Estructura molecular del ibuprofeno	18
Figura 2.3 Estructura molecular de la amoxicilina	22
Figura 2.4 Estructura molecular del paracetamol	26
Figura 2.5 Principales elementos del proceso de adsorción	34
Figura 3.1 Análisis porcentual de las publicaciones analizadas en función de la base de datos de procedencia	45
Figura 4.1 Evolución temporal del uso de residuos lignocelulósicos en la eliminación de irgasán, ibuprofeno, amoxicilina y paracetamol desde el 2010 al 2020 (n=80).....	51
Figura 4.2 Evolución espacial del uso de residuos lignocelulósicos en la eliminación de irgasán, ibuprofeno, amoxicilina y paracetamol desde el 2010 al 2020 (n=80).....	53
Figura 4.3 Uso del suelo agrícola en hectáreas por continente	54
Figura 4.4 <i>Producción de productos agrícolas comunes por continente (2018)</i>	55
Figura 4.5 Estudios del tipo de contaminante (irgasán, ibuprofeno, amoxicilina y paracetamol) en función de su ubicación geográfica (n=80)	57
Figura 4.6 Tipo de modificación estudiada en residuos lignocelulósicos (n=120).....	60
Figura 4.7 Tipos de biomasa analizados (n=120).....	62
Figura 4.8 Tipos de residuos respecto a los tipos de biomasa (n=120).....	64
Figura 4.9 Variación de la máxima capacidad de adsorción de contaminantes con respecto al tipo de biomasa.....	67
Figura 4.10 Variación de la eficiencia de remoción de los contaminantes con respecto al tipo de biomasa	70
Figura 4.11 Variación de los modelos de adsorción de los contaminantes con respecto al tipo de biomasa	73
Figura 4.12 Residuos estandarizados en función de su variable independiente correlacionada	83
Figura 4.13 Relación lineal tiempo-pH _{ADS} en la adsorción de irgasán	84
Figura 4.14 Relación lineal máxima capacidad de adsorción-área superficial en la adsorción de irgasán	85

Figura 4.15 Relación lineal máxima capacidad de adsorción-área superficial en la adsorción de ibuprofeno.....	86
Figura 4.16 Relación lineal máxima capacidad de adsorción-área superficial en la adsorción de amoxicilina	87
Figura 4.17 Relación lineal máxima capacidad de adsorción -área superficial en la adsorción de paracetamol	89
Figura 4.18 Relación lineal volumen total de poros -área superficial en la adsorción de paracetamol	90

ÍNDICE DE ANEXOS

ANEXO 1	130
BASE DE DATOS DEL ESTADO DEL ARTE DE LOS RESIDUOS LIGNOCELULÓSICOS UTILIZADOS PARA LA ELIMINACIÓN DE IRGASÁN	
	130
ANEXO A1.1 PRINCIPALES CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS Y MORFOLÓGICAS ADSORBENTES UTILIZADOS PARA ELIMINAR IRGASÁN	131
ANEXO A1.2 CONDICIONES ÓPTIMAS PARA LA ADSORCIÓN DE IRGASÁN CON DIVERSOS RESIDUOS LIGNOCELULÓSICOS	132
ANEXO A1.3 EFICIENCIA, CINÉTICA Y MODELOS DE ADSORCIÓN DE IRGASÁN CON DIVERSOS RESIDUOS LIGNOCELULÓSICOS	133
BASE DE DATOS DEL ESTADO DEL ARTE DE LOS RESIDUOS LIGNOCELULÓSICOS UTILIZADOS PARA LA ELIMINACIÓN DE IBUPROFENO	
	135
ANEXO A2.1 PRINCIPALES CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS Y MORFOLÓGICAS ADSORBENTES UTILIZADOS PARA ELIMINAR IBUPROFENO ...	136
ANEXO A2.2 CONDICIONES ÓPTIMAS PARA LA ADSORCIÓN DE IBUPROFENO CON DIVERSOS RESIDUOS LIGNOCELULÓSICOS	137
ANEXO A2.3 EFICIENCIA, CINÉTICA Y MODELOS DE ADSORCIÓN DE IBUPROFENO CON DIVERSOS RESIDUOS LIGNOCELULÓSICOS	139
ANEXO 3	141
BASE DE DATOS DEL ESTADO DEL ARTE DE LOS RESIDUOS LIGNOCELULÓSICOS UTILIZADOS PARA LA ELIMINACIÓN DE AMOXICILINA	
	141
ANEXO A3.1 PRINCIPALES CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS Y MORFOLÓGICAS DE ADSORBENTES UTILIZADOS PARA ELIMINAR AMOXICILINA.....	142
ANEXO A3.2 CONDICIONES ÓPTIMAS PARA LA ADSORCIÓN DE AMOXICILINA CON DIVERSOS RESIDUOS LIGNOCELULÓSICOS	143
ANEXO A3.3 EFICIENCIA, CINÉTICA Y MODELOS DE ADSORCIÓN DE AMOXICILINA CON DIVERSOS RESIDUOS LIGNOCELULÓSICOS	145
ANEXO 4	146
BASE DE DATOS DEL ESTADO DEL ARTE DE LOS RESIDUOS LIGNOCELULÓSICOS UTILIZADOS PARA LA ELIMINACIÓN DE PARACETAMOL ...	
	146
ANEXO A4.1 PRINCIPALES CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS Y MORFOLÓGICAS DE ADSORBENTES UTILIZADOS PARA ELIMINAR PARACETAMOL	147

ANEXO A4.2 CONDICIONES ÓPTIMAS PARA LA ADSORCIÓN DE PARACETAMOL CON DIVERSOS RESIDUOS LIGNOCELULÓSICO	149
ANEXO A4.3 EFICIENCIA, CINÉTICA Y MODELOS DE ADSORCIÓN DE PARACETAMOL CON DIVERSOS RESIDUOS LIGNOCELULÓSICOS.....	151
ANEXO 5	153
TABLAS DE ANÁLISIS DE VARIANZAS ANOVA DEL PROGRAMA INFO STAT - STATISTICAL.....	153
ANEXO A5.1 EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN DE IRGASAN	154
ANEXO A5.2 ANÁLISIS DE VARIANZAS DE LA ADSORCIÓN DE IBUPROFENO.....	155
ANEXO A5.3 ANÁLISIS DE VARIANZAS DE LA ADSORCIÓN DE AMOXICILINA	156
ANEXO A5.4 ANÁLISIS DE VARIANZAS DE LA ADSORCIÓN DE PARACETAMOL ..	159

SIMBOLOGÍA

AINE:	Antinflamatorio No Esteroideo
CE:	Contaminantes emergentes
CE50	Concentración efectiva media
CL50	Concentración letal media
DBO:	Demanda Bioquímica de Oxígeno
DQO:	Demanda Química de Oxígeno
FAO:	Food and Agriculture Organization
FDA:	Food and Drug Administration (Administración de Medicamentos y Alimentos)
FEFE:	Federación Empresarial de Farmacéuticos Españoles
H₃PO₄:	Ácido fosfórico
INEC	Instituto Nacional de Estadística y Censos
KOH:	Hidróxido de potasio
NaOH:	Hidróxido de sodio
PPCP's:	Pharmaceuticals and Personal Care Products (Productos Farmacéuticos y de cuidado y aseo personal)
PT-RLs:	Plantas de Tratamiento de Residuos Líquidos
SST:	Sólidos suspendidos totales
UN:	United Nations (Naciones Unidas)
UNICEF:	Fondo de las Naciones Unidas para la Infancia
WHO:	World Health Organization (Organización Mundial de la Salud)

WWAP: World Water Assessment Programme (Programa Mundial de Evaluación de los Recursos Hídricos)

ZnCl₂: Cloruro de Zinc

RESUMEN

El presente trabajo estudia las propiedades adsorptivas de residuos lignocelulósicos para la eliminación de irgasán, ibuprofeno, amoxicilina y paracetamol presente en residuos líquidos, mediante la evaluación del estado de arte y estadístico de la información científica.

La evaluación del estado del arte de los residuos lignocelulósicos utilizados para la eliminación de los CE's propuestos, permitió definir el alcance del estudio mediante la recopilación y organización de la información. El análisis estadístico de varianza, permitió establecer jerarquías en el uso de materiales lignocelulósicos e identificar la capacidad de adsorción de cada CE analizado, en función del tipo de biomasa, Además, se realizó el análisis de correlación múltiple, esto a fin de definir las condiciones influyentes en la eliminación de los contaminantes, evaluando parámetros de control, rendimiento y eficiencias.

Las investigaciones sobre el tema aumentaron de 2,5 a 21,2%, del total de publicaciones analizadas (n=80) en la última década, donde la eliminación de amoxicilina fue la más estudiada (33,8%), seguido de ibuprofeno (23,8%), paracetamol (23,8%) y finalmente el irgasán (15%). Del análisis de varianza para los cuatro CE's, se obtuvo que la mayor capacidad de adsorción en función del tipo de biomasa la presentó la biomasa herbácea y agrícola, con valores de 90 mg/g para irgasán, 48,2 mg/g para ibuprofeno, 152,5 mg/g para amoxicilina y 74 mg/g para paracetamol. Finalmente el análisis de correlación permitió determinar que las condiciones influyentes en la eliminación de CE's, son el área superficial y pH ya que presentaron una relación lineal con la mayor capacidad de adsorción.

La investigación sobre residuos lignocelulósicos para la eliminación de CE's en residuos líquidos, ha aumentado en la última década, con especial interés en la aplicación de biomasa herbácea y agrícola, la misma que presentó los mayores porcentajes de eliminación, influyendo de manera considerable en el proceso de adsorción, parámetros como el área superficial del material y el pH.

ABSTRACT

The present work studies the adsorptive properties of lignocellulosic residues for the removal of irgasan, ibuprofen, amoxicillin and paracetamol present in wastewater. By evaluating the state of the art and statistics of scientific information.

The state of the art evaluation of the lignocellulosic residues used for the removal of the proposed CEs, allowed to define the scope of the study by means of the compilation and organization of the information. The statistical analysis of variance allowed to establish hierarchies in the use of lignocellulosic materials and to identify the adsorption capacity of each CE analyzed according to the type of biomass. In addition, the multiple correlation analysis was carried out, this in order to define the influencing conditions in the removal of pollutants, evaluating control parameters, performance and efficiencies.

Research on the subject increased from 2,5 to 21,2% of the total publications analyzed ($n = 80$) in the last decade, where the removal of amoxicillin was the most studied (33,8%), followed by ibuprofen (23,8%), paracetamol (23,8%) and finally irgasan (15%). The analysis of variance for the four CEs, it was obtained that the highest adsorption capacity depending on the type of biomass was presented by herbaceous and agricultural biomass with values of 90 mg / g for irgasan, 48,2 mg / g for ibuprofen, 152, 5 mg / g for amoxicillin and 74 mg / g for paracetamol. Finally, the correlation analysis allowed determining that the influencing conditions in the removal of CEs are the surface area and pH since they presented a linear relationship with the highest adsorption capacity.

Research on lignocellulosic residues for the removal of CEs in wastewater has increased in the last decade, with special interest in the application of herbaceous and agricultural biomass, the same that presented the highest removal percentages compared to woody biomass, influencing the considerably parameters such as the surface area of the material and the pH.

PRESENTACIÓN

El presente proyecto constituye un estudio de las propiedades adsorptivas de residuos lignocelulósicos para la eliminación de irgasán, ibuprofeno, amoxicilina y paracetamol presente en residuos líquidos. Este estudio está conformado por cinco capítulos que se detallan a continuación:

El Capítulo 1 de introducción comprende los antecedentes, justificación, el alcance y los objetivos generales y específicos planteados en el proyecto de titulación.

El Capítulo 2 corresponde al marco teórico, donde se abordan las generalidades de los residuos líquidos, su generación y su impacto ambiental, así como las generalidades de contaminantes emergentes, específicamente el irgasán, ibuprofeno, amoxicilina y paracetamol y los efectos ambientales a los cuales están asociados. Además se presenta las tecnologías aplicadas para el tratamiento de estos contaminantes, centrándose el estudio en la adsorción y los materiales alternativos utilizados como los residuos lignocelulósicos.

El Capítulo 3 detalla la metodología aplicada que se fundamenta en las fuentes de información y el análisis de la información, se presenta el análisis sistemático para la recopilación de información y el establecimiento de la base de datos, además se menciona los software de análisis estadístico utilizados y los test aplicables para cada análisis.

El Capítulo 4 corresponde a los resultados y discusión de los mismos, donde se lleva a cabo un análisis de la información obtenida del estado del arte, que evalúa, temporalidad, ubicación, residuos relevantes estudiados, entre otros. Además se presenta el análisis de varianza en función del tipo de biomasa y parámetros de eficiencia y el análisis de correlación de cada contaminante, sus coeficientes de correlación y las relaciones lineales obtenidas.

Finalmente, el capítulo 5 se presentan las conclusiones a las que se llegaron en base a los objetivos propuestos y las recomendaciones a considerar en el desarrollo de futuras investigaciones sobre el tema.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1. ANTECEDENTES

El urbanismo acelerado, las condiciones de vida actual y el desarrollo económico, han contribuido al aumento de la generación de residuos líquidos domésticos (Sato et al., 2013). El Informe Mundial de las Naciones Unidas (UN, por sus siglas en inglés) sobre el desarrollo de los Recursos Hídricos, indica que, del volumen total de extracciones de agua dulce a nivel mundial (3.928 km^3), se libera al ambiente en forma de residuos líquidos aproximadamente $2212 \text{ km}^3/\text{año}$ (56%), cuyo origen puede ser municipal, industrial y agrícola, mismas que no reciben ningún tratamiento o el mismo es inadecuado (WWAP, 2017).

Los residuos líquidos domésticos, presentan una amplia gama de componentes, entre ellos, microorganismos patógenos (10^6 - 10^9 no. /100 coliformes totales y 10^3 - 10^7 no. /100 mL coliformes fecales), nutrientes (20-70 mg/L nitrógeno total y 4-12 mg/L fosforo total), materia orgánica (250-800 mg/L Demanda Química de Oxígeno o DQO y 110-400 mg/L Demanda Biológica de Oxígeno o DBO_5), sólidos (390-1230 mg/L Sólidos Totales) y contaminantes emergentes (CE) (Takashi et al., 2007, Tchobanglous et al., 2003). Este último grupo, ha causado incertidumbre en los últimos años en el campo de la investigación, debido a que su origen es reciente y sus efectos en el ambiente y en los seres humanos han sido poco estudiados (Muñoz et al., 2009). Entre los principales efectos atribuidos a los contaminantes emergentes, se encuentran alteraciones al sistema endócrino y bloqueo de funciones hormonales, efectos estrogénicos (ratas) y hormonales (humanos), efectos anti-andrógenos provocando feminización en hombres, resistencia a patógenos antibacterianos, entre otros (Krishnan et al., 1993; Witte et al., 1998; García et al, 2011).

Investigaciones sobre contaminantes emergentes, han determinado que los productos farmacéuticos y de cuidado y aseo personal (PPCP's, por sus siglas en

inglés), son uno de los grupos con mayor presencia en aguas residuales (Sánchez, 2015). A nivel mundial, se producen cerca de 50 000 PPCP's y se consume alrededor de 30 millones de toneladas de productos asociados (Yu, 2011). Según estadísticas europeas, en el mercado se encuentra disponibles alrededor de 8000 preparaciones entre ellas, shampoo (140 000 t/año) y antibióticos (900 t/año) (Ellis, 2006). Mientras que, en China se ha reportado un consumo de antibióticos de 162 000 toneladas/año durante el 2013 (Zhang et al., 2013). Anualmente, se estima que se vierten a las aguas superficiales, cerca de 300 millones de toneladas de compuestos sintéticos, entre los que se encuentran productos farmacéuticos, industriales y de consumo (Robledo et al., 2017).

Los PPCP's, engloban a productos farmacéuticos y productos de cuidado personal, los que presentan en sus ingredientes, una amplia diversidad de componentes orgánicos (Xu et al., 2017). Los productos farmacéuticos, se pueden clasificar en medicamentos recetados, sin receta y de uso veterinario, los que incluyen: antibióticos, fármacos bloqueadores β , reguladores de lípidos en la sangre, entre otros. Mientras que, los productos de cuidado personal, son sustancias químicas presentes en jabones, acondicionadores, pastas dentales, protectores solares, repelentes, fragancias, entre otros (Liu et al., 2020). El constante consumo de los PPCP's, ha generado una gran preocupación por los efectos que sus componentes podrían generar en los recursos hídricos. Compuestos farmacéuticos como la amoxicilina, ibuprofeno paracetamol y productos de cuidado personal como irgasán son detectados frecuentemente en efluentes de Plantas de Tratamiento de Residuos Líquidos (PT-RLs) y aguas superficiales, generando una creciente preocupación. Fármacos como el ibuprofeno y paracetamol con propiedades antiinflamatorias y analgésicas, respectivamente, han sido catalogados como medicamentos de mayor automedicación y de usos esencial, con altas tasas de consumo a nivel mundial (3,6-47 g/persona/año) (Gil et al., 2012; Barrios et al., 2017; Turtle et al., 2013; WHO, 2018). De la misma forma, la amoxicilina utilizada como antibiótico en tratamientos tanto humanos como veterinarios representa entre el 50 y 60% del total de la producción mundial de antibióticos de uso humano (Jelić et al., 2012; Gozlan et al., 2013). Su principal problemática, se centra en que es excretada en un 80% mediante la orina humana 2 horas después de haber sido

ingerida, lo que representa que su presencia en efluentes de PT-RLs es alta (280-1270 ng/L) (Yazidi et al., 2020; Anastopoulos et al., 2020). El irgasán, un potente antiséptico, utilizado en algunos productos de aseo, según la Administración de Alimentos y Medicamentos (FDA, por sus siglas en inglés), no debería sobrepasar su concentración entre el 0,1 a 0,3 % (w/w) en peso del producto. No obstante, a nivel mundial, existe una producción mundial estimada de 1500 toneladas al año de irgasán, alcanzando presencia en efluentes de Plantas de Tratamiento de Aguas Residuales del orden de 0,042 a 2,7 ug/L (McAvoy et al., 2002; Singer et al., 2002; Ellis, 2006; Trussell 2009; Martinez et al., 2014; Montaseri and Forbes, 2016; Yokoyama et al., 2019).

La presencia de este tipo de PPCP's en el ambiente, facilita el desarrollo de microorganismos resistentes, generando alteraciones en los distintos niveles tróficos de un ecosistema acuático. Principalmente el irgasán ha sido catalogado como disruptor endócrino, provocando daños a nivel reproductivo (Honkisz et al., 2012). Este contaminante, ha evidenciado bioacumulación en el pez cebra, cuya bioacumulación aumenta aproximadamente el doble desde 2532 a 4157 al disminuir la dosis de exposición de irgasán de 30 ug/L y 3 ug/L (Orvos et al., 2002; Adolfsson-Erici et al., 2002; Cherednichenko et al., 2012). De igual manera para el ibuprofeno, se ha analizado su afectación en crustáceos como *Daphnia magna*, alcanzándose valores de toxicidad aguda ($CL_{50(72h)} = 8,33$ mg/L), y afectaciones a nivel de crecimiento y reproducción (Correia de Soto, 2018; Du et al., 2016). En pruebas de ecotoxicidad para la amoxicilina se han evidenciado alteraciones en la reproducción de organismos como el pez cebra, en el que se presentó una eclosión prematura ($CE_{50(48h)} = 132.4$ mg / l) (Andreozzi et al., 2005). En algas como *Synechocystis* sp, se ha reportado inhibición de sus mecanismos de fotosíntesis (Oliveira et al., 2013). En cuanto al paracetamol, los organismos en los que se han reportado efectos toxicológicos, están *Daphnia magna* con inmovilización y reproducción limitada ($EC_{50(48h)} = 4,7$ mg/L), *Scenedesmus subspicatus* presentando mortalidad y peces cebra con presencia de hepatotoxicidad (Nunes et al. 2014). Estos y otros contaminantes, pueden ser tratados en las PT-RLs mediante una serie de etapas, tales como: pre-tratamiento físico (remueve sólidos y grasas), tratamiento primario (coagulación y/o floculación, decantación), secundario o

biológico (degradación bacteriana) y terciario (tratamientos avanzados), cuyo fin es darle una mayor calidad al efluente final (Espejo, 2016). En la actualidad, las PT-RLs convencionales son diseñadas para eliminar parámetros contaminantes convencionales (DBO, DQO, SST o nutrientes), presentando una limitada capacidad de eliminación de CEs, con tasas de remoción variables (< 10% a >90%), en función del tipo de compuesto y las condiciones operativas (Prados, 2010; Silva et al., 2017). Debido a esta limitación, se han propuesto varias tecnologías para eliminar estos contaminantes. Las más comunes, son basadas en procesos: fisicoquímicos (coagulación, flotación, cloración, adsorción), biológicos (lodos activados o filtros biológicos), procesos de oxidación avanzada, tratamientos combinados, entre otros. Cada uno de estos tratamientos, son de manera general efectivos, pero con rangos amplios de eliminación, los cuales fluctúan entre 60 a 90% (Gómez et al., 2007; Godfrey et al., 2007; Sipma et al., 2010; Nguyen et al., 2012). A pesar de lo antes mencionado, estas tecnologías presentan elevados costos de mantenimiento (0,15-3,74 USD/m³), consumo de energía (1,1-1,8 kWh/m³), remoción incompleta y la formación de subproductos más persistentes, estables y tóxicos, como los clorofenoles. Este último, es un producto de la desinfección con cloro de agua que contiene irgasán, lo que limita la aplicación de estas tecnologías, para tratar este tipo de contaminantes (Tominaga et al. 2015; Bolong et al., 2009).

Uno de los métodos de tratamiento más utilizados y eficientes para la eliminación de estos contaminantes, es la adsorción. La misma, que ha sido ampliamente estudiada, empleando varios materiales como adsorbente y aprovechando las interacciones a nivel molecular, para recolectar el elemento contaminante y removerlo del medio acuoso (García et al., 2011). Existen diversas investigaciones que utilizan el carbón activado como adsorbente, debido a su alta eficiencia (> 90%) e interacción hidrofóbica con los compuestos orgánicos polares (Westerhoff et al., 2005, Ying et al., 2004, Schafer et al., 2003). A pesar de sus propiedades adsorbentes, el uso de este material se ve limitado por su elevado costo que podría alcanzar los 21 USD/kg (Alhashimi & Aktas, 2017). Dada esta limitación, se han realizado estudios en busca de una alternativa, usando residuos de origen natural, tales como: conchas de mar, conchas de cangrejo, cáscara de huevo, semillas y

cáscara de frutas, cáscara de palma, de arroz (Lara et al., 2016; Coronel, 2017; Mohan et al., 2006).

La adsorción con residuos agroindustriales, se ha venido analizando como un método eficiente para la separación de contaminantes en solución, existiendo posibilidades de reciclar los materiales adsorbentes (Hormaza, 2013). Por tal motivo, en los últimos años, la investigación científica relacionada con el tratamiento de contaminantes emergentes presente en aguas, ha crecido exponencialmente. En el 2010, se registraron aproximadamente 200 publicaciones científicas al respecto. Mientras que, para el 2019 se publicaron más de 1000 artículos científicos relacionados con el tema (Scopus, 2020). De igual forma, los estudios relacionados con la adsorción utilizando biomasa, han evidenciado un aumento de aproximadamente 1000 publicaciones científicas según datos del 2010 y 2019, respectivamente (Scopus, 2020).

En el Ecuador, se produce alrededor de 2.200 millones kg de residuos agroindustriales (INEC 2000). Los residuos con mayor tasa de generación, son el bagazo de caña de azúcar (51%) y racimos de palma aceitera (29%), cuyo origen se da en ingenios azucareros e industrias extractoras de aceite respectivamente (Riera et al., 2018). La aplicación de residuos agroindustriales como biosorbente, refleja una ventaja sobre el uso de biomasa bacteriana como hongos, algas y bacterias, debido a que el tratamiento con residuos no requiere la adición de nutrientes, el residuo se presenta inmune ante la toxicidad del contaminante, no existen limitaciones biológicas y la desorción resulta más fácil (Tejada et al., 2015). La adsorción de PPCP's como el ibuprofeno, irgasán, amoxicilina y paracetamol con residuos agroindustriales, ha sido ampliamente estudiada, utilizando materiales como tallo de uva, bagazo de caña de azúcar, residuos de semilla de algodón, cascarilla de arroz, cascara de maní, entre otros (Lei et al., 2013; De Andrade et al., 2018; Villaescusa et al., 2011; Quesada et al., 2019; Ávila, 2017; Sivarajasekar et al., 2018; Cuestas, 2020). Por lo antes mencionado, el objetivo de este estudio, fue evaluar las propiedades adsorptivas de varios tipos de residuos lignocelulósicos, en la eliminación de ibuprofeno, irgasán, amoxicilina y paracetamol, presentes en las aguas residuales domésticas, en base a la literatura disponible. El objetivo, es

establecer jerarquías en cuanto al uso de materiales lignocelulósicos y su capacidad de eliminación-adsorción de contaminantes emergentes estudiados.

1.2. JUSTIFICACIÓN

En la actualidad, el uso de fármacos y productos de cuidado personal ha aumentado considerablemente, debido a la pandemia de coronavirus (COVID-19). Fármacos como la amoxicilina y el paracetamol, se encuentran en la lista de medicamentos utilizados en el manejo general de pacientes hospitalizados con COVID-19 (WHO, 2020, Horn et al., 2020). De igual manera, el uso de ibuprofeno, está aprobado en varios países para tratar síntomas leves en pacientes con síntomas de COVID-19, ya que no existe suficiente investigación que demuestre sus posibles efectos adversos (Torjesen, 2020). En cuanto al irgasán, su presencia en el ambiente se puede incrementar considerablemente, debido a su presencia en el jabón, que es uno de los principales implementos recomendados por la Organización Mundial de la Salud (WHO, por sus siglas en inglés), para prevenir contagios mediante el lavado constante de manos (Adhikari et al., 2020, WHO, 2020, Singh et al., 2020). Como consecuencia del incremento progresivo de la presencia de estos contaminantes emergentes en el ambiente, es necesario identificar tecnologías y/o métodos eficientes y accesibles para su eliminación. Esto debido a que, en ensayos ecotoxicológicos, se afirma que son persistentes en términos ambientales, bioactivos y con un alto potencial de bioacumulación (Brausch y Rand, 2011; Peck, 2006). Para gran parte de los contaminantes emergentes, la incidencia, riesgo y datos eco toxicológicos son escasos, por lo que existen limitaciones para predecir los efectos que pueden tener tanto en seres humanos y organismos acuáticos (Barceló, 2003).

La adsorción con residuos agroindustriales, se ha venido analizando como un método eficiente para la separación de contaminantes en solución, existiendo posibilidades de reciclar los materiales adsorbentes (Hormaza, 2013). Por tal motivo, en los últimos años, la investigación científica relacionada con el tratamiento de contaminantes emergentes presente en aguas, ha crecido exponencialmente (Scopus, 2020). Debido a esto, en el presente estudio se plantea recopilar información sobre la aplicación de los residuos lignocelulósicos como materiales adsorbentes para irgasán, ibuprofeno, amoxicilina y paracetamol. Además, evaluar

las propiedades adsorptivas, las características físico – químicas y la composición de los diferentes residuos lignocelulósicos aplicadas y las variables operativas determinantes en el proceso de adsorción. Este trabajo pretende hacerlo mediante un estudio del estado del arte y análisis estadístico de metadatos, con el fin de definir las condiciones óptimas de eliminación de irgasán, ibuprofeno, amoxicilina y paracetamol.

1.3. ALCANCE

El presente estudio, busca evaluar el estado actual de la investigación científica en torno a los contaminantes emergentes y su eliminación desde medio acuosos mediante técnicas de adsorción que utilizan materiales lignocelulósicos. Los resultados presentados en este estudio, pueden servir para establecer la capacidad de adsorción del material, respecto al tipo de contaminante emergente estudiado. Además, permitirá establecer relación de algunas propiedades físico-químicas del mismo con variables operativas y de rendimiento. En definitiva, sería una herramienta predictiva que permita tomar mejor decisión a la hora de establecer que material es más adecuado para la eliminación de los 4 contaminantes emergentes evaluados en este estudio (ibuprofeno, paracetamol, amoxicilina e irgasán). Finalmente, los alcances indirectos que puede tener este estudio, radican en la posibilidad de generar conocimiento de las propiedades reales de estos materiales en tecnologías de biofiltración, por ende el escalamiento de esta tecnología en comunidades rurales donde el tratamiento de aguas es ineficiente o escaso y la generación de residuos agroindustriales se da en grandes cantidades. Además, el aprovechamiento de residuos lignocelulósicos generados en grandes cantidades en el país, permitirá contribuir a la gestión de residuos sólidos y mejorar la calidad del ambiente.

1.4. OBJETIVOS

1.4.1. OBJETIVO GENERAL

Estudiar las propiedades adsorptivas de residuos lignocelulósicos para la eliminación de irgasán, ibuprofeno, amoxicilina y paracetamol presente en residuos líquidos, mediante el análisis del estado del arte y estadístico de información científica, con

el fin de establecer las condiciones de eliminación de cada residuo respecto a estos materiales alternativos.

1.4.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Evaluar el estado del arte de los residuos lignocelulósicos utilizados para la eliminación de irgasán, ibuprofeno, amoxicilina y paracetamol, mediante la recopilación y organización temporal de información científica, con el fin de establecer el alcance del estudio respecto al uso de residuos lignocelulósicos en el tratamiento de residuos líquidos.
- Establecer comparación entre los distintos tipos de residuos lignocelulósicos, en cuanto a su eficiencia de eliminación de irgasán, ibuprofeno, amoxicilina y paracetamol, mediante análisis de varianza de la información científica recolectada, con el fin de establecer jerarquías en cuanto al uso de materiales lignocelulósicos y su capacidad de eliminación-adsorción de los contaminantes emergentes estudiados.
- Determinar las condiciones influyentes en la eliminación de irgasán, ibuprofeno, amoxicilina y paracetamol, relacionadas con la composición y condiciones de adsorción adecuadas de los materiales, mediante análisis correlativo de variables operativas, con el fin de identificar los mecanismos óptimos de operación necesarios para la adsorción de estos contaminantes emergentes al ser adsorbidos por los materiales lignocelulósicos más eficientes.

CAPITULO 2

MARCO TEÓRICO

2.1. AGUAS RESIDUALES DOMÉSTICAS

Se definen como aguas usadas procedentes de hogares, negocios, industria, ciudades y la agricultura, las mismas que han perdido calidad, lo que imposibilita su reutilización sin un tratamiento previo (Asano et al., 2007, Romero et al., 2001). A partir de esta definición, se tiene varios tipos de aguas residuales de acuerdo con su procedencia en aguas residuales domésticas, industriales y agropecuarias (Asano et al., 2007). Las aguas residuales domésticas, están formadas de aguas negras y aguas grises, que representan el 30 y 60%, respectivamente del volumen total de aguas residuales (Jiménez & Asano, 2008). Las aguas negras, son provenientes de descargas de inodoros, es decir, contienen excrementos humanos y orina. Por lo tanto, tienen una alta carga de materia orgánica, nutrientes y patógenos (Asano et al., 2007; Barahona, 2014). Las aguas grises, son provenientes de duchas, lavamanos, cocinas, ciclos de enjuague de lavadoras que no contienen desechos humanos y aportan con DBO_5 , sólidos suspendidos, fósforo y grasas (WHO, 2006; Barahona, 2014).

2.1.1. GENERACIÓN

A nivel mundial, la extracción de agua dulce es de 3 938 km^3 al año, de los cuales el 56% restante, se libera al ambiente como aguas residuales y drenaje agrícola, donde aproximadamente sólo el 20% recibe tratamiento (WWAP, 2017). En América Latina, el 70% de extracciones son destinadas a la actividad agrícola; mientras que, el 17% y 13% son destinadas al consumo doméstico e industrial, respectivamente (AQUASTAT, 2016).

El vertido de aguas residuales en esta región, ha aumentado en los últimos años, debido al crecimiento poblacional y al aumento de los servicios de abastecimiento de agua y saneamiento (UNICEF/OMS, 2015). Anualmente, se recolectan alrededor de 19 km^3 de residuos líquidos, de las cuales solo un 20% son sometidas

a algún tipo de tratamiento, antes de ser vertidas al ambiente (Sato et al., 2013). En Ecuador, se generan aproximadamente 0,46 km³/año de residuos líquidos municipales, de los que el 76% corresponden a la red pública de alcantarillado en zonas urbanas y el 23% restante corresponde a zonas rurales (FAO, 2016). El porcentaje de aguas residuales municipales recolectadas tratadas a nivel mundial es del 35% (0,16 km³/año) (Mateo-Sagasta, 2017).

2.1.2. COMPOSICIÓN

Las aguas residuales domésticas, tienen una composición de 99,9% de agua y un 0,1% de sólidos suspendidos, coloidales y disueltos (Lozada, 2012). Del porcentaje de sólidos, se tiene un 70% de materia orgánica constituida por proteínas (40-60%), carbohidratos (25-50%) y lípidos (1%) (Rojas, 2002). El 30% restante, corresponde a materia inorgánica en forma de minerales, metales pesados y sales en proporciones variadas (Trapote, 2014; Mara, 2013).

De manera específica, se ha definido la composición de las aguas residuales con parámetros físicos, químicos y biológicos, que permiten identificar la calidad de estas y determinar el grado de alteración. En la Tabla 2.1, se puede observar algunos de los parámetros principales que se analizan en las aguas residuales domésticas.

Tabla 2.1 Caracterización general de los residuos líquidos domesticas

PARÁMETRO	UNIDAD	CONCENTRACIÓN		
		BAJA	MEDIA	ALTA
Sólidos totales	mg/L	200-390	600-800	1000-1230
Sólidos en suspensión	mg/L	100	220-300	350-500
Sólidos disueltos	mg/L	100-250	200-500	500-850
Sólidos sedimentables	mg/L	40	180	250

Demanda Química de Oxígeno	mg/L	250	500	800
Demanda Bioquímica de Oxígeno	mg/L	110	220	400
Nitrógeno Total	mg/L	20	45	70
Fósforo total	mg/L	4	8	12
Grasas y aceites	mg/L	50	100	150
Coliformes totales	NMP/100 mL	$10^5 - 10^7$	$10^7 - 10^8$	$10^8 - 10^9$
Ph	-	6-9	6-9	6-9

Fuente: Takashi et al., (2007), Tchobanglous et al., (2003); Orozco et al., (2011)

Elaborado por: Silvana Párraga

Las concentraciones de contaminantes en aguas residuales, pueden ser variables, siendo de importancia actual, aquellos contaminantes que se encuentran bajo la concentración traza (< 1 ppm o ppt), conocidos como micro contaminantes. En general, estos generan un gran peligro a la salud humana y de los ecosistemas acuáticos por su naturaleza tóxica, persistente y bioacumulativa (Sirtori et al., 2010). En la Tabla 2.2, se presenta algunos micro-contaminantes y sus concentraciones en efluentes de aguas residuales, donde se evidencia las concentraciones variadas menores a 1 mg/L.

Tabla 2.2 Micro contaminantes presentes en efluentes de aguas residuales

COMPUESTO	CONCENTRACIÓN (ng/L)	Referencia
Diclofenaco	680-5500	Andreozzi et al. (2003)
Ibuprofeno	50-320	Sedlak et al. (2005)
Naproxeno	300-3200	Sedlak et al. (2005)
Ciprofloxacina	239-514	Castiglioni et al. (2005)
Eritromicina	89-353	Castiglioni et al. (2005)
Estrona	30-80	Gomez et al. (2006)
Ranitidina	135-200	Gros et al. (2006)
Triclosán	200-400	Gomez et al. (2007)

Bisfenol A	313-380	Jackson et al. (2008)
Cafeína	31900-70800	Matamoros et al.(2009)

Elaborado por: Silvana Párraga

2.2. CONTAMINANTES EMERGENTES

En los últimos años, se ha presentado una gran preocupación por la presencia de contaminantes emergentes (CE) en los recursos hídricos, debido a que se los cataloga como compuestos de diferente principio y naturaleza química. La acuñación del término “emergentes”, se da debido a que son nuevos y se conoce muy poco sobre su presencia y su impacto en el ambiente, motivo por el cual no han sido regulados con respecto a su descarga directa al ambiente (Sánchez, 2015). La lista de CE, incluye PPCP’s (paracetamol, naproxeno, irgasán), hormonas y esteroides (estradiol, estrona), edulcorantes, pesticidas, drogas ilícitas y sus metabolitos (anfetamina, cocaína), así como las fragancias sintéticas (galaxolida, tonalida), aditivos de gasolinas, retardadores de flama, detergentes tensoactivos (alquilfenoles y derivados), antioxidantes y conservantes (fenoles y parabenos) entre otros numerosos productos (Muños et al.,2009; Becerril, 2012; Narumiya et al., 2013; Robledo et al., 2017).

Los PPCP’s, llegan al ambiente mediante la descarga de residuos líquidos, producto de una mala disposición de fármacos no usados o caducados, actividades agrícolas, uso veterinario y desechos hospitalarios (Tenes et al.,2004; Da Silva et al., 2012). Estas sustancias, se encuentran principalmente en aguas residuales no tratadas y efluentes procedentes de Plantas de Tratamiento de Residuos Líquidos (PT-RLs). Dichas instalaciones, no se han diseñado, para eliminar este tipo de contaminantes (Petrović et al., 2003). Ambientalmente son persistentes, bioactivos y con gran capacidad de bioacumulación (Peck, 2006; Brausch y Rand,2011).

Entre los efectos asociados, a la presencia de CEs en cuerpos de agua superficial, es su comportamiento como disruptor endócrino, afectando de manera directa al sistema endocrino, limitando el funcionamiento normal de varias hormonas (Bolong et al., 2009). Los efectos, que han sido evidenciados reportan feminización (Bisfenol A, estrógenos esteroideos), hermafroditismo (Hidroxianisol butilado), disminución

de la fertilidad y baja eficacia del apareamiento de algunas especies de peces (ibuprofeno $EC_{50-24h} = 5 \text{ ug/L}$). Además, se ha reportado resistencia antibiótica en patógenos bacterianos por la presencia de antibióticos (Farré et al., 2008; Clemente et al., 2013; Castro et al., 2014).

2.3. IRGASAN

2.3.1. GENERALIDADES

Irgasán, es el nombre comercial que se le da al triclosán o 5-cloro-2-(2,4-diclorofenoxi) – fenol. Este compuesto, es un agente antimicrobiano sintético común, con estabilidad química y actividad persistente, cuyas propiedades fisicoquímicas relacionadas con su presencia en el ambiente se presentan en la Tabla 2.3. El irgasán, está catalogado como un contaminante emergente dentro del grupo de los PPCP's, como un producto de cuidado personal. La solubilidad del irgasán en agua es baja (5 mg/L), la misma que incrementa en soluciones alcalinas (pH=9) y muchos disolventes orgánicos (Rodríguez, 2009). El coeficiente de partición octanol-agua (log Kow) es alto (4.76), lo que indica una alta capacidad de adherirse al tejido adiposo de organismos acuáticos, es decir esta propiedad sugiere su potencial de bioacumulación. Además, su coeficiente de adsorción (log Koc) nos indica su escasa movilidad en el suelo, lo que resulta mayor tendencia a adsorberse en lodos y suelos (Fernández, 2017; Montaseri and Forbes, 2016; Oropeza et al., 2017). Químicamente, es un bifenil éter halogenado que le da propiedades químicas, relacionadas con compuestos tóxicos como PCB, difenil éteres polibromados, bisfenol A y dioxinas (Allmyr et al., 2008).

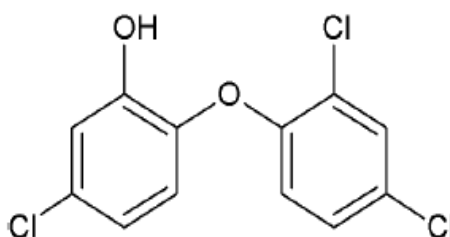


Figura 2.1 Estructura molecular del irgasán

Ristić et al. (2011)

Tabla 2.3 Propiedades fisicoquímicas del irgasán relacionadas con su presencia en el ambiente

COMPARTIMENTO AMBIENTAL	PROPIEDAD	VALOR
AGUA	Constante de disociación (pKa)(20°C)	8,14
AGUA	Solubilidad (25°C)	4 mg/L
AIRE	Presión de vapor	3×10^{-4} Pa
BIOTA	Coefficiente de Partición Octanol-agua (log Kow)	4,76
SUELO	Coefficiente de Adsorción (log Koc)	2,9

Fuente: Sabaliunas et al., (2003); Chalew, & Halden, (2009); Ristić et al., (2011); Dillon et al. (2015)

Elaborado por: Silvana Párraga

El irgasán, se presenta en forma de polvo blanco con una fragancia aromática y fenólica débil por ser un compuesto clorado (Dillon et al., 2015). Dicho compuesto, está presente en varios productos de cuidado personal, artículos para el hogar, cuidado de la salud y artículos deportivos. En general, se conoce que forma parte de más de 700 productos como desodorantes, jabones, cremas dentales y diversos productos de plástico. De acuerdo con la FDA, estos productos de aseo personal no deben tener más de 0,3% (3000 µg/g) de triclosán (Martínez et al., 2014; Montaseri and Forbes, 2016, FDA. 1997).

2.3.2. PROBLEMÁTICA AMBIENTAL ASOCIADA AL IRGASÁN

La eliminación de irgasán, es poco probable mediante las metodologías convencionales para el tratamiento de residuos líquidos, ya que se ha comprobado su presencia en efluentes de PT-RLs en bajas concentraciones (0,002-0,004 ppm) (Pintado et al., 2014). Las concentraciones a las que típicamente se encuentra en el ambiente, se pueden observar en la Tabla 2.4, en la que se evidencia

concentraciones relativamente bajas (< 1 ppm). A pesar de esto, genera afectaciones ambientales ya que difícilmente es degradado por microorganismos, al mismo tiempo puede producir productos químicos más tóxicos como clorofenoles y dioxinas, que afectan directamente a especies acuáticas de peces, bacterias, algas y protozoos (Singer et al., 2002; González et al., 2014; Maharana et al., 2015). A la vez facilita el desarrollo de microorganismos resistentes, generando alteraciones en los distintos niveles tróficos de un ecosistema. También se conoce que el irgasán en presencia de rayos UV o exposición directa a la luz, puede ser transformado en productos clorados persistentes como el 2,8-diclorodibenzo- *p* - dioxina, que puede ser potencialmente cancerígeno (Latch et al., 2003).

Tabla 2.4 Rango de concentraciones de irgasán encontradas en el ambiente a nivel mundial

Matriz Ambiental	Rango de Concentración	Unidades	Fuente
Aguas superficiales	50-226,5	ng/L	Singer et al. (2002)
Influyente PT-RLs	1305	ng/L	Vicentin & Campanella (2013)
Efluente PT-RLs	200-400	ng/L	Gomez <i>et al.</i> (2007)
Agua marina	50-150	ng/L	Okumura & Nishikawa (1996)
Sedimentos (ríos y lagos)	1-35	µg/kg	Steffen <i>et al.</i> (2002)
Sedimentos marinos	0,27-130,7	µg/kg	Agüera <i>et al.</i> (2003)

Elaborado por: Silvana Párraga

A nivel nacional la evaluación de la presencia de irgasán en residuos líquidos ha sido poco estudiada, ya que las investigaciones se han centrado en mediciones de fármacos y pesticidas, evidenciando que la principal problemática es la falta de información ya que estudios a nivel mundial demuestran las alteraciones que puede causar este CE al ambiente (Fair et al., 2009; Alaba, 2018),

Varios ensayos ecotoxicológicos en organismos acuáticos, han demostrado que el irgasán puede afectar a las microalgas *Pseudokirch-nitella subcapitata*, resultando tóxico en concentraciones iguales o superiores a 750 mg/L, que se evidencian con la inhibición en el crecimiento (Caamaño, 2015). El irgasán, es catalogado como una sustancia tóxica y peligrosa para organismos acuáticos como peces, crustáceos y microalgas. En efecto, ha evidenciado toxicidad aguda a concentraciones menores a 1mg/L (RISCTOX, 2010). Pruebas de toxicidad realizadas han reportado valores de LC₅₀ a 96 horas de exposición, para peces (*Pimephales promelas*) de 0,26 mg/L y toxicidad aguda de crustáceos (*Daphnia magna*) o LC₅₀ a 48 horas de exposición entre 0,33 mg/L, siendo los organismos más sensibles al triclosán (Committe & Safety, 2002). El irgasán, es denominado como un potente disruptor endocrino en relación con la interrupción de la homeostasis, generada en la hormona tiroidea (Honkisz et al., 2012, Montaseri y Forbes, 2016). Entre otras afectaciones que se le atribuyen a la presencia de irgasán, está el deterioro de las funciones de algunos músculos, provocando insuficiencias musculares en células del corazón, tanto en pruebas realizadas a ratones y peces, como en seres humanos (Cherednichenko et al., 2012). En la Tabla 2.5, se puede observar los valores de la concentración que causa la mortalidad en el 50% de las especies de prueba (LC₅₀) de diferentes organismos (Landis, 2013).

Tabla 2.5 Valores de LC₅₀ de irgasán en diferentes organismos

TIPO DE ORGANISMO	ESPECIES	LC ₅₀ (mg/L)	DURACIÓN	REFERENCIA
Anfibio	<i>Rana sphenoccephala</i>	0,56	96 h	Brausch y Rand (2011)
Invertebrado	<i>Baetis sp</i>	0,07	96 h	Khatikarn et al. (2016)
Invertebrado	<i>Branchinella thailandensis</i>	0,10	96 h	Khatikarn et al. (2016)

Invertebrado	<i>Tubifex tubifex</i>	0,25	96 h	Khatikarn <i>et al.</i> (2016)
Invertebrado	<i>Daphnia magna</i>	0,36	48 h	Orvos <i>et al.</i> (2002) y Wang <i>et al.</i> (2013)
Invertebrado	<i>Plationus patulus</i>	0,32	48 h	Martinez Gómez <i>et al.</i> (2015)
Invertebrado	<i>Chironomus plumosus</i>	2,89	96 h	Wang <i>et al.</i> (2013)
Invertebrado	<i>Ampelisca abdita</i>	0,07	96 h	Perron <i>et al.</i> (2012)
Pez	<i>Pimephales promelas</i>	0,26	96 h	Brausch y Rand (2011)
Alga	<i>Pseudokirchneritella subcapitata</i>	0,05	72 h	Brausch y Rand (2011)

Elaborado por: Silvana Párraga

2.4. IBUPROFENO

2.4.1. GENERALIDADES

El ibuprofeno (C₁₃H₁₈O₂), es un medicamento antiinflamatorio no esteroideo (AINE) utilizado para el tratamiento del dolor y la inflamación. Este compuesto, está catalogado como el tercer fármaco más recetado, comercializado, automedicado y de mayor consumo a nivel mundial (Gil *et al.*, 2012; Copra & Kumar, 2020). Entre sus características fisicoquímicas (Tabla 2.6), están una alta solubilidad en agua (21 mg/L a 25 °C) y un coeficiente de partición octanol-agua (log Kow) de 3,80, por lo que su probabilidad de bioacumulación en el suelo o en organismo vivos es baja (Ramos, 2009; Correia de Soto, 2018). Con respecto a su movilidad en el suelo,

presenta una movilidad moderada, lo que se traduce en una menor capacidad de adsorberse en el suelo (Castro et al., 2015).

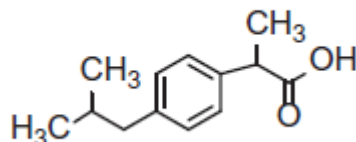


Figura 2.2 Estructura molecular del ibuprofeno

Fuente: Delgado-Moreno et al. (2019)

Tabla 2.6 Propiedades fisicoquímicas del ibuprofeno relacionadas con su presencia en el ambiente

COMPARTIMENTO AMBIENTAL	PROPIEDAD	VALOR
AGUA	Constante de disociación (pKa)(20°C)	4,91
AGUA	Solubilidad (25 °C)	21 mg/L
AIRE	Presión de vapor	4.7x10 ⁻⁵
BIOTA	Coefficiente de Partición Octanol-agua (log Kow)	3,97
SUELO	Coefficiente de Adsorción (log Koc)	2,5

Fuente: Lannacone & Alvaríño (2009); Castro et al. (2015); Delgado et al. (2019)

Elaboración: Silvana Párraga

2.4.2. PROBLEMÁTICA AMBIENTAL ASOCIADA AL IBUPROFENO

El ibuprofeno ingresa al ambiente por la disposición inadecuada de las plantas de fabricación, efluentes de PT-RLs, tratamientos veterinarios, entre otras rutas. Una vez consumido, no se metaboliza por completo y se excreta, presentándose en el ambiente la sustancia madre y sus metabolitos (Chopra & Kumar, 2020). Concentraciones entre 1 y 2370 ng/L han sido detectadas en cuerpos de aguas, tales como ríos, lagos, áreas costeras, aguas subterráneas, etc. En la Tabla 2.7 se resume su presencia en distintas matrices ambientales, donde se evidencia que

aun después del tratamiento las concentraciones de este fármaco se mantienen (Chopra & Kumar, 2020; Petrie et al., 2015).

Tabla 2.7 Rango de concentraciones de ibuprofeno encontradas en el ambiente a nivel mundial

Matriz Ambiental	Rango de Concentración	Unidades	Fuente
Aguas superficiales	1-2370	ng/L	Petrie et al. (2015)
Influyente PT-RLs	724-2200	ng/L	Fang et al. (2012)
Efluente PT-RLs	552-1600	ng/L	Fang et al. (2012)
Lodos activados de PT-RLs	0,02-0,14	mg/kg peso seco	Nieto et al. (2010)
Agua marina	0,01-2370	ng/L	Gaw et al. (2014)
Sedimentos (ríos y lagos)	0,00–0,02	mg/kg	Beretta et al. (2014) Lara-Martin et al. (2014)
Sedimentos marinos	0,04	mg/kg	Pusceddu et al., 2018

Elaborado por: Silvana Párraga

En el país el ibuprofeno es el segundo fármaco más consumido (32,5 millones de sólido oral 500mg) por lo que su presencia en el ambiente es inminente (MSP, 2018). La problemática en torno a la presencia de ibuprofeno en residuos líquidos se ha evaluado en función de las concentraciones reportadas en efluentes de PT-RLs de origen hospitalario, donde este contaminante no presentó degradación luego del tratamiento y sus concentraciones variaron entre 25 y 67 mg/L, mismas que resultan nocivas para diferentes organismos acuáticos (Buenaño & Cevallos, 2018).

Con respecto a los efectos que presenta el ibuprofeno sobre ecosistemas acuáticos, se ha reportado varios análisis en organismos, presentando alteraciones

fisiológicas (hígados inflamados), reproductivas (puesta de huevos) y posibles efectos como disruptor endócrino. En efecto, ante una exposición de 21 días en peces como *Latipes Oryzias*, se ha reportado modificación en el patrón de reproducción y crecimiento en esta especie (Flipin et al., 2007). De igual manera, se ha analizado su afectación en crustáceos como *Daphnia magna*, alcanzándose valores de toxicidad aguda ($CL_{50(72h)} = 8,33$ mg/L), y afectaciones a nivel de crecimiento y reproducción (Correia de Soto, 2018; Du et al., 2016). En la Tabla 2.8, donde se evidencia la variabilidad en las concentraciones letales de este fármaco sobre las especies. A pesar de esto, el ibuprofeno podría representar un riesgo al ambiente en exposición crónica. Estudios en la tilapia (*Oreochromis niloticus*), evidenciaron genotoxicidad, a una concentración de 300 ng/L con un tiempo de exposición de 10 días (Nieto et al., 2014; Ragugnetti et al., 2010). Además, en cuanto a la formación de metabolitos, se ha detectado 4-isobutigofeno (IBAP), que se forma por la degradación fotoquímica del ibuprofeno (Ruggeri et al., 2013).

Tabla 2.8 Valores de LC_{50} de ibuprofeno en diferentes organismos

TIPO DE ORGANISMO	ESPECIES	LC_{50} (mg/L)	DURACIÓN	REFERENCIA
Anfibio	<i>Rhinella spinulosa</i>	68,60	24 h	Rayme y Tenorio (2020)
Anfibio	<i>Rhinella spinulosa</i>	13,47	48 h	Rayme y Tenorio (2020)
Invertebrado	<i>Hydra attenuata</i>	22,36	96 h	Santos et al. (2010)
Invertebrado	<i>Daphnia magna</i>	8,33	72 h	Du et al. (2016)
Invertebrado	<i>Atyaephyra desmarestii</i>	13,3	96 h	Nieto et al. (2014)
Invertebrado	<i>Hydra</i>	22,36	96 h	Huang et al. (2018)

	<i>vulgaris</i>			
Invertebrado	<i>T. platyurus</i>	19,59	96 h	Trombini et al. (2016)
Invertebrado	Denticulado neocaridina	6,07	96h	Sung et al. (2014)

Elaboración: Silvana Párraga

2.5. AMOXICILINA

2.5.1. GENERALIDADES

La amoxicilina ($C_{16}H_{19}N_3O_5S$), es un antibiótico semi-sintético, perteneciente al grupo de betalactámicos derivados de la penicilina y comúnmente utilizado para el tratamiento de infecciones provocadas por bacterias, tanto en medicina humana como veterinaria (Yazidi et al., 2020). Este tipo de antibióticos, tiene un alto consumo a nivel mundial, abarcando entre el 50 al 60%, del monto total de antibióticos humanos. El consumo mundial, bordea las 200.000 toneladas por año (Gozlan et al., 2013, Jelić et al., 2012). La amoxicilina, es muy soluble en agua con un valor de 400 mg/L a 25 °C, que indica su escasa tendencia a acumularse en el suelo o en la biota. Además, presenta un coeficiente de partición octanol-agua ($\log K_{ow}$) de 0,87, es decir no tiene potencial de bioacumulación y su coeficiente de adsorción ($\log K_{oc}$) es bajo por lo que no se adsorbe eficientemente en lodos o suelos (Iannacone & Alvarino, 2009, Carrasco et al., 2016). En la Tabla 2.9, se presentan las propiedades generales de la amoxicilina.

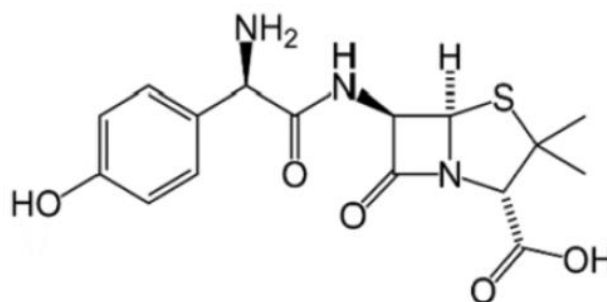


Figura 2.3 Estructura molecular de la amoxicilina

Fuente: Anastopoulos et al. (2020)

Tabla 2.9 Propiedades fisicoquímicas de la amoxicilina relacionadas con su presencia en el ambiente

COMPARTIMENTO AMBIENTAL	PROPIEDAD	VALOR
AGUA	Constante de disociación (pKa)(20°C)	2,4(ácido carboxílico)
		7,4 (amina)
		9,6 (fenol)
AGUA	Solubilidad (25 °C)	4000 mg/L
AIRE	Presión de vapor	4,6 x 10 ⁻²²
BIOTA	Coeficiente de Partición Octanol-agua (log Kow)	0,87
SUELO	Coeficiente de Adsorción (log Koc).	0,7-2,0

Fuente: Iannacone & Alvariño, 2009; Castro et al. (2015); Carrasco et al. (2016); De Marco et al. (2017); Anastopoulos et al. (2020)

Elaboración: Silvana Párraga

2.5.2. PROBLEMÁTICA AMBIENTAL ASOCIADA A LA AMOXICILINA

Investigaciones, han determinado que la presencia de amoxicilina en aguas superficiales, domésticas e industriales, constituyen una problemática ambiental. Aproximadamente el 80% de amoxicilina, es excretado por medio de la orina humana, después de dos horas de haber sido suministrado (Anastopoulos et al., 2020). A pesar del tratamiento convencional que se les da a las aguas residuales,

concentraciones traza (30-187 ug/L) de este antibiótico, pueden mantenerse en el residuo líquido tratado y generar productos de degradación. Esta condición, desencadena varios efectos tóxicos en organismos acuáticos, ya que se considera que los productos de degradación, son potencialmente más tóxicos que el compuesto original. Además de contribuir a la presencia de especies de bacterias u sus genes con resistencia antibiótica (Gozlan et al. 2013; Martínez et al., 2017). Entre los principales productos de degradación de amoxicilina, está el ácido peniciloico, ácido peniloico, fenol hidroxipirazina, amoxicilina dicetopiperacina-2', 5', ácido amoxiloico entre otros. Dichos metabolitos, se han reportado en bajas concentraciones (< 1 ppm) en efluentes de PT-RLs y en aguas subterráneas (Perez-Parada et al., 2011). En la Tabla 2.10, se presentan las diferentes concentraciones de amoxicilina determinadas en varias matrices ambientales. Los resultados evidencian, que la remoción de amoxicilina se da entre un 85 y 90% en PT-RLs. A pesar de representar una alta eficiencia, las bajas concentraciones vertidas a ríos y lagos generan graves impactos (Rossman et al. 2014).

Tabla 2.10 Rango de concentraciones de amoxicilina encontradas en el ambiente a nivel mundial

Matriz Ambiental	Rango de Concentración	Unidades	Fuente
Aguas superficiales	<2,5 - 245	ng/L	Petrie et al. (2015)
Influente PT-RL	280-1270	ng/L	Rossman et al. (2014)
Efluente PT-RL	30-187	ng/L	Rossman et al. (2007)
Agua marina	0,64-127,8	ng/L	Cortez (2018)
Agua Dulce	200	ng/L	Watkinson et al. (2009)

Elaborado por: Silvana Párraga

La amoxicilina se encuentra en el octavo lugar de los fármacos más consumidos en el país con un total de 13,2 millones de sólido oral 500 mg (MSP, 2017). Estudios

realizados en ríos de la provincia de Pichincha, se obtuvieron rangos de concentraciones entre 0,17 y 12,4 mg/L, mismas que representan niveles de riesgo para la biota acuática (Cando et al., 2019).

Antibióticos como la amoxicilina, son considerados como pseudo-resistentes ya que, por su uso continuo y altas tasas de eliminación al ambiente, resultan en una mayor exposición para organismos vivos (Gautan et al., 2020). Como consecuencia de la presencia de este fármaco en el ambiente o sus metabolitos, se han evidenciado alteraciones en la reproducción de organismos como el pez cebra, en el que se presentó una eclosión prematura ($CE_{50(48h)} = 132.4$ mg /L) (Andreozzi et al., 2005). En algas como *Synechocystis* sp., se ha reportado inhibición de sus mecanismos de fotosíntesis (Putra et al., 2009). A pesar de que, *Daphnia magna*, no presenta efectos letales a bajas concentraciones ($CL_{50(96h)} = 6950$ mg/L), si ha reportado inhibición en su crecimiento con un $CE_{50(48h)} = 0,25$ mg/L (Sanderson y Thomsen, 2004; Oliveira et al., 2013) . También se ha evidenciado efectos negativos, en especies de rotíferos (*Brachionus calyciflorus* y *Brachionus havanaensis*), relacionados con su reproducción y supervivencia, con una reducción de la tasa de crecimiento de 0,89 a 0,38 días (Jara et al., 2007; González-Pérez et al., 2016). La Tabla 2.11, recopila información toxicológica en función del valor la concentración que tiene un efecto no letal en el 50% de los organismos de prueba (EC_{50}) para la amoxicilina (Landis, 2013).

Tabla 2.11 Valores de EC_{50} de amoxicilina en diferentes organismos

Tipo de organismo	Especie	EC_{50} (mg/L)	Duración	Efecto	Referencia
Invertebrado	<i>Daphnia magna</i>	0,25	48 h	Inhibición en la reproducción	Sanderson y Thomsen, 2004
Pez	<i>Cyprinus carpio</i>	10,00	96 h	Estrés oxidativo al riñón	Elizalde-Velásquez et al., (2016)

Pez	<i>Danio Rerio</i>	132,40	48 h	Eclosión prematura Estrés oxidativo	Oliveira et al. (2013)
Bacteria	<i>Synechoc occus leopoliens is</i>	50,00	96 h	Inhibición de crecimiento	Andreozzi et al. (2004)
Bacteria	<i>Microcysti s aeruginos a</i>	0,01	7 días	Inhibición de crecimiento	Rangel (2018)
Alga	<i>P.Subcapi tata</i>	16,94	48 h	Inhibición de crecimiento	Fu et al., (2017)

Elaboración: Silvana Párraga

2.6. PARACETAMOL

2.6.1. GENERALIDADES

El paracetamol ($C_8H_9NO_2$), es un analgésico y fármaco antipirético, no está considerado dentro del grupo de los AINE (Medicamento Antiinflamatorio No Esteroideo), debido a que tiene efectos exclusivamente antiinflamatorios y es ampliamente utilizado para aliviar los síntomas de resfríos y gripe, cólicos menstruales, migraña, malestar y fiebre (Acevedo et al., 2017). Este medicamento, tiene una producción mundial de 145.000 toneladas al año aproximadamente y se encuentra en la lista de medicamentos esenciales según la OMS, con altas tasas de consumo a nivel mundial (3,6-47 g/persona/año) (Turtle et al., 2013; WHO, 2018; Medjdoub 2020). Es muy soluble en agua (14000 mg/L a 25°C), por lo que no tiende

a acumularse ni en el suelo ni en la biota. En efecto, presenta un bajo coeficiente de partición octanol-agua ($\log K_{ow} = 0,46$), por lo que no presenta potencial de bioacumulación y su coeficiente de adsorción ($\log K_{oc} = 1,3-1,7$) indica que es móvil en fase acuosa es decir su tendencia a acumularse en el suelo es nula (Álvarez, 2018; Moreno, 2017; Alvaríño 2009). En la Tabla 2.12 se resumen algunas de las propiedades del paracetamol.

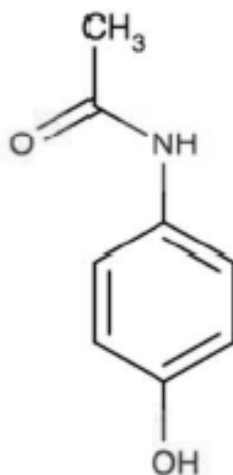


Figura 2.4 Estructura molecular del paracetamol

Fuente: Solanke & Boyer, (2017)

Tabla 2.12 Propiedades fisicoquímicas del irgasán relacionadas con su presencia en el ambiente

COMPARTIMENTO AMBIENTAL	PROPIEDAD	VALOR
AGUA	Constante de disociación (pKa)(20°C)	9,4
AGUA	Solubilidad (25°C)	14000 mg/L
AIRE	Presión de vapor	6.3×10^{-5}
BIOTA	Coeficiente de Partición Octanol-agua (log Kow)	0,46
SUELO	Coeficiente de Adsorción (log Koc).	1,3-1,7

Fuente: Iannacone & Alvaríño, (2009); Castro et al. (2015); Solanke & Boyer, (2017)

Elaboración: Silvana Párraga

2.6.2. PROBLEMÁTICA AMBIENTAL ASOCIADA AL PARACETAMOL

Concentraciones de paracetamol, han sido detectadas en aguas naturales, residuales y potables. En aguas residuales, se ha detectado rangos entre 0,032 a 246000 ug/L de paracetamol, y una vez sometido al tratamiento en una PT-RLs, puede presentar concentraciones entre 32 a 4300 ng/L (Gómez et al. 2007). Otras concentraciones en matrices ambientales, se presentan en la Tabla 2.13. A pesar de que, las concentraciones presentes en el ambiente son bajas (concentraciones traza), puede generar efectos toxicológicos a especies acuáticas (Copra & Kumar, 2020).

Tabla 2.13 Rango de concentraciones de paracetamol encontradas en el ambiente a nivel mundial

Matriz Ambiental	Rango de Concentración	Unidades	Fuente
Aguas superficiales	2-380	ng/L	Medjdoub et al. (2020)
Influyente PT-RLs	0,03-246000	ng/L	Medjdoub et al. (2020)
Efluente PT-RLs	32-4300	ng/L	Gomez et al. (2007)
Lodos activados de PT-RLs	0,01-0,41	mg/kg peso seco	Nieto et al. (2010)
Agua marina	1,9-1952	ng/L	Gaw et al. (2014)

Elaborado por: Silvana Párraga

En el país el paracetamol es el fármaco de mayor consumo con un total de 53,5 millones de sólidos orales de 500 mg comercializados (MSP, 2017). La alta tasa de consumo ha provocado que sea uno de los fármacos más estudiados a nivel nacional en cuanto a su prevalencia en residuos líquidos y sus posibles afectaciones (Leiva, 2019). Se han evaluado concentraciones de paracetamol en agua potable donde se han encontrado concentraciones entre 0,22 y 1 mg/L, mismas que no generan un riesgo potencial al no ser consideradas como peligrosas (Buenaño & Cevallos, 2019).

La presencia de este CE en residuos líquidos, representa un gran problema, debido a sus diferentes transformaciones (metabolitos). Los metabolitos del paracetamol, se incorporan en la cadena alimenticia, mediante los cuerpos hídricos, afectando la función del índice de crecimiento, tasa de reproducción de especies de algas, peces, zooplancton y otros invertebrados (Santos et al., 2010). Entre los organismos en los que se han reportado efectos toxicológicos, están *Daphnia magna* (inmovilización), *Scenedesmus subspicatus* (muerte), peces cebrá (hepatotoxicidad) (Nunes et al. 2014). Además, se ha reportado ser disruptor endócrino en peces como la trucha, alterando su actividad estrogénica (Yamamoto et al., 2009; Santos et al., 2010; Yu-Chen et al., 2010; Acevedo et al., 2017, Hodgman & Garrard, 2012). La Tabla 2.14, recopila información ecotoxicológica, en función del valor de EC₅₀ para paracetamol.

Tabla 2.14 Valores de EC₅₀ de paracetamol en diferentes organismos

Tipo de organismo	Especie	EC ₅₀ (mg/L)	Duración	Efectos	Ref.
Pez	<i>O. Latipes</i>	>160	96 h	Mortalidad	Santos et al. (2010)
Invertebrado	<i>Tisbe battagliai</i>	67,8	96 h	Inmovilización	Trombini et al., (2016)
Invertebrado	<i>Daphnia magna</i>	4,7	48 h	Inmovilización y reproducción	Nunes et al. (2014),
Invertebrado	<i>D. Longispina</i>	65,9	48 h	Inmovilización y reproducción	Nunes et al. (2014)

Invertebrado	<i>Platyonus patulus</i>	16,0	25	Crecimiento poblacional	Sarma et al. (2014)
Invertebrado	<i>Thamnocephalus platyurus</i>	63,8	24 h	Reproducción	Nałęcz-Jawecki & Persoone (2006)
Alga	<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	317,4	72 h	Inhibición de crecimiento	Nunes et al. (2014)

Elaboración: Silvana Párraga

2.7. ELIMINACIÓN DE CONTAMINANTES EMERGENTES EN RESIDUOS LÍQUIDOS

Las PT-RLs, buscan eliminar la mayor proporción posible de contaminantes presente en los efluentes residuales, mediante una serie de etapas como: pre-tratamiento (sólidos y grasas), tratamiento primario (sólidos sedimentables), tratamiento secundario (materia orgánica disuelta coloidal) y una etapa opcional de tratamiento terciario (contaminantes específicos: nutrientes, materia orgánica, metales pesados, patógenos, entre otros) (Espejo, 2016; Ramalho 2003; Asan et al., 2007). Actualmente, las PT-RLs convencionales se diseñan, construyen y operan para eliminar parámetros contaminantes convencionales (DBO, DQO, SST o nutrientes). La mayoría de PT-RLs, omiten el tratamiento terciario generando con esto una limitada capacidad de eliminación de CE en residuos líquidos domésticos. Aunque el tratamiento primario y secundario reportan un nivel de eliminación de ECs, no son diseñados o efectivos en tal propósito (Prados, 2010). Para contrarrestar los problemas que generan estos contaminantes en el ambiente, es necesario identificar tratamientos eficientes, que permitan minimizar la presencia de CE y que al mismo tiempo sean costo-efectivos (Gil et al., 2012). La aplicación

de tratamientos fisicoquímicos como coagulación/flotación y suavización con cal, resulta poco eficiente (<20%) en la eliminación de CEs, tales como: naproxeno, ibuprofeno, diclofenaco, irgasán, estradiol, entre otros (Westerhoff et al. 2005). Mientras que, tratamientos de oxidación avanzada mediante la generación de especies oxidativas (OH) provocan cambios en la estructura química del contaminante (Bes et al., 2018). Con estos tratamientos se obtienen altas eficiencia (>90%) dependiendo del agente oxidante que se aplique (ozono, radiación UV, sales de hierro); sin embargo, son de alto costo o generan productos tóxicos (organoclorados) (Westerhoff et al., 2005). Los tratamientos biológicos convencionales, como sistemas de lodos activados o filtros biológicos percoladores, son menos costosos que los fisicoquímicos y son de las tecnologías más usadas en el tratamiento de residuos líquidos. No obstante, sólo genera una remoción parcial (30-50%) de ECs (irgasán, triclocarbán, ofloxacina), que puede ser variable e inestable (Narumiya et al., 2013). Sin embargo, por razones económicas, su aplicación es limitada en plantas de tratamiento de residuos líquidos industriales o municipales (Gómez et al., 2007). En la Tabla 2.15, se resume algunas tecnologías utilizadas para la eliminación de contaminantes emergentes con sus respectivas eficiencias.

Tabla 2.15 Diferentes tipos de tratamientos y sus eficiencias para la eliminación de contaminantes emergentes en aguas residuales

Tipo	Proceso	Eficiencia (%)	Costo (US\$/m³)	Ref.
	Carbón activado	40-90	0,53	
Físico-químico	Oxidación por ozono y cloración	>90	0,49-0,61	Westerhoff et al. (2005)
	Lodos Activados	< 30	0,65-072	Urase & Kikuta (2005)
Biológicos	Biorreactor de membrana	< 50	0,15-0,58	Narumiya et al. (2013)

	Fotólisis ultravioleta	50-80	0,16-2,88	Adams et al. (2002)
Avanzados	Osmosis Inversa	>90	0,15-3,74	Yoon et al. (2006)

Elaborado por: Silvana Párraga

2.7.1. ELIMINACIÓN DE IRGASÁN

La eliminación de irgasán en diferentes matrices ambientales, ha reportado alta eficiencia con tecnologías basadas en Procesos de Oxidación Avanzada (POA), como la fotólisis (Yuval et al., 2017), fotocatalisis (Kosera et al., 2017), reacción de Fenton (Sires et al., 2007; Son et al., 2010) y electro-oxidación (Maharana et al., 2015). El problema, se centra en que al aplicar métodos avanzados para degradar irgasán, se genera una serie de subproductos (Sola Gutiérrez et al., 2018). Los principales compuestos que se originan de la oxidación del irgasán, son los fenoles clorados, que son un grupo de compuestos orgánicos con características tóxicas, cancerígenas, de bioacumulación y escasa biodegradabilidad (Sola Gutiérrez et al., 2018). Los metabolitos generados son 2-clorofenol, 2,4-diclorofenol, 2,4,6-triclorofenol y pentaclorofenol, que pertenecen a la lista de contaminantes prioritarios de la EPA y de la Comisión Europea (Sola Gutiérrez, et al., 2020)

Otro proceso para la eliminación de irgasán presente en residuos líquidos, es la ozonización, que presenta altas eficiencias de eliminación (80-90%). No obstante, al igual que los procesos de oxidación avanzada, generan subproductos como el 2,4-diclorofenol, cloro-catecol, mono-hidroxi-triclosán y di-hidroxi-triclosán. Sin embargo, el 2,4 diclorofenol muestra efectos genotóxicos menores que el irgasán, pero afectando de manera significativa a organismos acuáticos (Chen et al., 2012).

2.7.2. ELIMINACIÓN DE IBUPROFENO

Para evitar el impacto del ibuprofeno en el ambiente, se han usado diversos métodos/tecnologías de tratamiento, tales como: coagulación y floculación (12%), ozonización (34%), oxidación de feton (50%), lodos activados (76%), biorreactor de membrana (96%) (Luo et al., 2014; Kruglova et al. 2016; Wang & Wang, 2016). A partir de estos valores de eliminación, se puede observar que las técnicas convencionales para eliminar ibuprofeno, no eliminan por completo este compuesto del agua. En efecto, en tecnologías de lodos activados, se presenta limitaciones en su eficiencia, pues depende de factores como la concentración de ibuprofeno, condiciones ambientales, comunidad bacteriana, entre otros (Chopra & Kumar, 2020). También se han estudiado métodos de tratamiento para la eliminación de ibuprofeno a base de algas, donde se detectaron productos de biotransformación, tales como: hidroxibuprofeno, carboxibuprofeno y 4-isobutilcatecol (Larsen et al., 2019). Estos resultados evidencian que las microalgas y bacterias, pueden favorecer a la transformación de ibuprofeno a escala de laboratorio, lo que a escala real puede ser limitado por la sobresaturación dada por mezclas de CEs (Larsen et al., 2019).

2.7.3. ELIMINACIÓN DE AMOXICILINA

Debido a los efectos que han presentado los antibióticos en el ambiente, se han evaluado varias tecnologías/métodos, con el fin de eliminarlos completamente y reducir su riesgo para los ecosistemas acuáticos. Las tecnologías más usadas, se resumen en oxidación química, reactores biológicos de membrana, coagulación-floculación, lodos activados, entre otros (Balarack et al., 2017). Varios estudios, aplicando radiación gamma (95%), fotocátalisis (100%) y ozonización (99%), han reportado su potencial aplicación como métodos de eliminación de amoxicilina en agua. Sin embargo, su puesta en marcha, requiere de alto consumo de energía y puede generar subproductos oxidativos. Además de, tener imitaciones para grandes volúmenes de agua (fotocátalisis) (Ahmed et al., 2017). En cuanto a la aplicación de reactores biológicos de membrana, son tecnologías que han reportado valores de eficiencia entre el 50 y 80%, pero con altos consumos de

energía (1,1-1,8 kWh/m³), altos costos de operación (0,7-1,6 US\$/m³) e ineficiencia en la eliminación (Luo et al., 2014).

2.7.4. ELIMINACIÓN DE PARACETAMOL

Debido a la problemática que genera el paracetamol presente en el ambiente y específicamente en los cuerpos de agua, se han identificado varios métodos/tecnologías para su eliminación, tales como: procesos de oxidación avanzados, procesos de separación por membrana, biodegradación, entre otros (Lee et al., 2020). Dentro de los procesos de oxidación avanzada, se puede mencionar la ozonización, la fotólisis, fotocátalisis y oxidación electroquímica, que han presentado eficiencias entre el 80 a 95%. No obstante, sus limitaciones están en torno a su aplicación debido a que son usadas en forma individual (ozonización), los que pueden introducir nuevos contaminantes por el uso de catalizadores (fotocátalisis) (Lee et al., 2020). El principal limitante entre todas las metodologías involucradas, son los elevados costos de operación (0,14-1,52 US\$/m³) (Trousil et al., 2018; Ikhlaq et al., 2018; Xiong & Hu, 2012; Oturan & Oruran, 2018; Roccaro et al., 2013). En cuanto a los procesos de biodegradación, aplicados para eliminar paracetamol, se han obtenido eficiencias de hasta el 95% (Dionisi & Etteh, 2019). No obstante, el proceso de biodegradación ha reportado inestabilidad en cultivos microbianos, además de que el funcionamiento depende en ciertos casos de la participación de la enzima peroxidasa (Baratpour & Moussavi, 2018). Con respecto a los procesos de separación por membrana, estos han presentado eficiencias entre el 40 a 58%, siendo necesario combinarlos con otras tecnologías como degradación enzimática o carbón activado, para que aumente su valor de eficiencia (Ayyash et al., 2015; Lee et al., 2020).

2.8. ADSORCIÓN

La adsorción, es un proceso que consiste en la concentración de una sustancia en la interfaz entre dos fases, sólida y líquida. La sustancia concentrada en la interfaz se denomina “adsorbato” y el sólido en el que se produce la adsorción “adsorbente” (Bhatnagar & Sillanpää, 2010; Worch, 2012). En la Figura 2.2, se resume el proceso

de adsorción y sus respectivos elementos. La unión del adsorbato a la superficie del adsorbente, se produce por las interacciones electrostáticas, como enlaces covalentes e interacciones dipolares, entre ambos (Costa et al., 2020).

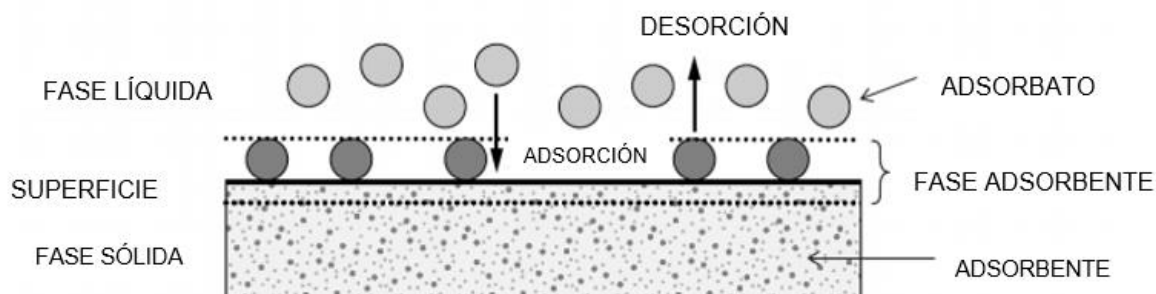


Figura 2.5 Principales elementos del proceso de adsorción

Fuente: Worch, 2012

Modificado por: Silvana Párraga

2.8.1. ADSORBENTES

Los materiales sólidos más utilizados como adsorbentes, se pueden clasificar en 5 categorías: materiales naturales (aserrín), naturales tratados para desarrollar una estructura similar al carbón activado (gel de sílice), manufacturados (resinas poliméricas) y residuos sólidos agrícolas/subproductos industriales (cascarillas y quitosano) (Crini et al., 2018). Un adsorbente apropiado, debe tener un elevado contenido de oxígeno o carbono, alto grado de porosidad (80-90%), una superficie bien desarrollada y la presencia de grupos funcionales ácidos carboxílicos, fenoles, carboxilos y lactonas (Reza et al., 2020; Costa et al., 2020). De la misma forma, se ha realizado una clasificación más resumida, entre adsorbentes convencionales, como: carbón activado comercial, zeolitas, gel sílice y adsorbentes no convencionales: carbones activados fabricados a partir de residuos sólidos agrícolas y subproductos industriales, arcillas, quitosano, entre otros (Crini y Badot, 2007).

Los adsorbentes de carbón activado, que son fabricados a partir de residuos sólidos agrícolas, reciben una modificación que involucra la carbonización y la activación.

La carbonización, busca eliminar los subproductos térmicamente y convertir un carbón sólido; mientras que, la activación busca mejorar la porosidad del carbón, mediante procesos físicos y químicos (Mojica-Sánchez et al., 2011).

- La activación física, se lleva a cabo con una carbonización primaria del material, y posteriormente se somete a un tratamiento térmico a altas temperaturas (800-1100 °C). Durante el proceso térmico, se lleva a cabo la activación, bajo un flujo de gas, que puede ser vapor de agua o dióxido de carbono, actuando como agente oxidante en el proceso (Vidal et al., 2018).
- La activación química, se lleva a cabo inicialmente con la impregnación del material con agentes deshidratantes (ZnCl, H₃PO₄, NaOH, KOH), seguido de un tratamiento térmico con temperaturas entre 400 a 900 °C, en donde se llevan a cabo la carbonización y la activación a la par (Vidal et al., 2018).

2.8.2. TIPOS DE ADSORCIÓN

Se han definido dos tipos de procesos de adsorción: la adsorción física o fisisorción y la adsorción química o quimisorción, cuya principal diferencia está en función del tipo de fuerzas que intervienen en el proceso. Las principales diferencias entre estos procesos se pueden observar en la Tabla 2.16.

Tabla 2.16 Principales diferencias entre los tipos de adsorción

CARACTERÍSTICA	FISISORCIÓN	QUÍMISORCIÓN
Fuerzas que intervienen	Van der Wals	Electrostáticas y enlaces covalentes
Transferencia de electrones	No	Si
Desprendimiento de calor	Bajo (2-6 kcal/mol)	Alto (10-200 kcal/mol)
Tipo	Aplicable a cualquier especie	Específico y selectivo
Formación de capa	Multicapa	Monocapa
Velocidad	Lenta o rápida	Instantánea

Efectos en el
adsorbente

No es afectado

Se modifica

Fuente: Da Silva (2015)

Elaborado por: Silvana Párraga

2.8.3. FACTORES QUE INFLUYEN EN LA ADSORCIÓN

Para que el proceso de adsorción se desarrolle de una manera óptima, es necesario tomar en cuenta una serie de factores, como el pH, la temperatura, naturaleza, área superficial del adsorbente, la fuerza iónica de la solución, disponibilidad de sitios de unión, concentración inicial del contaminante, presencia de otros contaminantes, velocidad de agitación, dosis del adsorbente, entre otros (Fomina & Gadd, 2014). De los factores mencionados, el de mayor importancia es el pH, ya que es el principal regulador del proceso, afectando la ionización del contaminante y la carga superficial del adsorbente. Además, este parámetro afecta la química de la solución y regula la actividad de los grupos funcionales en el adsorbente (Fomina & Gadd, 2014; Anastopoulus et al., 2020).

Otros factores que han sido denominados fundamentales para el proceso de adsorción, son la temperatura y la dosis del adsorbente. Por un lado, las altas temperaturas (> 25 °C), pueden generar el debilitamiento de las fuerzas de interacción entre el adsorbato y los sitios activos del adsorbente, reduciendo su capacidad de adsorción. Mientras que, un aumento en la dosis del adsorbente tiene un impacto en la capacidad de adsorción, influyendo en la sobresaturación y disminuyendo el área superficial y número de sitios de unión con disponibilidad para la adsorción (Anastopoulus et al., 2020).

2.8.4. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

El medio más utilizado para describir la adsorción es una isoterma, la misma que indica cómo las moléculas adsorbidas, se distribuyen entre la fase líquida y la sólida cuando la adsorción llega a un punto de equilibrio (Okeola y Odebunmi, 2010). Existen varios modelos de isotermas de adsorción, los mismos que indistintamente permiten calcular valores teóricos, que relacionan la concentración del adsorbato

C_e (mM) con la cantidad de soluto adsorbido q_e (mg/g) en condiciones de equilibrio (Chen, 2013). A pesar, de que varios modelos describen la adsorción, los modelos propuestos por Langmuir y por Freundlich son los más usados para interpretar el proceso (Rivas et al., 2014).

- **Isoterma de Freundlich**

Es un modelo empírico, que supone que la superficie del adsorbente es heterogénea y que los sitios de adsorción, presentan diferentes afinidades. Inicialmente, se ocupan los sitios de mayor afinidad y posteriormente, se va ocupando el resto, traduciéndose en un el proceso de adsorción no ideal (Herrejón et al., 2008, Castellar et al., 2013). Este modelo linealizado, se expresa mediante

la siguiente ecuación: $\log q_e = \frac{1}{n} \times \log C_e + \log K_f$

Donde:

q_e = cantidad de soluto adsorbido por peso unitario de material adsorbente (mg/g)

C_e =concentración en el equilibrio de la solución analizada (mg/L)

K_f = constante de la ecuación de Freundlich (mg/g)

n = constante indicativa de la intensidad de adsorción

- **Isoterma de Langmuir**

Es el modelo más utilizado para representar la adsorción, el mismo que supone que la superficie es homogénea. Es decir, la adsorción ocurre en sitios activos idénticos de la superficie del adsorbente y una vez que el soluto ocupa un sitio, no se puede dar otra adsorción, en el mismo lugar ya que el sistema se satura (Ortega y Núñez, 2012, Castellar et al., 2013). Este modelo linealizado, se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$\frac{C_e}{C_s} = \frac{1}{Q * b} + \frac{1}{Q} * C_e$$

Donde:

C_s =cantidad de soluto adsorbido por peso unitario de material adsorbente (mg/g)

C_e =concentración en el equilibrio de la solución analizada (mg/L)

Q =cantidad necesaria del soluto para formar una monocapa por peso unitario

de adsorbente (mg/g)

b= constante empírica de la ecuación de Langmuir (L/mg)

2.8.5. CINÉTICA DE ADSORCIÓN

La cinética de adsorción, evalúa las condiciones experimentales que guardan relación directa con la velocidad de la reacción, lo que permite que el proceso de adsorción alcance el equilibrio en un tiempo adecuado. Esta condición, es estrechamente relacionada con las características físico-químicas del material adsorbente, lo que permiten comprender el mecanismo mediante el cual el adsorbato se acumula y es adsorbido en la superficie del adsorbente (Gupta & Bhattacharyya, 2011). Los modelos cinéticos más comunes son: el modelo de pseudo-primer orden y el modelo de pseudo-segundo orden, los mismos que permiten predecir matemáticamente la tasa de adsorción del adsorbato en el adsorbente (Tan & Hameed, 2017). En la Tabla 2.17, se observa la ecuación y principales características de estos modelos.

Tabla 2.17 Principales modelos cinéticos de adsorción

MODELO	CARACTERÍSTICAS	ECUACIÓN
Pseudo-primer orden	Adsorción de un sistema en fase líquida	$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t$ <p> q_e = capacidad de adsorción en el equilibrio (mg/g) q_t = corresponde a la capacidad de adsorción en el tiempo t (mg/g) t = tiempo (min) k_1 = constante velocidad de adsorción de Lagergren (1/min) </p>
Pseudo-segundo orden	Capacidad de adsorción que tiene la fase sólida	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$ <p> q_e = capacidad de adsorción en el equilibrio (mg/g) </p>

qt = capacidad de adsorción
en el tiempo t (mg/g)
 t =tiempo (min)
 k_2 =constante de velocidad
para la adsorción de pseudo
segundo orden (g/mg·h)

Fuente: Gupta & Bhattacharyya, (2011)

Elaborado por: Silvana Párraga

2.8.6. ADSORCIÓN DE CONTAMINANTES EMERGENTES

La adsorción, es una de las técnicas más estudiadas en la eliminación de contaminantes, ya que emplea varios materiales, aprovechando las interacciones a nivel molecular, para recolectar el elemento contaminante y removerlo del medio acuoso (García et al., 2012). Este procedimiento, se realiza utilizando generalmente carbón activado, material que ha reportado una elevada capacidad de adsorción para contaminantes emergentes (Prados 2010; Patiño et al. 2014).

En la Tabla 2.18, se presenta el reporte de eliminación de contaminantes emergentes mediante adsorción. Las eficiencias reportadas por procesos de adsorción distintos y para CEs específicos, puede cambiar dependiendo del análisis de variables operacionales que permitan optimizar el proceso (Kim et al. 2007; Huerta-Fontela et al., 2008).

Tabla 2.18 Eliminación de contaminantes emergentes mediante adsorción

Compuesto	Adsorbente	Eficacia	Referencia
Imidazoles y Sulfonamidas	Carbón activado	90 %	Adams et al. (2012)
Amoxicilina	Carbón Activado	95%	Putra et al. (2009)
	Bentonita	88%	Putra et al. (2009)
Ofloxacino	Nanotubos de Carbono	>80%	Peng et al. (2012)
Estradiol	Carbón Activado	100%	Bondezek & Dudziak (2006)
	Carbón activado	60%	Behera et al. (2010)

Triclosán	Caolinita	32,3%	Behera et al. (2010)
	Montmorillonita	10,5	Behera et al. (2010)
Triton X-series	Nanotubos de carbono	80-95%	Bai et al. (2010)

Fuente: Modificado de Patiño et al.,2014

Elaborado por: Silvana Párraga

2.8.7. ADSORCIÓN CON RESIDUOS LIGNOCELULÓSICOS

Los residuos lignocelulósicos, tienen una alta capacidad de adsorción (> 90% para CEs), debido a su estructura lignocelulósica y grupos químicos funcionales, los que muestran afinidad para relacionarse químicamente con las especies iónicas contaminantes (Tejada et al., 2015). Mundialmente, la producción de estos residuos, supera los 320×10^9 kg/año (Aksu, 2005), entre los que se puede mencionar a la mazorca de maíz y la fibra de coco (Sud et al. 2008; Coronel, 2017; Mohan et al., 2006).

Los residuos lignocelulósicos, químicamente están constituidos por celulosa, hemicelulosa, lignina, cenizas, extractivos y otros, cuyas proporciones están en función del tipo de biomasa, tejido, edad y condiciones de crecimiento (Santos, 2013). La celulosa, es un biopolímero insoluble en agua y susceptible a la hidrólisis, que presenta zonas de elevada cristalinidad (60-85%), las que son de difícil penetración por solventes y reactivos (Revelo, 2007). Además, presenta zonas desordenadas o amorfas que son más accesibles a reacciones químicas, las que se encuentran en proporciones entre un 38 a 50% (p/p) (Carreño et al., 2012). La hemicelulosa, es un heteropolisacárido de estructura amorfa y muy hidrofílica, que tiene como función principal enlazar a la celulosa con la lignina, presentándose en proporciones entre 25 y 27% (p/p) en residuos lignocelulósicos. (Revelo, 2007; Ochoa, 2016). La lignina, es el tercer polímero más abundante en la naturaleza, después de la celulosa y la hemicelulosa y se encarga de dar soporte estructural a la planta, impermeabilidad y resistencia contra bacterias, encontrándose en proporciones entre 20 y 30% (p/p) (Telmo y Lousada, 2011). Finalmente, se encuentran los extractivos, que son componentes no estructurales con una gran

variedad de compuestos orgánicos, tales como: proteínas, compuestos fenólicos, polisacáridos, entre otros. Dentro de los residuos lignocelulósicos, se encuentran en proporciones entre 5 y 20 % (p/p) (Ochoa, 2016, Basu, 2010).

- **CLASIFICACIÓN**

Vassilev et al. (2012), proponen una clasificación de la biomasa, en función de su diversidad biológica, fuente y origen, en donde se puede identificar residuos lignocelulósicos para tipos de biomasa como: herbácea y agrícola, leñosa o madera y biomasa acuática.

La biomasa herbácea y agrícola, está conformada por los subgrupos de hierbas y flores, pajas, tallos, fibras, cáscaras y cascarillas, huesos y otros residuos de varias especies. En esta tipología, sobresalen estudios de adsorción empleando cascarilla de arroz, salvado de trigo, médula de coco, mazorca de maíz, bagazo de malta entre otros (Oliva et al., 2019; Boukhelkhal et al., 2016; Dalfior et al., 2013; Cruceanu et al., 2019; Nadolny et al., 2020). Además, este tipo de biomasa presenta una generación estimada en el país de 2200 millones de kg/año, donde los residuos con mayor tasa de generación, son el bagazo de caña de azúcar y racimos de palma aceitera, cuyo origen se da en ingenios azucareros e industrias extractoras de aceite, respectivamente (Riera et al., 2018).

La biomasa leñosa o madera, está representada por subgrupos de biomasa como tallos, cortezas, ramas, hojas, arbustos, virutas, aserrín, entre otros, cuya principal diferencia con la biomasa herbácea y agrícola, radica en su alto valor de lignina, lo que le confiere la fuerza mecánica necesaria para soportar condiciones ambientales agresivas (Vasilev et al., 2010). Los estudios de adsorción con este tipo de biomasa, se han dado en torno al uso de roble, pino, bambu, corcho, aserrín, etc (Nourmorandi et al., 2018; Solanki et al., 2017; León, 2018; Mallek et al., 2018; Chen et al., 2020). La tasa de generación en el país no ha sido evaluada, pero en cuanto a su producción, se tienen cifras del 2011, que alcanzan los 5 millones de toneladas al año, para madera en rollo, aserrada, tableros de madera, papel y cartón, pulpa de madera, entre otros. En general, la producción de madera

aserrada, ha presentado mayor aumento en su producción, generando gran cantidad de residuos (Calva et al., 2018).

La biomasa acuática, está conformada por grupos de algas doradas, verdes y rojas; diatomeas, lenteja de agua, algas marrones gigantes, algas marinas, malas hierbas de agua dulce entre otros. Los estudios entorno a este tipo de biomasa, se han centrado en la adsorción, utilizando azolla, lagunilla invasiva, artemicia y luffa cylindrica (Khadir et al., 2020; Balarak et al., 2017; Du et al., 2020; Dubey et al., 2010).

CAPITULO 3

METODOLOGÍA

La metodología para el desarrollo del estudio, se dividió en dos partes, fuentes de información y análisis de la información, respectivamente. Como punto de partida, se realizó el análisis cualitativo y cuantitativo del estado del arte de los residuos lignocelulósicos para eliminar los contaminantes emergentes objeto de estudio. El estado del arte, es una herramienta aplicada para el conocimiento e interpretación de la realidad y contribuye al mejoramiento de la teoría y la práctica de un tema en particular, con el fin de llegar a conclusiones proyectadas a futuro (Molina, 2005).

3.1 FUENTES DE INFORMACIÓN

En la Fase 1 del análisis de fuentes de información, se utilizó los buscadores de las bases de datos científicas más usadas, tales como: ACS Publications TM, Science Direct TM, SpringerLink, Elsevier y Google Scholar TM, entre otras. Las combinaciones de los términos de búsqueda relacionados, fueron: “contaminantes emergentes” (emerging pollutants), “PPCP’s” (Pharmaceuticals and personal care products), “residuos lignocelulósicos” (lignocellulosic residues), “adsorción” (adsorption), “aguas residuales” (sewage water), entre otros. En la Fase 2, se realizó una búsqueda sistemática más específica, donde el conjunto de datos que se recopiló en la Fase 1, se ordenó por contaminante y tipo de residuo utilizado. El análisis sistemático de metadatos (publicaciones científicas, tesis, entre otros), determinó los criterios de inclusión y exclusión para identificar los estudios primarios relacionados con el estudio de las propiedades adsorptivas de residuos lignocelulósicos, para la eliminación de irgasán, ibuprofeno, amoxicilina y paracetamol presente en residuos líquidos. En la Tabla 3.1 se puede observar los criterios de investigación aplicados, junto con las variables y límites a considerar en la recopilación de la información.

Tabla 3.1 Análisis sistemático de las variables de investigación

Criterio de Investigación	Variable	Límite
Temporalidad	Años	2010-2020
Idioma	Idioma	Inglés, español, portugués
Estado de la publicación	Aceptada/publicada	Publicada
Tipo de estudio	Laboratorio/Planta piloto	Laboratorio
Sistema de contacto	Batch/Continuo	Batch
Estado del residuo	Natura/modificación	Natural y modificación
Estado del contaminante	Mezcla/individual	Individual

Elaborado por: Silvana Párraga

Los criterios de inclusión en cuanto a la temporalidad de las investigaciones, se limitaron a estudios realizados en la última década, para evitar información descontinuada y que genere resultados erróneos. Con respecto al idioma de los estudios, se limitó a publicaciones obtenidas en revistas científicas en inglés y portugués; mientras que, las tesis escogidas fueron básicamente trabajos de pregrado y postgrado en idioma español.

El estado de las publicaciones fue otro criterio de inclusión, ya que varias revistas científicas presentan manuscritos de manera de borrador (*proof*) de la publicación final. Este análisis, consideró publicaciones aceptadas y publicadas en revistas científicas. En cuanto al contenido de los estudios, se evaluaron criterios como tipo de estudio y ensayo realizado, estado del residuo y el contaminante analizado. El tipo de estudio escogido fue a escala de laboratorio, ya que de esta manera se puede comparar de mejor manera los parámetros que intervienen en el proceso y los valores óptimos de funcionamiento del método (Crini et al., 2018). Según el sistema de contacto de adsorbente con el contaminante, se escogió publicaciones con ensayos tipo *batch* ya que son más simples y fáciles de operar a nivel de laboratorio y se limitan al tratamiento de volúmenes de solución pequeños (Crini et al., 2018). En esta fase, se identificó todos los parámetros fisicoquímicos y morfológicos que favorecen o limitan la capacidad adsorptiva de los residuos lignocelulósicos. Además, las condiciones ideales en las que se produce la

eliminación de cada contaminante de manera individual (Melvin & Leusch, 2016). Además, se identificó el tipo de adsorción analizando los modelos de adsorción utilizados, que permite definir la naturaleza del adsorbente y establecer comparaciones del rendimiento en el proceso de adsorción (Sandoval et al., 2015). La evaluación del estado del arte de los residuos lignocelulósicos utilizados para la eliminación de irgasán, ibuprofeno, amoxicilina y paracetamol, se realizó a partir de un total de 80 documentos de diferente tipo: artículos de revista, trabajos de grado de pregrado y postgrado, los mismos que recopilaron información de 120 residuos lignocelulósicos utilizados para eliminar los contaminantes emergentes objeto de análisis, en el periodo de tiempo desde el año 2010 hasta agosto del 2020.

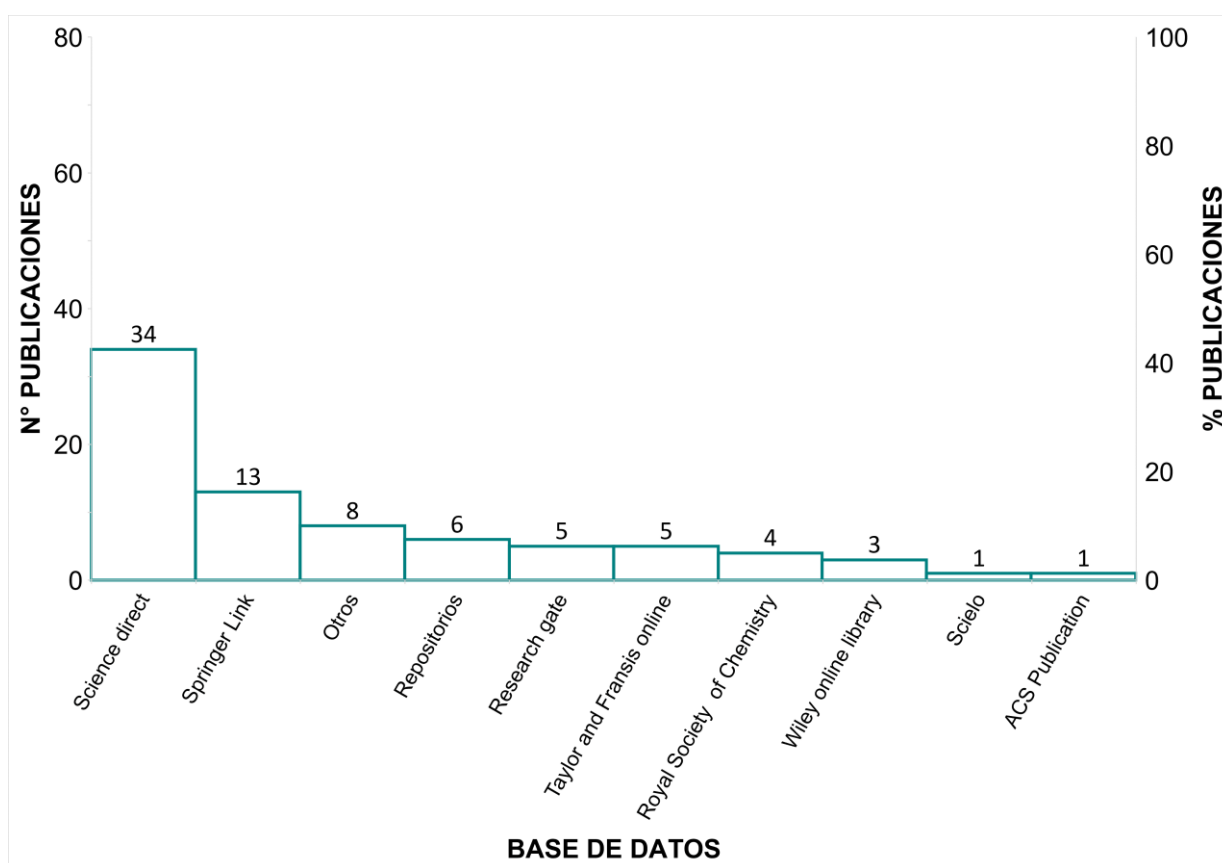


Figura 3.1 Análisis porcentual de las publicaciones analizadas en función de la base de datos de procedencia

Elaborado por: Silvana Párraga

Del total de las publicaciones encontradas en torno al tema, 34 publicaciones se encontraron en la base de datos de Science Direct lo que representa un 42,5%, seguidas de Springer Link con 13 publicaciones (16,4 %). El resto de bases de datos de donde se obtuvo la información, fue muy variada de las que se puede

mencionar Research gate, Taylor and Fransis Online, Royal Society, Scielo, ACS publications entre otras, que representan el 41% restante, donde también se incluye trabajos obtenidos de repositorios de universidades como la Escuela Politécnica Nacional y la Universidad de Cuenca con un total de 6 tesis.

Las investigaciones encontradas, formaban parte de varias revistas científicas especializadas principalmente en temas ambientales, químicos y farmacéuticos como: Environmental Science and Pollution Research, Ecotoxicology and Environmental Safety, Environmental Science and Pollution Research; Investigación en Ciencias Ambientales y Contaminación; Journal of Environmental Chemical Engineering; Journal of Environmental Science and Health, entre otras.

3.2 ANÁLISIS DE LA INFORMACIÓN

Para esta fase, se construyó una matriz bibliográfica, donde se inventarió el conjunto de datos recopilados en la fase anterior. La información, se ordenó por contaminante y filtró por tipo de residuo utilizado. En esta fase, se identificó todos los parámetros fisicoquímicos y morfológicos, que favorecen o limitan la capacidad adsorptiva de los residuos lignocelulósicos, como contenido de celulosa, lignina, hemicelulosa, pH, área superficial y volumen de poro. Además, de las condiciones ideales en las que se produce la eliminación de cada contaminante de manera individual, tales como: temperatura, pH, tiempo óptimo de contacto, concentración óptima de contaminante, dosis óptima de adsorbente, velocidad de agitación (Melvin & Leusch, 2016).

Además, se identificó el tipo de adsorción analizando, los modelos de adsorción utilizados, lo que permite definir la naturaleza del adsorbente y establecer comparaciones del rendimiento en el proceso de adsorción (Sandoval et al., 2015). En la tabla 3.2 se presentan los parámetros y los análisis realizados en función de los objetivos planteados.

Tabla 3.2 Análisis de la información en función de los objetivos de estudio

OBJETIVO	PARAMETROS	ANÁLISIS
Evaluación del estado del arte para establecer el alcance del estudio respecto al uso de residuos lignocelulósicos en el tratamiento de residuos líquidos	-Características del material -Parámetros de control -Parámetros de rendimiento -Eficiencia	-Temporalidad de las publicaciones -Distribución espacial de las publicaciones -Distribución de las publicaciones en función de tipo de biomasa
Establecer jerarquías en cuanto al uso de materiales lignocelulósicos y su capacidad de eliminación-adsorción de los CE estudiados.	-Máxima capacidad de adsorción -Porcentaje de eficiencia de eliminación -Modelo de isoterma de adsorción	-Normalidad -Homogeneidad -Varianza
Determinar las condiciones influyentes en la eliminación de CE relacionadas con la composición y condiciones de adsorción adecuadas de los materiales	-Características del material -Parámetros de control -Parámetros de rendimiento -Eficiencia	Correlación de Spearman para datos no paramétricos

Elaborado por: Silvana Párraga

Para el objetivo 1, se filtró la base de datos inicial (80 publicaciones) en función de su año de publicación, procedencia, tipo de contaminante evaluado, tipo de modificación aplicada al material, y tipo de biomasa analizada, esto permitió analizar gráficamente la temporalidad de las publicaciones, la distribución espacial de las publicaciones, el tipo de modificación más aplicada y la distribución de las publicaciones en función de tipo de biomasa.

Para el objetivo 2, se filtraron los datos correspondientes a la eficiencia del proceso, tales como: la máxima capacidad de adsorción, el porcentaje de eficiencia de eliminación y el modelo de isoterma. Esta información se sometió a un análisis estadístico descriptivo (media, mediana, varianza, etc) y de varianza, este último para definir la presencia de diferencias significativas entre las variables relacionadas, y representar gráficamente mediante diagramas de cajas, dichos resultados.

Para el objetivo 3, se analizó la correlación entre los datos iniciales de las características específicas del material y ensayos. Esta información, previamente fue categorizada en cuanto su condición de datos paramétricos o no paramétricos, para así definir el test de correlación aplicable. Esto permitió obtener el coeficiente de correlación (ρ) y el nivel de significancia (Sig). Una vez definidos estos dos parámetros, se linealizó los datos que presentaron una correlación muy fuerte y perfecta tanto positiva como negativa ($\rho > 0.7$), identificándose sus ecuaciones lineales de correlación y r^2 .

3.2.1 ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LOS DATOS

Para definir las jerarquías en el uso de materiales lignocelulósicos e identificar la capacidad de adsorción de cada contaminante emergente analizado, se realizó el análisis estadístico ANOVA. El análisis estadístico, utilizó la información recopilada previamente sobre la máxima capacidad de eliminación de diversos residuos, con respecto a cada contaminante. Así, se evaluó la relación con su % de eficiencia y modelo de isoterma de adsorción que fueron establecidos como variables dependientes (**ANEXO 5**). Debido a la variedad de residuos obtenidos en la investigación, se agrupó los residuos lignocelulósicos investigados, dependiendo del grupo de biomasa al que pertenecen de acuerdo a Vassilev et al., (2012). Esta clasificación, definió tres tipos de biomasa: Biomasa Acuática (BH), Biomasa Leñosa (BL) y Biomasa Herbácea y Agrícola (BHA).

Para determinar si existe relación entre el tipo de biomasa y las variables dependientes, es decir la máxima capacidad de eliminación, eficiencia de eliminación y modelo de isoterma de adsorción, se aplicaron pruebas de homogeneidad y el análisis de similitud de varianza.

De igual forma, para el análisis de correlación múltiple, se utilizó variables cuantitativas, tales como: hemicelulosa, celulosa, lignina, pH del adsorbente, pH de la solución, temperatura, volumen de poro, área superficial, velocidad de agitación, tiempo de contacto, concentración del contaminante, dosis de adsorbente, máxima capacidad de adsorción y eficiencia de eliminación. Dichas variables fueron correlacionadas entre sí, mediante la correlación de Spearman para datos no paramétricos, esto previamente verificando la normalidad o no de los datos analizados haciendo uso del software estadístico InfoStat (2020).

• ANALISIS ESTADISTICO ANOVA

El análisis de varianza (ANOVA) es una herramienta estadística utilizada para probar si dos o más poblaciones tienen la misma media. Es decir, su finalidad principal, es hallar diferencias entre las medias poblacionales, lo que implica una evaluación de las varianzas muestrales (Galindo, 2006). Para poder aplicar el ANOVA, se hacen esenciales tres hipótesis: todos los tipos de biomasa siguen una distribución normal, los tipos de biomasa analizados son homogéneas (iguales en cuanto a variabilidad o dispersión) y las muestras se seleccionan independientemente (Allen, 2000). Para analizar y comprobar estos supuestos, se llevan a cabo varias pruebas, las mismas que están en función del nivel de significancia ($\alpha=0,05$) y el valor de p . Este último, es la probabilidad de obtener un estadístico muestral y aceptar o rechazar las hipótesis planteadas a partir de la siguiente regla: si $p < \alpha$ se rechaza la hipótesis nula y en su defecto si $p > \alpha$ se acepta. (Allen, 2000; Galindo, 2006).

Se comprobó inicialmente los supuestos de normalidad (test de Shapiro Wilks-modificado) y homogeneidad de varianza (F-test) entre las variables dependientes (máxima capacidad de adsorción, % de eficiencia, modelo de isoterma de adsorción) y las variables independientes (tipos de biomasa). Para el caso de las muestras que cumplieron con los supuestos de normalidad y homogeneidad, se aplicó el test paramétrico de Fisher; mientras que, para las muestras que incumplieron con al menos uno de los dos supuestos, se aplicó el test no paramétrico de Kruskal Wallis. Para todas las pruebas estadísticas, se utilizó un

nivel de significancia de $\alpha = 0,05$. Este análisis se llevó a cabo en el software estadístico InfoStat (2020).

- **CORRELACIÓN DE SPEARMAN**

Es un análisis estadístico no paramétrico, es decir cuando los datos no cumplen con el supuesto de normalidad, el mismo que busca evaluar la intensidad de asociación entre dos variables cuantitativas, permitiendo determinar si, al aumentar el valor de una variable, aumenta o disminuye el valor de otra. Este análisis determina el coeficiente de correlación (ρ), que analiza el grado de asociación entre las variables (Martínes & Faulín, 2006). Este coeficiente, permite determinar la dependencia e independencia de dos variables aleatorias, con valores que van desde -1.0 hasta +1.0, donde valores positivos y próximos a +1.0 indican que existe una fuerte asociación entre variables, y valores negativos y próximos a -1.0 muestran una fuerte asociación negativa, es decir mientras un rango aumenta, otro disminuye. Además, se debe considerar el grado de significancia (Sig) del coeficiente de correlación, ya que cuando este es menor a 0,05 se puede afirmar que la correlación es significativa, es decir real (Barrera, 2014).

Para definir las condiciones influyentes en la eliminación de los contaminantes, se aplicó el análisis correlación de Spearman para datos no paramétricos, El coeficiente de correlación (ρ) y el valor de significancia ($\text{Sig} < 0,05$) para el irgasán, ibuprofeno, amoxicilina y paracetamol, respectivamente se analizó, tanto para características del material (celulosa, lignina, hemicelulosa, área superficial, volumen total de poros, pH del adsorbente), parámetros de control (temperatura, pH de la solución), parámetros de rendimiento (velocidad de agitación, tiempo de contacto, concentración del contaminante, dosis del adsorbente) y eficiencia del proceso (máxima capacidad de adsorción, porcentaje de remoción). Una vez obtenida la tabla de correlación, se identificó los parámetros cuyo coeficiente de correlación presentaba valores mayores o iguales a 0,7 y cuyo valor de significancia sea menor a 0,05. Los datos de variables correlacionadas y que cumplían con estos criterios, se linealizaron, determinando su r^2 y ecuación. Este análisis se desarrolló usando el software Origin Pro (8,5).

CAPÍTULO 4

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1 RECOPIACIÓN, ORGANIZACIÓN Y REVISIÓN DE INFORMACIÓN CIENTÍFICA

La base de datos obtenida, luego de evaluar el estado del arte de los diferentes contaminantes se encuentra detallada en el ANEXO 1,2,3 y 4.

A continuación, se presentan los principales parámetros analizados para establecer el estado del arte de los residuos lignocelulósicos, utilizados para la eliminación de irgasán, ibuprofeno, amoxicilina y paracetamol en residuos líquidos.

4.1.1 TEMPORALIDAD DEL ESTADO DEL ARTE

La evolución temporal del uso de residuos lignocelulósicos en la eliminación de irgasán, ibuprofeno, amoxicilina y paracetamol desde el 2010 al 2020 se presenta en la Figura 4.1.

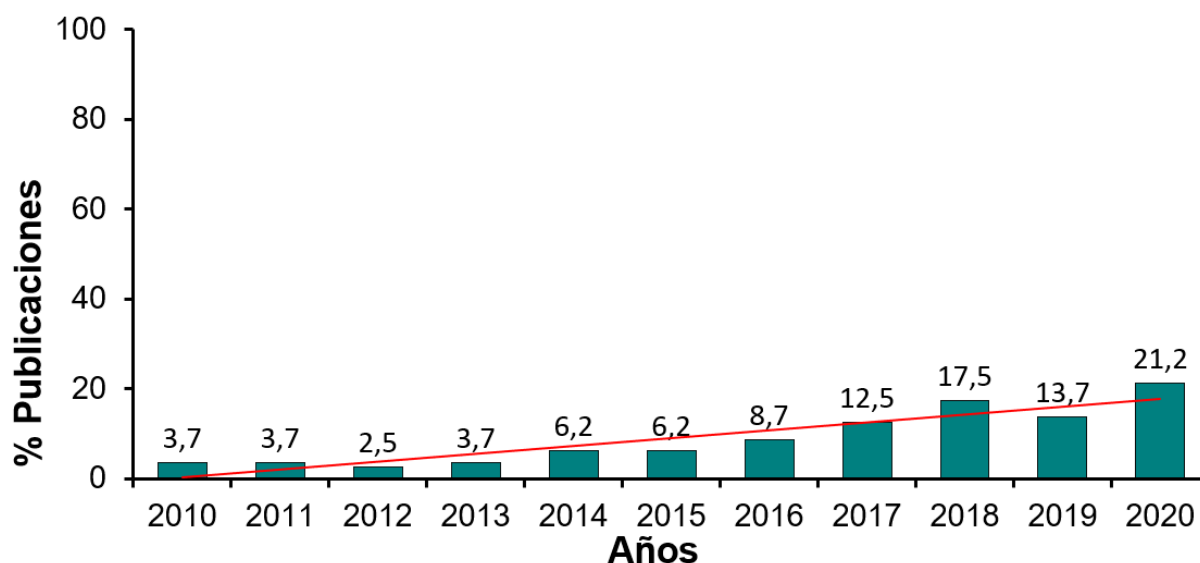


Figura 4.1 Evolución temporal del uso de residuos lignocelulósicos en la eliminación de irgasán, ibuprofeno, amoxicilina y paracetamol desde el 2010 al 2020 (n=80)

Elaborado por: Silvana Párraga

En la Figura 4.1 se puede observar que en el periodo de tiempo analizado (2010 - 2020), con un total de 80 publicaciones encontradas, el estudio de materiales adsorbentes orgánicos en emergentes ha aumentado en forma lineal. En efecto, para el año 2012 las investigaciones en torno al tema de estudio se situaron en un porcentaje del 2,5%; mientras que, para el año 2020 se obtuvo un 21,2 % de publicaciones en el ámbito. En definitiva, existe una tasa de crecimiento promedio del 1,8%.

Los primeros estudios sobre bioadsorción datan de los años 50 y con el paso de los años, el interés por obtener más información sobre el tema ha ido aumentando, tanto en el ámbito académico, científico e industrial, debido a las ventajas que presenta sobre otras técnicas de tratamiento de aguas (Michalak et al., 2013). Sin embargo, la mayoría de estas investigaciones, se han centrado en la eliminación de iones metálicos o compuestos relacionados, así como en la eliminación de tintes presentes en residuos líquidos industriales. En la literatura se reportó en la última década, el interés por evaluar la adsorción de PPCP's en residuos líquidos, lo que ha aumentado principalmente en relación con la eliminación de antibióticos (Magesh et al., 2020). Por lo tanto, se puede establecer que estudios en esta área han tenido un crecimiento exponencial en los últimos 10 años, siendo relevante el año 2020 enfocado sobre todo con la presencia de estudios en amoxicilina (Ali et al., 2020; Rodríguez et al., 2020; Schultz et al., 2020; Benjedim et al., 2020; Yazidi et al., 2020). Esto demuestra, el creciente interés de los investigadores actuales en buscar materiales alternativos no convencionales y económicos para contrarrestar la presencia de estos contaminantes emergentes en el ambiente minimizando la amenaza que representa para ecosistemas acuáticos.

4.1.2 UBICACIÓN GEOGRÁFICA DEL ESTADO DEL ARTE

La evolución espacial del uso de residuos lignocelulósicos en la eliminación de irgasán, ibuprofeno, amoxicilina y paracetamol desde el 2007 al 2020 se presentan en la Figura 4.2.

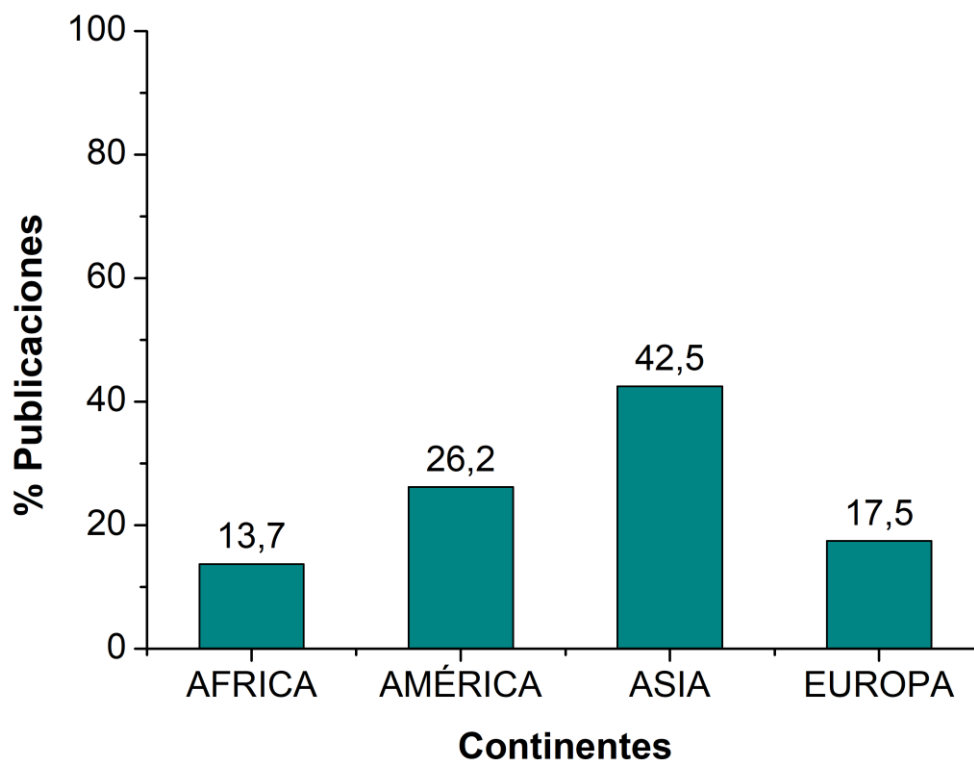


Figura 4.2 Evolución espacial del uso de residuos lignocelulósicos en la eliminación de irgasán, ibuprofeno, amoxicilina y paracetamol desde el 2010 al 2020 (n=80)

Elaborado por: Silvana Párraga

En la Figura 4.2, se observa que el continente que más ha contribuido con información científica ha sido Asia, con un 42,5% de las publicaciones, seguido de América, Europa y África con 26,2, 17,5 y 13% publicaciones, respectivamente. El interés por generar información científica en torno al uso de materiales no convencionales como los residuos lignocelulósicos, se basa en el creciente aumento de la producción de estos residuos a nivel mundial. Según datos del 2017, estos materiales bordeaban los 38 millones de toneladas, residuos que en la mayoría de los casos son incinerados o eliminados en vertederos improvisados (FAO, 2019; Batista et al., 2020). A raíz de esta alta tasa de generación de residuos agroindustriales, en varios países del continente europeo se han implementado medidas como la imposición de impuestos a los vertederos que busca disminuir la acumulación de este tipo de desechos en los mismos (Väisänen et al., 2016).

En las Figuras 4.3 y 4.4 se presentan los valores del uso del suelo agrícola en hectáreas y producción de productos agrícolas comunes por continente.

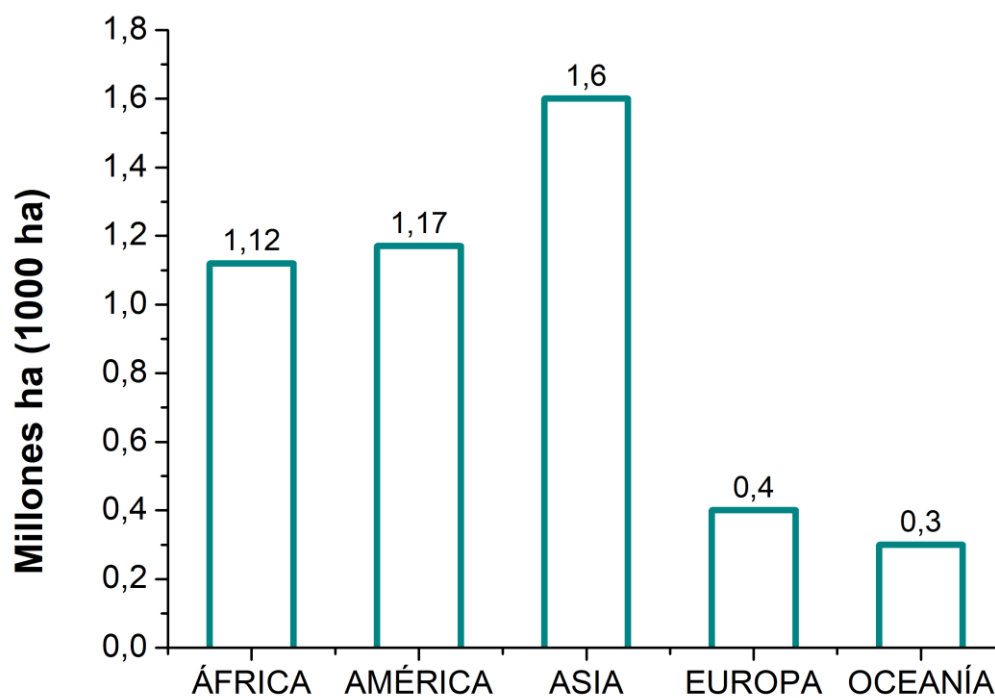


Figura 4.3 Uso del suelo agrícola en hectáreas por continente

Elaborado por: Silvana Párraga

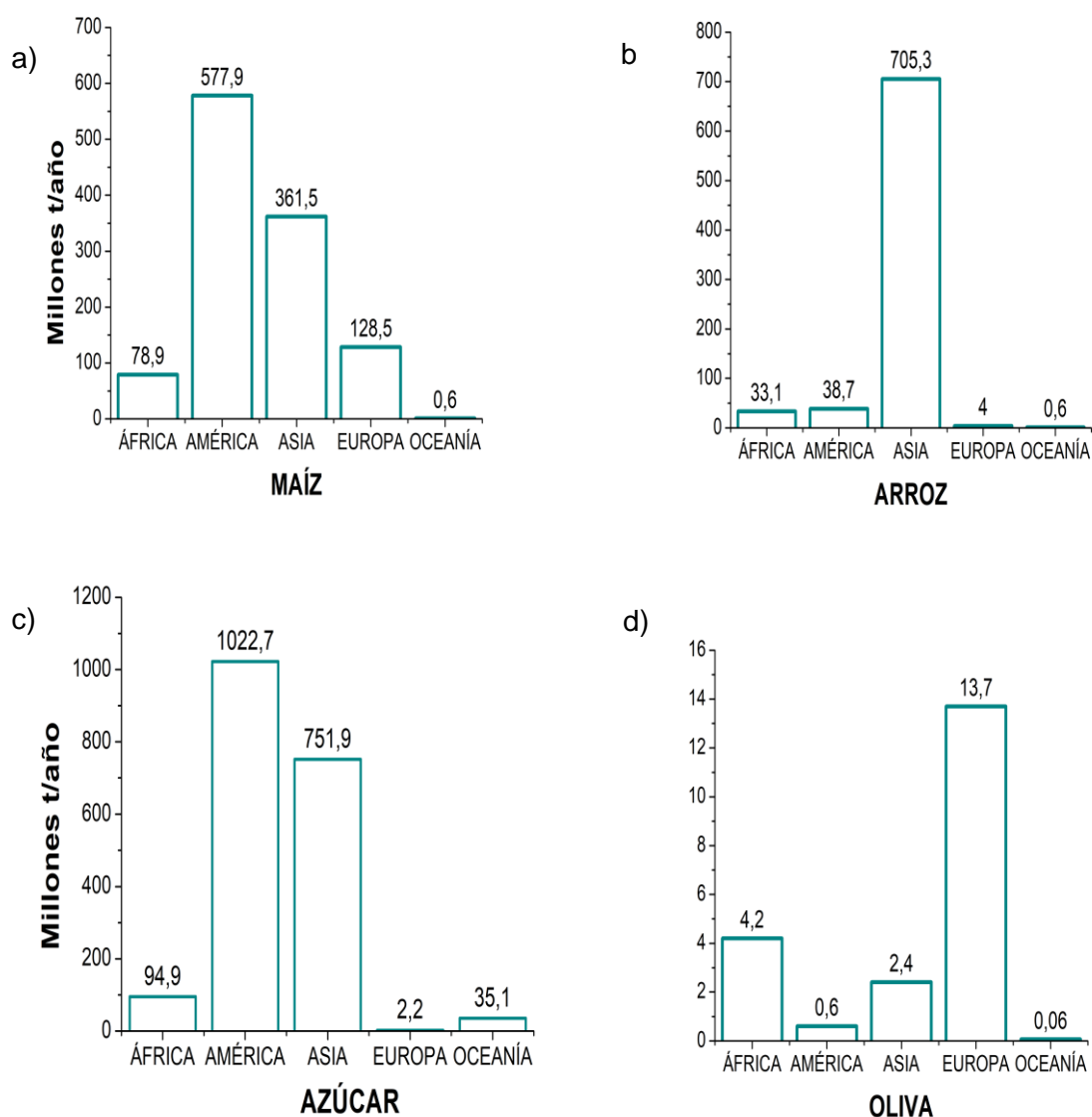


Figura 4.4 Producción de productos agrícolas comunes por continente (2018)

a) Producción de maíz, b) Producción de arroz, c) Producción de azúcar, d) Producción de oliva

Fuente: FAO (2019)

Elaborado por: Silvana Párraga

En la Figura 4.3 se presenta el uso de suelo agrícola por continente, evidenciando que el continente con mayor uso de suelo agrícola es Asia, con un total de 1,6 millones ha (1000 hectáreas), seguido de América con 1,17 millones ha (1000 hectáreas), utilizadas con fines agrícolas. Las grandes extensiones de tierra destinadas a la producción agrícola que poseen estos continentes, están directamente relacionadas con la generación de residuos (Batista et al., 2020).

En la Figura 4.4 se presenta las toneladas que se producen anualmente de productos con altas tasas de generación de residuos en función de su ubicación geográfica. Es así, que para el caso del maíz (Figura 4.4.a) su mayor producción se sitúa en el continente americano con una producción anual de 577 millones de t/año, donde el principal país productor es Estado Unido. Sin embargo, el mayor número de estudios de adsorción utilizando este residuo lignocelulósico, se situó en el país de China, que se encuentra en el segundo lugar de producción mundial de este producto con 257 millones de t/año (FAO, 2018).

Para el caso del arroz (Figura 4.4.b), su mayor producción se centra en el continente asiático con un total de 705 millones t/año, lo que está en función de las investigaciones realizadas con este residuo. En efecto, la mayoría de las investigaciones de este material (Oliva et al., 2019; Oh et al., 2015; Ndifor et al., 2017; Liu et al., 2014; Alvarez-Torrellas et al., 2016) se han realizado en China que es el mayor productor de arroz a nivel mundial, con un total de 212 millones de t/año (FAO, 2018).

Para la caña de azúcar (Figura 4.4.c), se presenta una alta producción en el continente americano con un total de 1022 millones de t/año. Los estudios entorno a los residuos generados en el tratamiento de la caña de azúcar se sitúan en Brasil. Este país, produce 746 millones t/año de caña de azúcar, valores que justifican la procedencia de las investigaciones en torno a este residuo (Schultz et al., 2020; Barros & Quiroz, 2019; Freire, 2018; FAO, 2018).

Para el caso de la oliva (Figura 4.4.d), su mayor producción se encuentra en el continente europeo con un total de 13,7 millones de t/año. Los estudios en los que se analiza cualquier subproducto de la planta de olivo (Limousy et al., 2016; Boudrahem et al., 2019; Baccar et al., 2012) son provenientes de España, que es líder mundial de producción de aceituna/olivas con una producción de 9,8 millones de t/año (FAO, 2018).

Al identificar la procedencia de las publicaciones en donde se han llevado a cabo estudios utilizando residuos lignocelulósicos como material alternativo, se puede justificar la gran variedad de biomasa utilizada y la generación de residuos a partir de la producción de productos específicos de cada continente.

4.1.3 ESTADO DEL ARTE RESPECTO AL TIPO DE CONTAMINANTE

Los estudios en torno al uso de residuos lignocelulósicos para eliminar irgasán, ibuprofeno, amoxicilina y paracetamol a nivel mundial son muy variados. En la Figura 4.5, se presenta el porcentaje de publicaciones realizadas para cada contaminante, en función de su ubicación geográfica.

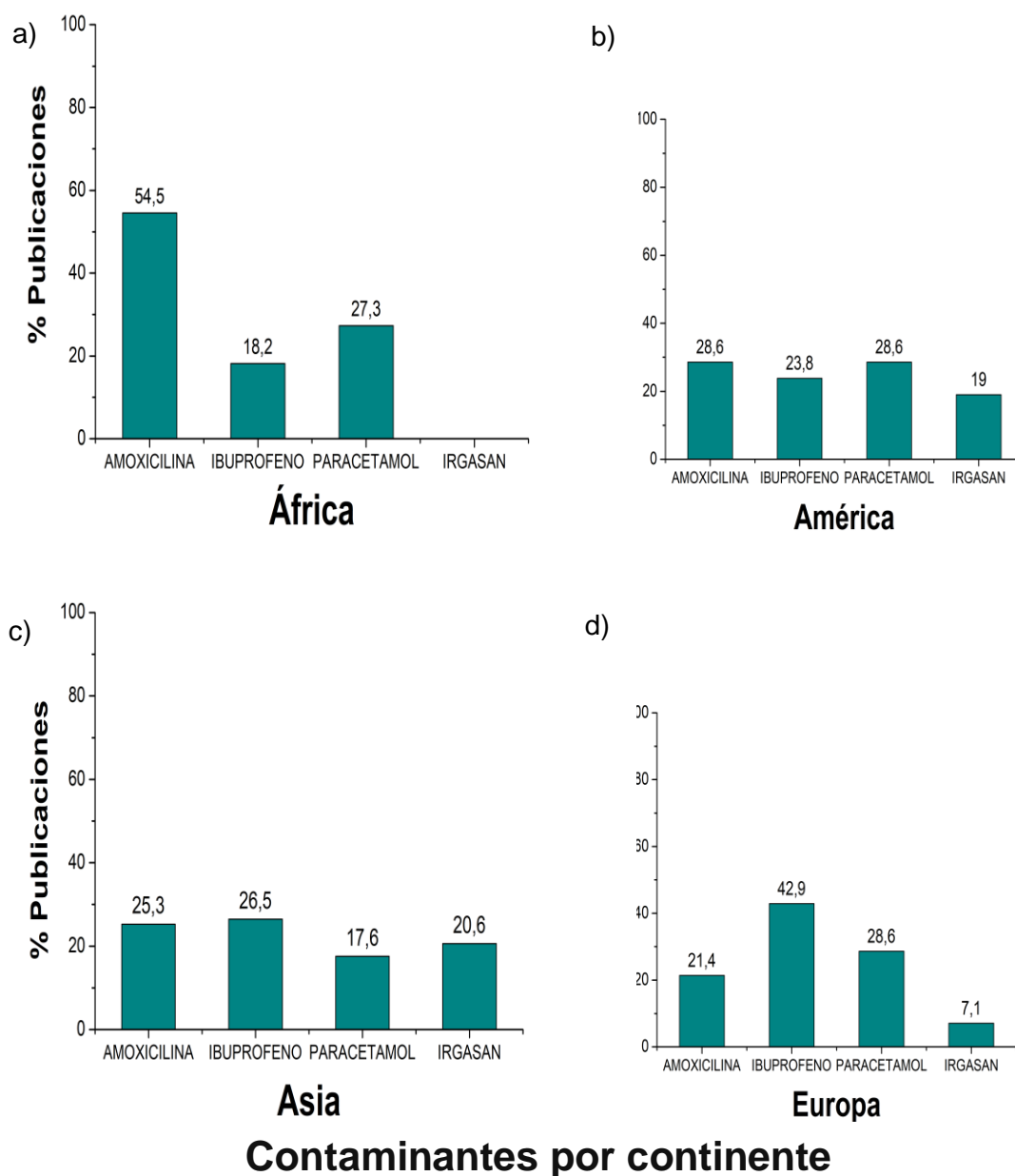


Figura 4.5 Estudios del tipo de contaminante (irgasán, ibuprofeno, amoxicilina y paracetamol) en función de su ubicación geográfica (n=80)

a) Estudios en África, b) Estudios en América, c) Estudios en Asia, d) Estudios en Europa

Elaborado por: Silvana Párraga

En la Figura 4.5.a se puede observar que para el continente africano el mayor número de investigaciones se centran en la amoxicilina con un 54,6%, a diferencia del estudio del irgasán, que no presentó ninguna publicación entorno al uso de residuos lignocelulósicos. El consumo de antibióticos, en África se da en el marco de que 4 de las 10 principales causas de muerte en el continente, tienen relación con la prevalencia en la población de enfermedades infecciosas, como la malaria, tuberculosis, infecciones respiratorias y enfermedades diarreicas. El uso de amoxicilina como parte del tratamiento de estas afecciones, aumenta su descarga en el ambiente y por ende sus efectos nocivos a la biota acuática (WHO, 2018). Además se evidencia, que el consumo de derivados de la penicilina como la amoxicilina, se consume en mayor proporción en países de riqueza media o baja, con 56% de consumo en comparación al 15% de consumo que se presenta en países ricos (Klein et al., 2018).

En la Figura 4.5.b se presentan porcentajes de investigaciones, con respecto a los contaminantes evaluados en el continente americano. Los valores para todos los contaminantes presentan diferencias mínimas, donde estudios para amoxicilina y paracetamol, presentan el mismo porcentaje de investigaciones con un 23,8%; mientras que, para el irgasán se evaluó únicamente el 19% del total de publicaciones realizadas en la región (21). En el continente americano, específicamente en Estados Unidos, se centra el mayor consumo de medicamentos sin receta médica a nivel mundial, con un gasto aproximado de 61 USD por persona en analgésicos, digestivos y antigripales. (Statista, 2017).

En la Figura 4.5.c se representan los porcentajes de publicaciones realizadas para la eliminación de irgasán, ibuprofeno, amoxicilina y paracetamol en el continente asiático. Estudios entorno a la presencia de ibuprofeno, sobresalen con un 26,5% seguido de amoxicilina con un 25,3%; mientras que, la evaluación de paracetamol presento únicamente un 17,6% del total de publicaciones analizadas. El mercado farmacéutico chino, ha presentado un gran crecimiento en los últimos años,

ubicándose en el segundo lugar en el mundo detrás de Estados Unidos con un gasto total de 122.000 mil millones de dólares en medicamentos. Esto se da en el marco del envejecimiento progresivo de la población y el alto porcentaje de ciudadanos mayores de 60 años en Asia, que provocan un aumento en la demanda de medicamentos (Iqvia, 2017).

En la Figura 4.5.d se presentan los porcentajes de publicaciones realizadas para la eliminación de irgasán, ibuprofeno, amoxicilina y paracetamol en Europa. Este continente, evidencia mayor porcentaje de estudios en la eliminación de ibuprofeno con un 42,9%, seguido del paracetamol con un 28,6%. El contaminante, que presento menos estudios en el continente fue el irgasán con un 7,1%. Estos resultados se correlacionan con la evidencia del consumo de estos fármacos en algunos países europeos. Medicamentos como el paracetamol e ibuprofeno, se encuentran en la lista de medicamento más vendidos en España en el 2018 con un total de 13 y 7 millones de unidades vendidas, respectivamente (FEFE, 2018).

A partir de estos valores, se puede correlacionar las altas tasas de consumo con la de estudios relacionados por continente. Esto se da, debido a que la gran parte de estos productos llegan a las alcantarillas mediante la excreción humana, una mala disposición de medicamentos caducados, descargas de clínicas veterinarias y escorrentías de aplicaciones agrícolas (Le-Minh et al., 2010). Antibióticos como la amoxicilina provoca especial interés, debido a que en su forma activa no se metaboliza por completo en su uso médico e ingresan a las aguas residuales en forma natural. Estudios han demostrado, que su riesgo en el ambiente por su ecotoxicidad que predomina sobre la de otros fármacos (antiinflamatorios, hormonas) y compuestos de producto de uso personal tales como el irgasán (Le-Minh et al., 2010; Yazidi et al., 2020, Magesh et al., 2020).

4.1.4 EVOLUCIÓN DEL TIPO DE MODIFICACIÓN POR RESIDUO

Los residuos analizados presentan variaciones en la forma de tratamiento que se le da al mismo, el porcentaje de publicaciones que reporta las diferentes modificaciones que han reportado los residuos lignocelulósicos usados para

eliminar amoxicilina, ibuprofeno, paracetamol e irgasán, se presentan en la Figura 4.6.

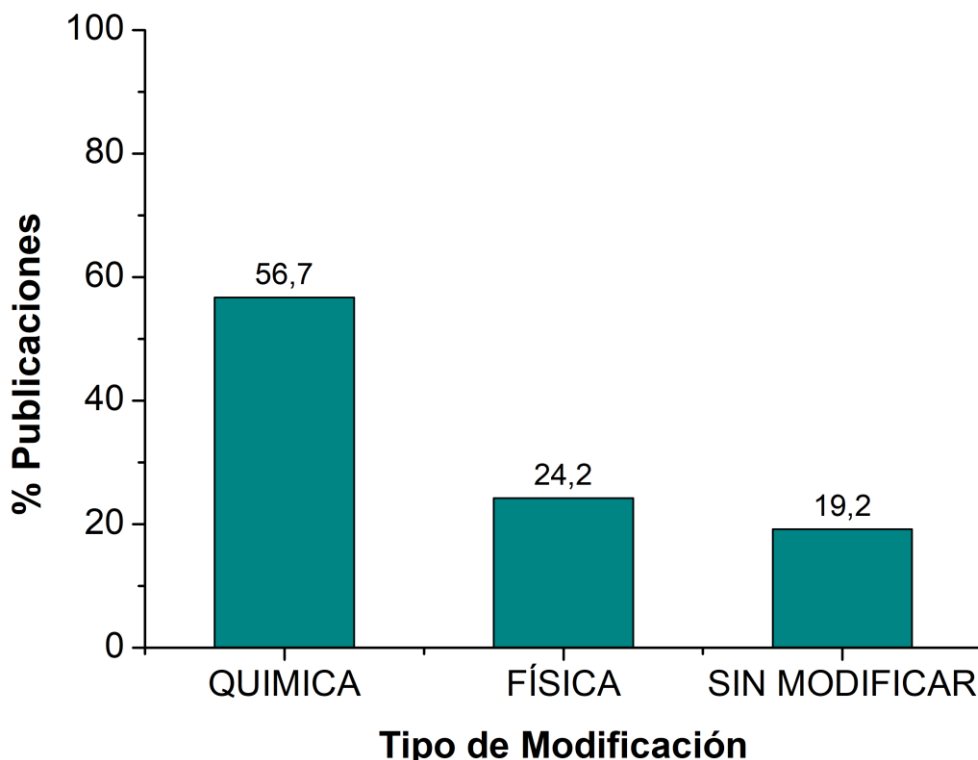


Figura 4.6 Tipo de modificación estudiada en residuos lignocelulósicos (n=120)

Elaborado por: Silvana Párraga

En la Figura 4.6 se puede observar los tipos de modificaciones, al que fueron sometidos los residuos lignocelulósicos previa su utilización como adsorbentes de contaminantes emergentes. Además, es apreciable la prevalencia de la modificación química sobre la física, con un porcentaje de estudios del 56,7%, versus un 24,2% de estudios en donde los residuos fueron sometidos a modificación física y un 19,3% de residuos evaluados como adsorbentes sin una modificación previa. Básicamente, cualquier material con alto contenido de carbono es idóneo para convertirse en un carbón activado. En este caso, los residuos lignocelulósicos constituyen un material altamente capaz de formar un carbón activado, debido a sus propiedades mecánicas. A pesar de esto, su capacidad de adsorción está directamente relacionada con su gran área específica y su naturaleza química, la que depende principalmente del proceso de activación al que ha sido sometido (Mojíca et al., 2012; Balta, 2019). La activación física, se

desarrolla mediante dos etapas: una de carbonización del precursor y otra de activación del biochar. Mientras, que la activación química se realiza en una sola etapa, con un agente químico, que tiene menor tiempo de activación y mayor rendimiento, siendo posible la obtención de materiales con mayor superficie y un desarrollo de poros superior (Mejía et al., 2018). Estudios, han demostrado la superioridad de la activación química sobre la física, donde se obtuvieron áreas superficiales con valores superiores a 2000 m²/g utilizando como agentes químicos; NaOH, KOH entre otros (Pezoti et al., 2016; Benjedim et al., 2020; Gao et al., 2016; Jafari et al., 2018).

A pesar de que el uso de materiales sin modificar representa un ahorro en los costos de síntesis del material, su aplicación en comparación con los residuos modificados, se ve reducida debido a la baja capacidad de adsorción que presentan (20-30%) (Eniola et al., 2019, Costa et al., 2020).

4.1.5 TIPO DE BIOMASA AL QUE PERTENECE CADA RESIDUO ANALIZADO

La evaluación del tipo de biomasa al que pertenece cada residuo analizado se presenta en la Figura 4.7.

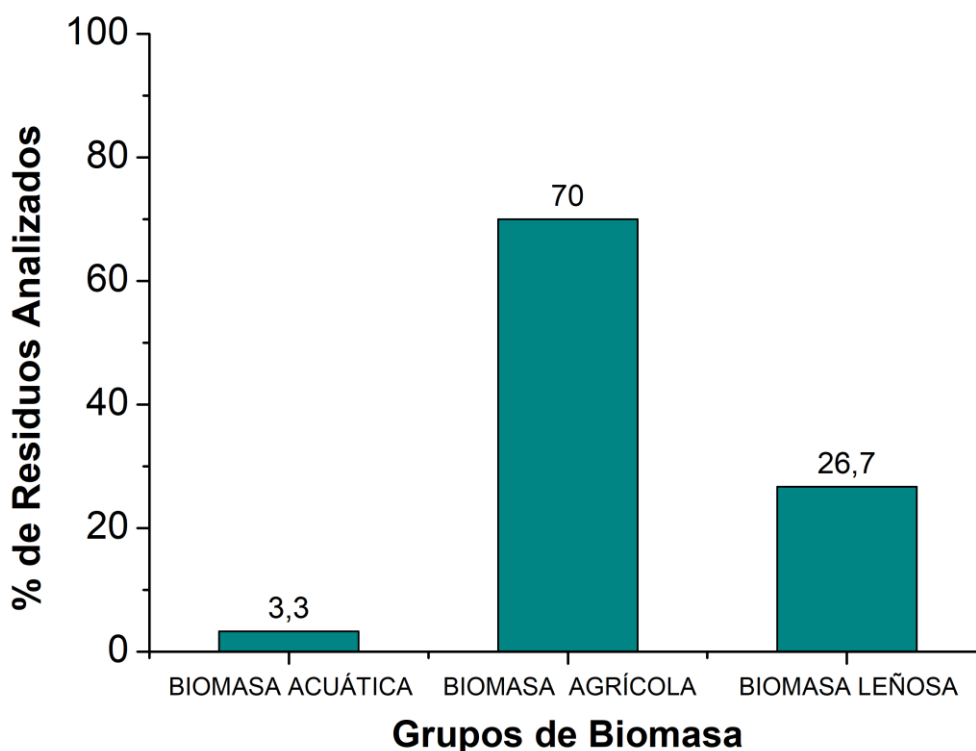


Figura 4.7 Tipos de biomasa analizados (n=120)

Elaborado por: Silvana Párraga

En la Figura 4.7 se puede apreciar las clasificaciones de los residuos investigados según el tipo de biomasa. Biomasa agrícola representa el 70% de los residuos analizados, seguido del 26,7 % de la biomasa leñosa y por último lugar la biomasa acuática con 3,3%. La biomasa agrícola incluye biomasa anual o perenne, que comprende hierbas y flores, pajitas, tallos, fibras, cáscaras y cascarillas, huesos y otros residuos de varias especies (Vassilev et al., 2012). Este tipo de biomasa, se caracteriza por sus componentes lignocelulósicos, que se presentan generalmente en el orden de celulosa, hemicelulosa y lignina. El porcentaje de celulosa en los materiales, constituye un factor importante en el proceso de adsorción, ya que presenta una gran red de grupos hidroxilos con alta afinidad para relacionarse con cationes, de manera que mientras mayor sea el porcentaje de celulosa en el material lignocelulósico, mayor será la capacidad de adsorción de este. (El-Sayed et al., 2016, Hossain et al., 2014).

De la misma manera, en la biomasa leñosa y de madera estos componentes se encuentran en el orden de hemicelulosa, lignina y celulosa, donde la hemicelulosa juega un papel fundamental por la presencia de grupos carboxílicos ionizables, que

aumentan la afinidad química con otros compuestos y facilitan su hidrolización. Además, la presencia de estos grupos funcionales, facilita las uniones químicas entre la celulosa y lignina, permite almacenar sustancias de reserva, realizar funciones reguladoras y estructurales en la pared celular (Rivas 2014; Llorente & García, 2006; Huber et al., 2006). En cuanto a la biomasa acuática, estos grupos funcionales se encuentran en el mismo orden que la biomasa agrícola. Con la diferencia, que en este tipo de biomasa se incluye un alto contenido de lípidos, proteínas y carbohidratos (Vassilev et al., 2012, Huber et al., 2006; Demirbas et al., 2004; Ross et al., 2010). Debido a estas diferencias de estructura, se debe algunos residuos como la cáscara de coco y pepas de aceituna, producen mejores propiedades mecánicas que los producidos de madera (Ioannidou y Zabaniotou, 2007).

En la Tabla 4.1 se presentan la clasificación en grupos y subgrupos de biomasa y el número de investigaciones realizadas en torno a estos tipos de residuos.

Tabla 4.1 Tipos de residuos según el tipo de biomasa

GRUPOS DE BIOMASA	TIPOS DE RESIDUOS	NÚMERO DE INVESTIGACIONES
BIOMASA HERBÁCEA Y AGRÍCOLA	Hierbas y flores, pajitas, tallos, fibras, cáscaras y cascarillas, huesos y otros residuos de varias especies	84
BIOMASA ACUÁTICA	Algas doradas, verdes y rojas; diatomeas, lenteja de agua, algas marrones gigantes, algas marinas, malas hierbas de agua dulce	4
BIOMASA LEÑOSA	Tallos, cortezas, ramas (ramitas), hojas (follaje), arbustos (arbustos), virutas, aserrín.	31

Elaborado por: Silvana Párraga

En torno a la clasificación de los tipos de biomasa al que pertenecen los residuos que han sido analizados, en la Figura 4.8 se presenta una clasificación en función a los subgrupos de biomasa.

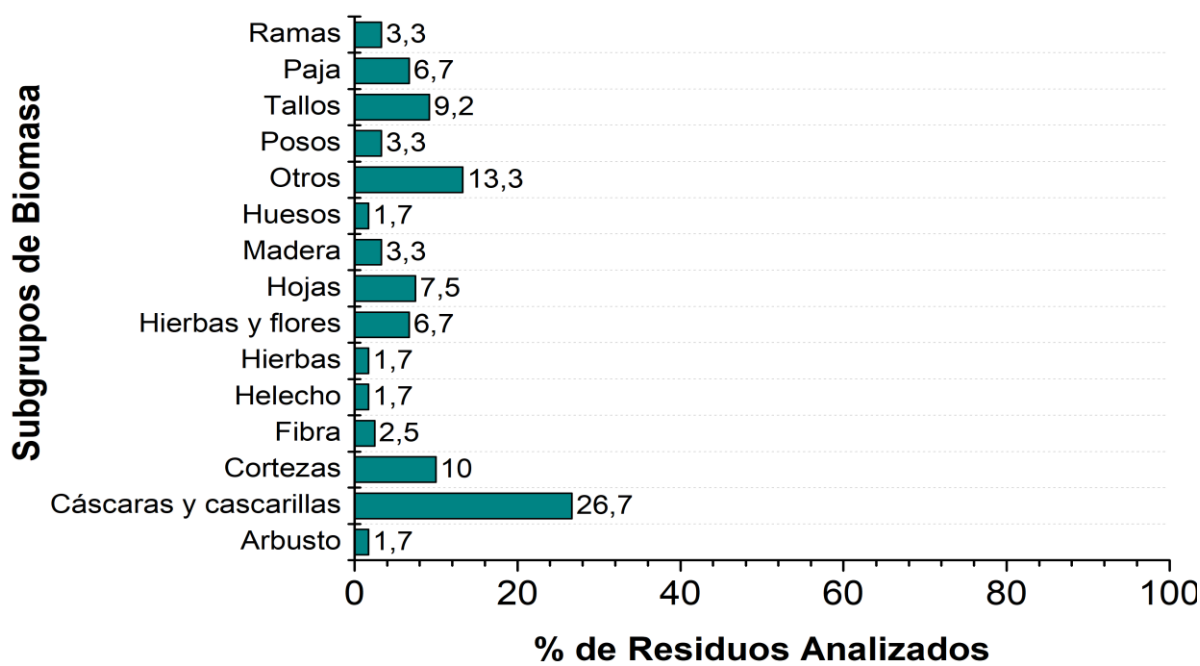


Figura 4.8 Tipos de residuos respecto a los tipos de biomasa (n=120)

Elaborado por: Silvana Párraga

La Figura 4.8 evidencia que la mayor cantidad de biomasa analizada ha sido la biomasa agrícola. Específicamente, se reporta la presencia de residuos pertenecientes al subgrupo de cáscaras y cascarillas, con un porcentaje de residuos analizados del 26,7%, seguido del subgrupo de biomasa clasificada como “otros” en el que se incluyen residuos de semillas, bagazos, pulpas, tortas con 13,3%. De la misma forma, el subgrupo de biomasa para el cual los estudios han sido más escasos tiene relación con huesos de frutas, hierbas, arbustos con un porcentaje mínimo de residuos analizados del 1,7% del total evaluado (n=120). La prevalencia de los análisis haciendo uso de la biomasa perteneciente al subgrupo de cáscaras y cascarillas, se debe a que este tipo de residuos presenta un alto porcentaje de celulosa, la misma que en los estudios analizados ha sido la precursora junto con la lignina de la funcionalidad de la adsorción, tanto con materiales modificados como en su estado natural (Suhas et al., 2007).

Además de estas diferencias estructurales, el uso de la biomasa agrícola sobre la leñosa y la acuática, se centra en su mayor disponibilidad. Es así, que en el caso del arroz y el trigo, que son catalogados como uno de los principales cultivos a nivel mundial, su procesamiento a nivel industrial genera subproductos como cascara de arroz, cascara/ceniza de arroz, salvado de arroz, salvado de trigo, cascara de trigo, entre otros que han sido evaluados ampliamente como adsorbentes (Costa et al., 2020; Boukhelkhal et al., 2016; Oliva et al., 2019)

Otro de los residuos que ha recibido especial atención para su uso como adsorbente son los desechos de coco, cuya producción anual bordea los 49 mil millones y cuyos principales subproductos son la medula de coco, desechos del racimo de coco y fibra de coco (Sulyman et al., 2017; Oh et al., 2015; Solanki et al., 2017; Dalfior et al., 2013)

Mediante el estado del arte, se observó que el interés por abrir nuevas brechas en la investigación sobre el uso de materiales alternativos para la eliminación de CE en agua, ha ido creciendo con el paso de los años. Especialmente, el estudio se ha centrado en residuos disponibles ricos en lignina y celulosa. De igual forma, se evidencia que las regiones donde se analiza este tipo de tecnologías, son lugares en donde este tipo de residuos tiene una alta tasa de generación, por lo que su aplicación tiene relación con el potencial reúso en tecnologías/métodos de tratamiento, ya sea aplicando biomasa natural o con modificaciones. En cuanto a la información recopilada por contaminante, es evidente el interés por analizar tecnologías para la eliminación de contaminantes emergentes, pero existe un interés particular por la evaluación de la amoxicilina, ya que es un antibiótico mundialmente utilizado, el ibuprofeno como desinflamatorio más usado, a diferencia del triclosán que en la actualidad, se encuentra regulado en varios países sobre todo en productos de aseo personal como la pasta dental y el jabón de tocador (FDA, 2019).

A través del análisis de la procedencia y clasificación de los residuos lignocelulósicos mediante el tipo de biomasa al que pertenece, se puede evaluar la eficiencia de adsorción de manera más global y su clasificación por grupo y subgrupo de biomasa permite simplificar su estudio y dirigir el mayor interés a los

grupos más representativos y que presentan mayores beneficios en aspectos ambientales.

4.2 ESTABLECIMIENTO DE JERARQUÍAS EN CUANTO AL USO DE MATERIALES LIGNOCELULÓSICOS Y SU CAPACIDAD DE ADSORCIÓN

Los resultados obtenidos luego de someter a los datos al análisis estadístico ANOVA de una sola variable, se presentan en el ANEXO 5. Previamente, estos fueron sometidos a pruebas de normalidad y homogeneidad de varianzas, para la determinación de las pruebas paramétrica y no paramétricas. Este estudio estadístico, presenta el análisis realizado para cada uno de los contaminantes con respecto a la máxima capacidad de adsorción, % de eficiencia de remoción y modelo de isoterma de adsorción.

4.2.1 ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LA MÁXIMA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN

El análisis de la variación de la máxima capacidad de adsorción de irgasán, ibuprofeno, amoxicilina y paracetamol con respecto al tipo de biomasa se presenta en la Figura 4.9.

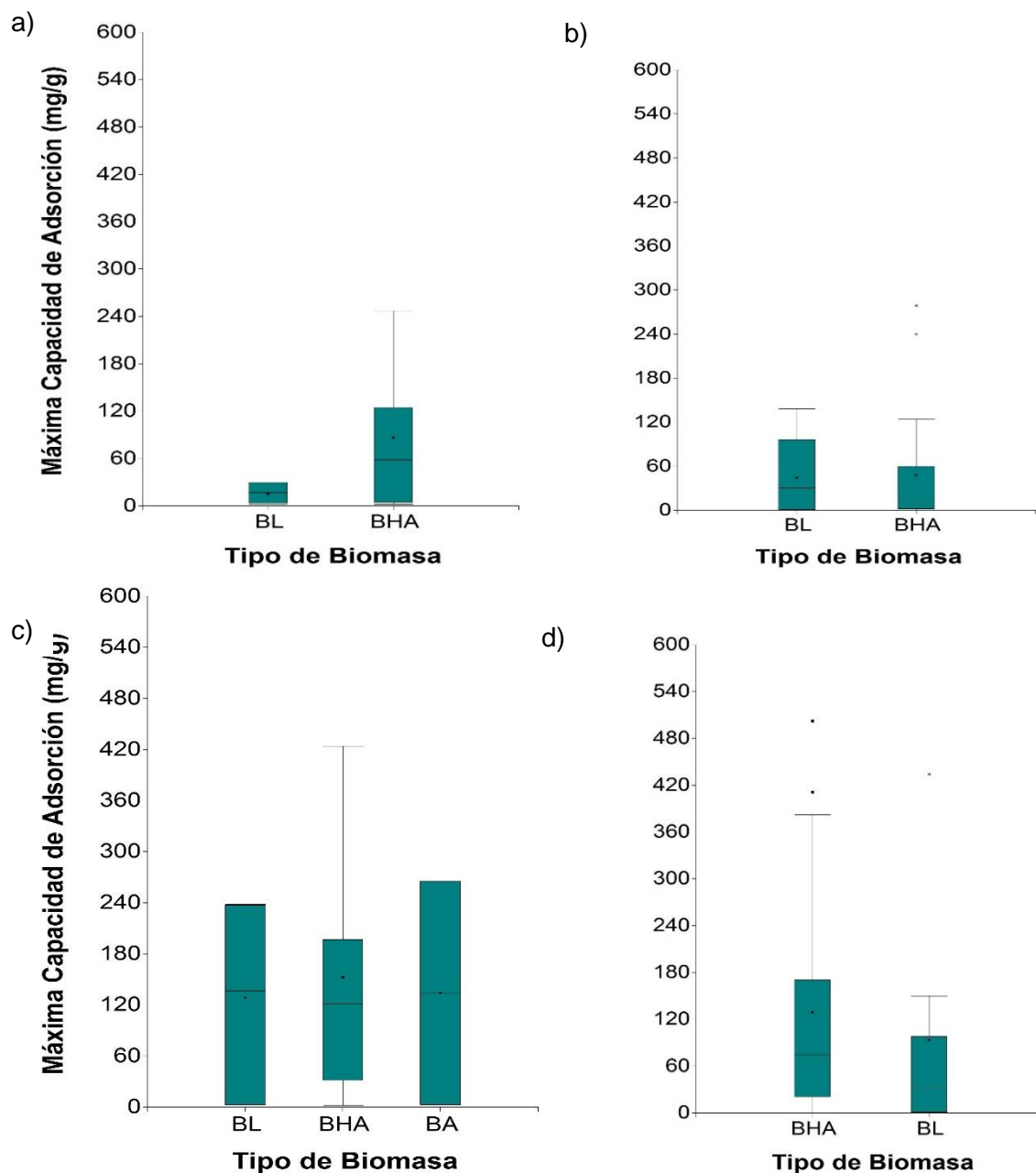


Figura 4.9 Variación de la máxima capacidad de adsorción de contaminantes con respecto al tipo de biomasa

BHA: Biomasa Herbácea y Agrícola; **BA:** Biomasa Acuática; **BL:** Biomasa Leñosa

a) Adsorción de irgasán, b) Adsorción de ibuprofeno, c) Adsorción de amoxicilina,
d) Adsorción de paracetamol

Elaboración: Silvana Párraga

La Figura 4.9.a evidencia la evaluación de la máxima capacidad de adsorción de irgasán con respecto a los grupos de biomasa. El análisis se llevó a cabo con un total de 21 datos y demostró que la biomasa herbácea y agrícola presentan la mayor

capacidad de adsorción, con valores de 90 mg/g. Mientras que, la BL mostró valores de 16,9 mg/g, muy por debajo de la BHA. No se reportó valores de adsorción de irgasán utilizando BA. A pesar de que el valor para BHA es aproximadamente 4 veces mayor al de BL, la prueba no paramétrica de Kruskal Wallis reveló que los valores de BL y BHA no son significativamente diferentes ($p=0,08$). Es decir, presentan una eliminación de irgasán parecida, pero una mayor capacidad de eliminación la mantiene la BHA. Es importante destacar, que la capacidad de adsorción va a depender de la hidrofobicidad del compuesto, el área superficial del adsorbente y el pH de la solución, condición que puede generar estas diferencias (Oh & Seo, 2016).

La Figura 4.9.b representa la evaluación para el grupo de ibuprofeno en el que se analizaron un total de 26 datos. En este grupo, la BHA presentó una máxima capacidad de adsorción con un valor promedio de 48,2mg/g, seguido de la BL con valores de 43,9 mg/g. Mientras que, la BA, solo reportó un único valor no siendo considerada en este análisis al no ser estadísticamente comparable. La prueba para datos paramétricos de LSD Fisher, no determinó diferencias significativas ($p=0,9$) entre BHA y BL, es decir los 2 tipos de biomasa presentaron valores similares de adsorción con excepción de la BHA que presentan dos valores atípicos (puntos externos). Esto puede estar dado a la influencia de los factores iniciales en el proceso de adsorción como la variación en la concentración del contaminante. A pesar de que los valores son altos, los valores típicos de máxima capacidad de adsorción de ibuprofeno, se presenta en la BL. La máxima capacidad de adsorción de ibuprofeno que presenta la BL, está asociada al proceso de activación química que se le da al material, cuya finalidad principal es mejorar el volumen de microporos del material. Es decir, la adsorción de ibuprofeno está en función de las distribuciones de tamaño de los microporos, siendo necesaria una caracterización profunda de la microporosidad (Maestre et al., 2014; Shin et al., 2020).

La Figura 4.9.c representa la evaluación del grupo de amoxicilina que contó con una muestra de 24 datos. La BA y BL presentan valores promedio (medias) de adsorción de 129,4 y 134 mg/g, respectivamente. Mientras que, la BHA muestra una máxima capacidad de adsorción de amoxicilina promedio de 152,5 mg/g. El

test paramétrico de Fisher, evidenció que los grupos de biomasa BA, BHA y BL no son significativamente diferentes ($p=0,94$), es decir los grupos de biomasa presentan una respuesta similar en cuanto a su capacidad de adsorción para este contaminante. Esta condición, se da debido a que la capacidad adsorción además de estar influenciada por la estructura y características del adsorbente, guarda estrecha relación con el pH y el tipo de modificación que se le dá al adsorbente. El pH neutro se considera como la condición ideal para aumentar la afinidad del material para alcanzar la máxima capacidad de adsorción de amoxicilina (Eniola et al., 2019).

La Figura 4.9.d representa análisis de los valores de máxima capacidad de adsorción para paracetamol. La mayor capacidad de adsorción para este fármaco, se dio para la BHA, con valores de 74,0 mg/g. La BL reporta valores promedio de 31,4 mg/g. La BA no reporta estudios relacionados con la eliminación de ibuprofeno. A pesar de la diferencia entre las medianas de BHA y BL es de más del doble, al realizar la comparación de los valores mediante el test no paramétrico de Kruskal Wallis este no mostro diferencias significativas ($p=0,3$). Esto se puede justificar con la composición físico-química similar de BHA y BL. En efecto, los carbones activados elaborados a partir de residuos son adecuados para la adsorción de paracetamol por su basicidad intrínseca, esto está fuertemente relacionado a la naturaleza del precursor de carbono, método de activación, propiedades de textura, entre otros (Parmar et al., 2018).

4.2.2 ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LA EFICIENCIA DE REMOCIÓN

El análisis de la variación de la eficiencia de remoción de irgasán, ibuprofeno, amoxicilina y paracetamol con respecto al tipo de biomasa se presenta en la Figura 4.10.

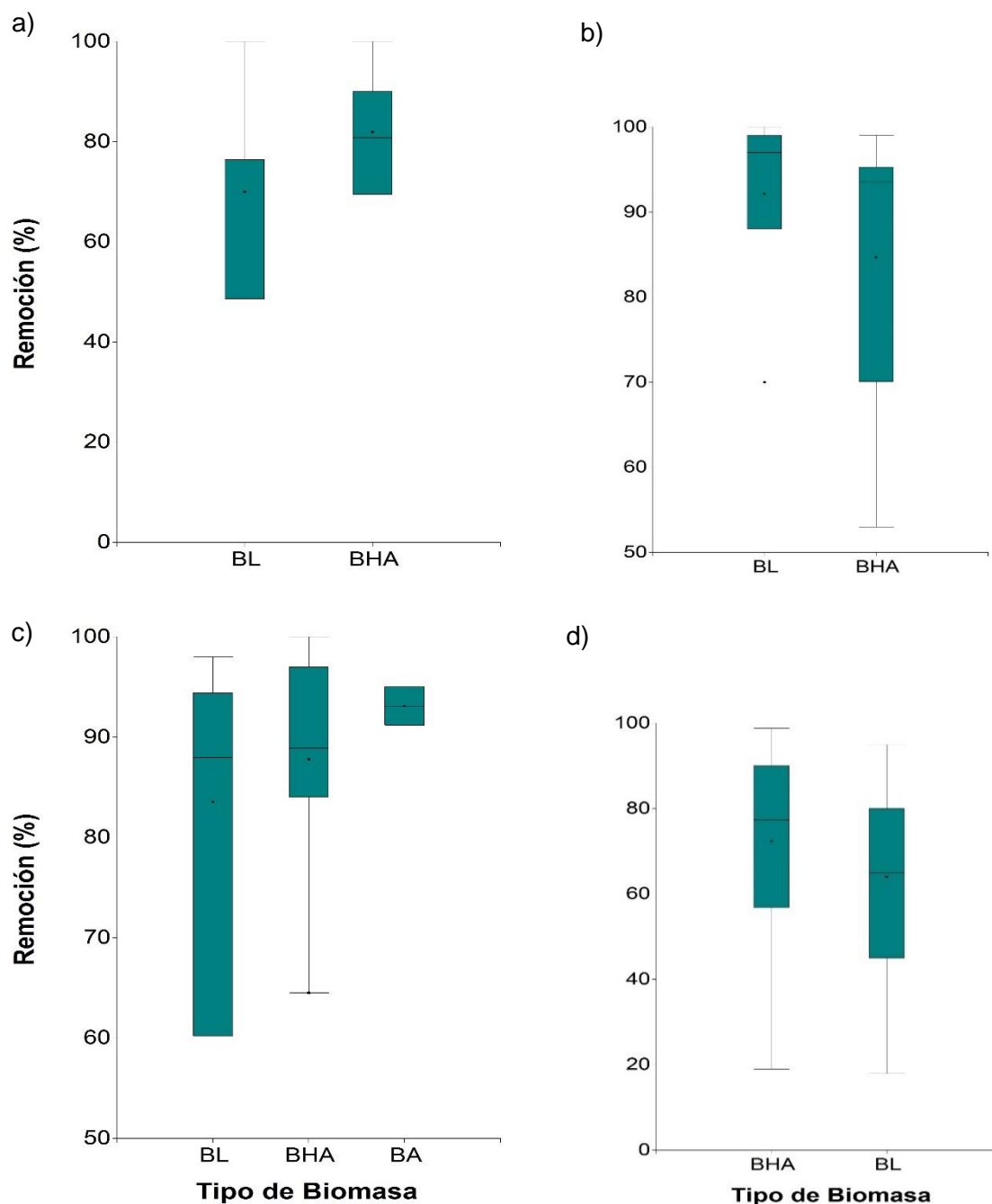


Figura 4.10 Variación de la eficiencia de remoción de los contaminantes con respecto al tipo de biomasa

BHA: Biomasa Herbácea y Agrícola; **BA:** Biomasa Acuática; **BL:** Biomasa Leñosa

a) Adsorción de irgasán, b) Adsorción de ibuprofeno, c) Adsorción de amoxicilina, d) Adsorción de paracetamol

Elaboración: Silvana Párraga

La Figura 4.10.a corresponde a la evaluación de adsorción de irgasán, el mismo que se analizó sólo para 10 datos, donde BHA y BL presentaron en promedio una

eficiencia de remoción de 81,9 y 70,0%, respectivamente. Luego de aplicar el test paramétrico de LSD Fisher, se verifico que los datos no son significativamente diferentes ($p=0,3$). No obstante, pero a partir del análisis de rangos se puede observar las diferencias que existen entre los dos grupos de biomasa (BL: 55-78% y BHA: 70-90) y se puede identificar que el mayor porcentaje de remoción, se obtiene con BHA.

En la Figura 4.10.b se presenta el análisis de grupos de biomasa de acuerdo con la remoción de ibuprofeno, donde se evaluaron 23 datos. Los valores de mayor eliminación promedio alcanzados fueron de 84,7% para BHA y un 92,1 % para BL. Estos datos, fueron sometidos a la prueba de Kruskal Wallis para datos no paramétricos, donde se demostró que los valores no son significativamente diferentes ($p=0,2$). No obstante, se observan variaciones en los rangos comprendidos por las 2 biomosas, es así que la BL presenta remociones entre 88 y 98%; mientras que, para BHL se alcanzaron remociones entre 70 y 95%. A pesar de ser valores similares, las variaciones se pueden generar en la medida que incremente el número de datos analizados. Este estudio analizó dicha variabilidad con valores diferentes (BHA=16 y BL=7), por lo que el alcance dado sería una aproximación.

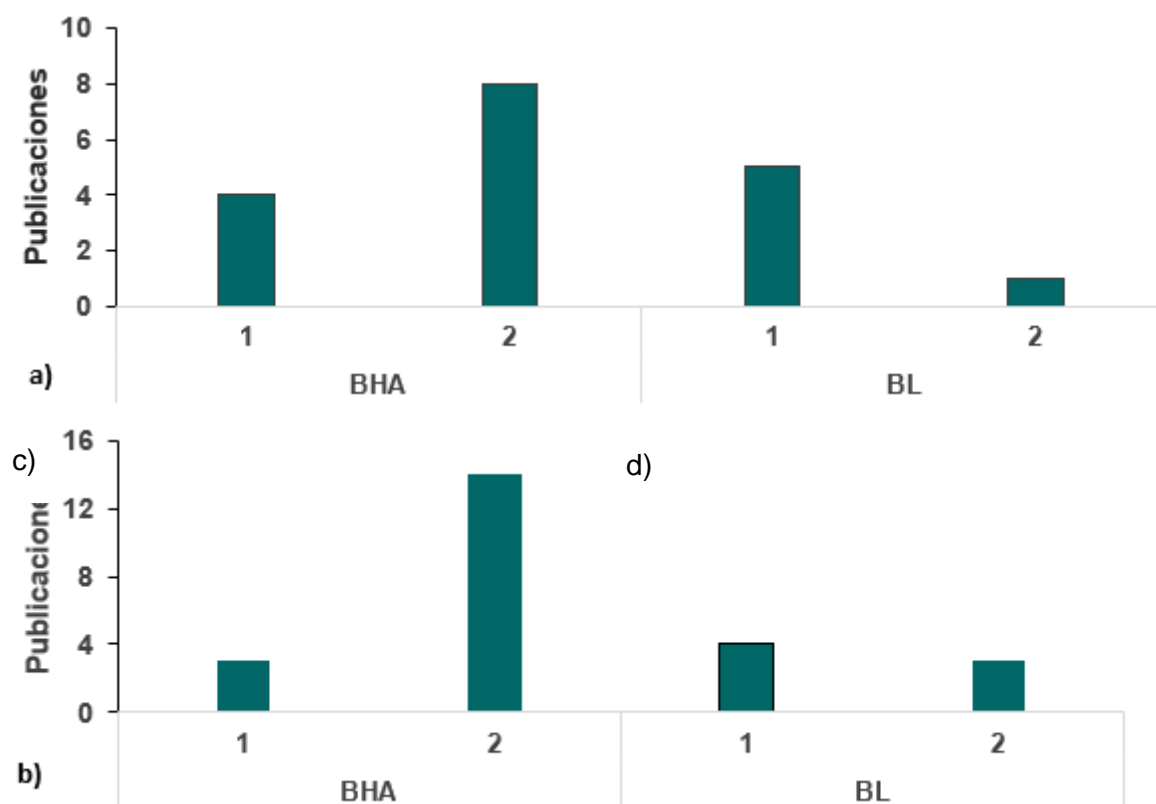
La Figura 4.10.c se presenta el análisis de adsorción de amoxicilina, en el que se evaluó una muestra de 24 datos, en donde las tres biomosas presentan una remoción promedio similar, en el orden de BA (93,1%), BHA (87,8%), y BL (83,5%). Luego de aplicar el test paramétrico LSD Fisher, se determinó que los datos no tienen diferencias significativas ($p=0,6$). A pesar de esto, se puede reportar variabilidad de remoción en cuanto a los rangos, ya que para BL se muestran remociones entre 60 y 95%. Mientras, para el caso de BHA los rangos de remoción están entre 85 y 98%. Finalmente, para BAH el rango es mucho más pequeño, entre 90 y 95%. Al igual que para el ibuprofeno, la variabilidad de datos (BL=4, BHL=18, BA=2), le da un alcance de aproximación a la tendencia.

La Figura 4.10.d presenta el análisis de la eficiencia de remoción del paracetamol en función del tipo de biomasa, analizada con una muestra de 28 datos. En función

de las medianas, se reporta valores de 64,0 % para BL y 72,3 % para BHA. Al aplicar la prueba de Kruskal Wallis para datos no paramétricos, la misma que mostro que no existen diferencias significativas en el grupo de datos ($p=0,2$). Al igual que en el caso del ibuprofeno, los rangos de remoción entre las dos biomazas fueron variables (BL: 58-90% y BHA: 45-80%), al igual que el número de datos analizados (BL: 8 y BHA: 20). No obstante, el porcentaje promedio de mayor eliminación se ubicó en el 72% correspondiente a BHA.

4.2.3 ANÁLISIS ESTADÍSTICO DEL MODELO DE ADSORCIÓN

El análisis de la variación de los modelos de adsorción ajustables a la remoción de irgasán, ibuprofeno, amoxicilina y paracetamol, con respecto al tipo de biomasa se presenta en la Figura 4.11.



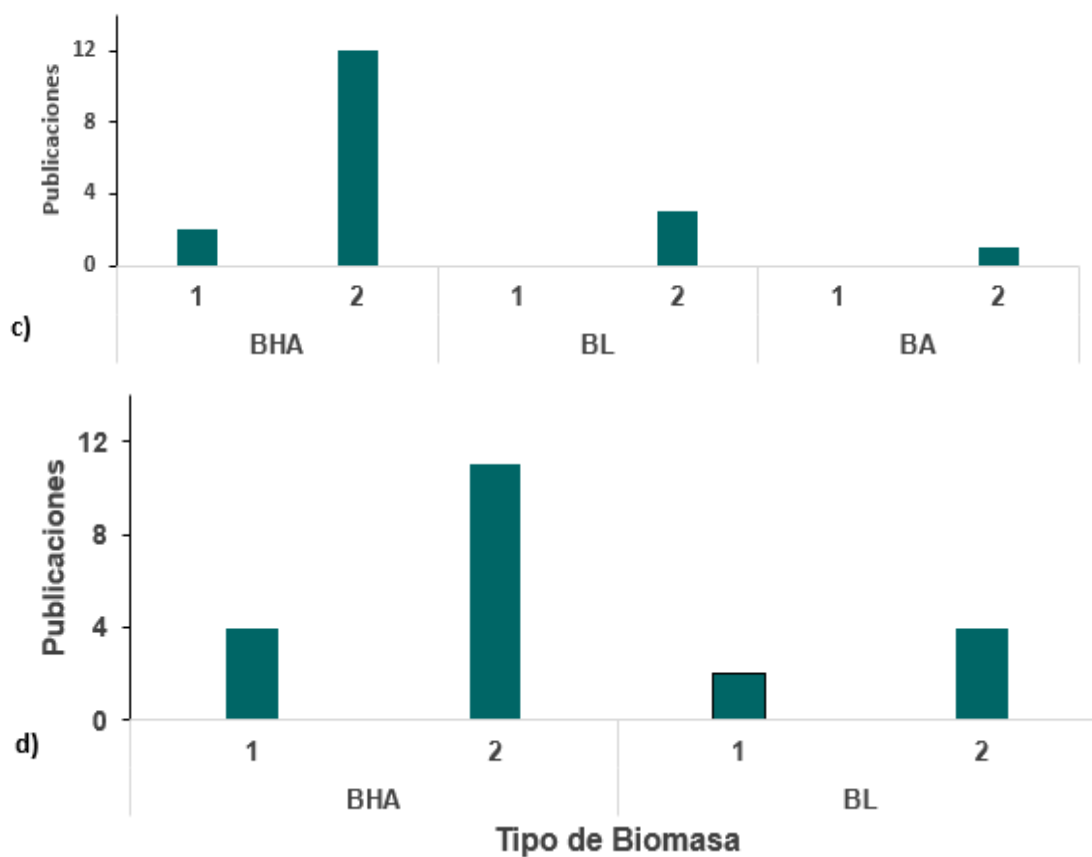


Figura 4.11 Variación de los modelos de adsorción de los contaminantes con respecto al tipo de biomasa

BHA: Biomasa Herbácea y Agrícola; **BA:** Biomasa Acuática; **BL:** Biomasa Leñosa

1: Isoterma de Langmuir, **2:** Isoterma de Freundlich

a) Adsorción de irgasán, b) Adsorción de ibuprofeno, c) Adsorción de amoxicilina, d) Adsorción de paracetamol

Elaborado por: Silvana Párraga

La Figura 4.11.a representa los modelos de adsorción ajustables a la adsorción de irgasán con respecto al tipo de biomasa, en el que se evaluaron un total de 19 datos para dos modelos de isotermas de adsorción: Freundlich (1) y Langmuir (2). En este análisis, se transformó de variable categórica (cualitativa) a una variable real (cuantitativa), de esta manera se procedió para el resto de los contaminantes. Posteriormente, el grupo de datos se sometió a una prueba paramétrica de Kruskal Wallis, la que determinó que no existen diferencias significativas entre los grupos ($p > 0,05$). Además mostro, que el modelo de adsorción que sigue la biomasa BHA

predominante es el modelo de Freundlich; mientras que, la BL cumple con un modelo de adsorción Langmuir.

La Figura 4.11.b representa los modelos de adsorción ajustables a la adsorción de ibuprofeno con respecto al tipo de biomasa. Una prueba no paramétrica de Kruskal Wallis, mostro que no existen diferencias significativas entre las medianas ($p=0,05$) de estos datos y que el modelo al que más se adapta la adsorción de ibuprofeno con BHA es Freundlich; mientras que, BL se adaptó mejor al modelo de Langmuir. La Figura 4.11.c representa los modelos de adsorción ajustables a la adsorción amoxicilina con respecto al tipo de biomasa, en este se analizó los dos tipos de isothermas más comunes de un total de 18 datos. Una prueba no paramétrica de Kruskal Wallis, mostro que los valores no tienen diferencias significativas y que en función de la media el grupo de datos, se ubica en 2, lo que significa que el mayor número de estudios siguió un modelo de adsorción de Langmuir.

La Figura 4.11.a representa los modelos de adsorción ajustables a la adsorción de paracetamol con respecto al tipo de biomasa, de un total de 22. Una prueba no paramétrica de Kruskal Wallis determinó que no existieron diferencias significativas ($p=0,7$) entre los grupos y se pudo verificar que la adsorción con BHA y BL se adapta a los dos modelos.

Una vez realizado el análisis para los 4 contaminantes, se puede afirmar que la biomasa herbácea y agrícola, es la que presenta mejores resultados en función de la máxima capacidad de adsorción. Sin embargo, la biomasa leñosa también presento valores similares de adsorción, este comportamiento se puede regir por la similitud en la composición lignocelulósica de los materiales y su textura (Crini et al., 2018)

La activación ya sea física o química, juega un papel fundamental sobre las propiedades del adsorbente, ya que esta aumenta entre el 200 a 300 veces el área superficial del residuo natural, incrementa el número de poros, área superficial y efecto adsorbente (Da Silva, 2015). La adsorción resulta más favorable, cuando el contaminante y el material adsorbente presentan cargas superficiales diferentes, esto influencia su interacción electrostática (Adewuyi et al., 2020). Cada adsorbente

presenta ventajas e inconvenientes, que pueden estar en función de su dificultad operativa, el potencial de regeneración y el impacto ambiental, estos y otros factores deben ser tomados en cuenta al momento de elegir un material adsorbente sobre otro (Crini et al., 2018).

El potencial de adsorción de contaminantes emergentes, está dado por su carácter lipofílico (K_{ow}) y acidez (pK_a). Es así, que moléculas de irgasán ($\log K_{ow}=4,76$) compuestos hidrofóbicos, por ser poco soluble en agua (4 mg/L, 25 °C), pueden ser eliminados por adsorción (Dillon et al., 2015). Además, es una molécula cargada positivamente ($pK_a=8,14$) lo que favorece las interacciones de tipo Van der Waals con el material relacionada con la fisisorción y un modelo de Freundlich con máxima capacidad de adsorción de 53,73 mg/g que representa una eficiencia del 100% (Costa et al., 2020; Blanco et al., 2019; Cuestas, 2020). Para el caso de la molécula de ibuprofeno, se tiene que es una sustancia ligeramente soluble (21 mg/L, 25°C), pero es una especie aniónica de compuestos ácidos ($pK_a=4,91$), es decir su carga será negativa, haciendo que la adsorción no se produzca de forma eficaz en adsorbentes con cargas negativas, ya que cargas similares no promueven la interacción electrostática (Adewuyi et al., 2020). Además para este contaminante se tiene una prevalencia del modelo de Langmuir que está relacionada con la quimisorción con eficiencias entre 97 y 99% lo que muestra que existe intercambio de electrones entre el contaminante y residuos cargados positivamente (Reza et al., 2014; Chakraborty et al., 2020). En cuanto a la adsorción de amoxicilina, pueden estar involucrados varios mecanismos como la formación de puentes de hidrógeno, electrones donante-aceptor e interacciones de dispersión π - π . Lo que resulta en un quimisorción y un modelo de Langmuir con eficiencia entre el 95 y 99% (Anastopoulos et al., 2020; Balarak et al., 2020). Debido a que cambia gradualmente en función del pH por la presencia en su molécula del grupo carboxilo ($pK_a=2,68$), amina ($pK_a=7,49$) e hidroxilo fenílico ($pK_a= 9,63$), la penetración de amoxicilina en la estructura microporosa del material adsorbente se verá favorecida a un pH entre 3 y 6 (Anastopoulos et al., 2020). El paracetamol, es un ácido débil ($pK_a=9,4$) por lo que su disociación en agua es parcial para formar aniones. Así, a mayor pH mayor su pK_a de disociación, aumentando con ello las especies cargadas

negativamente en la solución. Esta condición, genera repulsión electrostática, lo que disminuye la capacidad de adsorción a altos valores de pH (Wong et al., 2018).

4.3 DETERMINACIÓN DE CONDICIONES Y VARIABLES ÓPTIMAS PARA LA ELIMINACIÓN DE LOS CONTAMINANTES EMERGENTES ESTUDIADOS

El análisis de correlación, se llevó a cabo para los 4 contaminantes de manera individual, cuyos resultados según la correlación de Spearman entre las características del material, parámetros de control y parámetros de rendimiento. El análisis considera, los coeficientes de correlación y la significancia para cada parámetro analizado. De igual forma, se identifican los parámetros que cumplen con la correlación de Spearman, es decir el valor absoluto del coeficiente de correlación superior a 0,7 y el valor de significancia menor a 0,05.

Tabla 4.2 Coeficientes de correlación de Spearman para la adsorción de irgasán

		Cel	Lig	Hemi	pH _{ADS}	A _S	Temp.	pH _{SOL}	Agitación	Tiemp	C cont.	Dosis	Q _e
Cel	ρ	1,00											
	Sig	--											
Lig	ρ	0,21	1,00										
	Sig	0,37	--										
Hemi	ρ	-0,10	-0,25	1,00									
	Sig	0,66	0,29	--									
pH _{ADS}	ρ	-0,04	-0,60	0,63	1,00								
	Sig	0,94	0,21	0,13	--								
A _S	ρ	-0,23	0,42	-0,15	-0,49	1,00							
	Sig	0,45	0,18	0,64	0,33	--							
Temp.	ρ	0,13	-0,08	0,65	0,62	0,39	1,00						
	Sig	0,58	0,74	0,00	0,14	0,19	--						
pH _{SOL}	ρ	0,15	-0,26	-0,05	0,61	-0,13	0,10	1,00					
	Sig	0,54	0,29	0,84	0,03	0,69	0,69	--					
Agitación	ρ	-0,16	-0,23	0,30	0,63	0,16	0,35	0,57	1,00				
	Sig	0,50	0,34	0,20	0,04	0,61	0,13	0,01	--				
Tiemp	ρ	-0,04	-0,62	0,48	0,89	-0,18	0,27	0,52	0,45	1,00			
	Sig	0,88	0,01	0,04	0,02	0,59	0,26	0,02	0,06	--			
C cont.	ρ	0,19	-0,20	0,56	0,20	0,09	0,68	0,14	0,51	0,12	1,00		
	Sig	0,41	0,41	0,01	0,67	0,78	0,00	0,55	0,02	0,61	--		
Dosis	ρ	0,20	-0,17	0,34	0,42	-0,24	0,54	0,09	0,06	0,22	0,59	1,00	
	Sig	0,40	0,48	0,15	0,35	0,45	0,01	0,73	0,80	0,38	0,01	--	
Q _e	ρ	-0,06	0,02	0,17	-0,52	0,89	-0,04	-0,41	-0,12	-0,12	0,15	-0,37	1,00
	Sig	0,81	0,94	0,45	0,23	0,03	0,85	0,07	0,62	0,63	0,51	0,11	--
% R	ρ	0,41	0,54	0,59	-1,00	-1,00	0,80	-0,68	-0,47	-0,79	0,63	0,25	0,22

Sig 0,24 0,11 0,07 -- -- 0,01 0,03 0,17 0,01 0,05 0,52 0,54

Cel: Celulosa; **Lig:** Lignina; **Hemi:** Hemicelulosa; **As:** Área superficial; **Temp:** temperatura; **Vol.:** volumen total de poro; **Agitación:** Velocidad de agitación; **tiemp:** tiempo de contacto. **cont.:** Concentración de contaminante; **Dosis:** dosis adsorbente; **Q_e:** Máxima capacidad de adsorción; **%R:** Porcentaje de remoción; **pH_{ADS}:** pH del adsorbente; **pH_{SOL}:** pH de la solución; **ρ:** Coeficiente de Spearman; **Sig:** Nivel de Significancia.

Elaborado por: Silvana Párraga

Tabla 4.3 Coeficientes de correlación de Spearman para la adsorción de ibuprofeno

		Cel	Lig	Hemi	Ph _{ADS}	AS	Vol.	Temp.	pH _{SOL}	Agitación	Tiemp	C cont.	Dosis	Q _e	%R
Cel	ρ	1,00													
	Sig	--													
Lig	ρ	-0,09	1,00												
	Sig	0,60	--												
Hemi	ρ	-0,33	-0,60	1,00											
	Sig	0,06	0,00	--											
pH _{ADS}	ρ	-0,11	-0,17	0,27	1,00										
	Sig	0,61	0,43	0,22	--										
As	ρ	0,01	0,21	-0,30	-0,15	1,00									
	Sig	0,96	0,32	0,15	0,55	--									
Vol.	ρ	0,29	-0,23	-0,30	-0,67	0,53	1,00								
	Sig	0,23	0,35	0,22	0,00	0,03	--								
Temp.	ρ	0,05	-0,35	0,32	-0,45	-0,14	0,47	1,00							
	Sig	0,78	0,04	0,07	0,03	0,52	0,04	--							
pH _{SOL}	ρ	0,15	-0,02	0,06	0,59	-0,14	-0,58	-0,39	1,00						
	Sig	0,42	0,89	0,72	0,00	0,50	0,01	0,03	--						
Agitación	ρ	-0,05	0,07	-0,08	0,32	0,13	-0,36	0,06	0,24	1,00					
	Sig	0,79	0,72	0,67	0,13	0,56	0,13	0,76	0,18	--					
Tiemp	ρ	-0,10	0,01	-0,08	0,64	-0,10	-0,50	-0,17	0,49	0,54	1,00				
	Sig	0,57	0,94	0,65	0,00	0,66	0,03	0,35	0,00	0,00	--				
C cont.	ρ	0,07	-0,02	0,00	0,14	-0,11	-0,26	0,18	0,26	0,39	0,47	1,00			
	Sig	0,70	0,91	0,99	0,54	0,61	0,29	0,31	0,14	0,03	0,01	--			
Dosis	ρ	0,33	-0,02	-0,06	0,07	-0,35	-0,24	-0,17	0,49	0,10	0,03	-0,07	1,00		
	Sig	0,06	0,93	0,76	0,76	0,10	0,33	0,36	0,00	0,59	0,86	0,71	--		

Q_e	ρ	-0,15	0,28	-0,17	-0,29	0,74	-0,21	0,07	-0,27	0,32	-0,11	0,25	-0,61	1,00	
	Sig	0,43	0,15	0,38	0,23	0,00	0,48	0,72	0,16	0,10	0,59	0,20	0,00	--	
% R	ρ	-0,05	-0,01	-0,36	-0,13	0,10	0,39	0,04	-0,14	0,00	0,06	0,03	-0,47	0,27	1,00
	Sig	0,83	0,98	0,08	0,60	0,71	0,13	0,85	0,50	0,99	0,78	0,88	0,02	0,23	--

Cel: Celulosa; **Lig:** Lignina; **Hemi:** Hemicelulosa; **As:** Área superficial; **Temp:** temperatura; **Vol.:** volumen total de poro; **Agitación:** Velocidad de agitación; **tiemp:** tiempo de contacto. **cont.:** Concentración de contaminante; **Dosis:** dosis adsorbente; **Q_e:** Máxima capacidad de adsorción; **%R:** Porcentaje de remoción; **pH_{ADS}:** pH del adsorbente; **pH_{SOL}:** pH de la solución; **ρ:** Coeficiente de Spearman; **Sig:** Nivel de Significancia.

Elaborado por: Silvana Párraga

Tabla 4.4 Coeficientes de correlación de Spearman para la adsorción de amoxicilina

		Cel	Lig	Hemi	Ph_{ADS}	As	Vol.	Temp.	Ph_{SOL}	Agitación_n	Tiemp_p	C cont.	Dosis	Q_e	%R
Cel	ρ	1,00													
	Sig	--													
Lig	ρ	-0,13	1,00												
	Sig	0,51	--												
Hemi	ρ	0,19	-0,45	1,00											
	Sig	0,32	0,01	--											
pH_{ADS}	ρ	-0,09	0,31	-0,25	1,00										
	Sig	0,72	0,18	0,29	--										
As	ρ	-0,34	0,07	-0,15	0,49	1,00									
	Sig	0,14	0,76	0,54	0,06	--									
Vol.	ρ	-0,06	0,15	0,12	-0,45	-0,04	1,00								
	Sig	0,83	0,61	0,70	0,17	0,90	--								
Temp.	ρ	0,37	0,06	0,13	0,24	-0,21	-0,26	1,00							
	Sig	0,04	0,75	0,51	0,32	0,38	0,37	--							
pH_{SOL}	ρ	0,07	-0,19	0,13	0,45	0,19	-0,56	0,15	1,00						
	Sig	0,71	0,34	0,51	0,05	0,44	0,05	0,45	--						
Agitación	ρ	-0,12	-0,16	0,30	-0,50	0,37	-0,11	-0,38	-0,12	1,00					
	Sig	0,58	0,47	0,15	0,07	0,15	0,75	0,07	0,58	--					
Tiemp	ρ	0,47	0,07	-0,30	0,29	-0,20	0,05	0,49	0,28	-0,47	1,00				
	Sig	0,01	0,71	0,11	0,24	0,42	0,88	0,01	0,15	0,02	--				
C cont.	ρ	-0,14	-0,01	0,10	0,34	0,68	-0,04	0,15	0,34	0,20	-0,05	1,00			

	Sig	0,46	0,95	0,62	0,16	0,00	0,89	0,44	0,08	0,36	0,80	--			
Dosis	ρ	-0,25	0,32	0,08	0,04	-0,12	0,13	-0,21	-0,24	-0,06	-0,52	-0,15	1,00		
	Sig	0,19	0,09	0,70	0,88	0,62	0,68	0,28	0,21	0,79	0,00	0,43	--		
Q_e	ρ	-0,09	-0,04	-0,07	0,46	0,74	-0,27	0,18	0,18	0,10	0,00	0,62	-0,54	1,00	
	Sig	0,67	0,87	0,76	0,06	0,00	0,40	0,40	0,41	0,69	0,99	0,00	0,01	--	
% R	ρ	0,17	0,15	0,06	0,34	0,20	-0,43	0,28	0,04	-0,04	-0,02	-0,13	0,15	0,40	1,00
	Sig	0,40	0,48	0,79	0,20	0,47	0,18	0,17	0,85	0,88	0,94	0,54	0,47	0,08	--

Cel: Celulosa; **Lig:** Lignina; **Hemi:** Hemicelulosa; **As:** Área superficial; **Temp:** temperatura; **Vol.:** volumen total de poro; **Agitación:** Velocidad de agitación; **tiemp:** tiempo de contacto. **cont.:** Concentración de contaminante; **Dosis:** dosis adsorbente; **Q_e:** Máxima capacidad de adsorción; **%R:** Porcentaje de remoción; **pH_{ADS}:** pH del adsorbente; **pH_{SOL}:** pH de la solución; **ρ :** Coeficiente de Spearman; **Sig:** Nivel de Significancia.

Elaborado por: Silvana Párraga

Tabla 4.5 Coeficientes de correlación de Spearman para la adsorción de paracetamol

		Cel	Lig	Hemi	Ph_{ADS}	AS	Vol.	Temp.	pH_{SOL}	Agitación	Tiemp	C cont.	Dosis	Q_e	%R
Cel	ρ	1,00													
	Sig	--													
Lig	ρ	-0,21	1,00												
	Sig	0,23	--												
Hemi	ρ	-0,34	-0,30	1,00											
	Sig	0,05	0,09	--											
pH_{ADS}	ρ	0,23	-0,02	0,01	1,00										
	Sig	0,30	0,93	0,97	--										
As	ρ	-0,24	0,31	-0,24	-0,24	1,00									
	Sig	0,25	0,15	0,26	0,32	--									
Vol.	ρ	-0,14	0,27	-0,05	-0,36	0,85	1,00								
	Sig	0,55	0,25	0,85	0,16	0,00	--								
Temp.	ρ	0,13	-0,33	-0,04	0,06	0,19	0,13	1,00							
	Sig	0,48	0,06	0,80	0,78	0,38	0,59	--							
pH_{SOL}	ρ	-0,14	0,23	-0,25	0,33	-0,07	-0,26	-0,32	1,00						
	Sig	0,45	0,21	0,18	0,13	0,77	0,29	0,08	--						
Agitación	ρ	0,14	0,08	0,05	0,56	0,16	-0,17	0,34	-0,27	1,00					
	Sig	0,47	0,69	0,80	0,01	0,50	0,51	0,07	0,17	--					
Tiemp	ρ	0,04	0,09	0,04	0,37	-0,16	-0,04	-0,26	0,22	-0,11	1,00				

	Sig	0,84	0,63	0,83	0,09	0,47	0,88	0,13	0,23	0,58	--				
C cont.	ρ	0,20	-0,31	0,03	-0,43	0,30	0,07	0,18	-0,21	0,36	-0,20	1,00			
	Sig	0,24	0,08	0,88	0,04	0,16	0,76	0,31	0,25	0,05	0,26	--			
Dosis	ρ	0,18	0,01	0,23	0,33	-0,63	-0,53	-0,52	0,31	-0,23	0,01	-0,27	1,00		
	Sig	0,33	0,95	0,21	0,13	0,00	0,02	0,00	0,08	0,24	0,98	0,14	--		
Q_e	ρ	-0,07	0,19	-0,27	0,24	0,86	0,11	0,34	0,00	0,68	-0,10	0,42	-0,68	1,00	
	Sig	0,71	0,31	0,16	0,34	0,00	0,69	0,07	0,99	0,00	0,59	0,02	0,00	--	
% R	ρ	-0,36	0,40	-0,20	-0,11	0,54	0,29	0,03	0,14	0,05	-0,29	0,04	-0,32	0,49	1,00
	Sig	0,06	0,03	0,29	0,68	0,02	0,30	0,88	0,49	0,80	0,13	0,84	0,11	0,02	--

Cel: Celulosa; **Lig:** Lignina; **Hemi:** Hemicelulosa; **As:** Área superficial; **Temp:** temperatura; **Vol.:** volumen total de poro; **Agitación:** Velocidad de agitación; **tiemp:** tiempo de contacto. **cont.:** Concentración de contaminante; **Dosis:** dosis adsorbente; **Q_e:** Máxima capacidad de adsorción; **%R:** Porcentaje de remoción; **pH_{ads}:** pH del adsorbente; **pH_{sol}:** pH de la solución; **ρ:** Coeficiente de Spearman; **Sig:** Nivel de Significancia.

Elaborado por: Silvana Párraga

En la figura 4.12 se presentan las gráficas de residuos estandarizadas de las variables correlacionadas para los 4 contaminantes.

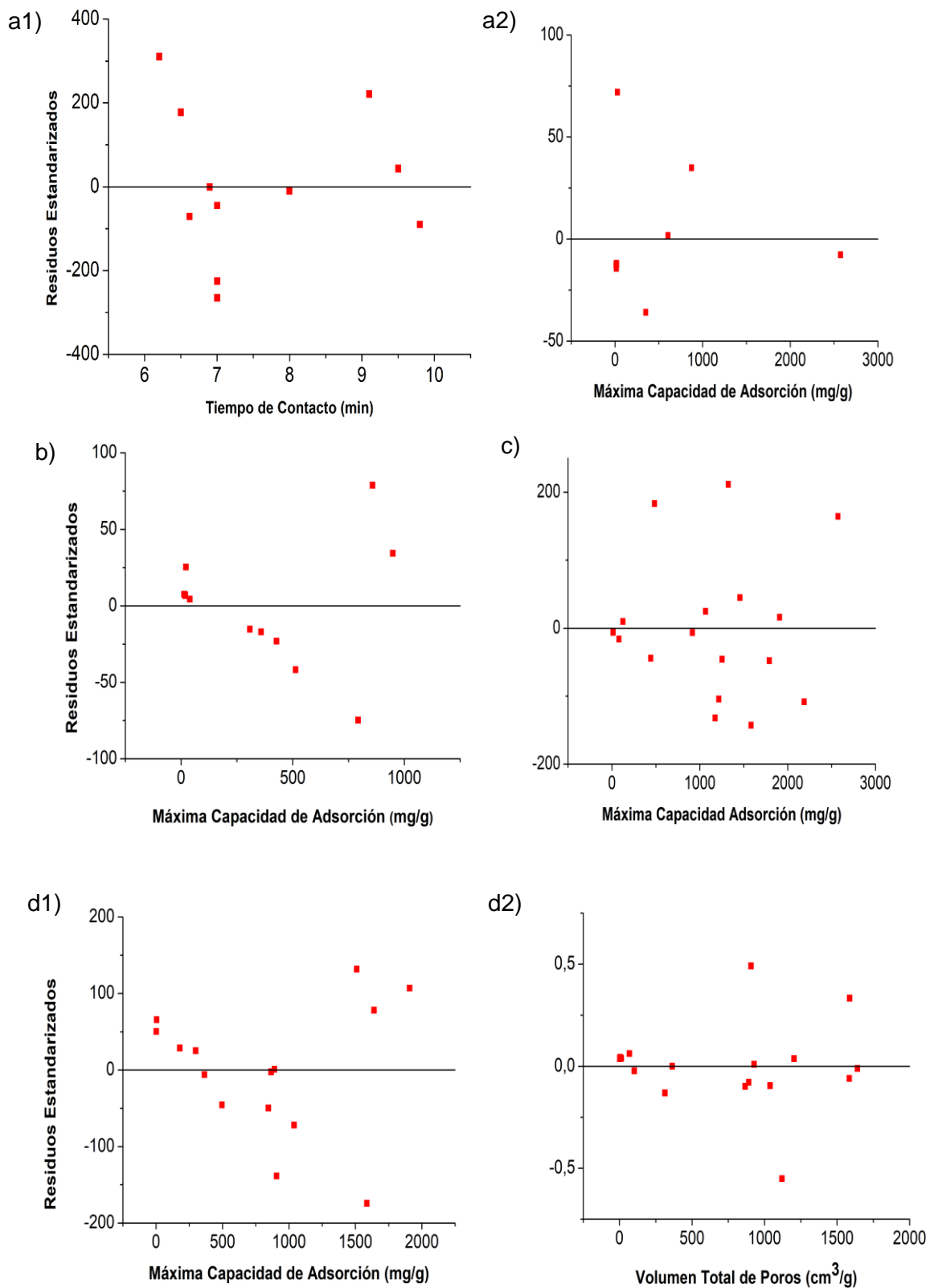


Figura 4.12 Residuos estandarizados en función de su variable independiente correlacionada

- a) Adsorción de irgasán, b) Adsorción de ibuprofeno, c) Adsorción de amoxicilina,
d) Adsorción de paracetamol

Elaborado por: Silvana Párraga

En la figura 4. 12 se puede observar las gráficas de residuos de las variables correlacionadas para la absorción de cada contaminante estudiado, las gráficas de residuos permiten evaluar gráficamente los supuestos de un modelo (varianza constante) y definir si el ajuste a un modelo de regresión es adecuado (Ferrero, 2019). Para el caso de la adsorción de irgasán (Figura 4.12.a), se observa la gráfica de residuos estandarizada con respecto a la variable independiente tiempo de contacto y máxima capacidad de adsorción, respectivamente. Para la adsorción de ibuprofeno y amoxicilina (Figura 4.12.b y Figura 4.12.c) se evalúa la gráfica de residuos en función de la máxima capacidad de adsorción y finalmente, para la adsorción de paracetamol (Figura 4.12.d) la gráfica de residuo se evalúa en función de la máxima capacidad de adsorción y el volumen total de poros. En todas las gráficas obtenidas, se puede observar que los residuos se separan del cero de manera aleatoria lo que indica un ajuste al modelo de regresión lineal, además, la distribución al azar de residuos representa una varianza constante es decir existe una dispersión regular, cumpliendo así con el supuesto del modelo (Minitab, 2012). El comportamiento aleatorio de los residuos va a estar directamente relacionadas con el mejor ajuste al modelo de regresión lineal, ya que mientras exista una mayor distribución al azar el modelo presentara un mejor ajuste.

4.3.1 ADSORCIÓN DE IRGASÁN

Para el irgasán, los resultados del análisis de correlación múltiple (Tabla 4.2) con un total de 21 residuos y 12 parámetros analizados (Tabla 4.2), arrojaron una relación lineal para las siguientes variables: tiempo de contacto-pH del adsorbente ($\rho=0,89$ y Sig: 0,019); máxima capacidad de adsorción - área superficial ($\rho=0,89$ y Sig: 0,026).

En la Figura 4.13 se presenta la relación que existe entre el tiempo de contacto y el pH_{AD} además de su línea de tendencia y ecuación.

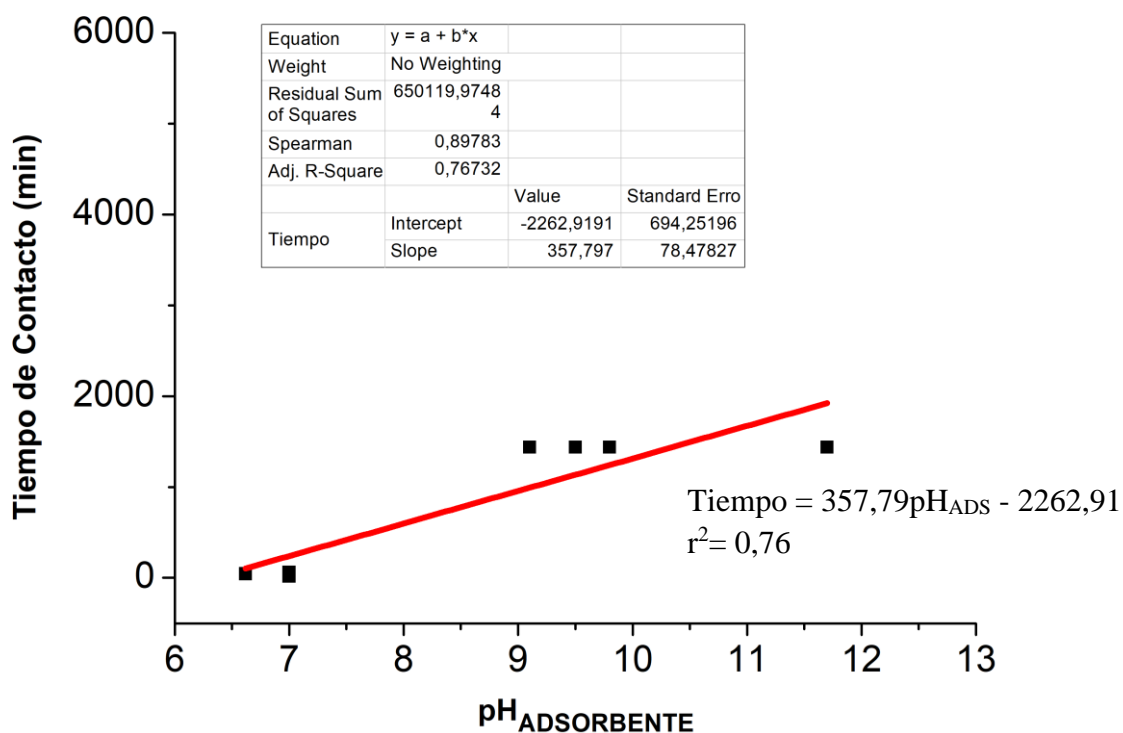


Figura 4.13 Relación lineal tiempo-pH_{ADS} en la adsorción de irgasán

Elaborado por: Silvana Párraga

En la Figura 4.13, se puede observar la relación que presenta el tiempo de contacto con el pH_{ADS}, la misma que se acerca parcialmente a la linealidad ($r^2 = 0,76$). Esto nos indica que a medida que aumenta el tiempo de contacto, aumenta el pH del adsorbente es decir guardan una relación directamente proporcional, sin embargo los puntos de dispersión no muestran una tendencia a agruparse por lo que la relación es considerablemente baja. A pesar de los resultados obtenidos, en la literatura no se ha presentado este tipo de relaciones, ya que la evaluación del tiempo óptimo para alcanzar el equilibrio se realiza en condiciones de pH ideales, es decir se tiende a ajustar el pH para alcanzar la máxima capacidad de adsorción, en el menor tiempo posible en función de las características del irgasán (Mohd et al., 2018; Oh & Seo, 2016).

La Figura 4.14 representa la relación lineal que existe entre la máxima capacidad de adsorción y el área superficial, junto con su respectiva ecuación y r^2 .

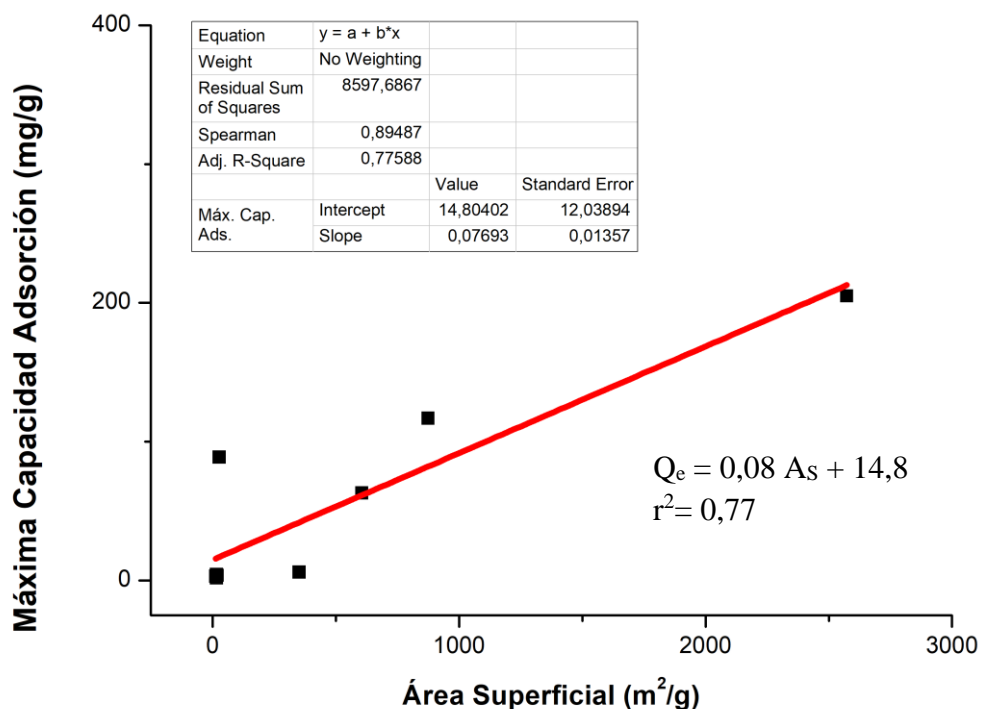


Figura 4.14 Relación lineal máxima capacidad de adsorción-área superficial en la adsorción de irgasán
Elaborado por: Silvana Párraga

En la Figura 4.14, se observa la relación lineal de la máxima capacidad de adsorción con el área superficial ($r^2 = 0,77$). Es decir, que a medida que aumenta el área superficial del material adsorbente, aumenta su capacidad de adsorción, evidenciando una relación directamente proporcional. La capacidad de adsorción de los materiales lignocelulósicos guarda relación con su área ya que, el tamaño del área superficial contribuirá a la presencia de un mayor número de espacios vacantes para la adsorción, en la mayoría de casos un aumento en el área superficial del material está en función del tratamiento que se le dé al material (físicos o químicos) sobresaliendo dichos tratamientos sobre la aplicación de los residuos sin modificar (Ahile et al., 2015; Ahmed et al., 2019; Lima et al., 2019).

4.3.2 ADSORCIÓN DE IBUPROFENO

En la Figura 4.15 se representa la correlación entre la máxima capacidad de adsorción de ibuprofeno y el área superficial del adsorbente.

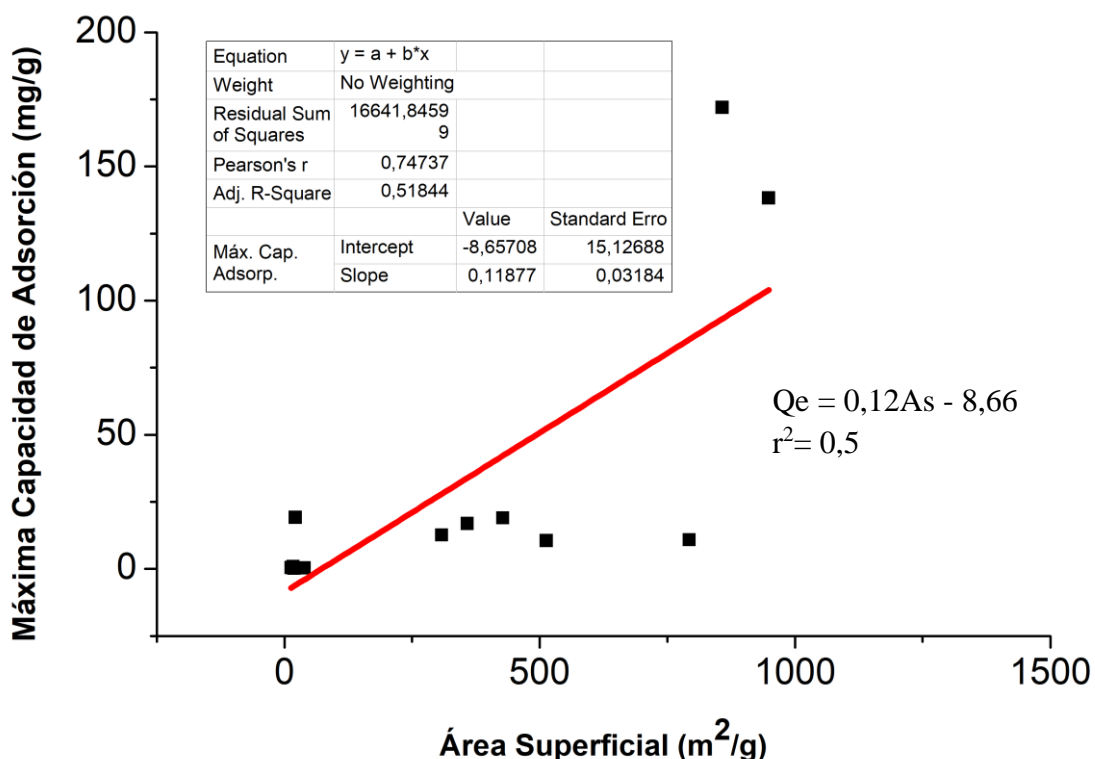


Figura 4.15 Relación lineal máxima capacidad de adsorción-área superficial en la adsorción de ibuprofeno
Elaborado por: Silvana Párraga

La Figura 4.15 evidencia la relación lineal que existe entre la máxima capacidad de adsorción-área superficial, con un coeficiente de correlación de 0,74 y un valor de significancia de 0,0001. Esto indica la relación directamente proporcional que existe entre estos dos parámetros al igual que en el caso anterior, mientras mayor sea el área superficial del material adsorbente, mayor será la capacidad de adsorción de ibuprofeno. Es decir, el modelamiento de los ensayos optimizados presenta un comportamiento similar al real. Como se mencionó en el apartado anterior (4.2), la naturaleza del adsorbente y la disponibilidad de sitios de unión, su origen y tratamiento, la modificación química o física son aspectos de gran importancia

(Fomina & Gadd, 2014). Las técnicas de modificación química, tratamientos alcalinos, ácidos y oxidativos producen adsorbentes con mayor área superficial, mejor estructura porosa y menos contenido de cenizas a diferencia de carbones activados comerciales, representado una alta capacidad de adsorción con materiales más económicos (Shin et al., 2020).

4.3.3 ADSORCIÓN DE AMOXICILINA

La figura 4.16 evidencia los resultados obtenidos del análisis de correlación de los factores que influyen en la adsorción de amoxicilina, mostrándose una relación lineal entre la máxima capacidad de adsorción-área superficial.

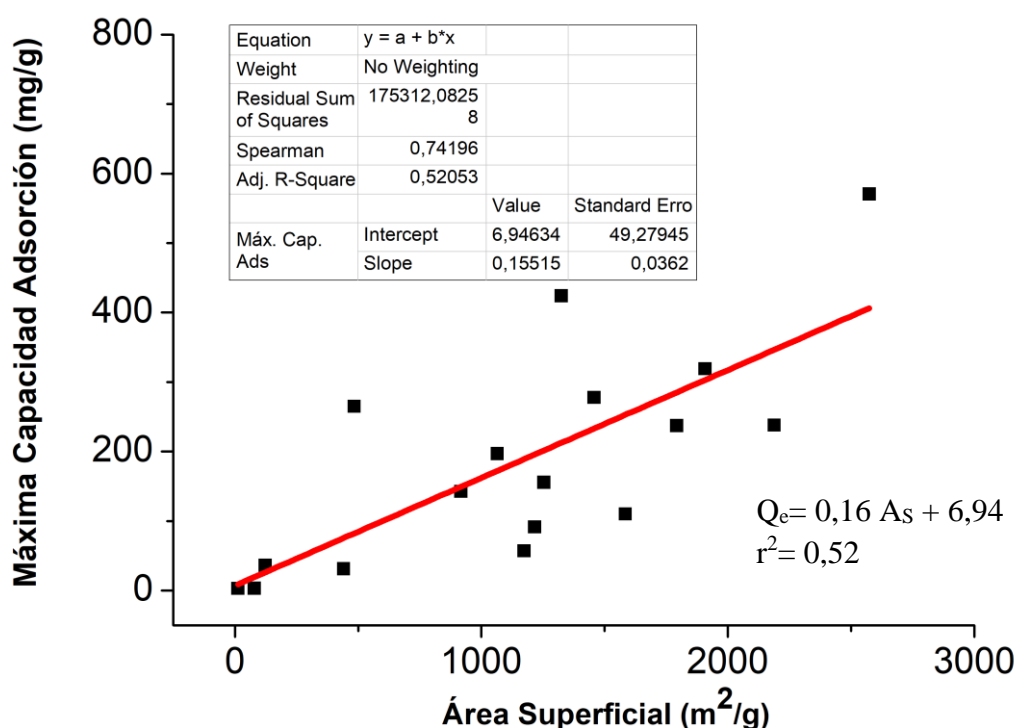


Figura 4.16 Relación lineal máxima capacidad de adsorción-área superficial en la adsorción de amoxicilina

Elaborado por: Silvana Párraga

La Figura 4.16, representa la relación lineal entre la máxima capacidad de adsorción de amoxicilina con el área superficial del adsorbente, con un coeficiente

de correlación de 0,74 y un valor de significancia de 0,001. La máxima capacidad de adsorción de amoxicilina con residuos lignocelulósicos es directamente proporcional al área superficial de los mismos, es decir mientras mayor sea el área superficial del material mayor será su capacidad de adsorción. La tendencia de los puntos de dispersión muestra que a pesar de que existe una tendencia la linealidad, la relación entre las dos variables es baja. La capacidad de adsorción de los materiales lignocelulósicos está estrechamente relacionada con su área ya que, al tener una mayor área superficial, existe mayor número de espacios vacantes para la adsorción, varios estudios sustentan esta relación donde mediante de tratamiento físicos y químicos se ha logrado un aumento en el área superficial en los materiales lignocelulósicos y por ende una mayor capacidad de adsorción (Ahile et al., 2015; Ahmed et al, 2019; Lima et al., 2019; Tejada et al., 2017; Balarak et al., 2017).

4.3.4 ADSORCIÓN PARACETAMOL

En las figuras 4.17 y 4.18 se presentan las relaciones lineales que presenta la máxima capacidad de adsorción con el área superficial del adsorbente y el volumen total de poros respectivamente.

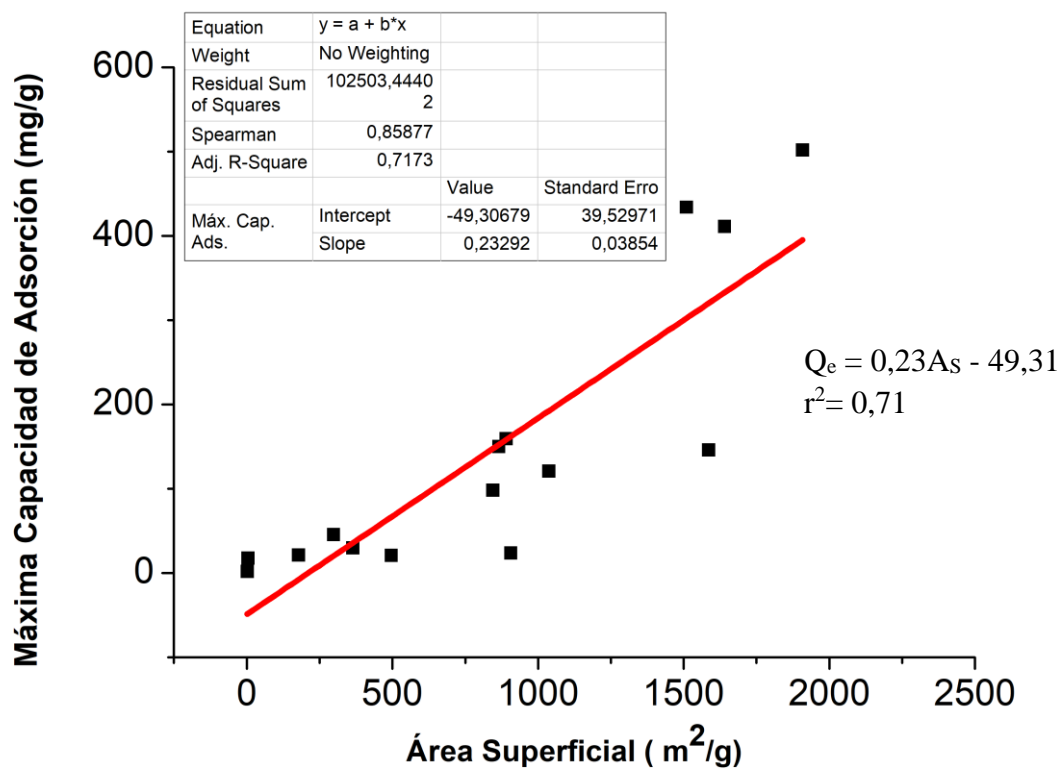


Figura 4.17 Relación lineal máxima capacidad de adsorción -área superficial en la adsorción de paracetamol

Elaborado por: Silvana Párraga

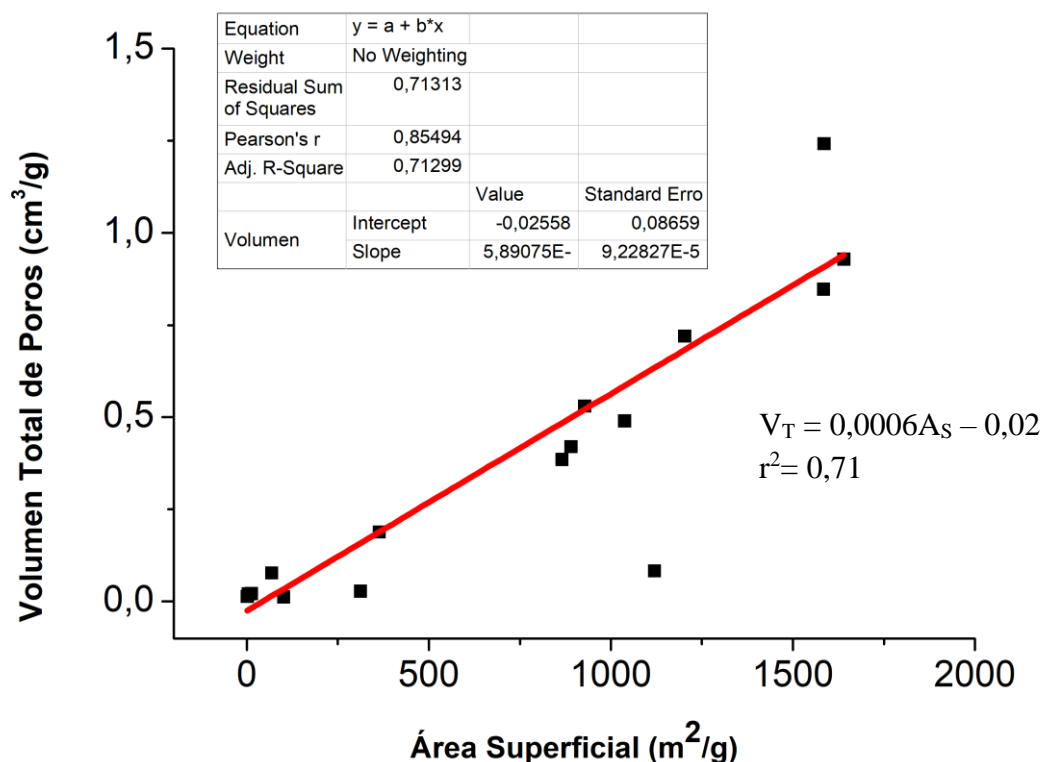


Figura 4.18 Relación lineal volumen total de poros -área superficial en la adsorción de paracetamol

Elaborado por: Silvana Párraga

En las Figuras 4.17 y 4.18 se observan los resultados de la evaluación del paracetamol, donde se obtuvo relaciones directamente proporcionales entre: área superficial-máxima capacidad de adsorción ($p=0,85$ y Sig: 0,0001), área superficial-volumen total de poros ($p=0,85$ y Sig: 0,0001) como se presenta en la Tabla 4.5. Al igual que para el ibuprofeno y la amoxicilina se tiene que mientras mayor área superficial tenga el material adsorbente, va a existir un mayor volumen total de poros y una mayor capacidad de adsorción, lo que concuerda con lo expuesto por Lima et al.,(2019), donde mediante la modificación química utilizando como agente hidratante $ZnCl_2$ se mejoró el área superficial de la cascara de nuez en un 12,6% y su porosidad en un 45%, este aumento mejora los sitios activos de la superficie del adsorbente que mejora la capacidad de adsorción de paracetamol, al igual que una buena porosidad promueve una ágil inter difusión del fármaco a través de los poros del residuo activado.

Las relaciones lineales presentan valores de r^2 relativamente bajos esto se debe a que, aunque se tiene alta variabilidad de datos, la tendencia a la linealidad es significativa es decir, la tendencia evidencia que la variable predictora da información de la respuesta a pesar de que los puntos de datos se encuentran lejos de la línea de tendencia (Minitab, 2019)

En la Tabla 4.6 se presenta una síntesis de la información obtenida del análisis de correlación aplicado para el irgasán, ibuprofeno, amoxicilina y paracetamol.

Tabla 4.6 Síntesis del análisis de correlación aplicado para los cuatro contaminantes evaluados.

Parámetros correlacionados	Coefficiente correlación ρ	Sig.	r^2	Ecuación	Datos Evaluados
IRGASÁN					
Tiempo de Contacto- pH _{ADSORBENTE}	0,89	0,019	0,76	$y=357,79x - 2262,91$	10
Máxima capacidad de adsorción - Área superficial	0,89	0,042	0,77	$y = 0,08x + 14,8$	10
IBUPROFENO					
Máxima capacidad de adsorción - Área superficial	0,74	0,001	0,52	$y=0,12x - 8,66$	13
AMOXICILINA					
Máxima capacidad de adsorción - Área superficial	0,74	0,0001	0,52	$y=0,16x + 6,94$	17
PARACETAMOL					
Máxima capacidad de adsorción - Área superficial	0,85	0,0001	0,71	$y=0,23x - 49,31$	15

Volumen total de poros- superficial	Área	0,85	0,0001	0,71	$y = 0,0006x - 0,02$	17
--	------	------	--------	------	----------------------	----

Elaborado por: Silvana Párraga

En la Tabla 4.6 se puede observar que para todas las variables correlacionadas, el coeficiente de correlación de spearman fue mayor a 0,7 con un valor de significancia menor a 0,05. Es decir, se cumplió con los criterios de correlación planteados. Además los valores de r^2 se ajustan al modelo de regresión lineal al presentar valores entre 0,5 y 0,7. Finalmente, se presenta que el número de datos evaluado para cada correlación siendo estos con un $n \geq 10$ en función de la información existente para cada contaminante. Este valor se puede considerar representativo, en función de la población (residuos lignocelulósicos/ contaminante), lo que permite tener resultados confiables e inferir conclusiones validas acerca de las poblaciones evaluadas (Spiegel, 2009).

El área superficial y pH juegan un papel fundamental en el proceso de la adsorción, en cuanto a su mayor capacidad de adsorción, ya que para los contaminantes analizados represento la variable de mayor importancia y que guarda relación con la máxima capacidad adsorción. A diferencia del producto de cuidado personal (irgasán) cuyas relaciones también incluyeron el comportamiento del pH del adsorbente como una variable a ser considerada.

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 CONCLUSIONES

- Mediante la evaluación del estado del arte se obtuvo que: en la última década las publicaciones sobre el tema aumentaron en porcentaje de 2,5 a 21,2% publicaciones desde el 2010 hasta agosto 2020. el análisis sistemático de la información, permitió obtener un total de 80 artículos, de los cuales el 33,8% corresponden a eliminación de amoxicilina, 27,5% a ibuprofeno, 23,8% para paracetamol y 15% para irgasán. En conjunto, estos estudios se han enfocado en 120 residuos lignocelulósicos, entre biomasa agrícola (70%), biomasa leñosa (26,7%) y biomasa acuática (3,3%). Donde el subgrupo de biomasa más estudiado fue el de cascaras y cascarillas con una aplicación del 26% de total de residuos analizados, siendo residuos más evaluados fueron la cascara de coco y cascarilla de arroz.
- La comparación estadística entre los tres tipos de biomasa: Biomasa Leñosa (BL), Biomasa Herbácea y Agrícola (BHA) y Biomasa Acuática (BA) y su máxima capacidad de adsorción para eliminar cada contaminante. Amoxicilina mostró valores medios de 152,5 mg/g para BHA, 134 mg/g para BL y 129,4 para BA, para el caso de ibuprofeno se tienen datos de 48,2 mg/g para BHA y 43,9 para BL, para paracetamol se obtuvieron datos en función de las medianas de 74 mg/g para BHA y 31,4 mg/g para BL y de la misma manera para irgasán a partir de medianas se obtuvo un valor de 90 mg/g para BHA y 16,9 mg/g para BL. Con lo que se estableció que el tipo de biomasa que obtuvo una máxima capacidad de adsorción es la Biomasa Herbácea y Agrícola
- El análisis de correlación de Spearman, determino que para la adsorción de los 4 contaminantes, existe una relación lineal entre la máxima capacidad de adsorción y el área superficial con valores de $\rho=0,89$ y $\text{Sig.}=0,001$ para irgasán, $\rho=0,74$ y $\text{Sig.}=0,001$ para ibuprofeno, $\rho=0,74$ y $\text{Sig.}=0,001$ para amoxicilina, y $\rho=0,85$ y $\text{Sig.}=0,001$ para paracetamol. Por lo tanto, el área

superficial es la principal condición influyente en la adsorción de estos fármacos, que forma parte de las características del material. Para el caso del irgasán, el pH del adsorbente presentó una relación lineal con el tiempo de contacto con valores de $\rho=0,89$ y $\text{Sig.}=0,001$, lo que evidencia que los mecanismos óptimos de operación están relacionados con los parámetros de control y rendimiento como el tiempo de contacto y el pH.

- La composición de los residuos lignocelulósicos, no influyó en forma considerable en la eliminación de irgasán, ibuprofeno, amoxicilina y paracetamol presente en residuos líquidos, ya que el análisis estadístico no presentó ninguna correlación con respecto a la composición de los residuos. No obstante, la influencia si se dio por propiedades físicas como el área superficial y químicas como el pH. Además el estado del arte, evidencio que en las investigaciones realizadas sobre adsorción de contaminantes emergentes, los componentes de los residuos lignocelulósicos como celulosa, hemicelulosa y lignina, no eran evaluados o el análisis de estos componentes representaba menor importancia ya que para más del 70% de estudios, los residuos fueron sometidos a un tratamiento previo para su modificación y mayor eficiencia.

5.2 RECOMENDACIONES

- Plantear nuevas investigaciones sobre la eliminación de PPCP's con residuos lignocelulósicos abordando el impacto y la adsorción de la mezcla de estos compuestos y así asemejar el proceso a condiciones reales.
- Evaluar la influencia de sales, tensoactivos, materia orgánica e inorgánica presentes en aguas residuales que pueden influenciar en la capacidad de adsorción de los bioadsorbente.
- Es fundamental realizar estudios de adsorción en donde se evalúe de manera específica las propiedades del material, el tipo de tratamiento y las ventajas y desventajas de dicho tratamiento, para poder analizar de manera más específica las propiedades de material.
- Evaluar el material lignocelulósico a partir de la información de las técnicas analíticas e instrumentales para conocer de mejor manera los grupos funcionales que predominan y favorecen el proceso de adsorción.

- Realizar un compendio sobre la información del valor de pH que favorece la adsorción para los diferentes contaminantes, ya que este parámetro no ha sido abordado en los estudios recopilados con la importancia que amerita.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abdel Maksoud, MIA, Elgarahy, AM, Farrell, C., Al-Muhtaseb, AH, Rooney, DW y Osman, AI (2020). *Información sobre la aplicación de remediación de agua utilizando nanomateriales magnéticos y biosorbentes. Coordination Chemistry Reviews, 403, 213096. doi: 10.1016 / j.ccr.2019.213096*
- Abdolali, A., Guo, W. S., Ngo, H. H., Chen, S. S., Nguyen, N. C., & Tung, K. L. (2014). *Typical lignocellulosic wastes and by-products for biosorption process in water and wastewater treatment: A critical review. Bioresource Technology, 160, 57–66.*
- Acevedo-Barrios, R. L., Severiche-Sierra, C. A., & Morales, J. D. C. J. (2017). *Efectos tóxicos del paracetamol en la salud humana y el ambiente. Revista de Investigación Agraria y Ambiental, 8(1), 139-149.*
- Acuña Barrantes, A. J. (2017). *Evaluación de la calidad del agua residual regenerada para la recarga artificial de acuíferos (Tesis de grado, máster en química ambiental) Universidad Politécnica de Catalunya. Barcelona, España.*
- Adams, C., Wang, Y., Loftin, K., & Meyer, M. (2002). *Removal of antibiotics from surface and distilled water in conventional water treatment processes. Journal of environmental engineering, 128(3), 253-260.*
- Adolfsson-Erici M, Peterson M, Parkkoneo J, Stuarve J. 2002. *Triclosan, a commonly used bactericide found in human milk and in the aquatic environment in Sweden. Chemosphere 46:1485–1489.*
- Afolabi, IC, Popoola, SI y Bello, OS (2020). *Modelado de cinética de pseudo-segundo orden del proceso de adsorción de cáscara de naranja-paracetamol utilizando una red neuronal artificial. Quimometría y sistemas inteligentes de laboratorio , 104053.*
- Agüera, A., Fernández-Alba, A. R., Piedra, L., Mézcua, M., & Gómez, M. J. (2003). *Evaluation of triclosan and biphenylol in marine sediments and urban wastewaters by pressurized liquid extraction and solid phase extraction followed by*

gas chromatography mass spectrometry and liquid chromatography mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 480(2), 193–205.

Ahile, U. J., Adejo, S. O., Tughgba, M. S., Tyohemba, R. L., & Ama, S. O. (2015). Kinetic and equilibrium studies for the adsorption of amoxicillin from aqueous solution on carbonized groundnut shells. In *2nd International Conference on Chemical, Biological, and Environmental Sciences* (pp. 20-21).

Ahmed, M. B., Zhou, J. L., Ngo, H. H., Guo, W., Thomaidis, N. S., & Xu, J. (2017). Progress in the biological and chemical treatment technologies for emerging contaminant removal from wastewater: a critical review. *Journal of hazardous materials*, 323, 274-298.

Aksu, Z., and E İşoğlu, İ. A. (2005). Removal of copper (II) ions from aqueous solution by biosorption onto agricultural waste sugar beet pulp. *Process Biochemistry*, 40(9), 3031-3044.

Ali, I., Afshinb, S., Poureshgh, Y., Azari, A., Rashtbari, Y., Feizizadeh, A., ... Fazlzadeh, M. (2020). Preparación verde de carbón activado a partir de cáscara de granada recubierta con nanopartículas de hierro de valencia cero (nZVI) y estudios isotérmicos y cinéticos de eliminación de amoxicilina en agua. *Ciencia Ambiental e Investigación de la Contaminación*. doi: 10.1007 / s11356-020-09310-1

Allen, W. (2000). *Estadística aplicada a los negocios y la economía*. México. Tercera edición. Editorial Mc Graw Hill.

Allmyr, M., Harden, F., Toms, L. M. L., Mueller, J. F., McLachlan, M. S., Adolfsson-Erici, M., & Sandborgh-Englund, G. (2008). The influence of age and gender on triclosan concentrations in Australian human blood serum. *Science of the total environment*, 393(1), 162-167.

Álvarez-Torrellas, S .; Rodríguez, A .; Ovejero, G .; García, J. (2016). Rendimiento de adsorción comparativo de ibuprofeno y tetraciclina a partir de una solución acuosa por materiales carbonosos. *Revista de Ingeniería Química*, 283, 936–947.

- Anastopoulos, I., Pashalidis, I., Orfanos, A. G., Manariotis, I. D., Tatarchuk, T., Sellaoui, L., ... & Núñez-Delgado, A. (2020). Removal of caffeine, nicotine and amoxicillin from (waste) waters by various adsorbents. A review. *Journal of Environmental Management*, 261, 110236.
- Andreozzi R, Caprio V, Ciniglia C, De Champdore M, Lo Giudice R, Marotta R, Zuccato E. 2004. Antibiotics in the environment: Occurrence in Italian STPs, fate, and preliminary assessment on algal toxicity of amoxicillin. *Environ Sci Technol* 38:6832–6838.
- Andreozzi, R., Raffaele, M., & Nicklas, P. (2003). Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment. *Chemosphere*, 50(10), 1319-1330.
- Arena, N., Lee, J. y Clift, R. (2016). Evaluación del ciclo de vida de la producción de carbón activado a partir de cáscaras de coco. *Journal of Cleaner Production*, 125, 68–77. doi: 10.1016 / j.jclepro.2016.03.073
- Asano T, Burton FL, Leverenz HL, Tsuchihashi R, Tchobanoglous G (2007) *Water reuse: issues, technologies, and applications*. McGraw-Hill, New York
- Avila, B. S. M. B. (2017). Bioensayo toxicológico de paracetamol y remoción utilizando biosorción con bagazo de caña y membranas (Doctoral dissertation, UNIVERSIDAD DE CUENCA).
- Ayyash, F., Kamis, M., Khalaf, S., Thawabteh, A., & Karaman, R. (2015). Removal of Aspirin, Salicylic Acid, Paracetamol and p-Aminophenol by Advanced Membrane technology Activated Charcoal and Clay Micelles Complex. *Case Studies Journal ISSN (2305-509X)–Volume, 4*.
- Baccar, R., Sarrà, M., Bouzid, J., Feki, M. y Blánquez, P. (2012). Eliminación de compuestos farmacéuticos por carbón activado preparado a partir de subproductos agrícolas. *Revista de ingeniería química* , 211 , 310-317.
- Balarak, D., Mostafapour, F. K., & Joghataei, A. (2017). Biosorption of amoxicillin from contaminated water onto palm bark biomass. *Int J Life Sci Pharma Res*, 7(1), 9-16.

- Balta Crisologo, R. A. (2019). *El carbón activado y el biocarbón en la asimilación del cadmio por el tomate (Solanum lycopersicum L.) bajo el invernadero.*
- Barahona Sánchez, G. A. (2014). *Diagnóstico de la gestión de aguas residuales (grises & negras) de los sistemas sépticos de Puerto Ayora, Cantón Santa Cruz, Galápagos (Doctoral dissertation, Universidad Internacional SEK).*
- Baratpour, P., & Moussavi, G. (2018). *The accelerated biodegradation and mineralization of acetaminophen in the H₂O₂-stimulated upflow fixed-bed bioreactor (UFBR). Chemosphere, 210, 1115-1123.*
- Barrera, M. A. M. (2014). *Uso de la correlación de Spearman en un estudio de intervención en fisioterapia. Movimiento científico, 8(1), 98-104.*
- Barros Tenecora, C. G., & Quiroz Ortiz, P. D. (2019-04-09). *Estudio de la influencia de las variables operacionales en la adsorción de fármacos sobre residuos vegetales aplicando diseño experimental multivariante (Bachelor's thesis).*
- Basu, P. (2010). *Biomass gasification and pyrolysis: practical design and theory. Academic press.*
- Batista Meneses, D., Montes de Oca-Vásquez, G., Vega-Baudrit, JR, Rojas-Álvarez, M., Corrales-Castillo, J., y Murillo-Araya, LC (2020). *Métodos de pretratamiento de residuos lignocelulósicos en productos de valor agregado: avances recientes y posibilidades. Conversión de biomasa y biorrefinería.*
- Becerril, J. (2012). *Optimización de metodologías analíticas para la determinación de contaminantes emergentes en aguas de abastecimiento y residuales. (Tesis de grado, doctorado en química). Universidad de Santiago de Compostela. Santiago de Compostela, España.*
- Bello, O. S., Alao, O. C., Alagbada, T. C., & Olatunde, A. M. (2019). *Biosorption of ibuprofen using functionalized bean husks. Sustainable Chemistry and Pharmacy, 13, 100151.*
- Benjedim, S., Romero-Cano, L. A., Pérez-Cadenas, A. F., Bautista-Toledo, M. I., & Carrasco-Marín, F. (2020). *Removal of emerging pollutants present in water using*

an E-coli biofilm supported onto activated carbons prepared from argan wastes: Adsorption studies in batch and fixed bed. Science of The Total Environment, 720, 137491.

Beretta M, Britto B, Tavares TM, Da Silva SMT, Pletsch AL (2014) Occurrence of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in marine sediments in the Todos os Santos Bay and the north coast of Salvador, Bahia, Brazil. J Soil Sediment 14:1278–1286

Bolong, N., Ismail, A. F., Salim, M. R., & Matsuura, T. (2009). A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. Desalination, 239(1-3), 229-246.

Bonet, M., Bataller, M., Piloto, J., Fernández, L. A., & Ledea, O. (2019). Tratamiento con ozono de disoluciones acuosas de amoxicilina. Revista CENIC Ciencias Biológicas, 50(1), 081-097.

Brausch, J. M., & Rand, G. M. (2011). A review of personal care products in the aquatic environment: environmental concentrations and toxicity. Chemosphere, 82(11), 1518-1532.

Cabrita, I., Ruiz, B., Mestre, A. S., Fonseca, I. M., Carvalho, A. P., & Ania, C. O. (2010). Removal of an analgesic using activated carbons prepared from urban and industrial residues. Chemical Engineering Journal, 163(3), 249-255.

Calva, M. A. G., Haro, S. C. R., Córdova, G. B. M., & Guamán, D. J. Q. (2018). Estimación de los residuos forestales en los aserraderos de tres cantones, Zona 3 interandina, Ecuador.

Carreño Pineda, L. D., Caicedo Mesa, L. A., & Martínez Riascos, C. A. (2012). Fermentation Techniques and Applications of Bacterial Cellulose: a Review. Ingeniería y ciencia, 8(16), 307-335.

Castiglioni, S., Bagnati, R., Calamari, D., Fanelli, R., & Zuccato, E. (2005). A multiresidue analytical method using solid-phase extraction and HPLC-MS-MS to measure

pharmaceuticals of different therapeutic classes in urban waste waters. J. Chromatogr. A, 1092, 206-215.

Castro, F. J. D., Santos, D. R. D., Buongiorno, C. R., Cortez, F. S., Pereira, C. D., Choeri, R. B., & Cesar, A. (2014). *Ecotoxicological assessment of four pharmaceuticals compounds through acute toxicity tests. O Mundo da Saúde, São Paulo.*

Chakraborty, P., Banerjee, S., Kumar, S., Sadhukhan, S. y Halder, G. (2018). *Elucidación de la capacidad de absorción de ibuprofeno del biochar activado en vapor y crudo de la cubierta de marmelos Aegle: isoterma, cinética, termodinámica y estimación de costos. Seguridad del proceso y protección del medio ambiente, 118, 10–23.*

Chakraborty, P., Singh, S. D., Gorai, I., Singh, D., Rahman, W. U., & Halder, G. (2020). *Explication of physically and chemically treated date stone biochar for sorptive remotion of ibuprofen from aqueous solution. Journal of Water Process Engineering, 33, 101022.*

Chakraborty, P., Singh, SD, Gorai, I., Singh, D., Rahman, W.-U. y Halder, G. (2020). *Explicación del biochar de piedra de fecha tratada física y químicamente para la eliminación sorptiva de ibuprofeno de una solución acuosa. Journal of Water Process Engineering, 33, 101022.*

Chalew, T. E., & Halden, R. U. (2009). *Environmental exposure of aquatic and terrestrial biota to triclosan and triclocarban 1. JAWRA Journal of the American Water Resources Association, 45(1), 4-13.*

Chang, C.T., Wang, J.J., Ouyang, T., Zhang, Q., Jing, Y.H., 2015. *Photocatalytic degradation of acetaminophen in aqueous solutions by TiO₂/ZSM-5 zeolite with low energy irradiation. Mater. Sci. Eng., B 196, 53–60.*

Chen, C. (2013). *Evaluation of equilibrium sorption isotherm equations. The Open Chemical Engineering Journal, (7), 24-44*

- Chen, W., Zhang, H., Wang, C., Yang, L., Ni, J., & Wei, R. (2020). Differential roles of ash in sorption of triclosan to wood-derived biochars produced at different temperatures. *Journal of Environmental Quality*, 49(2), 335-345.
- Chen, X., Richard, J., Liu, Y., Dopp, E., Tuerk, J. y Bester, K. (2012). Productos de ozonización del triclosán en el tratamiento avanzado de aguas residuales. *Water Research*, 46 (7), 2247–2256.
- Cherednichenko, G., Zhang, R., Bannister, R. A., Timofeyev, V., Li, N., Fritsch, E. B., Feng, W., Barrietos, G. C., Schebb, N, H., Hammock, B. D., Bean K. G., Cheamvimonvat, N., and Pessah. N. (2012). Triclosan impairs excitation-contraction coupling and Ca²⁺ dynamics in striated muscle. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 109(35), 14158–14163
- Chitongo, R., Opeolu, BO y Olatunji, OS (2018). Reducción de amoxicilina, ampicilina y cloranfenicol a partir de soluciones acuosas utilizando carbón activado preparado a partir de la suspensión de uva. *LIMPIO - Suelo, aire, agua*.
- Chopra, S., & Kumar, D. (2020). Ibuprofen as an emerging organic contaminant in environment, distribution and remediation. *Heliyon*, 6(6), e04087.
- Clemente, A. R., Arrieta, E. L. C., y Mesa, G. A. P. (2013). Procesos de tratamiento de aguas residuales para la eliminación de contaminantes orgánicos emergentes. *Ambiente & Água-An Interdisciplinary Journal of Applied Science*, 8(3), 93-103.
- Concepción, R. R. F., Chonillo, R. A., Lorenzo, A. F., & Morales, S. C. (2016). Determinación de las potencialidades de aserrín en la ciudad de Guayaquil como materia prima para la producción de diversos surtidos en la industria forestal. *Holos*, 4, 105-114.
- Coronel Iñiguez, V. F. (2017). Biosorción de ciprofloxacina con bagazo de caña y mazorca de maíz en tanque agitado (Tesis de grado, ingeniería ambiental. Universidad de Cuenca. Cuenca, Ecuador.
- Correia de Soto, A. (2018). Comportamiento ambiental del ibuprofeno y el diclofenaco en suelos venezolanos.

- Cortés Zárate, M. C., & Céspedes Calvo, E. M. *Evaluación de la eficiencia de remoción de acetaminofén contenido en aguas a escala de laboratorio a través de la técnica de bioadsorción empleando cáscara de cacao y plátano.*
- Costa, F., Lago, A., Barros, Ó., Rocha, V., Vipotnik, Z., Silva, B. y Tavares, T. (2020). *Retención de micro contaminantes orgánicos por procesos de sorción. Desarrollos actuales en biotecnología y bioingeniería*, 331–362
- Crini, G., Lichtfouse, E., Wilson, LD y Morin-Crini, N. (2018). *Adsorbentes convencionales y no convencionales para el tratamiento de aguas residuales. Cartas de Química Ambiental.*
- Cruceanu, A., Vaideanu, MA, Zavoianu, R., Bacalum, E. y Pavel, OD (2019). *Conversión de residuos agrícolas lignocelulósicos en adsorbentes para fármacos.*
- Cuestas Flores, J. E. (2020). *Evaluación de la eficiencia de la cascarilla de arroz para eliminar cafeína y triclosán de agua residual sintética mediante adsorción (Bachelor's thesis, Quito, 2020.).*
- Da Silva, V. L. (2015). *Aprovechamiento de residuos lignocelulósicos para la producción de biocombustibles y bioproductos.*
- De Andrade, J. R., Oliveira, M. F., da Silva, M. G. C., & Vieira, M. G. A. (2018). *Adsorption of Pharmaceuticals from Water and Wastewater Using Nonconventional Low-Cost Materials: A Review. Industrial & Engineering Chemistry Research*, 57(9), 3103–3127.
- Delgado-Moreno, L., Bazhari, S., Nogales, R., & Romero, E. (2019). *Innovative application of biobed bioremediation systems to remove emerging contaminants: Adsorption, degradation and bioaccessibility. Science of The Total Environment*, 651, 990-997.
- Demirbas, A. (2004). *Combustion characteristics of different biomass fuels. Progress in Energy and Combustion Science*, 30(2), 219–230.
- Demirbas, A. (2010). *Use of algae as biofuel sources. Energy conversion and management*, 51(12), 2738-2749.

- Dhillon, G., Kaur, S., Pulicharla, R., Brar, S., Cledón, M., Verma, M., & Surampalli, R. (2015). *Triclosan: Current Status, Occurrence, Environmental Risks and Bioaccumulation Potential. International Journal of Environmental Research and Public Health*, 12(5), 5657–5684.
- Dionisi, D., & Etteh, C. C. (2019). *Effect of process conditions on the aerobic biodegradation of phenol and paracetamol by open mixed microbial cultures. Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(5), 103282.
- Dordio, A. V., Gonçalves, P., Texeira, D., Candeias, A. J., Castanheiro, J. E., Pinto, A. P., & Carvalho, A. P. (2011). *Pharmaceuticals sorption behaviour in granulated cork for the selection of a support matrix for a constructed wetlands system. International Journal of Environmental and Analytical Chemistry*, 91(7-8), 615-631.
- Du, J., Mei, C.-F., Ying, G.-G. y Xu, M.-Y. (2016). *Umbrales de toxicidad para diclofenaco, acetaminofén e ibuprofeno en la pulga de agua Daphnia magna. Boletín de Toxicología y Contaminación Ambiental*, 97 (1), 84–90.
- Dubey, S. P., Dwivedi, A. D., Sillanpää, M., & Gopal, K. (2010). *Artemisia vulgaris-derived mesoporous honeycomb-shaped activated carbon for ibuprofen adsorption. Chemical Engineering Journal*, 165(2), 537-544.
- Elizalde-Velázquez, A., Martínez-Rodríguez, H., Galar-Martínez, M., Dublán-García, O., Islas-Flores, H., Rodríguez-Flores, J., ... Gómez-Oliván, L. M. (2016). *Effect of amoxicillin exposure on brain, gill, liver, and kidney of common carp (Cyprinus carpio): The role of amoxicilloic acid. Environmental Toxicology*, 32(4), 1102–1120.
- Ellis, J. B. (2006). *Pharmaceutical and personal care products (PPCPs) in urban receiving waters. Environmental Pollution*, 144(1), 184–189.
- Eniola, J. O., Kumar, R., & Barakat, M. A. (2019). *Adsorptive removal of antibiotics from water over natural and modified adsorbents. Environmental Science and Pollution Research*, 1-14.

- Espejo, M. A. M. (2016). *Procesos de ozonación fotocatalítica para eliminar contaminantes emergentes de aguas residuales urbanas (Doctoral dissertation, Universidad de Extremadura)*.
- Essandoh, M., Kunwar, B., Pittman Jr, C. U., Mohan, D., & Mlsna, T. (2015). Sorptive removal of salicylic acid and ibuprofen from aqueous solutions using pine wood fast pyrolysis biochar. *Chemical Engineering Journal*, 265, 219-227.
- Fang, T.-H., Nan, F.-H., Chin, T.-S. y Feng, H.-M. (2012). La presencia y distribución de compuestos farmacéuticos en los efluentes de una importante planta de tratamiento de aguas residuales en el norte de Taiwán y las aguas costeras receptoras. *Marine Pollution Bulletin*, 64 (7), 1435–1444.
- Farré, M. la, Pérez, S., Kantiani, L., & Barceló, D. (2008). Fate and toxicity of emerging pollutants, their metabolites and transformation products in the aquatic environment. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 27(11), 991–1007.
- Febrianto, J., Kosasih, A. N., Sunarso, J., Ju, Y. H., Indraswati, N., & Ismadji, S. (2009). Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies. *Journal of hazardous materials*, 162(2-3), 616-645.
- Ferdowsi, R., Layali, I., & Khezri, S. M. (2015). Treatment of antibiotics from wastewater by adsorption onto low adsorbent.
- Fernández, A. (2017). Toxicidad de un producto de higiene personal (triclosán) sobre la microalga marina "Tetraselmis suecica": efecto de un incremento de temperatura.
- Flippin, J.L., Huggett, D., Foran, C.M., 2007. Changes in the timing of reproduction following chronic exposure to ibuprofen in Japanese medaka. *Oryzias latipes. Aquat. Toxicol.* 81, 73–78.
- Flores Nardy Ribeiro, AV, Belisário, M., Moretto Galazzi, R., Cazoni Balthazar, D., De Godoi Pereira, M., y Nardy Ribeiro, J. (2011). Evaluación de dos bioadsorbentes para eliminar el paracetamol de los medios acuosos. *Revista Electrónica de Biotecnología*, 14 (6). doi: 10.2225 / vol14-issue6-fulltext-8

Fomina, M., & Gadd, G. M. (2014). *Biosorption: current perspectives on concept, definition and application*. *Bioresource technology*, 160, 3-14.

Food and Agriculture Organization [FAO]. (2013). *AQUASTAT Main Database, Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO)*. Recuperado de: <http://www.fao.org/nr/water/aquastat/data/query/results.html>

Food and Agriculture Organization of the United Nations (2019) *Crop residues*. FAOSTAT

Food and Drug Administration [FDA]. (1997). *New Drug Application for Colgate Total NDA 020231*. Recuperado de: <http://www.accessdata.fda.gov/scripts/cder/drugsatfda/index.cfm?fuseaction=Search/Drug>

Freire, P. (2018). *Remoción de paracetamol por biosorción en tanque agitado usando cáscara de cacao y bagazo de caña de azúcar*. Universidad de Cuenca. Ecuador.

Frutos Guevara, M. A. (2020). *Evaluación de la capacidad adsorbente de la cáscara de maní para la eliminación de cafeína y triclosán contenidos en agua mediante ensayos batch (Bachelor's thesis, Quito, 2020.)*.

Fu, L., Huang, T., Wang, S., Wang, X., Su, L., Li, C. y Zhao, Y. (2017). *Toxicidad de 13 antibióticos diferentes frente al alga verde de agua dulce Pseudokirchneriella subcapitata y sus modos de acción*. *Chemosphere*, 168, 217-222.

Fuentes, AB, Canevesi, RLS, Gadonneix, P., Mathieu, S., Celzard, A. y Fierro, V. (2020). *Eliminación de paracetamol mediante biocarbón derivado del horno Kon-Tiki y carbones activados*. *Cultivos y productos industriales*, 155, 112740.

Galhetas, M., Mestre, A. S., Pinto, M. L., Gulyurtlu, I., Lopes, H., & Carvalho, A. P. (2014). *Chars from gasification of coal and pine activated with K₂CO₃: Acetaminophen and caffeine adsorption from aqueous solutions*. *Journal of colloid and interface science*, 433, 94-103.

- Gao, J. F., Si, C. Y., & Li, H. Y. (2016). Role of functional groups on protonated de-oiled soybean involved in triclosan biosorption from aqueous solution. *RSC advances*, 6(71), 67319-67330.
- García-Gómez, C., Gortáres-Moroyoqui, P., y Drogui, P. (2011). Contaminantes emergentes: efectos y tratamientos de remoción. *Química Viva*, 10(2), 96-105.
- Gautam, K. y Anbumani, S. (2020). Efectos ecotoxicológicos de microcontaminantes orgánicos sobre el medio ambiente. En *Desarrollos actuales en biotecnología y bioingeniería* (págs. 481-501). Elsevier.
- Gaw, S., Thomas, KV y Hutchinson, TH (2014). Fuentes, impactos y tendencias de los productos farmacéuticos en el medio marino y costero. *Transacciones filosóficas de la Royal Society B: Biological Sciences*, 369 (1656), 20130572-20130572.
- Geczo, A., Giannakoudakis, DA, Triantafyllidis, K., Elshaer, MR, Rodríguez-Aguado, E. y Bashkova, S. (2020). Conocimientos mecanicistas sobre la eliminación de acetaminofén en carbonos activados derivados de biomasa de cáscara de anacardo. *Investigación en ciencias ambientales y contaminación* , 1-14.
- Gibson, R., Durán-Alvarez, J.C., León Estrada, K., Chávez, A., Jiménez Cisneros, B., 2010. Accumulation and leaching potential of some pharmaceuticals and potential endocrine disruptors in soils irrigated with wastewater in the Tula Valley, Mexico. *Chemosphere* 81, 1437–1445.
- Gil, M. J., Soto, A. M., Usma, J. I., and Gutiérrez, O. D. (2012). Emerging contaminants in waters: effects and possible treatments. *Producción+ Limpia*, 7(2), 52-73.
- Gómez V, M. ., Galeano H, C. G., & Jaramillo, D. A. . (2015). El estado del arte: una metodología de investigación. *Revista Colombiana de Ciencias Sociales*, 6(2), 423-442.
- Gómez, M. J., Bueno, M. M., Lacorte, S., Fernández-Alba, A. R., & Agüera, A. (2007). Pilot survey monitoring pharmaceuticals and related compounds in a sewage treatment plant located on the Mediterranean coast. *Chemosphere*, 66(6), 993-1002.

- González, C., De La Riva, G., Alejo, F., y Márquez, M. (2014). *Evaluación de la calidad microbiológica y físico-química del río Xichú y aislamiento de microorganismos degradadores de triclosán en la reserva de la biósfera sierra gorda de Guanajuato*, 141-142
- González-Pérez, B. K., Sarma, S. S. S., & Nandini, S. (2016). *Effects of selected pharmaceuticals (ibuprofen and amoxicillin) on the demography of Brachionus calyciflorus and Brachionus havanaensis (Rotifera)*. *The Egyptian Journal of Aquatic Research*, 42(3), 341–347.
- Gozlan, I., Rotstein, A., & Avisar, D. (2013). *Amoxicillin-degradation products formed under controlled environmental conditions: identification and determination in the aquatic environment*. *Chemosphere*, 91(7), 985-992.
- Gros, M., Petrović, M., & Barceló, D. (2006). *Development of a multi-residue analytical methodology based on liquid chromatography–tandem mass spectrometry (LC–MS/MS) for screening and trace level determination of pharmaceuticals in surface and wastewaters*. *Talanta*, 70(4), 678-690.
- Gupta, SS y Bhattacharyya, KG (2011). *Cinética de adsorción de iones metálicos en materiales inorgánicos: una revisión*. *Avances en ciencia coloidal e interfaz*, 162 (1-2), 39-58.
- Herrejón Figueroa, M. L., Limón Rodríguez, B., & Martínez Miranda, V. (2008). *Cinética e isothermas de adsorción de Pb (II) en el suelo de Monterrey*. *Ingenierías*, 11(41), 24-31.
- Homem, V., Alves, A. y Santos, L. (2010). *Eliminación de amoxicilina de las matrices acuosas por sorción con cenizas de almendra*. *Revista Internacional de Química Analítica Ambiental*, 90 (14-15), 1063-1084. doi: 10.1080 / 03067310903410964
- Honkisz, E., Zieba-Przybylska, D., and Wojtowicz, A. K. (2012). *The effect of triclosan on hormone secretion and viability of human choriocarcinoma JEG-3 cells*. *Reproductive Toxicology*, 34(3), 385–392.

- Hormaza, A. M. D. F. A. (2013). *Diseño estadístico para la remoción eficiente del colorante rojo 40 sobre tusa de maíz. Producción+ Limpia*, 7(2).
- Hossain, M. A., Ngo, H. H., Guo, W. S., Nghiem, L. D., Hai, F. I., Vigneswaran, S., & Nguyen, T. V. (2014). *Competitive adsorption of metals on cabbage waste from multi-metal solutions. Bioresource technology*, 160, 79-88.
- Hu, D. y Wang, L. (2016). *Adsorción de amoxicilina en celulosa cuaternizada a partir de la boquilla de lino: estudio cinético, de equilibrio y termodinámico. Revista del Instituto de Ingenieros Químicos de Taiwán*, 64, 227-234.
- Huang Q, Bu Q, Zong W, Shi K, Cao Z, Yu G (2018) *Derivation of aquatic predicted no-effect concentration (PNEC) for ibuprofen and sulfamethoxazole on various toxicity endpoints and associated risk. Chemosphere* 193:223–229
- Huber, G. W., Iborra, S., & Corma, A. (2006). *Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering. Chemical reviews*, 106(9), 4044-4098.
- Huerta-Fontela, M., Galceran, M. T., and Ventura, F. (2008). *Stimulatory Drugs of Abuse in Surface Waters and Their Removal in a Conventional Drinking Water Treatment Plant. Environmental Science and Technology*, 42(18), 6809–6816.
- Ikhtlaq, A., Waheed, S., Joya, K. S., & Kazmi, M. (2018). *Catalytic ozonation of paracetamol on zeolite A: Non-radical mechanism. Catalysis Communications*, 112, 15-20.
- Instituto Nacional de Estadística y Censos [INEC]. (2016). *Estadística de información ambiental económica en Gobiernos Autónomos Descentralizados Municipales 2016*.
- Jackson, J., & Sutton, R. (2008). *Sources of endocrine-disrupting chemicals in urban wastewater, Oakland, CA. Science of the total environment*, 405(1-3), 153-160.
- Jafari, K., Heidari, M. y Rahmanian, O. (2018). *Tratamiento de aguas residuales para la eliminación de Amoxicilina mediante adsorbente magnético sintetizado por proceso de ultrasonido. Ultrasonidos Sonoquímica*, 45, 248-256.

- Jiang, Y., Zhang, Z., Zhang, Y., Zhou, X., Wang, L., Yasin, A., & Zhang, L. (2018). *Bioresource derived porous carbon from cottonseed hull for removal of triclosan and electrochemical application*. *RSC advances*, 8(74), 42405-42414.
- Jiménez, B., & Asano, T. (Eds.). (2008). *Water reuse: An international survey of current practice, issues and needs*. London: IWA.
- Jung, C., Park, J., Lim, K. H., Park, S., Heo, J., Her, N., ... & Yoon, Y. (2013). *Adsorption of selected endocrine disrupting compounds and pharmaceuticals on activated biochars*. *Journal of Hazardous Materials*, 263, 702-710.
- Kan, Y., Yue, Q., Li, D., Wu, Y., & Gao, B. (2017). *Preparation and characterization of activated carbons from waste tea by H₃PO₄ activation in different atmospheres for oxytetracycline removal*. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 71, 494-500.
- Khadir, A., Negarestani, M., & Mollahosseini, A. (2020). *Sequestration of a non-steroidal anti-inflammatory drug from aquatic media by lignocellulosic material (Luffa cylindrica) reinforced with polypyrrole: Study of parameters, kinetics, and equilibrium*. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(3), 103734.
- Khatikarn, J., Satapornvanit, K., Price, O. R., & Van den Brink, P. J. (2018). *Effects of triclosan on aquatic invertebrates in tropics and the influence of pH on its toxicity on microalgae*. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(14), 13244-13253.
- Khori, NKEM, Hadibarata, T., Elshikh, MS, Al-Ghamdi, AA, Salmiati, ZY y Yusop, Z. (2018). *Eliminación de triclosán por adsorción mediante carbón activado derivado de biomasa residual: isotermas y estudios cinéticos*. *J Chinese Chem Soc* , 37 , 1-9.
- Kim, SD, Cho, J., Kim, IS, Vanderford, BJ, y Snyder, SA (2007). *Aparición y eliminación de productos farmacéuticos y disruptores endocrinos en las aguas superficiales, de agua potable y aguas residuales de Corea del Sur*. *Investigación del agua* , 41 (5), 1013-1021.

- Klein, Eili Y .; Van Boeckel, Thomas P .; Martínez, Elena M .; Pant, Suraj; Gandra, Sumanth; Levin, Simon A .; Goossens, Herman; Laxminarayan, Ramanan (2018). Aumento global y convergencia geográfica en el consumo de antibióticos entre 2000 y 2015. *Actas de la Academia Nacional de Ciencias*, (), 201717295–. doi: 10.1073 / pnas.1717295115
- Krishnan, A. V., Stathis, P., Permuth, S. F., Tokes, L., & Feldman, D. (1993). Bisphenol-A: an estrogenic substance is released from polycarbonate flasks during autoclaving. *Endocrinology*, 132(6), 2279-2286.
- Kümmerer, K. (2009). The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use—present knowledge and future challenges. *Journal of environmental management*, 90(8), 2354-2366.
- Lara, J., Tejada, C., Villabona, Á., Arrieta, A., & Granados Conde, C. (2016). Adsorción de plomo y cadmio en sistema continuo de lecho fijo sobre residuos de cacao. *Revista Ion*, 29(2), 113-124.
- Lara-Martin PA, Gonzalez-Mazo E, Petrovic M, Barcelo D, Brownawell BJ (2014) Occurrence, distribution and partitioning of nonionic surfactants and pharmaceuticals in the urbanized Long Island Sound Estuary (NY). *Mar Pollut Bull* 85(2):710–719
- Larsen, C., Yu, ZH, Flick, R. y Passeport, E. (2019). Mecanismos de eliminación de productos farmacéuticos y de cuidado personal en sistemas de tratamiento de aguas residuales a base de algas. *Science of The Total Environment*, 695, 133772.
- Latch, D. E., Packer, J. L., Arnold, W. A., & McNeill, K. (2003). Photochemical conversion of triclosan to 2, 8-dichlorodibenzo-p-dioxin in aqueous solution. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 158(1), 63-66.
- Lee, WJ, Goh, PS, Lau, WJ e Ismail, AF (2020). Eliminación de contaminantes farmacéuticos del medio acuoso: una revisión de vanguardia basada en paracetamol. *Revista Árabe de Ciencia e Ingeniería*.

- Leite, A. B., Saucier, C., Lima, E. C., dos Reis, G. S., Umpierres, C. S., Mello, B. L., ... & Sampaio, C. H. (2018). Activated carbons from avocado seed: optimisation and application for removal of several emerging organic compounds. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(8), 7647-7661.
- Le-Minh, N., Khan, SJ, Drewes, JE y Stuetz, RM (2010). Destino de los antibióticos durante los procesos de tratamiento de reciclaje de agua municipal. *Water Research*, 44 (15), 4295–4323. doi: 10.1016 / j.watres.2010.06.020
- León G. (2018). Estudio de la adsorción de irgasán y cafeína utilizando residuos lignocelulósicos modificados con óxido de titanio (Tesis de grado, ingeniería ambiental). Escuela Politécnica Nacional. Quito, Ecuador.
- Li, H., Hu, J., Cao, Y., Li, X., & Wang, X. (2017). Development and assessment of a functional activated fore-modified bio-hydrochar for amoxicillin removal. *Bioresource Technology*, 246, 168-175.
- Li, WC (2014). Ocurrencia, fuentes y destino de los productos farmacéuticos en el medio ambiente acuático y el suelo. *Contaminación ambiental*, 187, 193–201.
- Lima, D. R., Hosseini-Bandegharai, A., Thue, P. S., Lima, E. C., de Albuquerque, Y. R., dos Reis, G. S., ... & Tran, H. N. (2019). Efficient acetaminophen removal from water and hospital effluents treatment by activated carbons derived from Brazil nutshells. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 583, 123966.
- Limousy, L., Ghouma, I., Ouederni, A. y Jeguirim, M. (2016). Eliminación de amoxicilina de una solución acuosa utilizando carbón activado preparado por activación química de piedra de olivo. *Ciencia ambiental e investigación de la contaminación*, 24 (11), 9993–10004. doi: 10.1007 / s11356-016-7404-8
- Limousy, L., Ghouma, I., Ouederni, A., & Jeguirim, M. (2017). Amoxicillin removal from aqueous solution using activated carbon prepared by chemical activation of olive stone. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(11), 9993-10004.

- Liñán Rodríguez, I. (2015). *Desarrollo de biofiltros de residuos orgánicos para la eliminación de contaminantes orgánicos emergentes. Tesis de master*
- Liu, H., Ning, W., Cheng, P., Zhang, J., Wang, Y., & Zhang, C. (2013). *Evaluation of animal hairs-based activated carbon for sorption of norfloxacin and acetaminophen by comparing with cattail fiber-based activated carbon. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 101, 156-165.*
- Liu, Y., Zhu, X., Qian, F., Zhang, S., & Chen, J. (2014). *Magnetic activated carbon prepared from rice straw-derived hydrochar for triclosan removal. RSC Advances, 4(109), 63620-63626.*
- Llorente, M., & Garcia, J. (2006). *Concentration of elements in woody and herbaceous biomass as a function of the dry ashing temperature. Fuel, 85(9), 1273–1279.*
- Lozada, P. T. (2012). *Perspectivas del tratamiento anaerobio de aguas residuales domésticas en países en desarrollo. Revista EIA, 9(18), 115-129.*
- Luo, Y., Guo, W., Ngo, H. H., Nghiem, L. D., Hai, F. I., Zhang, J., ... & Wang, X. C. (2014). *A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. Science of the total environment, 473, 619-641.*
- Magesh, N., Renita, A. y Kumar, PS (2020). *Práctica en el tratamiento de compuestos farmacéuticos (antibióticos) presentes en aguas residuales mediante técnicas de biosorción con diferentes compuestos de residuos biológicos. Una revisión. Environ Prog Sustain Energy .*
- Maharana, D., Niu, J., Rao, NN, Xu, Z. y Shi, J. (2015). *Degradación electroquímica de triclosán en un Ti / SnO₂-Sb / Ce-PbO₂Anode. LIMPIO - Suelo, aire, agua, 43 (6), 958–966.*
- Mailler, R., Gasperi, J., Coquet, Y., Buleté, A., Vulliet, E., Deshayes, S.,... Rocher, V. (2016). *Eliminación de una amplia gama de contaminantes emergentes de descargas de plantas de tratamiento de aguas residuales mediante carbón activado*

de micrograno en lecho fluidizado como tratamiento terciario a gran escala piloto. *Science of The Total Environment*, 542, 983–996.

Mallek, M., Chtourou, M., Portillo, M., Monclús, H., Walha, K., ben Salah, A., & Salvadó, V. (2018). Granulated cork as biosorbent for the removal of phenol derivatives and emerging contaminants. *Journal of environmental management*, 223, 576-585.

Mara, D. (2013). *Domestic wastewater treatment developing countries. United States.*

Marcelino, R.B., Leao, M.M., Lago, R.M., & Amorim, C.C. (2017). Multistage ozone and biological treatment system for real wastewater containing antibiotics. *Journal of Environmental Management*, 195, 110–116.

Martinez DA, Baca S, Walsh EJ (2015) Lethal and sublethal effects of selected PPCPs on the freshwater rotifer, *Plationus patulus*. *Environ Toxicol Chem* 34:913–922

Martínez, E. H., García, D. C., González, R. G., López, A. G., Chang, O. M., Jiménez, E. Á., ... & Hernández, Y. L. (2017). Ecotoxicidad aguda en *Physa cubensis* P. y *Artemia salina* L. de 8 antibacterianos con riesgo ambiental. *Revista de Toxicología*, 34(2), 118-123.

Martínez, S., Morales-Mejía, J. C., Hernández, P. P., Santiago, L., and Almanza, R. (2014). Solar Photocatalytic Oxidation of Triclosan with TiO₂ Immobilized on Volcanic Porous Stones on a CPC Pilot Scale Reactor. *Energy Procedia*, 57, 3014-3020

Martínez-González, M. A., Sánchez-Villegas, & Faulín Fajardo, F. J. (2006). *Bioestadística amigable* Madrid: Díaz de Santos.

Matamoros, V., Arias, C., Brix, H., & Bayona, J. M. (2009). Preliminary screening of small-scale domestic wastewater treatment systems for removal of pharmaceutical and personal care products. *Water research*, 43(1), 55-62.

Medjdoub, F., Aksas, H., Delci, K., Bougherara, S. y Louhab, K. (2020). Una breve reseña sobre el uso, la presencia y la ecotoxicología del paracetamol en el medio acuático. *Revista argelina de ciencia y tecnología ambientales*, 6 (3).

- Mejia, M. V. V. (2018). *Potencial de residuos agroindustriales para la síntesis de Carbón Activado: una revisión. Scientia et Technica, 23(3), 411-419.*
- Mestre, A. S., Bexiga, A. S., Proença, M., Andrade, M., Pinto, M. L., Matos, I., ... & Carvalho, A. P. (2011). *Activated carbons from sisal waste by chemical activation with K₂CO₃: kinetics of paracetamol and ibuprofen removal from aqueous solution. Bioresource technology, 102(17), 8253-8260.*
- Mestre, A. S., Pires, R. A., Aroso, I., Fernandes, E. M., Pinto, M. L., Reis, R. L., ... & Carvalho, A. P. (2014). *Activated carbons prepared from industrial pre-treated cork: Sustainable adsorbents for pharmaceutical compounds removal. Chemical Engineering Journal, 253, 408-417.*
- Mestre, AS, Pires, J., Nogueira, JMF y Carvalho, AP (2007). *Carbones activados para la adsorción de ibuprofeno. Carbono , 45 (10), 1979-1988.*
- Mohan, D., Singh, K.P., Singh, V.K., 2006. *Chromium (III) removal from wastewater using low cost activated carbon derived from agriculture waste material and activated carbon fabric filter. Hazard. Mater. B135, 280–295*
- Mohd Khor, NKE, Hadibarata, T., Elshikh, MS, Al-Ghamdi, AA, Salmiati y Yusop, Z. (2018). *Eliminación de triclosán por adsorción utilizando carbón activado derivado de la biomasa residual: isothermas y estudios cinéticos. Revista de la Sociedad Química China.*
- Mojica-Sánchez, L. C., Ramirez-Gomez, W. M., Rincon-Silva, N. G., Blanco-Martinez, D. A., Giraldo, L., & Moreno-Piraján, J. C. (2012). *Síntesis de carbón activado proveniente de semillas de Eucalipto por activación física y química. Afinidad, 69(559).*
- Mondal, S., Aikat, K., & Halder, G. (2016). *Biosorptive uptake of ibuprofen by chemically modified Parthenium hysterophorus derived biochar: Equilibrium, kinetics, thermodynamics and modeling. Ecological Engineering, 92, 158-172.*
- Mondal, S., Bobde, K., Aikat, K. y Halder, G. (2016). *Absorción biosorptiva de ibuprofeno por biochar activado por vapor derivado de la cáscara de frijol mungo: estudios de*

equilibrio, cinética, termodinámica, modelado y ecotoxicológico. Revista de Gestión Ambiental, 182, 581–594.

Montaseri, H., and Forbes, P. B. C. (2016). A review of monitoring methods for triclosan and its occurrence in aquatic environments. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry, 85, 221–231.*

Muñoz, I.; Gómez-Ramos, M. J.; Agüera, A.; Fernández-Alba, A. R.; García-Reyes, J. F. y Molina-Díaz, A. 2009. Chemical evaluation of contaminants in wastewater effluents and the environmental risk of reusing effluents in agriculture. *Trends in Analytical Chemistry, Vol. 28, N.º 6, pp. 676-694.*

N'diaye, A. D., Bollahi, M. A., & Kankou, M. S. A. (2019). Sorption of paracetamol from aqueous solution using groundnut shell as a low cost sorbent. *J. Mater. Environ. Sci, 10(6), 553-562.*

Nadolny, B., Heineck, R. G., Bazani, H. A. G., Hemmer, J. V., Biavatti, M. L., Radetski, C. M., & Almerindo, G. I. (2020). Use of brewing industry waste to produce carbon-based adsorbents: Paracetamol adsorption study. *Journal of Environmental Science and Health, Part A, 1-10.*

Nche, N. A. G., Bopda, A., Tchuifon, D. R. T., Ngakou, C. S., Kuete, I. H. T., & Gabche, A. S. (2017). Removal of paracetamol from aqueous solution by adsorption onto activated carbon prepared from rice husk. *J Chem Pharm Res, 9(3), 56-68.*

Nieto, E., Blasco, J., González-Ortegón, E., Drake, P. y Hampel, M. (2013). ¿Es *Atyaephyra desmarestii* un candidato útil para pruebas de toxicidad letal y subletal en compuestos farmacéuticos? *Revista de materiales peligrosos, 263, 256–265.*

Nourmoradi, H., Moghadam, K. F., Jafari, A., & Kamarehie, B. (2018). Removal of acetaminophen and ibuprofen from aqueous solutions by activated carbon derived from *Quercus Brantii* (Oak) acorn as a low-cost biosorbent. *Journal of environmental chemical engineering, 6(6), 6807-6815.*

- Nunes, B., Antunes, SC, Santos, J., Martins, L. y Castro, BB (2014). *Potencial tóxico del paracetamol para los organismos de agua dulce: ¿un dolor de cabeza para los reguladores ambientales?* *Ecotoxicología y seguridad ambiental*, 107, 178–185.
- Ochoa, C. (2016). *Caracterización de residuos lignocelulósicos (saccharum officinarum) para determinar su potencial en la producción de biocombustibles (Tesis de grado, química ambiental)*. Universidad Santo Tomás. Bucaramanga, Colombia.
- Oh, S. Y., & Seo, Y. D. (2016). *Sorption of halogenated phenols and pharmaceuticals to biochar: affecting factors and mechanisms*. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(2), 951-961.
- Okeola FO, Odebunmi EO. 2010. *Comparison of Freundlich and Langmuir isotherms for adsorption of Methylene Bleu by agrowaste derived activated Carbon*. *Adv. Environ. Biol.* 4(3):329-335
- Okumura, T., & Nishikawa, Y. (1996). *Gas chromatography—mass spectrometry determination of triclosans in water, sediment and fish samples via methylation with diazomethane*. *Analytica Chimica Acta*, 325(3), 175-184.
- Oliva, MP, Corral, C., Jesoro, M. y Barajas, JR (2019). *Adsorbente de ceniza de cáscara de arroz funcionalizada con Moringa para la eliminación de amoxicilina en solución acuosa*. *Web de conferencias de MATEC*, 268, 01005. doi: 10.1051 / mateconf / 201926801005
- Oliveira, R., McDonough, S., Ladewig, J. C., Soares, A. M., Nogueira, A. J., & Domingues, I. (2013). *Effects of oxytetracycline and amoxicillin on development and biomarkers activities of zebrafish (Danio rerio)*. *Environmental toxicology and pharmacology*, 36(3), 903-912.
- Ortega, N., & Núñez, O. (2012). *Adsorción de aldehídos insaturados sobre TiO2*. *Avances en ciencias e ingeniería*, 3(1), 81-91.
- Orvos DR, Versteeg DJ, Inauen J, Capdevielle M, Rothenstein A, Cunningham V (2002) *Aquatic toxicity of triclosan*. *Environ Toxicol Chem* 21:1338–1349

- Oturan, N. y Oturan, MA (2018). *Proceso Electro-Fenton: antecedentes, nuevos desarrollos y aplicaciones. En Tratamiento electroquímico de agua y aguas residuales* (págs. 193-221). Butterworth-Heinemann.
- Parmar, S., Sharma, S., Sharma, A., & Verma, S. (2018). *Removal of Acetaminophen from Waste Water using Low Cost Adsorbent. METHODS, 5(11).*
- Parus, A., Gaj, M., Karbowska, B., & Zembrzuska, J. (2020). *Investigation of acetaminophen adsorption with a biosorbent as a purification method of aqueous solution. Chemistry and Ecology, 1-21.*
- Patiño, Y., Díaz, E., and Ordóñez, S. (2014). *Microcontaminantes emergentes en aguas: tipos y sistemas de tratamiento. Avances en Ciencias e Ingeniería, 5(2), 1-20.*
- Pemberthy, D., Padilla, Y., Echeverri, A. y Peñuela, GA (2020). *Monitoreo de productos farmacéuticos y de cuidado personal en agua y peces del Golfo de Urabá, Colombia. Heliyon , 6 (6), e04215.*
- Pérez-Parada, A., Agueera, A., Gómez-Ramos, M. D. M., García-Reyes, J. F., Heinzen, H., & Fernández-Alba, A. R. (2011). *Behavior of amoxicillin in wastewater and river water: identification of its main transformation products by liquid chromatography/electrospray quadrupole time-of-flight mass spectrometry. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 25(6), 731-742.*
- Perron MM, Ho KT, Cantwell MG, Burgess RM, Pelletier MC (2012) *Effects of triclosan on marine benthic and epibenthic organisms. Environ Toxicol Chem 31:1861–1866*
- Pesántez, D. G. M. (2017). *Evaluación de la remoción del ibuprofeno mediante biosorción en tallos de rosas y posos de café (Doctoral dissertation, UNIVERSIDAD DE CUENCA).*
- Petrie, B., Barden, R., Kasprzyk-Hordern, B., 2015. *A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring. Water Res. 72, 3e27.*

- Petrović, M., Gonzalez, S., and Barceló, D. (2003). *Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water. TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 22(10), 685–696.
- Pezoti, O., Cazetta, AL, Bedin, KC, Souza, LS, Martins, AC, Silva, TL, ... Almeida, VC (2016). *Carbón activado con NaOH de alta superficie producida a partir de semillas de guayaba como adsorbente de alta eficiencia para la eliminación de amoxicilina: estudios cinéticos, isotérmicos y termodinámicos. Chemical Engineering Journal*, 288, 778–788.
- Pouretedal, H. R., & Sadegh, N. (2014). *Effective removal of amoxicillin, cephalexin, tetracycline and penicillin G from aqueous solutions using activated carbon nanoparticles prepared from vine wood. Journal of Water Process Engineering*, 1, 64-73.
- Prados, G. (2010). *Tratamiento de Aguas para la Eliminación de Antibióticos - Nitroimidazoles- mediante Adsorción sobre Carbón Activado y Tecnologías Avanzadas de Oxidación. Granada, España: Editorial de la Universidad de Granada*
- Pusceddu, F.H., Choueri, R.B., Pereira, C.D.S., Cortez, F.S., Santos, D.R.A., Moreno, B.B., Santos, A.R., Rogero, J.R., Cesar, A. 2018. *Environmental risk assessment of triclosan and ibuprofen in marine sediments using individual and sub-individual endpoints. Environ Pollut*, vol 232, pp 274 - 283.
- Quero-Pastor, M., Garrido-Perez, M., Acevedo, A., Quiroga, J., 2014. *Ozonation of ibuprofen: a degradation and toxicity study. Sci. Total Environ.* 466, 957–964.
- Quesada, H. B., Alves Baptista, A. T., Cusioli, L. F., Seibert, D., de Oliveira Bezerra, C., & Bergamasco, R. (2019). *Surface water pollution by pharmaceuticals and an alternative of Removal by low-cost adsorbents: a review. Chemosphere.*
- Quesada, H. B., Cusioli, L. F., de O Bezerra, C., Baptista, A. T., Nishi, L., Gomes, R. G., & Bergamasco, R. (2019). *Acetaminophen adsorption using a low-cost adsorbent prepared from modified residues of Moringa oleifera Lam. seed husks. Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 94(10), 3147-3157.

- Quesada, I., Javier, U., Haza, J., Wilhelm, A.-M., y elmas, H. (2009). *Contaminación de las aguas con productos farmacéuticos. Estrategias para enfrentar la problemática. In Revista CENIC Ciencias Biológicas (Vol. 40).*
- Ragugnetti, M., Adams, M. L., Guimarées, A. T., Sponchiado, G., de Vasconcelos, E. C., & de Oliveira, C. M. R. (2011). *Genotoxicidad del ibuprofeno en el medio acuático: un modelo experimental con Oreochromis niloticus. Contaminación del agua, el aire y el suelo, 218(1-4), 361-364.*
- Ramos Alvariño, C. (2009). *Medicamentos de consumo humano en el agua, propiedades físico- químicas. Revista cubana de higiene y epidemiología, 47(2), 0-0*
- Rangel, M. D. F. (2018). *Monitoramento da qualidade da água do rio cuiá: o caso dos desreguladores endócrinos (Tesis de grado, tecnología en gestión ambiental). Instituto Federal Paraiba.Pessoa,Brasil.*
- Rayme-Chalco, M., & Tenorio-Bautista, S. M. (2020). *Mortalidad en estadios juveniles del Sapo Espinoso Andino Rhinella spinulosa (Wiegman 1843): un indicador de aguas contaminadas por medicamentos antiinflamatorios. Journal of the Selva Andina Research Society, 11(2), 114-129.*
- Reza, RA, Ahmaruzzaman, M., Sil, AK y Gupta, VK (2014). *Comportamiento comparativo de adsorción de ibuprofeno y ácido clofíbrico sobre desechos de bambú activados asistidos por microondas. Investigación en química industrial y de ingeniería , 53 (22), 9331-9339.*
- Ribeiro, JN, Ribeiro, AVFN, Oliveira, JP, Leao, RT y Cunha, TP (2016). *Coco mesocarpio verde para el tratamiento de agua contaminada con paracetamol y tetraciclina. Revista Internacional de Investigación Científica , 4 (5).*
- Riera, M. A., Maldonado, S., & Palma, R. R. (2018). *Residuos agroindustriales generados en ecuador para la elaboración de bioplásticos. Revista Ingeniería Industrial, 17(3), 227-247.*

- Ristić, T., Zemljič, L. F., Novak, M., Kunčič, M. K., Sonjak, S., Cimerman, N. G., & Strnad, S. (2011). *Antimicrobial efficiency of functionalized cellulose fibres as potential medical textiles. Science against microbial pathogens: communicating current research and technological advances*, 6, 36-51.
- Rivas, C. F., Núñez, O., Longoria, F., & Gonzalez, L. (2014). *Isoterma de langmuir y freundlich como modelos para la adsorción de componentes de ácido nucleico sobre WO₃. SABER. Revista Multidisciplinaria del Consejo de Investigación de la Universidad de Oriente*, 26(1), 43-49.
- Rivera-Jaimes, J.A., Postigo, C., Melgoza-Alem_an, R.M., Ace~na, J., Barcel_o, D., L_opez de Alda, M., 2018. *Study of pharmaceuticals in surface and wastewater fromCuernavaca, Morelos, Mexico: occurrence and environmental risk assessment. Sci. Total Environ.* 613e614, 1263e1274.
- Robledo Zacarías, VH, Velázquez Machuca, MA, Montañez Soto, JL, Pimentel Equihua, JL, Vallejo Cardona, AA, López Calvillo, MD, y Venegas González, J. (2017). *Hidroquímica y contaminantes emergentes en aguas residuales urbanas industriales de Morelia, Michoacán, México. Revista internacional de contaminación ambiental*, 33 (2), 221-235.
- Rodrigues, DLC, Machado, FM, Osório, AG, de Azevedo, CF, Lima, EC, da Silva, RS, ... & Gonçalves, FM (2020). *Adsorción de amoxicilina sobre carbones activados de gran superficie a partir de la biomasa del olivo: estudios cinéticos y de equilibrio. Investigación en ciencias ambientales y contaminación*, 27 (33), 41394-41404.
- Rodríguez, M. D. P. C. (2009). *Desarrollo de metodología analítica para determinación de Triclosán y Parabenes. Aplicación al estudio de su distribución y transformación en muestras ambientales. Univ Santiago de Compostela.*
- Rojas, R. (2002). *Gestión integral de tratamiento de aguas residuales. Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente: Organización Mundial de la Salud*, 1-35.

- Romero-González, M. E., Williams, C. J., & Gardiner, P. H. (2001). Study of the mechanisms of cadmium biosorption by dealginated seaweed waste. *Environmental science & technology*, 35(14), 3025-3030.
- Ross, A. B., Biller, P., Kubacki, M. L., Li, H., Lea-Langton, A., & Jones, J. M. (2010). Hydrothermal processing of microalgae using alkali and organic acids. *Fuel*, 89(9), 2234-2243.
- Ruggeri, G., Ghigo, G., Maurino, V., Minero, C., Vione, D., 2013. Photochemical transformation of ibuprofen into harmful 4-isobutylacetophenone: pathways, kinetics, and significance for surface waters. *Water Res.* 47, 6109–6121.
- Sabaliunas, D., Webb, S. F., Hauk, A., Jacob, M., & Eckhoff, W. S. (2003). Environmental fate of Triclosan in the River Aire Basin, UK. *Water Research*, 37(13), 3145–3154.
- Sagasta, M., Sally, R., & Thebo, A. (2015). Global wastewater and sludge production, treatment and use. In *Wastewater* (pp. 15-38). Springer, Dordrecht.
- Sánchez, L. (2015). Control borroso para la valoración del impacto ambiental generado por contaminantes emergentes en aguas residuales hospitalarias. *Gestión y Ambiente*, 18(1), 81-93.
- Sandoval-Ibarra, F. D., López-Cervantes, J. L., y Gracia-Fadrique, J. (2015). Ecuación de Langmuir en líquidos simples y tensoactivos. *Educación Química*, 26(4), 307–313.
- Sato, T., Qadir, M., Yamamoto, S., Endo, T., & Zahoor, A. (2013). Global, regional, and country level need for data on wastewater generation, treatment, and use. *Agricultural Water Management*, 130, 1–13
- Schultz, J., Capobianco, G., da Silva Veiga, PA, Fornari, MR, Antonangelo, AR, Tebcherani, SM, ... y Pianaro, SA (2020). Carbón activado sostenible obtenido como subproducto de la industria del azúcar y el alcohol para la eliminación de amoxicilina de solución acuosa. *Energía, ecología y medio ambiente* , 1-11.

- Shin, J., Lee, Y. G., Lee, S. H., Kim, S., Ochir, D., Park, Y., ... & Chon, K. (2020). Single and competitive adsorptions of micropollutants using pristine and alkali-modified biochars from spent coffee grounds. *Journal of Hazardous Materials*, 123102.
- Silva, CP, Jaria, G., Otero, M., Esteves, VI y Calisto, V. (2018). Adsorbentes alternativos basados en residuos para la remediación de aguas farmacéuticas contaminadas: ¿Ya se ha dado un paso adelante? *Bioresource Technology*, 250, 888-901. doi: 10.1016 / j.biortech.2017.11.102
- Singer, H., Müller, S., Tixier, C., & Pillonel, L. (2002). Triclosan: occurrence and fate of a widely used biocide in the aquatic environment: field measurements in wastewater treatment plants, surface waters, and lake sediments. *Environmental science & technology*, 36(23), 4998-5004.
- Sirtori, C., López, A. A., y Rodríguez, S. M. (2010). *Evaluación analítica de procesos de transformación biológica, fotoquímica y fotocatalítica de fármacos en agua*. Almería. España: Editorial Ciemat.
- Sivarajasekar, N., Balasubramani, K., Baskar, R., Sivamani, S., & Moorthy, I. G. (2018). Eco-friendly acetaminophen sequestration using waste cotton seeds: equilibrium, optimization and validation studies. *Journal of Water Chemistry and Technology*, 40(6), 334-342.
- Solá-Gutiérrez, C., Schröder, S., San-Román, M. F., & Ortiz, I. (2020). Critical review on the mechanistic photolytic and photocatalytic degradation of triclosan. *Journal of Environmental Management*, 260, 110101.
- Solanki, A. y Boyer, TH (2017). Eliminación farmacéutica en orina humana sintética utilizando biocarbón. *Ciencias ambientales: investigación y tecnología del agua* , 3 (3), 553-565.
- Sud, D., Mahajan, G., and Kaur, M. P. (2008). Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions—A review. *Bioresource technology*, 99(14), 6017-6027

- Sulyman, M., Namiesnik, J., & Gierak, A. (2017). *Low-cost Adsorbents Derived from Agricultural By-products/Wastes for Enhancing Contaminant Uptakes from Wastewater: A Review. Polish Journal of Environmental Studies*, 26(3).
- Sung, H.-H., Chiu, Y.-W., Wang, S.-Y., Chen, C.-M., Huang, D.-J., 2014. *Acute toxicity of mixture of acetaminophen and ibuprofen to Green Neon Shrimp, Neocaridina denticulate. Environ. Toxicol. Pharmacol.* 38, 8–13.
- Swarnalakshmi, KS, Chinnaiyan, P., Nivetha, S. y Nair, AS (2018). *Uso de cenizas de cáscara de arroz como adsorbente para eliminar contaminantes en el agua y comparación con el proceso avanzado de oxidación: un estudio. Materials Today: Proceedings*, 5 (11), 24248–24257. doi: 10.1016 / j.matpr.2018.10.220
- Tan, KL y Hameed, BH (2017). *Información sobre los modelos de cinética de adsorción para la eliminación de contaminantes de soluciones acuosas. Revista del Instituto de Ingenieros Químicos de Taiwán* , 74 , 25-48.
- Tejada, C. N., Almanza, D., Villabona, A., Colpas, F., & Granados, C. (2017). *Characterization of activated carbon synthesized at low temperature from cocoa shell (Theobroma cacao) for adsorbing amoxicillin. Ingeniería y competitividad*, 19(2), 45-54.
- Tejada, C., Herrera, A., and Nuñez, J. (2015). *Adsorción competitiva de Ni (II) y Pb (II) sobre materiales residuales lignocelulósicos. Investigaciones Andina*, 17(31), 1355–1367.
- Telmo, C., & Lousada, J. (2011). *The explained variation by lignin and extractive contents on higher heating value of wood. Biomass and bioenergy*, 35(5), 1663-1667.
- Tominaga, F. K., Boiani, N. F., Granieri, R. I., and Borrely, S. I. (2015). *Ecotoxicological study of pharmaceutical mixture in water solution and its treatability.*
- Torre, J. A. C., LEHMANN, A. H., GONZÁLEZ, C., CARMONA, E. M., & MUÑOZ, A. H. (2006). *Presencia de fármacos en aguas residuales y eficacia de los procesos*

convencionales en su eliminación. Cátedra de Ingeniería Sanidad y Ambiente de la ETS Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos, Universidad Politécnica de Madrid.

Trapote, A. (2011). *Infraestructuras hidráulico-sanitarias II: saneamiento y drenaje urbano*. San Vicente del Raspeig: Universidad de Alicante.

Triwiswara, M., Lee, C. G., Moon, J. K., & Park, S. J. (2020). Adsorption of triclosan from aqueous solution onto char derived from palm kernel shell. *Desalin. Water Treat*, 177, 71-79.

Trombini C, Hampel M, Blasco J (2016) Evaluation of acute effects of four pharmaceuticals and their mixtures on the copepod *Tisbe battagliai*. *Chemosphere* 155:319–328

Trombini, C., Blasco, J. y Hampel, M. (2020). *Ibuprofeno y diclofenaco: efectos sobre los organismos acuáticos de agua dulce y marinos: ¿están en riesgo? El manual de química ambiental*.

Trousil, V., Palarčík, J., Blažková, Z., Kořínková, JAROSLAVA, Machalický, O. y Cakl, Ji Ř. YO. (2018). Eliminación de paracetamol e ibuprofeno de soluciones acuosas mediante ozonización y procesos fotoquímicos. *Ingeniería de Protección del Medio Ambiente*, 44 (4).

Väisänen T, Haapala A, Lappalainen R, Tomppo L (2016) Utilization of agricultural and forest industry waste and residues in natural fiber-polymer composites: a review. *Waste Manag* 54: 62–73.

Vassilev, S. V., Baxter, D., Andersen, L. K., Vassileva, C. G., & Morgan, T. J. (2012). An overview of the organic and inorganic phase composition of biomass. *Fuel*, 94, 1-33.

Vicentín, R., & Campanella, E. A. (2013) *Destino de fármacos, productos de cuidado personal y compuestos disruptores endocrinos en dos plantas convencionales de lodos activados*.

Villaescusa, I., Fiol, N., Poch, J., Bianchi, A. y Bazzicalupi, C. (2011). *Mecanismo de eliminación de paracetamol por residuos vegetales: contribución de interacciones*

$\pi - \pi$, enlace de hidrógeno y efecto hidrofóbico. *Desalinización*, 270 (1-3), 135-142.

Vo, H.N.P., Le, G.K., Nguyen, T.M.H., Bui, X.T., Nguyen, K.H., Rene, E.R., Vo, T.D.H., Cao, N.D.T., Mohan, R., 2019. Acetaminophen micropollutant: historical and current occurrences, toxicity, removal strategies and transformation pathways in different environments. *Chemosphere* 236, 124391

Wang X-N, Liu Z-T, Yan Z-G, Zhang C, Wang W-L, Zhou J-L, Pei S-W (2013) Development of aquatic life criteria for triclosan and comparison of the sensitivity between native and non-native species. *J Hazard Mater* 260:1017–1022

Watkinson, A.J., Murbyc, E.J., Costanzo, S.D., 2007. Removal of antibiotics in conventional and advanced wastewater treatment: implications for environmental discharge and wastewater recycling. *Water Research* 41 (18), 4164e4176.

Westerhoff, P., Yoon, Y., Snyder, S., & Wert, E. (2005). Fate of endocrine-disruptor, pharmaceutical, and personal care product chemicals during simulated drinking water treatment processes. *Environmental science & technology*, 39(17), 6649-6663.

Wilkinson, J.L., Hooda, P.S., Swinden, J., Barker, J., Barton, S., 2017. Spatial distribution of organic contaminants in three rivers of Southern England bound to suspended particulate material and dissolved in water. *Sci. Total Environ.* 593, 487e497.

Witte, W. (1998). *Medical consequences of antibiotic use in agriculture*.

Wong, S., Lim, Y., Ngadi, N., Mat, R., Hassan, O., Inuwa, I. M., ... & Low, J. H. (2018). Removal of acetaminophen by activated carbon synthesized from spent tea leaves: equilibrium, kinetics and thermodynamics studies. *Powder Technology*, 338, 878-886.

World Water Assessment Programme [WWAP]. (2017). *Informe Mundial sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos de las Naciones Unidas: Aguas residuales el recurso no explotado*. Recuperado de: <https://unesdoc.unesco.org/ark:/48223/pf0000247647>

- Wu, L., Li, B., & Bi, E. (2017). *Effect of molecular dissociation and sorbent carbonization on bisolute sorption of pharmaceuticals by biochars*. *Water, Air, & Soil Pollution*, 228(7), 1-11.
- Xiong, P., & Hu, J. (2012). *Degradation of acetaminophen by UVA/LED/TiO₂ process*. *Separation and purification technology*, 91, 89-95.
- Xu, Y., Liu, T., Zhang, Y., Ge, F., Steel, R. M., & Sun, L. (2017). *Advances in technologies for pharmaceuticals and personal care products removal*. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(24), 12001-12014.
- Yanyan, L., Kurniawan, T. A., Zhu, M., Ouyang, T., Avtar, R., Othman, M. H. D., ... & Albadarin, A. B. (2018). *Removal of acetaminophen from synthetic wastewater in a fixed-bed column adsorption using low-cost coconut shell waste pretreated with NaOH, HNO₃, ozone, and/or chitosan*. *Journal of environmental management*, 226, 365-376.
- Yazidi, A., Atrous, M., Soetaredjo, FE, Sellaoui, L., Ismadji, S., Erto, A., ... y Lamine, AB (2020). *Adsorción de amoxicilina y tetraciclina sobre carbón activado preparado a partir de cáscara de durian en sistemas simples y binarios: Estudio experimental y análisis de modelización*. *Revista de ingeniería química* , 379 , 122320.
- Yokoyama, J. T., Cazetta, A. L., Bedin, K. C., Spessato, L., Fonseca, J. M., Carraro, P. S., ... & Almeida, V. C. (2019). *Stevia residue as new precursor of CO₂-activated carbon: optimization of preparation condition and adsorption study of triclosan*. *Ecotoxicology and environmental safety*, 172, 403-410.
- Yoon, Y., Westerhoff, P., Snyder, S. A., & Wert, E. C. (2006). *Nanofiltration and ultrafiltration of endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals and personal care products*. *Journal of Membrane Science*, 270(1-2), 88-100.
- Yu, Z.R., 2011. *Distribution and purification of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) in drinking water*. *Tsinghua University, Beijing, China (in Chinese)*.

- Zeas Solórzano, J. S., & Zhunio Campoverde, A. M. (2019-04-15). *Determinación mediante técnica ultravioleta-visible de la capacidad de adsorción de mezclas de fármacos sobre residuos vegetales (Bachelor's thesis)*.
- Zhang, Q.Q., Ying, G.G., Pan, C.G., Liu, Y.S., Zhao, J.L., 2015. A comprehensive evaluation of antibiotics emission and fate in the river basins of China: source analysis, multimedia modeling, and linkage to bacterial resistance. *Environ. Sci. Technol.* 49, 6772–6782.
- Zhang, X. Q., Shu, L., Feng, Y., Lv, C., Liu, H. Q., Xu, F., ... & Kong, Q. (2020). Safety evaluation and ibuprofen removal via an *Alternanthera philoxeroides*-based biochar. *Environmental Science and Pollution Research*, 1-19.
- Żóltowska-Aksamitowska, S., Bartczak, P., Zembrzuska, J. y Jesionowski, T. (2018). *Eliminación de antiinflamatorios no esteroideos peligrosos de soluciones acuosas mediante biosorbentes a base de quitina y lignina. Ciencia del medio ambiente total*, 612, 1223–1233.