



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**“LA SILICALITA-1, SINTETIZADA A PARTIR DE LA
CÁSCARA DE ARROZ, COMO ADSORBENTE DE ALGUNOS
MEDICAMENTOS COMUNES EN SOLUCIÓN ACUOSA”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERA QUÍMICA

P R E S E N T A:

DENISSE ALEJANDRA VEGA HERNÁNDEZ



MÉXICO, D.F.

2011



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Jaime Pio Noriega Bernechea

VOCAL: Victor Manuel Luna Pabello

SECRETARIO: Norma Angélica Sánchez Flores

1er. SUPLENTE: María Rafaela Gutiérrez Lara

2° SUPLENTE: Alfonso Durán Moreno

ESTE TRABAJO SE DESARROLLÓ EN:

LABORATORIO DE MATERIALES Y NANOTECNOLOGÍA,

CENTRO DE CIENCIAS APLICADAS Y DESARROLLO TECNOLÓGICO, UNAM

ASESOR DEL TEMA:

Dra. Norma Angélica Sánchez Flores

SUSTENTANTE:

Denisse Alejandra Vega Hernández

AGRADECIMIENTOS

Al Instituto de Ciencia y Tecnología del Distrito Federal por el apoyo económico al proyecto ICyTDF 334/2009.

A la Doctora Norma A. Sánchez Flores por la guía y apoyo durante la elaboración experimental y en la redacción del presente trabajo.

A los Doctores Noriega Bernechea y Luna Pabello por las observaciones y sugerencias hechas para concretar este escrito.

A mis padres y hermanos

ÍNDICE	PÁGINA
1. INTRODUCCIÓN	2
2. ANTECEDENTES	4
3. GENERALIDADES	6
3.1 Zeolitas	6
3.2 Silicalita-1	8
3.3 Adsorción	11
3.4 Difracción de Rayos X	13
3.5 Radiación Infrarroja [IR]	15
3.6 Espectroscopia de UV-visible	17
4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	19
4.1 Síntesis de la Silicalita-1 a partir de cáscara de arroz	20
4.2 Elaboración de curva de calibración del principio activo (Acetaminofén)	21
4.3 Obtención de parámetros concentración óptima, velocidad de agitación y temperatura	22
4.4 Efecto de la masa de adsorbente	22
5. RESULTADOS	24
5.1 Rayos X Silicalita-1	24
5.2 Espectroscopia UV-visible (Disoluciones Acetaminofén/Agua)	26
5.2.1 Preparación de la curva de ajuste. UV- visible.	26
5.2.2 Obtención de Parámetros Experimentales: velocidad de agitación y temperatura.	28
5.2.3 Prueba Adsorción: Efecto de la masa de adsorbente.	30
5.3 Espectroscopia FT-IR	32

6. ANÁLISIS DE RESULTADOS	37
7. CONCLUSIONES	40
8. BIBLIOGRAFÍA	41
APÉNDICE A	49
APÉNDICE B	49
APÉNDICE C	51

1. INTRODUCCIÓN

El agua es un recurso natural que es vital para el ser humano y trascendental para el desarrollo de múltiples actividades humanas, desde usos domésticos hasta usos industriales y tecnológicos.

En los últimos 30 años, se han realizado estudios acerca de los químicos que contaminan el agua, pues debido a la acelerada urbanización es frecuente la descarga de aguas contaminadas en cuerpos acuíferos naturales, lo cual expande los contaminantes orgánicos emergentes (EOC's).

Se ha demostrado que en su mayoría, los EOC's necesitan procesos específicos para su remoción, algunos de los cuales son: procesos de oxidación avanzada, extracción de solventes, adsorción, electrólisis, reducción microbial, ozonación, etc. [*Bhatnagar y Sillanpää, 2010*].

Entre los contaminantes orgánicos emergentes se encuentran los productos farmacéuticos. El uso desenfrenado de medicamentos debido a su aporte continuo y persistencia, inclusive de sus productos de degradación, están ocasionando muchos efectos no deseados en el ambiente acuático como la emergencia y transmisión de genes de resistencia a antibióticos, daño a las comunidades microbianas por los desinfectantes, variación en el ritmo de vida, reducción en la fertilidad y el cambio de la condición sexual por hormonas y efectos tóxicos-reproductivos por drogas citostáticas [*Iannacone y Alvaríño, 2009*].

El acetaminofén se encuentra entre los productos farmacéuticos etiquetados como de un relativo alto potencial de riesgo ecológico y un alto consumo. De aquí el interés por buscar un material adsorbente que permita eliminar este tipo de contaminantes de las aguas residuales.

En el Laboratorio de Materiales y Nanotecnología del Centro de Ciencias

Aplicadas y Desarrollo Tecnológico se ha venido trabajando en la síntesis de zeolitas a partir de desechos agroindustriales, como las cenizas de la cáscara de arroz. La cáscara de arroz es un desecho agroindustrial importante en México (110 000 Tons/año) que al ser calcinada permite la eliminación de la parte orgánica de la planta y produce un material rico en sílice ($\geq 90\%$). Por lo que ha sido posible utilizar la cáscara de arroz como materia prima en la síntesis de la zeolita tipo Silicalita-1 (Sánchez-Flores et al., 2007). La Silicalita-1 es una zeolita perteneciente al grupo MFI con un alto contenido de silicio y por tanto con propiedades hidrofóbicas importantes que la hacen un adsorbente potencial de compuestos orgánicos.

De aquí que el objetivo de este trabajo fue el conocer el potencial de la silicalita-1, sintetizada a partir de cenizas de cáscara de arroz, como adsorbente de fármacos y en este caso particular enfocado a la remoción de acetaminofén, también conocido como paracetamol. El trabajo desarrollado es parte del proyecto titulado "Desarrollo de adsorbentes a partir de desechos agroindustriales para purificación de aguas residuales contaminadas con metales pesados, halofenoles y algunos medicamentos comunes" financiado por el Instituto de Ciencia y Tecnología del Distrito Federal (Proyecto ICyTDF 334/2009).

En la presente investigación se confirma que el uso de Silicalita-1 sintetizada a partir de la cáscara de arroz es útil como adsorbente de acetaminofén en solución acuosa. A partir de esta corroboración se realizaron diferentes pruebas para la obtención de parámetros que maximizan la remoción de dicho contaminante. Las cuales mostraron que la remoción óptima que se puede obtener es de 100% con las siguientes condiciones: concentración inicial de 0.03815 mmol Acetaminofén/L H₂O (5.76713 mg Acetaminofén/L H₂O), temperatura constante de 35 °C, velocidad de agitación constante de 120 RPM y la cantidad de silicalita-1 es de 100 mg por cada 0.005 L de solución acetaminofén-agua.

2. ANTECEDENTES

Los productos farmacéuticos comenzaron a atraer atención como microcontaminantes acuáticos emergentes que afectan los sistemas ecológicos desde finales de los 90's. (Halling-Sorensen et al. 1998, Daughton and Ternes 1999). Yamamoto et al. [2009] seleccionaron ocho productos farmacéuticos con un relativo alto potencial de riesgo ecológico y un alto consumo, encontrando que tres de ellos (propranolol, indometacina e ifenprodil) sufrían fotodegradación catalítica, mientras que los otros cinco no (atenolol, acetaminofén, carbamazepin, ibuprofeno y ácido mefenamico). Los ocho productos resultaron resistentes a los microbios en experimentos de biodegradación con agua de río, lo que sugiere que algunos productos farmacéuticos pueden permanecer intactos por largos períodos de tiempo.

Diferentes estudios demuestran que $\leq 5\%$ del acetaminofén consumido por el ser humano, es excretado por la orina. Éste número puede parecer poco, pero en el Norte de América se han encontrado concentraciones de 24.7 ng/L a 65.2 ng/L en ríos de agua dulce y canales; en Europa existen efluentes desde 12 ng/L a 777 ng/L y en Asia y Australia de 4.1 ng/L a 73 ng/L. Los cuales es de mencionar que se reducen notablemente con el tratamiento de agua residual; en Europa disminuye a un rango de 59 ng/L a 220 ng/L; en Asia y Australia a un rango de 1.8 ng/L a 1.9 ng/L; en Norte América no se encuentran registros. Por otra parte, también hay reportes de efluentes de hospitales de Taiwán con concentraciones de 36,950 ng/L y 16,020 ng/L, [Amrita Pal et al, 2010]. Los datos anteriores demuestran que pese a la baja cantidad excretada por el ser humano, la cantidad que se necesita tratar es considerable cuando se habla de una población.

Amrita Pal et al., (2010) hacen una compilación de los procesos identificados para la remoción de algunos EOC's en donde compara la disminución natural (fotólisis natural y Biodegradación) con los tratamientos de ingeniería (Fotólisis- UV y tratamientos químicos). Reportan que para la remoción de

acetaminofén, en la disminución natural tiene un tiempo de vida media de 35-56 h y 50- 1400 h; respectivamente mientras que las remociones con tratamientos de ingeniería reportadas son de 30-70 % por fotólisis-UV y 70 % en tratamientos químicos y biodegradación natural.

Entre las diferentes tecnologías disponibles para tratamiento de agua se encuentra el proceso de adsorción considerado como uno de los más convenientes debido a la sencillez de su operación y la simplicidad de su diseño [*Faust y Aly 1987*]. Un gran número de materiales han sido extensivamente investigados como adsorbentes en el control de la contaminación del agua. Entre los más importantes se incluye a la sílica gel, alúmina activada, zeolitas y carbón activado. Sin embargo a la fecha no se reporta el uso de estos adsorbentes en la eliminación de fármacos en solución.

3. GENERALIDADES

3.1 Zeolitas

Fue en 1756, cuando el químico y mineralogista sueco Friedrich Axel Cronstedt le da la denominación de zeolita (del griego *zeo-* hervir y *lithos-* piedra) a un mineral peculiar procedente de la mina de cobre sueca de Tomea. Este nombre se debió a las características que presentaba dicho material, pues al añadirle calor parecía hervir la piedra.

Con el tiempo se siguió estudiando este mineral, que resultó pertenecer a la familia de los tectosilicatos, ya que son alúmino-silicatos que como bien descubrió Cronstedt al calentarlo se deshidrata y al enfriarlo se re-hidrata. Actualmente las zeolitas no solo se encuentran en la naturaleza, también son sintetizadas.

Las zeolitas son sólidos microporosos que presentan una gran diversidad estructural y química. La porosidad de este material está dada por su estructura química, la cual se compone de tetraedros TO_4 conectados entre sí por la compartición de átomos de oxígeno formando canales y cavidades de dimensiones moleculares, como se muestra en la Figura 1. Dichas cavidades forman un sistema de poros que posteriormente es común que los ocupen cationes o moléculas de agua.



Figura 1. Zeolita (estructura química).

La presencia de cavidades y la posibilidad de sustituir al Si por Al en la gama existente de armazones zeolíticos le proporcionan características especiales a estos materiales:

- ❖ Tamaño de Poro (de 0.3 a 1.2 nm)
- ❖ Capacidad de adsorción
- ❖ Elevada actividad catalítica
- ❖ Gran área específica de 300 a 700 m²/g aproximadamente (relación entre el área superficial total y la masa del sólido)
- ❖ Capacidad de intercambio iónico
- ❖ Alta estabilidad térmica

Algunas aplicaciones de las zeolitas son:

- ❖ Extracción de compuestos orgánicos, metales pesados, amonio, etc. del agua, es decir, como un tratamiento terciario para la potabilización del agua residual.
- ❖ Como catalizador de reacciones como craqueo, isomerización y síntesis de hidrocarburos.
- ❖ Se utiliza como tamiz para separación de gases.

3.2 Silicalita-1

Las zeolitas comprenden un gran número de aluminosilicatos cristalinos con diferentes topologías de armazón y un número infinito de posibles combinaciones de ellos.

El término topología de armazón se refiere al arreglo geométrico en un espacio tridimensional de la unidad estructural tetraédrica básica TO_4 , donde T representa a un átomo de Si o Al (Figura 2).

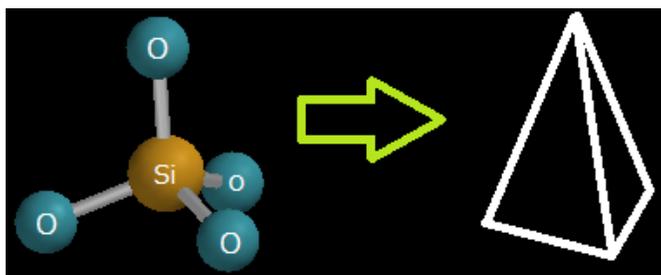


Figura 2. Estructura tetraédrica primaria de las zeolitas.

Los armazones de las zeolitas se pueden pensar que consisten de unidades finitas en arreglos infinitos (cadenas o capas). Las unidades finitas ó unidades de construcción secundaria (SBU) presentes en los armazones tetraédricos se muestran en la Figura 3. Estas unidades contienen hasta 16 átomos-T y se derivan de la suposición de que todo el armazón está formado de al menos un solo tipo de SBU.

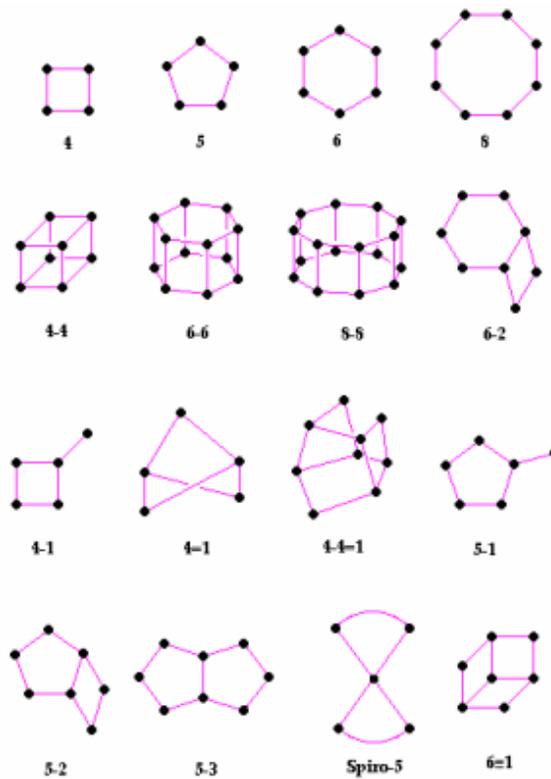


Figura 3. Unidades de construcción secundaria (SBU).

Particularmente, el armazón de la silicalita-1 está conformada por unidades secundarias (SBU) llamadas unidades 5-1 o pentasil y están conectadas mediante puentes de oxígeno, como se muestra en la Figura 4.

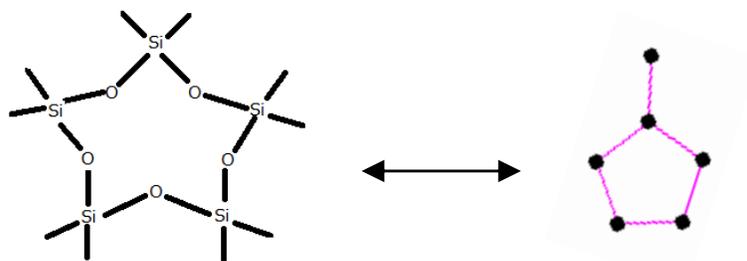


Figura 4. Representación de la unidad 5-1 o pentasil.

En la Figura anterior se observa que los vértices de las unidades pentasil representan silicio y el oxígeno se encuentra entre estos vértices. La unión de las unidades pentasil da lugar a cadenas con diámetros de poros intracristalinos de forma tubular de $\approx 5.7 \text{ \AA}$. A este tipo de estructura conformadas por unidades 5-1, como en el caso de la Silicalita-1, se le conoce como MFI (Véase Figura 5).

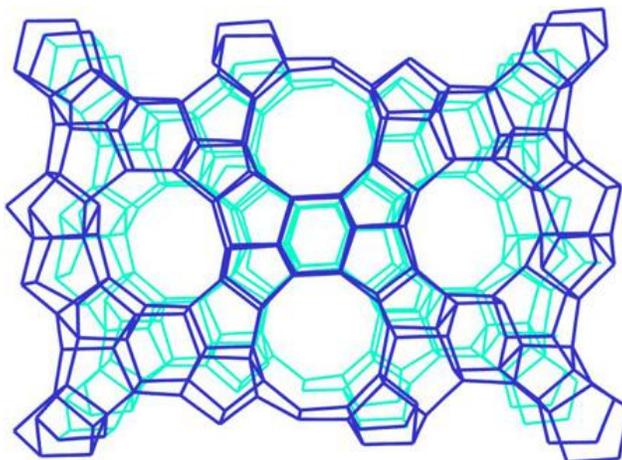


Figura 5. Estructura del tipo MFI.

La silicalita-1 es una zeolita con un alto contenido en silicio que le confiere un carácter organofílico más que hidrofílico, por lo cual moléculas pequeñas polares como el agua son adsorbidas solo débilmente y son desplazadas por moléculas orgánicas grandes tales como las n-parafinas.

3.3 Adsorción

La capacidad de los sólidos porosos para adsorber reversiblemente grandes cantidades de vapor fue reconocida en el siglo XVIII y los primeros experimentos fueron realizados por Scheele y Fontana, sin embargo la aplicación práctica de esta propiedad a una separación a gran escala y purificación en vapores de procesos industriales es relativamente reciente (D.M. Ruthven, Principles of Adsorption and Adsorption Processes, John Wiley and Sons, 1984).

Los primeros procesos de adsorción utilizaron como adsorbentes carbón activado y sílica gel, sin embargo el potencial de adsorción en los procesos de separación fue enormemente incrementado por el desarrollo de adsorbentes tamiz molecular, especialmente las zeolita sintéticas, las cuales aparecieron disponibles a escala comercial a finales de los 1950's.

En general, las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos porosos donde cada átomo de aluminio introduce una carga negativa en el armazón la cual es balanceada por un catión intercambiable. Dependiendo del número de aluminios presentes en el armazón se determina la relación Si/Al del armazón estructural y por ende sus propiedades adsorptivas. Dichas propiedades muestran una transición sistemática desde zeolitas ricas en aluminio, las cuales tienen una gran afinidad por el agua y otras moléculas polares, hasta zeolitas ricas en silicio como la silicalita que son esencialmente hidrofóbicas y adsorben preferentemente n-parafinas. La transición de una zeolita hidrofílica a hidrofóbica normalmente ocurre a una relación Si/Al de entre 8 y 10.

Las zeolitas pentasil como la silicalita-1 son caracterizadas por una gran estabilidad térmica e hidrotérmica que muestran una baja afinidad por el agua mientras que su afinidad por parafinas lineales e hidrocarburos para-

sustituidos es sorprendentemente alta. De aquí el amplio uso de estos adsorbentes en la remoción de orgánicos en sistemas acuosos.

La adsorción se puede definir como un proceso en el cual se extrae materia de una fase, llamada adsorbato. Éste se concentra por adherencia en la superficie de otra fase, a la cual se le conoce como adsorbente.

En general, existen tres tipos de adsorción: intercambio iónico, de Van der Waals o de naturaleza química.

El primer tipo es comúnmente llamado adsorción por intercambio iónico o adsorción por intercambio. En éste proceso, debido a la atracción electrostática en los lugares cargados de la superficie, los iones de una sustancia se concentran en dichos sitios.

La adsorción física o de Van der Waals es un proceso reversible y en este caso la molécula adsorbida está libre de trasladarse dentro de la interfase. Éste tipo de adsorción generalmente es favorecida a temperaturas bajas y presiones bajas y para llevar a cabo la reversibilidad del proceso, es decir desorber una sustancia, en general se emplean temperaturas altas y presiones bajas.

En el caso de la quimisorción o adsorción química existe cuando se presenta una interacción química entre el adsorbato y el adsorbente. Debido a que en los centros activos del adsorbente, el adsorbato forma unos enlaces fuertes las energías de adsorción son elevadas.

No es fácil distinguir entre una adsorción física y química pues la mayoría de los fenómenos de adsorción son combinaciones de los tres tipos mencionados anteriormente. Sin embargo, algunas diferencias son:

Tabla 1. Diferencias entre la Adsorción Física y la adsorción química.

Adsorción Física	Adsorción Química
❖ Fuerzas de Van der Waals	❖ Enlaces químicos
❖ Carácter exotérmico (1-10 Kcal* mol^{-1})	❖ Carácter exotérmico (10-100 Kcal* mol^{-1})
❖ Rápida	❖ Lenta
❖ Reversible	❖ Irreversible
❖ Formación de multicapas	❖ Sólo monocapa adsorbida
❖ Ocurre en todos los sólidos y en toda su superficie	❖ Ocurre en ciertos sólidos y en determinados puntos
❖ Dependencia lineal con respecto a la temperatura	❖ Dependencia exponencial con respecto a la temperatura

3.4 Difracción de Rayos X

En 1895 cuando Wilhelm Conrad Röntgen experimentaba en tubos de descarga con papel negro la producción de rayos catódicos, accidentalmente se dio cuenta que el haz de electrones producido en el cátodo incidía en el vidrio del tubo y generaba una radiación de pequeña intensidad a la cual denominó X; 17 años más tarde, un físico alemán llamado Max Von Laue junto con su equipo de colaboradores proponen que los átomos de un cristal están espaciados a una distancia tan corta que si se pudiera observar el arreglo global parecería el de una rejilla tridimensional, la cual funcionaría para difractar los rayos X como se muestra en la Figura 6.

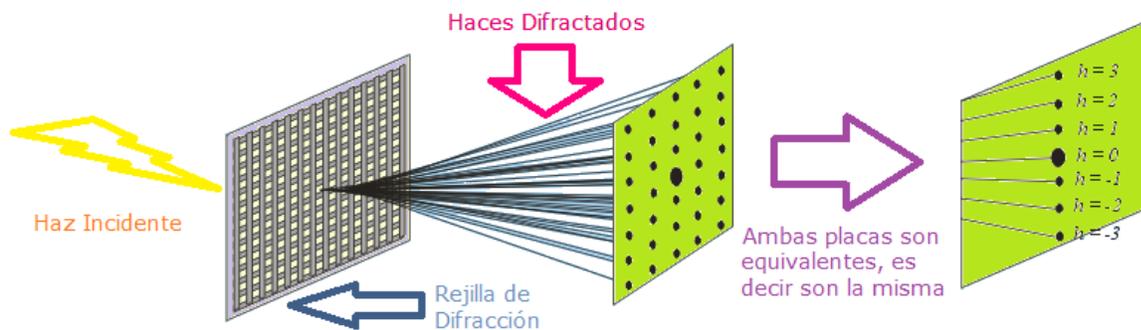


Figura 6. Diagrama de difracción.

En el modelo de Laue, la distribución de los puntos resultantes dependerá de las distribuciones de los átomos en el cristal. En el mismo año W.L. Bragg observó la similitud de la difracción a una reflexión ordinaria y dedujo una ecuación simple tratando la difracción como "reflexión" de los planos en la red cristalina: $2d \text{ seno } \theta = n\lambda$

Donde θ es el ángulo que forma el haz incidente y el reflejado con un plano cristalino fijo, "n" es un número entero, λ es la longitud de onda y "d" es el espacio interplanar entre los planos cristalinos.

Cuando los rayos X son difractados no solo por un cristal sino por una muestra compuesta de un gran número de partículas cristalinas orientadas azarosamente se produce un patrón de polvos.

El patrón de difracción de polvos es el método más comúnmente utilizado en la identificación de un material debido a que cada material cristalino tiene su propia "huella digital".

En el caso de las zeolitas, los datos de difracción de polvos se utilizan para identificar un material nuevo sintetizado o para monitorear los efectos de un tratamiento post-síntesis. En ambos casos, el patrón medido se compara con uno existente, ya sea en la elección de patrones de difracción de rayos X en polvo simulado de zeolitas (Treacy, Higgins y von Ballmoos, 1996), el archivo del patrón de difracción de la ICDD (PDF Database (Sets 1-144),

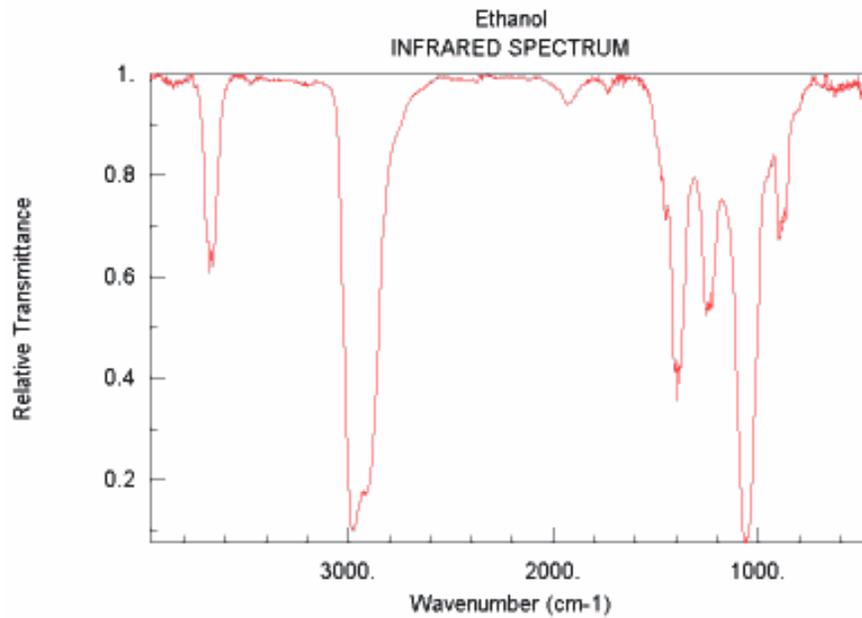
Copyright 1994, International Centre for Diffraction Data, 12 Campus Blvd., Newtown Square, PA 19073-3273, USA) o un difractograma obtenido de un material referencia. Los patrones de polvos, en el caso de las zeolitas, se obtienen en un intervalo 2θ de 0 a 50° .

3.5 Radiación Infrarroja [IR]

La región infrarroja (del latín, *infra*, <<debajo>> del rojo) del espectro electromagnético queda en el extremo de baja frecuencia o de ondas de longitud grande del espectro visible⁵³ [0.74 a 300 μm].

Los fotones de luz infrarroja no tienen la suficiente energía para producir transiciones electrónicas, sin embargo pueden hacer que grupos de átomos vibren con respecto al tipo de enlace con que estén conectados. Las transiciones vibracionales ocurren a distintos niveles de energía y las moléculas absorben la radiación infrarroja solo a ciertas longitudes de onda y frecuencias.³⁶

El uso de la espectroscopia infrarroja nos permite identificar la presencia de grupos funcionales particulares en diferentes compuestos, lo que hace posible obtener un espectro característico, Figura 7.



NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry>)

Figura 7. Ejemplo de un espectro de radiación infrarroja [IR].

En general, algunos cambios en el armazón de las zeolitas se pueden visualizar utilizando la región media infrarroja, 1300 a 300 cm^{-1} , ya que esta región contiene las vibraciones fundamentales del armazón estructural.

Según Flanigen (1971) cada especie de zeolita tiene un patrón infrarrojo típico que consiste de dos clases de vibraciones:

- (1) Aquéllas causadas por vibraciones internas de los tetraedros TO_4 del armazón que tienden a ser insensibles a modificaciones estructurales.

Alargamiento asimétrico..... 1250 – 950 cm^{-1}

Alargamiento simétrico..... 720 – 650 cm^{-1}

Enlace T-O 500 – 420 cm^{-1}

- (2) Vibraciones relacionadas a uniones externas entre tetraedros sensibles a la estructura del armazón.

Alargamiento asimétrico..... 1150 – 1050 cm^{-1}

Alargamiento simétrico.....	820 – 750 cm ⁻¹
Anillos Dobles	650 – 500 cm ⁻¹
Apertura de Poro	420 - 300 cm ⁻¹

La banda correspondiente a la apertura de poro se relaciona con el movimiento de en conjunto de vibraciones de los anillos que forman la apertura de poro de las zeolitas.

3.6 Espectroscopia de UV-visible

El instrumento utilizado en la espectroscopia ultravioleta-visible (región espectral de 10 a 750 nm) se llama espectrofotómetro UV/Vis. Este mide la intensidad de luz que pasa a través de la muestra (I) y la compara con la intensidad de luz antes de que está pase a través de la muestra (I_o). La relación I/I_o es llamada transmitancia, y usualmente se denota en *porcentaje (%T)*. La absorbancia (A) se relaciona con la transmitancia como:

$$A = - \log (\%T/100)$$

La espectroscopia UV/Vis se utiliza rutinariamente en la determinación cuantitativa de diferentes analitos, tales como iones de metales de transición, compuestos orgánicos altamente conjugados y macromoléculas biológicas.

La ley de Lambert-Beer establece que la absorbancia de una solución es directamente proporcional a la concentración de las especies adsorbidas en la solución y la longitud de onda. Por tanto, a una longitud de onda fija se puede determinar la concentración del soluto en la solución. Para esto es necesario conocer el cambio de absorbancia con la concentración, es decir, determinar una curva de calibración.

El espectrofotómetro UV-visible registra las longitudes de onda en donde hay absorción y la cuantifica, como se observa en la Figura 8. Las bandas del

espectro UV-visible son anchas porque incluyen la estructura fina de transiciones vibracionales y rotacionales de menor energía. El espectro se registra como Absorbancia contra Longitud de onda.

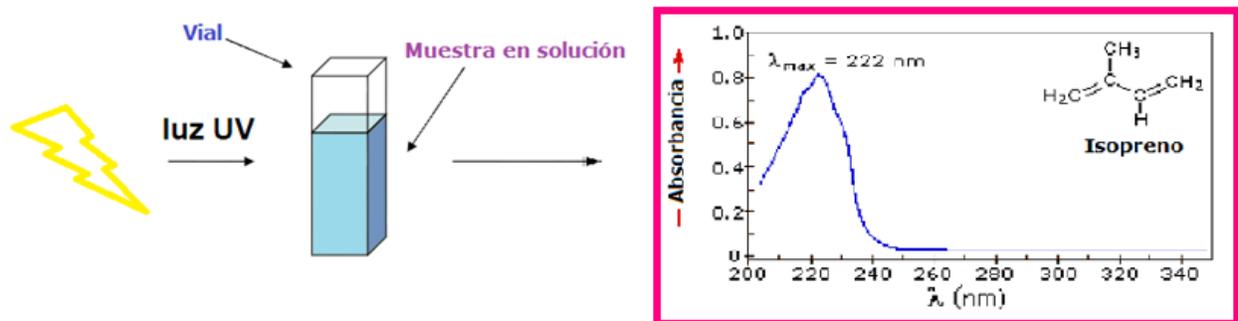


Figura 8. Diagrama de UV-visible y espectro que se obtiene de la prueba.

4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Reactivos:

- * Cáscara de arroz Ingenio San José de Zacatepec Morelos
- * Glicerol Anhidro (J. T Baker L03487)
- * Hidróxido de tetrapropil-amonio 1M (TPA) (Sigma Aldrich Lot 0001450516)
- * Agua destilada
- * Acetaminofén puro (98%)

Material:

- * Reactor de acero inoxidable con sello de teflón
- * Parrilla Corning Stirrer/Hot Plate
- * Mufla Felisa
- * Mufla Lindberg
- * Centrifuge 5804 Eppendorf
- * Estufa FEESA Electronics
- * Estufa Felisa Horno
- * Baño de agua con temperatura y velocidad de agitación controlada, DIAGGER 10L Shaking Waterbath

Equipo de caracterización:

- * Con el fin de identificar la estructura cristalina de la silicalita-1 se utilizó un equipo de Difracción de Rayos X, Siemens D500. Los difractogramas se obtuvieron utilizando una radiación $\text{CuK}\alpha_1$, un voltaje de operación de 30KV, una corriente de 20 mA y una velocidad de barrido de $2^\circ 2\theta/\text{min}$.
- * Con el fin de identificar las bandas correspondientes al armazón cristalino de la silicalita-1 y dar seguimiento al proceso de adsorción del acetaminofén, se analizaron las muestras sólidas por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR) en un espectrofotómetro Nicolet Nexus 670 FT-IR con óptica de CsI, llevándose a cabo 32 barridos por muestra con una resolución de 4 cm^{-1} .
- * Con el fin de dar seguimiento al proceso de adsorción en la fase líquida se utilizó un espectrofotómetro Shimadzu UV- Visible, Recording Spectrophotometer UV160U y celdas de metacrilato. El espectro se obtuvo en un intervalo de 200 a 1100 nm.

4.1 Síntesis de la Silicalita-1 a partir de cáscara de arroz

- * Para la obtención de la ceniza de cáscara de arroz, se introduce cáscara de arroz en un crisol y se calcina la muestra a una temperatura de 500°C por 24 horas.
- * Obtenida la ceniza, se pesan 2g y se agregan 20mL de glicerol, se lleva a 200°C , manteniendo la temperatura y la agitación constante durante 2 horas.
- * Una vez transcurrido el tiempo se deposita la solución en un reactor de acero inoxidable con sello de teflón y se le añaden 5.25 mL de

TPA y 17.25 mL de agua destilada. Se introduce el reactor en la estufa a 135 °C por 72 horas.

- * Posteriormente se lava el producto y se centrifuga a 5000 RPM durante 15 minutos; 3 veces. Para separar el sólido del glicerol.
- * El glicerol se deposita en residuos y el sólido (Silicalita-1) se introduce en una estufa de secado a 100 °C por 24 horas, para eliminar el exceso de agua.
- * Finalmente, la muestra se calcina a 500°C por 24 horas.

4.2 Elaboración de curva de calibración del principio activo (Acetaminofén)

Con el fin de conocer el efecto de la concentración en el espectro UV-visible se realizó una curva de calibración utilizando diferentes concentraciones de acetaminofén.

- * Considerando que para la lectura del UV-visible se debe tener una concentración de 10^{-3} M mínima para que pueda ser detectado por el UV-visible. Se prepara una solución de acetaminofén con una concentración de 0.3815 mmol/L; la cual se considera como 100% de concentración.
- * A partir de la disolución anterior se preparan disoluciones al 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80% y 90%.
- * Se obtiene el espectro UV-Visible de las diferentes concentraciones.
- * Se elabora un gráfico (curva de calibración) de concentración contra absorbancia, se ajusta una ecuación.

4.3 Obtención de parámetros concentración óptima, velocidad de agitación y temperatura

De acuerdo a los resultados anteriores se elige la concentración mínima visible en el espectro con el fin de determinar los parámetros experimentales necesarios para llevar a cabo las pruebas de adsorción.

- * Se escoge una concentración, en este caso 10%.
- * Se toman 5 mL de la solución preparada al 10% (0.03815 mmol/L) y se les añaden 50 mg de Silicalita-1, sintetizada a partir de cáscara de arroz.
- * Se colocan las muestras en un baño de agua y se realizaron pruebas de 72 horas cada una con velocidad de agitación y temperatura constante.
- * Una vez observada la adsorción de la muestra se hacen pruebas variando la velocidad de agitación (50, 100 y 120 RPM).
- * Después de encontrar la velocidad de agitación adecuada para llevar a cabo la optimización del proceso de adsorción se realizan pruebas a diferentes temperaturas (30°C y 40°C). No se hacen a una temperatura mayor debido a que la descomposición del acetaminofén se presenta a los 45°C.

4.4 Efecto de la masa de adsorbente

Para encontrar la cantidad óptima de Silicalita-1 que se debe añadir para llevar a cabo el proceso se realizan diferentes pruebas de adsorción con 4 masas diferentes (50, 100, 150 y 200 mg).

- * Se preparan 20 disoluciones de acetaminofén/agua de 5mL con una concentración al 10%.
- * Se pesan 20 muestras de Silicalita-1 (la cantidad dependerá de la corrida que se esté realizando).

- * Se agrega a cada disolución de acetaminofén una muestra de Silicalita-1.
- * Se introducen las muestras con las disoluciones en el baño de agua.
- * Se hacen mediciones por duplicado cada 15 minutos durante la primer hora, posteriormente se hacen mediciones a las 2, 3, 4, 5, 24, 48 y 72 horas.
- * Conforme se sacan las muestras se separa el sólido del líquido mediante centrifugación a 5000 RPM por 10 minutos; 3 veces.
- * El líquido se analiza por UV-Visible para obtener la absorbancia y con la curva patrón del acetaminofén se obtiene la concentración actual de la muestra. Se hace un gráfico de concentración contra tiempo para observar el comportamiento de la adsorción.
- * El sólido se somete a secado a temperatura ambiente y una vez seco se analiza por FT-IR.

5. RESULTADOS

5.1 Rayos X Silicalita-1

Con el fin de corroborar la formación de la estructura cristalina de la silicalita-1 se obtuvo el difractograma de la muestra sintetizada a partir de cenizas de cáscara de arroz (Gráfico 1) y se comparo con el difractograma publicado por la Asociación Internacional de Zeolitas (*Database of Zeolite Structure* <http://www.iza-structure.org/databases/>) (Gráfico 2).

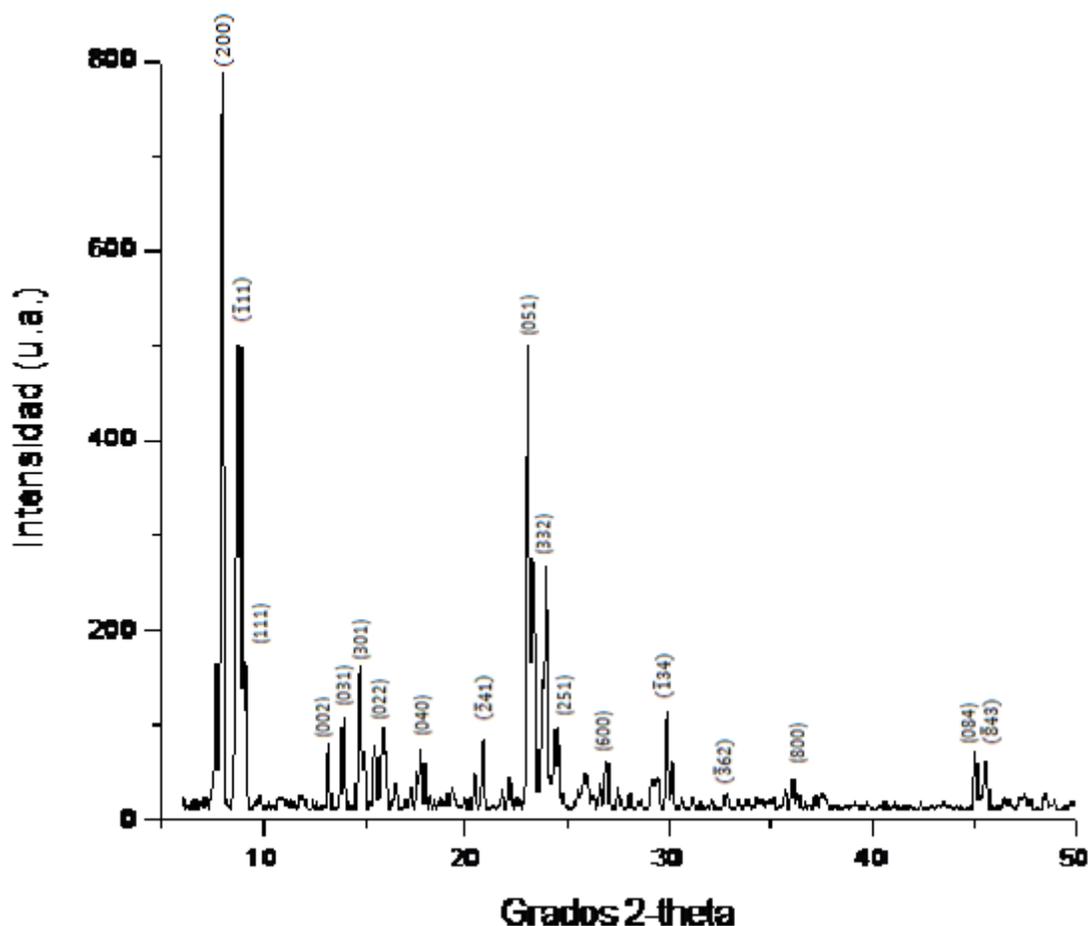


Gráfico 1. Difractograma de la Silicalita-1 sintetizada a partir de cáscara de arroz.

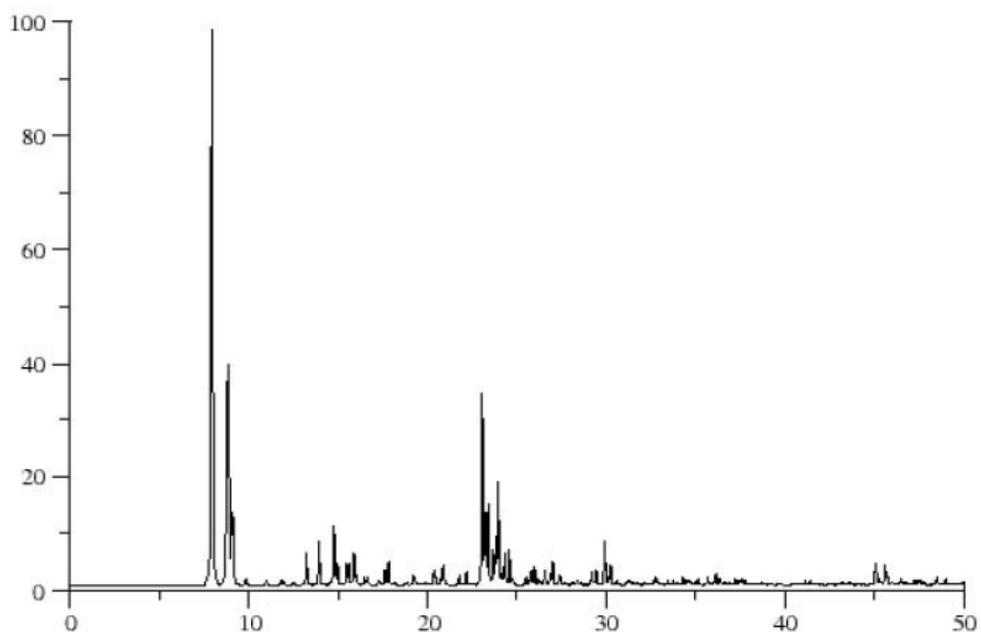


Gráfico 2. Patrón de Polvos de la zeolita tipo MFI calcinada, publicado por la Asociación Internacional de Zeolitas (IZA por sus siglas en inglés).

5.2 Espectroscopia UV-visible (Disoluciones Acetaminofén/Agua)

5.2.1 Preparación de la curva de ajuste. UV- visible.

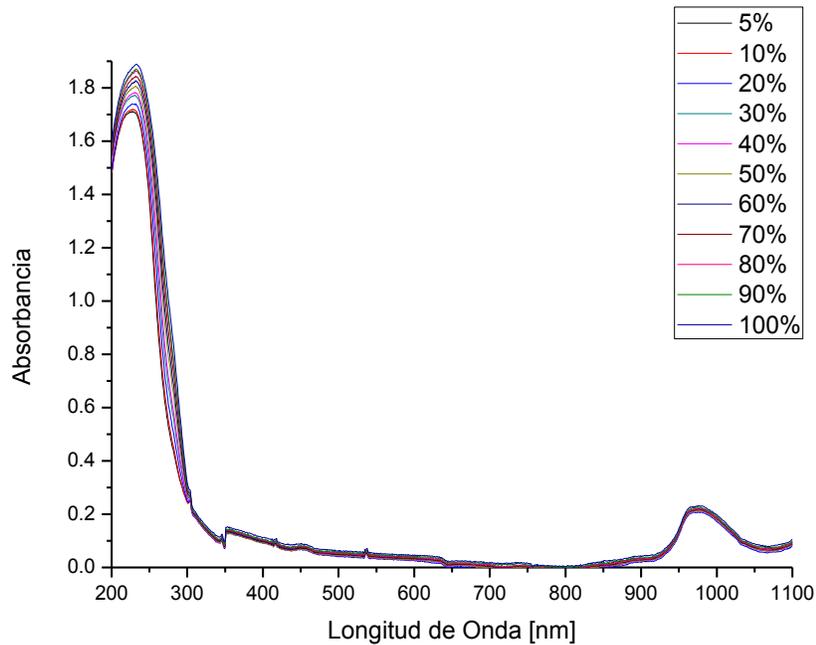


Gráfico 3. Curva de calibración con las diferentes concentraciones de la solución de acetaminofén.

Se obtuvo la curva de calibración con las diferentes concentraciones de la solución de acetaminofén (Gráfico 3) y se encontró que el máximo que nos permite observar el cambio de concentración en las soluciones se encuentra en una longitud de onda de 237 nm (Gráfico 4).

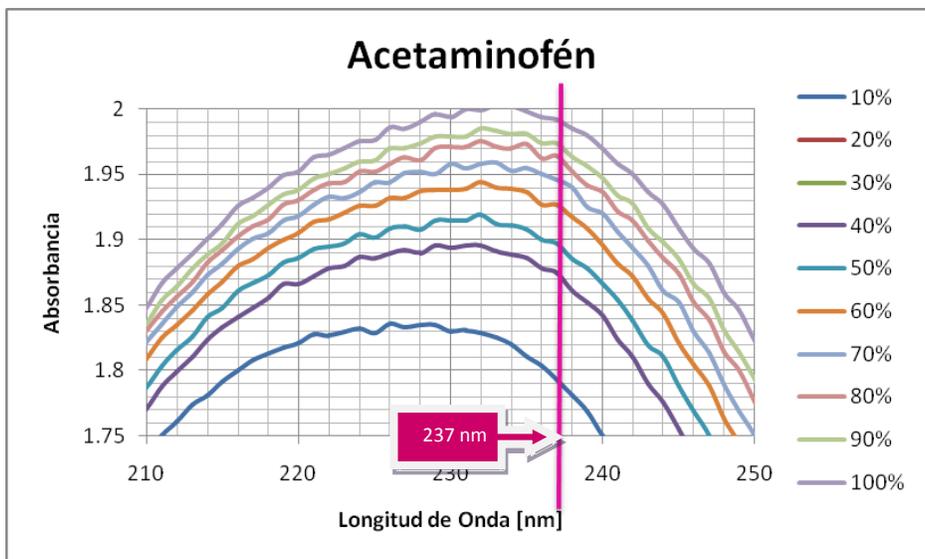


Gráfico 4. Representa la longitud de onda a la que se realizan las lecturas de absorbancia.

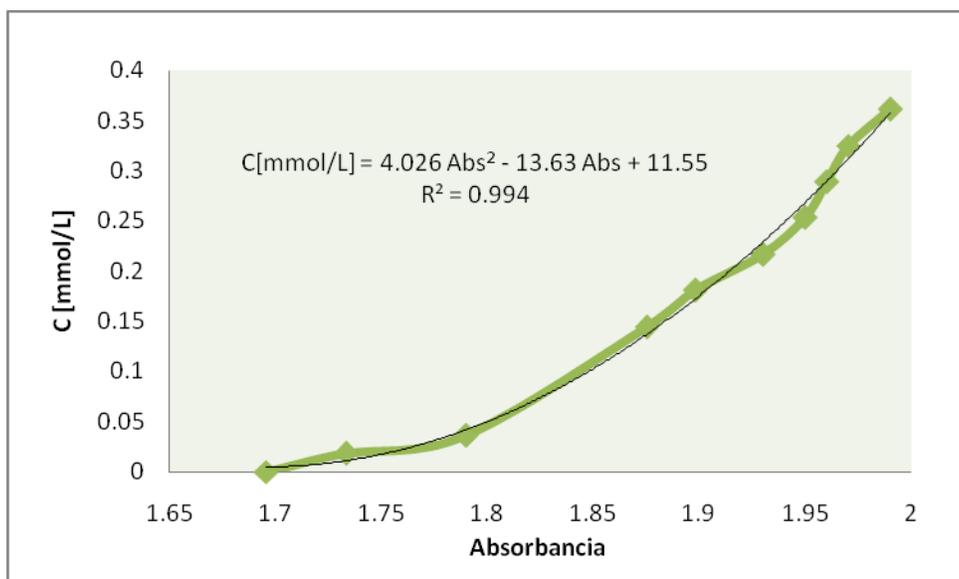


Gráfico 5. Curva de ajuste de la concentración en mmol/L con respecto a la absorbancia.

5.2.2 Obtención de Parámetros Experimentales: velocidad de agitación y temperatura.

Inicialmente se monitoreo el cambio de concentración respecto al tiempo utilizando una concentración inicial de acetaminofén de 0.03815 mmol/L (disolución al 10%), observándose una adsorción superior al 30% (Gráfico 6).

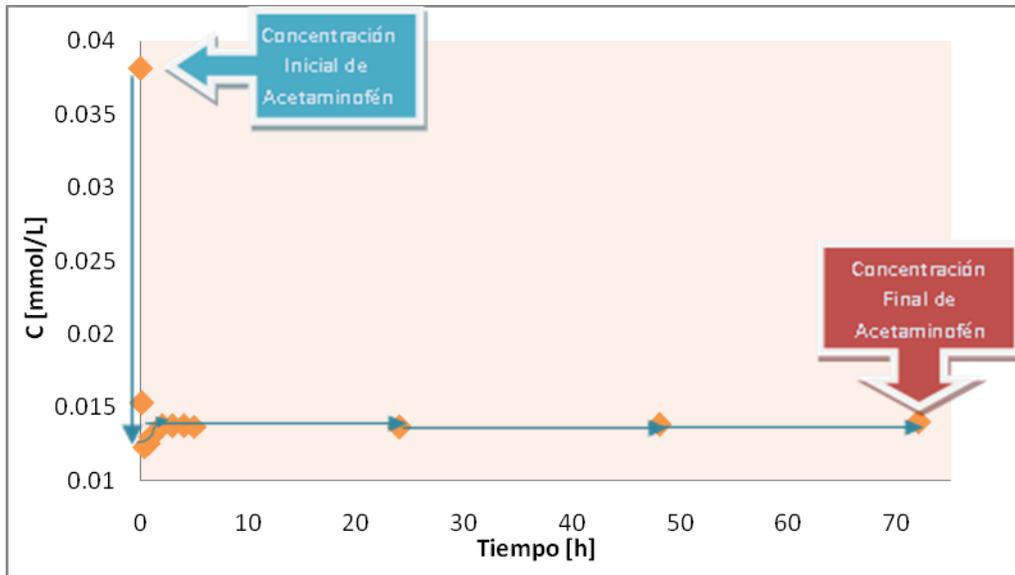


Gráfico 6. Adsorción de acetaminofén con 50 mg de Silicalita-1 (72 horas). Variación de la concentración en mmol /L respecto al tiempo en horas.

Posteriormente, se monitorea el cambio en concentración en el equilibrio cuando la solución es sometida a un proceso de adsorción con agitación a velocidad variable (Gráfico 7) ó a temperatura variable (Gráfico 8).

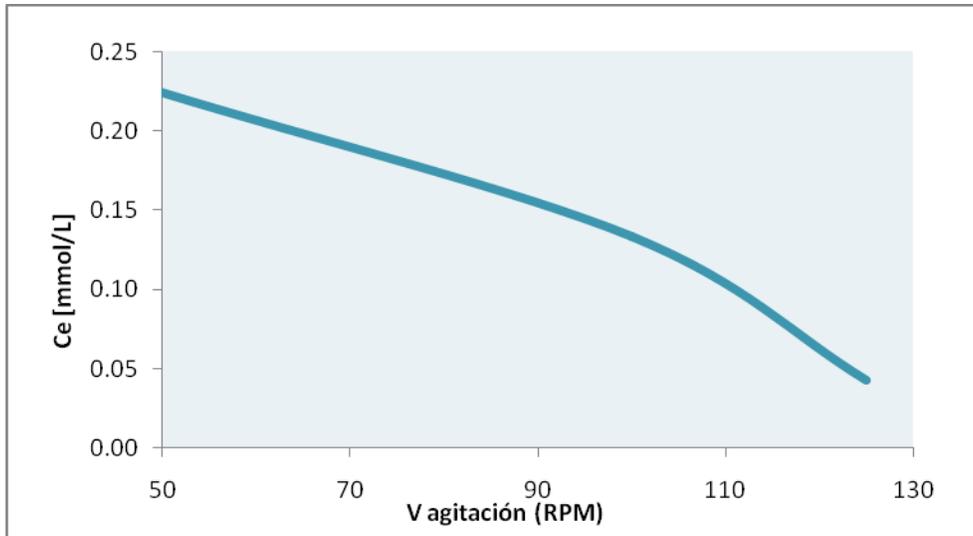


Gráfico 7. Variación de la concentración en mmol/L con respecto a la Velocidad de agitación.

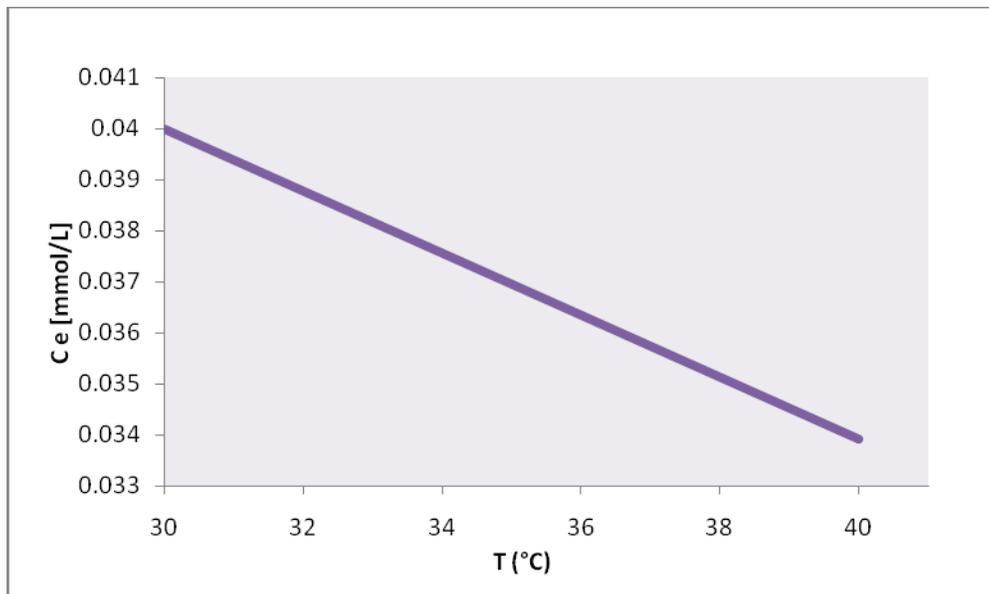


Gráfico 8. Variación de la concentración en mmol/L con respecto a la Temperatura.

De aquí se pudo establecer que las condiciones óptimas para llevar a cabo el proceso de adsorción de acetaminofén con silicalita-1 son: 35 °C y 120 RPM para una concentración de acetaminofén del 10%.

5.2.3 Prueba Adsorción: Efecto de la masa de adsorbente.

Con la finalidad de conocer el efecto que tiene el aumento de la masa en la capacidad de adsorción de la silicalita-1 se procedió a repetir la prueba de adsorción realizada con 50 mg de silicalita-1 pero variando la cantidad de zeolita utilizada (Gráfico 9). Estas pruebas se realizan con las condiciones óptimas establecidas anteriormente.

En general se observó que el comportamiento es el mismo cuando se utiliza una masa de silicalita-1 igual o superior a los 100 mg (Gráfico 10).

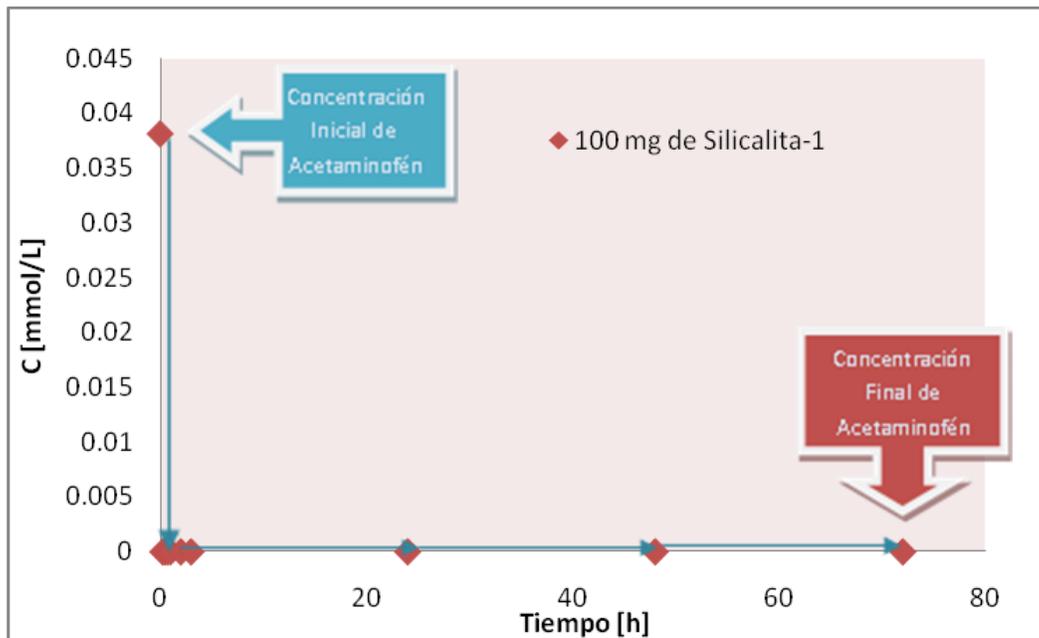


Gráfico 9. Adsorción de acetaminofén con 100 mg, 150 mg y 200 mg de Silicalita-1 (72 horas). Variación de la concentración en mmol /L respecto al tiempo en horas.

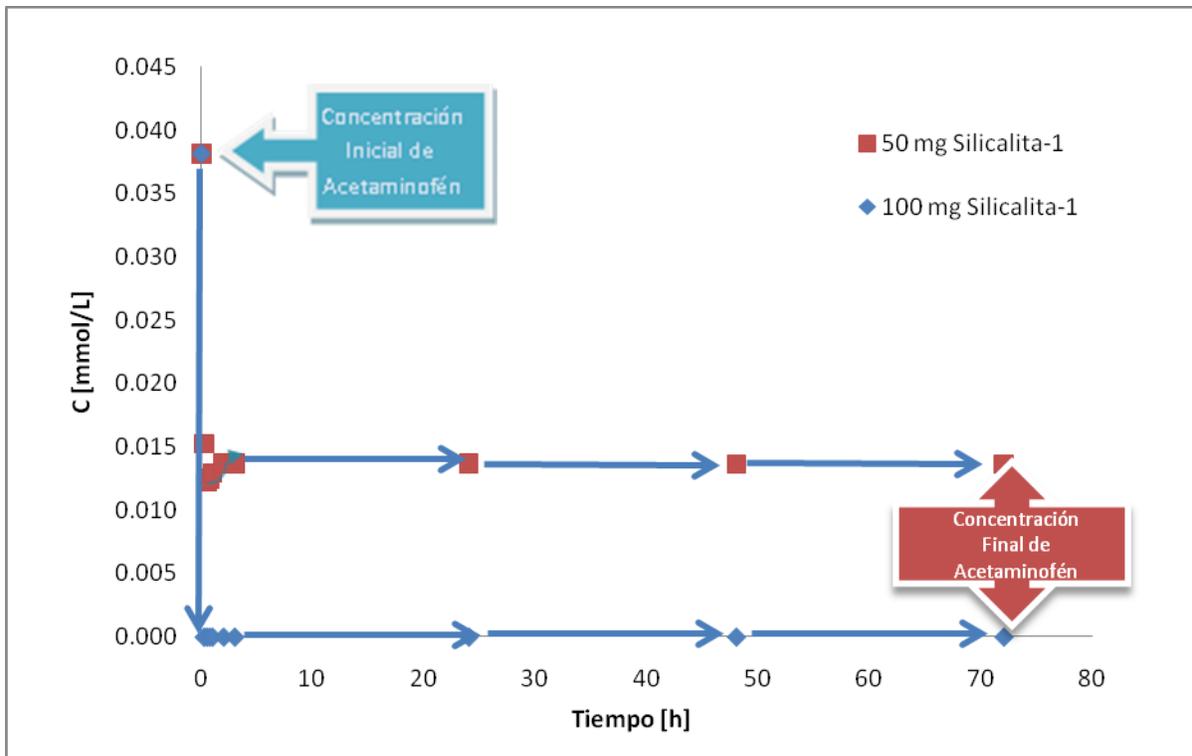


Gráfico 10. Gráfico comparativo de la adsorción con 50 mg de Silicalita-1 y 100mg de Silicalita-1.

Debido a los resultados anteriores en donde se ve muy abrupto el cambio en la concentración durante los primeros minutos, se procedió a hacer un análisis por minuto durante el rango de 0 minutos a 15 minutos, para observar el proceso (Gráfico 11).

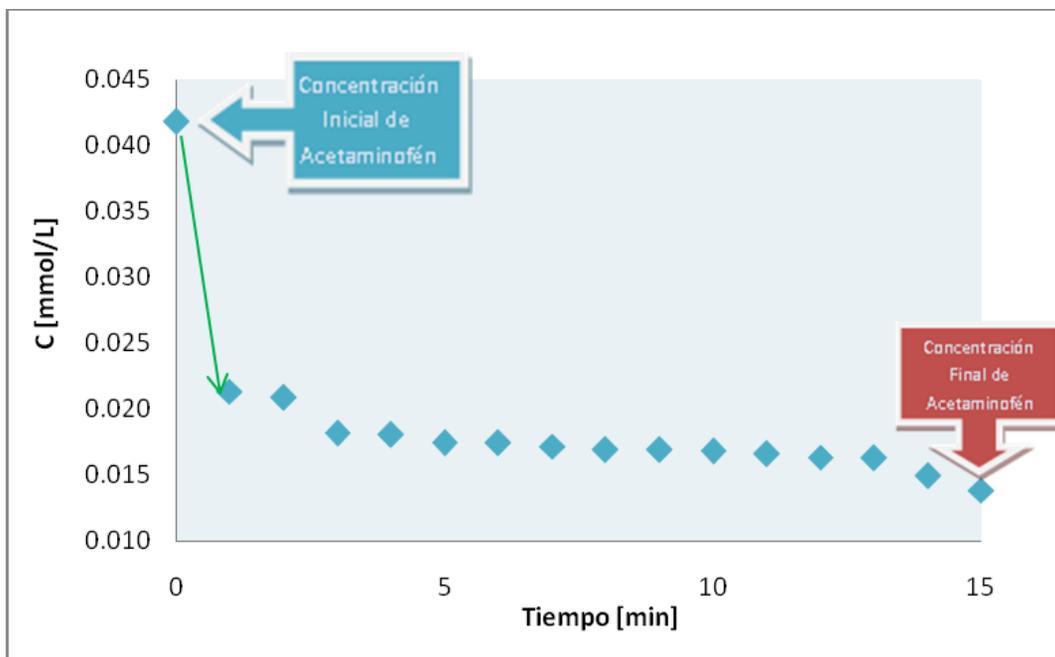


Gráfico 11. Adsorción de acetaminofén con 50 mg de Silicalita-1 (15 minutos). Variación de la concentración en mmol /L respecto al tiempo en minutos.

5.3 Espectroscopia FT-IR

Como se menciona con anterioridad las zeolitas presentan un patrón infrarrojo típico que se ve modificado cuando se adsorbe algún compuesto visible en el infrarrojo. Con la finalidad de conocer el grado de adsorción del acetaminofén en la silicalita-1 se obtuvieron los difractogramas, en primera instancia los compuestos puros (acetaminofén [Gráfico 12], silicalita-1 [Gráfico 13], comparativo acetaminofén – silicalita [Gráfico 14]) y en segunda los de las muestras de silicalita-1 posteriores a la adsorción.

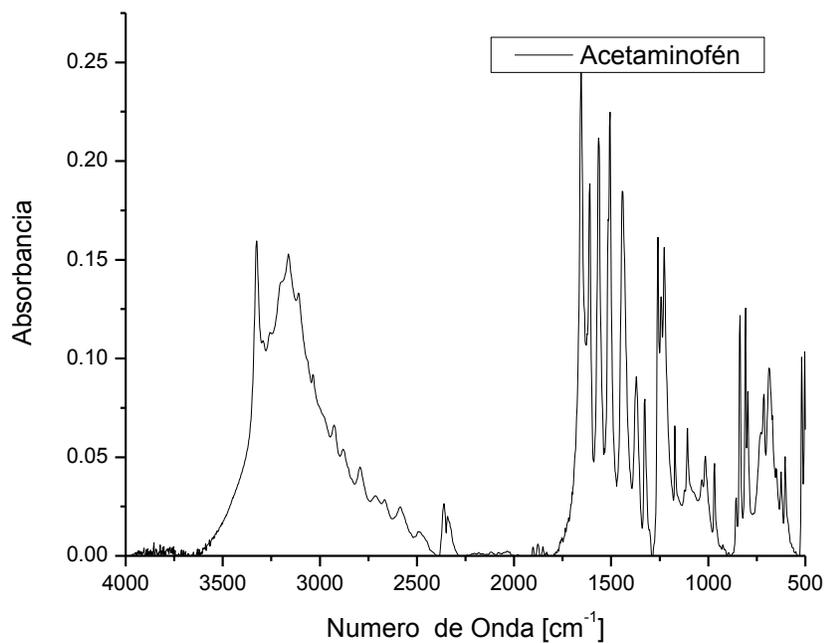


Gráfico 12. Espectro FT- IR del acetaminofén puro (4000-400 cm^{-1}).

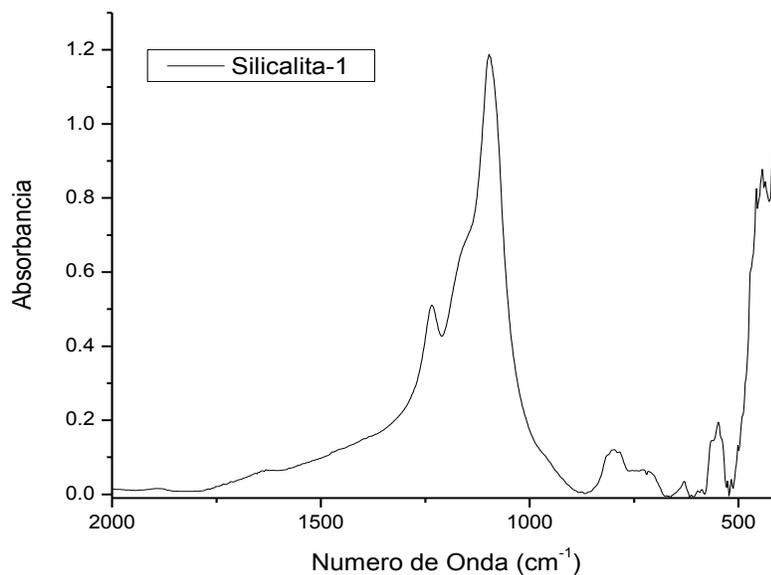


Gráfico 13. Espectro FT- IR de la Silicalita-1 sintetizada a partir de la cáscara de arroz.

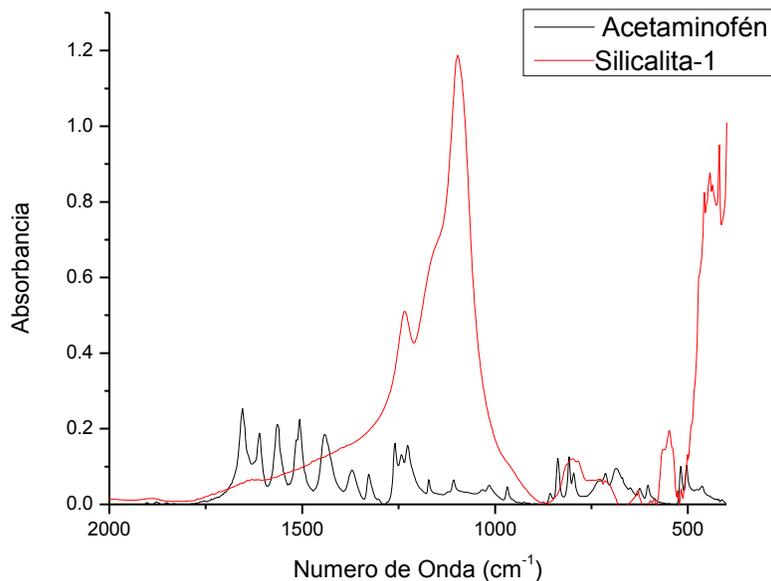


Gráfico 14. Espectro comparativo FT- IR del Acetaminofén-Silicalita-1.

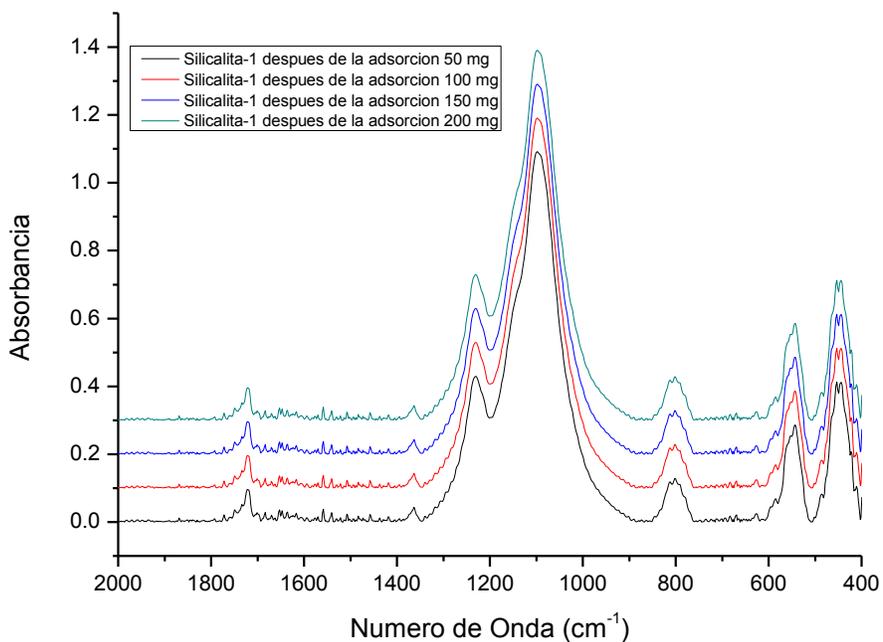


Gráfico 15. Espectro FT- IR del efecto del cambio de masa de la Silicalita-1 en la adsorción del acetaminofén.

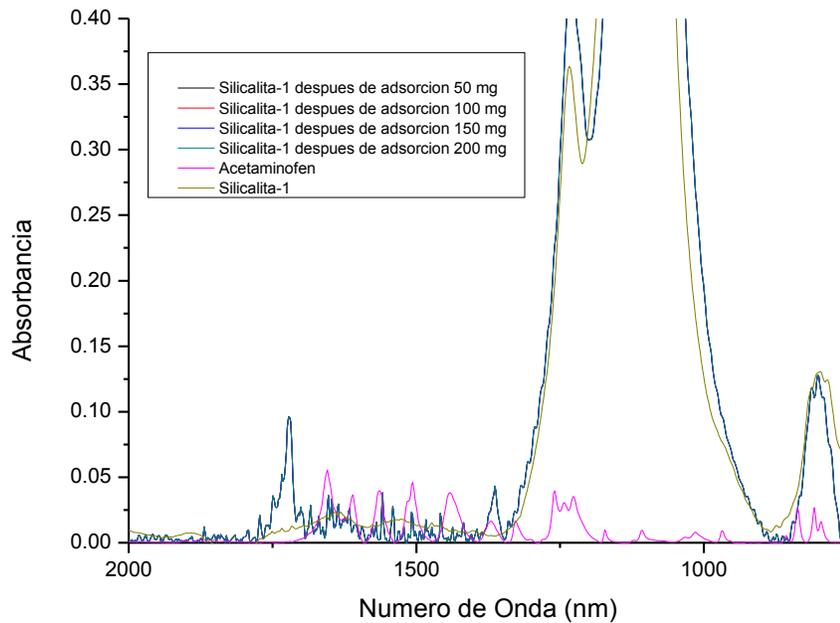


Gráfico 16. Espectro FT- IR comparativo del efecto del cambio de masa de la Silicalita-1 en la adsorción del acetaminofén.

Posteriormente, con el fin conocer el tipo de adsorción en la silicalita-1, se analizaron las mismas muestras por FT-IR, después de 10 días guardadas a temperatura ambiente. En los difractogramas obtenidos podemos observar que la señal debida al acetaminofén desaparece [Gráfico 17 y 18].

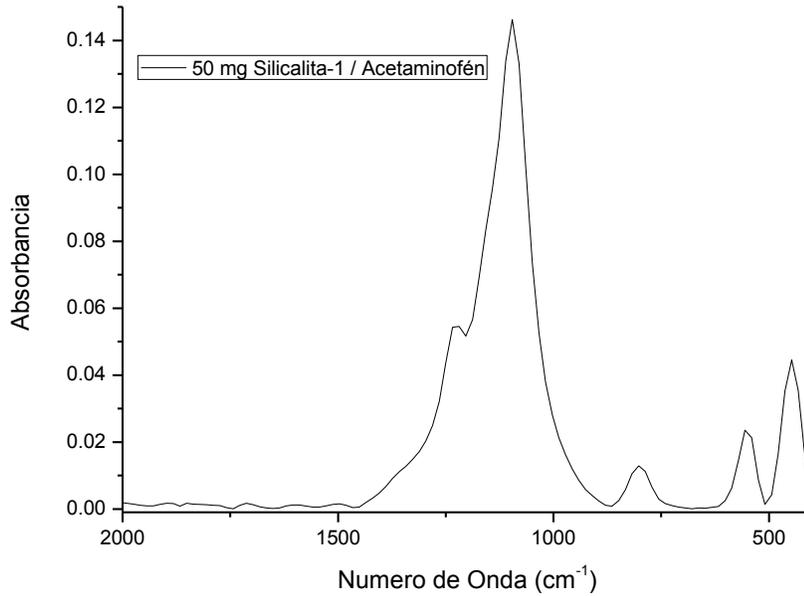


Gráfico 17. *Análisis de FT- IR, 10 días después de la prueba de adsorción de acetaminofén a la muestra de 50 mg de Silicalita-1.*

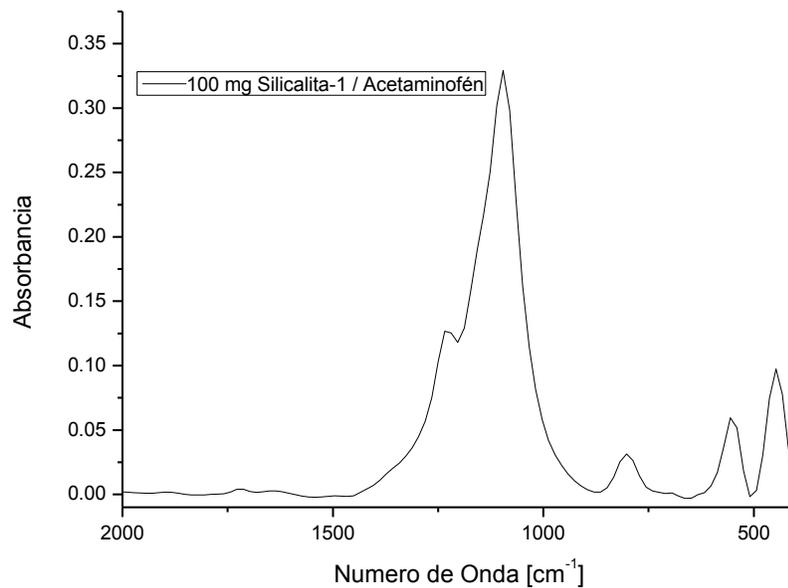


Gráfico 18. *Análisis de FT- IR, 10 días después de la prueba de adsorción de acetaminofén a la muestra de 100 mg de Silicalita-1.*

6. ANÁLISIS DE RESULTADOS

Con ayuda de la difracción de rayos X se pudo verificar que la muestra sintetizada corresponde a una silicalita-1 con una cristalinidad superior al 75%.

Una vez que se obtuvo la silicalita-1 se procedió a la preparación de la curva patrón en la cual se encontró que a 237 nm se localiza la longitud de onda característica para la solución acetaminofén-agua. Es decir, en ésta longitud se puede ver el comportamiento de la variación de la concentración de acetaminofén con respecto a la absorbancia en las diferentes concentraciones.

Con la curva patrón se pudieron realizar las conversiones de las lecturas de cada muestra obtenidas con el equipo de UV-visible a unidades de concentración en mmol/L, utilizando el polinomio de segundo orden:

$$C \left[\frac{\text{mmol}}{\text{L}} \right] = 4.026 \text{ Abs}^2 - 13.63 \text{ Abs} + 11.55$$

Para optimizar los resultados de adsorción del acetaminofén se definen los valores de los parámetros experimentales que afectan el porcentaje de adsorción como lo es la velocidad de agitación y la temperatura para así obtener una remoción de acetaminofén con alta eficiencia.

Para el análisis, se realizaron pruebas en las cuales en primera instancia se mantuvo constante uno de los parámetros, en principio el parámetro temperatura se fija en 30°C, para llevar a cabo el análisis de la velocidad de agitación. De manera general podemos observar que a medida que se aumenta la velocidad de agitación se obtiene una mejor remoción, es decir una disminución en la concentración de acetaminofén en la disolución. Por lo que la velocidad de agitación óptima se establece de 120 RPM [Gráfico 7].

Una vez que se obtuvo la velocidad óptima de remoción, se mantiene constante en 120 RPM y se procede al análisis de otro parámetro importante dentro del proceso de adsorción; la temperatura.

Para este caso también se realizaron pruebas a diferentes temperaturas (30 °C y 40 °C) y como se ilustra en el Gráfico 8, conforme se incrementa la temperatura, la concentración de acetaminofén disminuye.

Al transcurrir las 72 horas de baño térmico a 120 RPM, la concentración final es mayor a temperaturas altas por lo que la temperatura óptima para una mejor remoción se establece en 35 °C, no se puede realizar la prueba de adsorción a temperaturas más altas debido a que el acetaminofén se descompone a los 45 °C.

Otro parámetro importante es la masa de silicalita-1 utilizada con el fin de optimizar el proceso y obtener una buena eficiencia. Con el fin de conocer la cantidad óptima de silicalita-1 que nos permita tener una remoción alta se realizaron pruebas con diferentes cantidades de zeolita. De los resultados obtenidos se encontró que la remoción máxima con 50 mg de silicalita-1 fue del 35.87 % mientras que para 100 mg, 150 mg y 200 mg el porcentaje de remoción fue del 100% de una concentración de acetaminofén inicial de 0.03815 mmol/L (Gráfico 10).

Como se observa en los gráficos del proceso de adsorción existe una caída abrupta, para el proceso de adsorción con 50 mg, en los primeros minutos y posteriormente un ascenso en la concentración. Con el fin de analizar este comportamiento se realizó un análisis de UV-visible minuto a minuto hasta alcanzar los 15 minutos [Gráfico 11] y podemos observar que cerca del 50% del acetaminofén es adsorbido instantáneamente (minuto 1) para posteriormente continuar con una velocidad de adsorción moderada. Sin embargo, podemos también observar que se presenta otra adsorción

importante entre las 5 y las 20 horas de agitación por lo que sería conveniente llevar a cabo un monitoreo en tiempos más cortos.

Con el fin de monitorear la presencia del acetaminofén en la silicalita-1 después del proceso de adsorción se recurrió a la espectroscopia infrarroja.

En el Gráfico 14 se muestra una comparación entre la silicalita-1 antes del proceso de adsorción y el acetaminofén puro, de aquí podemos apreciar que las bandas presentes en el acetaminofén en el intervalo de 1800 a 1500 cm^{-1} no se traslapan con las bandas de la silicalita-1, lo que nos permite utilizar esta técnica para monitorear la presencia del acetaminofén en la silicalita-1.

Para comprobar lo anterior se hace un gráfico comparativo entre el espectro del acetaminofén puro y la silicalita-1 después de la adsorción, estos se reflejaron en el Gráfico 16, en el cual se corrobora que las bandas en dichas longitudes de onda son bandas características del acetaminofén.

Por lo tanto, con el estudio de IR se confirman los resultados obtenidos por UV-visible, es decir que se está llevando a cabo un proceso de adsorción.

Finalmente, con el fin de saber si se tiene un proceso de fisorción o quimisorción, las muestras previamente adsorbidas se mantienen a temperatura ambiente durante 10 días y se vuelven a obtener los espectros FT-IR de las muestras. De los Gráficos 17 y 18 podemos observar que las bandas correspondientes al acetaminofén ya no están presentes lo que nos permite establecer que tenemos un proceso de fisorción.

7. CONCLUSIONES

En base al trabajo desarrollado se puede destacar que la silicalita-1 sintetizada a partir de cenizas de la cáscara de arroz provee un material con un alto potencial adsorbente de fármacos como el paracetamol o acetaminofén. Estudios previos reportan que, tanto por procesos naturales como por tratamientos de ingeniería, el porcentaje de remoción oscila alrededor del 70%, con concentraciones entre 5000 y 37000 ng/L. De aquí la importancia en los resultados alcanzados con un proceso de adsorción que permite una remoción del 100% con concentraciones superiores a las mencionadas, 5,767,100 ng/L.

Las condiciones experimentales establecidas para el proceso de adsorción como la temperatura, 35°C, y la velocidad de agitación, 120 RPM, nos permitieron lograr una remoción de 5,767,100 ng/L de acetaminofén presente en solución acuosa. Es decir, utilizando silicalita-1 proveniente de cenizas de cáscara de arroz se requieren 20 g para adsorber aprox. 5,700,000 ng de acetaminofén, lo que representa una capacidad de adsorción de 288,360 ng de acetaminofén/g de silicalita-1.

Estudios posteriores nos permitirán optimizar la eficiencia del proceso de adsorción por medio de la búsqueda de la masa mínima necesaria de silicalita-1 que retenga el 100% de una solución de acetaminofén con una concentración de 0.03815 mmol/L (5,767,100 ng/L) con el fin de utilizar menos recursos y/o evaluar el efecto de la disminución de la temperatura con el fin de disminuir el gasto energético.

En base a lo anterior se puede concluir que la silicalita-1, proveniente de cenizas de cáscara de arroz, es un adsorbente idóneo para la adsorción de acetaminofén presente en solución acuosa bajo las condiciones en las que se llevó a cabo la experimentación.

8. BIBLIOGRAFÍA

1. Aguirre Salgado (2009) Tesis. Adsorción de Cd^{2+} y 4-Clorofenol por Silicalita-1 sintetizada a partir de la cáscara de arroz. Universidad Nacional Autónoma de México. Facultad de Estudios Superiores Zaragoza. Páginas 7, 8, 14-27. *Apartados 3.2, 3.3, 3.4, 4.1, 4.2.*
2. Valverde, Bienvenido Sarria, José Monteagudo (2007). Análisis comparativo de las características fisicoquímicas de la cascarilla de arroz. Scientia et Technica Año XIII, N°37. Universidad Tecnológica de Pereira. Páginas 255-260. *Apartado 1 y 2.*
3. Amit Bhatnagar, Mika Sillanpää (2010). Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment - A review. Chemical Engineering Journal 157. Páginas 277-296. *Apartado 1 y 2.*
4. Amrita Pal, Karina Yew-Hoong Gin, Angela Yu-Chen Lin, Martin Reinhard (2010). Impacts of emerging organic contaminants on freshwater resources: Review of recent occurrences, sources, fate and effects. Science of the Total Environment, ELSEVIER, 408. Páginas 6062-6069. *Apartado 1 y 2.*
5. Artur P. Terzyk, Gerhard Rychlicki (2000). The influence of activated carbon surface chemical composition on the adsorption of acetaminophen (paracetamol) in vitro. The temperature dependence of adsorption at the neutral pH. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 163. Páginas 135-150. *Apartado 4.4.*
6. Bosch y Schiffter (2003). La zeolita: Una piedra que hierve. La ciencia para todos. Vol. 55. Páginas 1-84. *Apartados 1, 2, 3.1, 3.2.*

7. Bueno MJM, Aguera A, Gómez MJ., Hernando MD., García-Reyes JF., Fernández-Alba AR (2007). Application of liquid chromatography/quadruple-linear ion trap mass spectrometry and time-of-flight mass spectrometry to the determination of pharmaceuticals and related contaminants in wastewater. *Analytical Chemistry*, 79. Páginas 9372-9384; 2007. *Apartado 1 y 2.*
8. Carlos Núñez Valdés. Departamento de Química- Física. Apuntes UV-visible (2011). Universidad de la Habana, Cuba. Facultad de Química. Páginas 14-22, 27-30. *Apartado 3.5.*
9. Carol Bainbridge, Ernest Kelly y Douglas Walkling (1977). In Vitro Adsorption of Acetaminophen onto Activated Charcoal. *Journal of Pharmaceutical Sciences*. Vol. 66, No. 4. Páginas 480-483. *Apartado 3.3.*
10. Christopher Rhodes (2007). Zeolites: physical aspects and environmental applications. *The Royal Society of Chemistry* Vol. 103. Páginas 287-325. *Apartado 3.1.*
11. Cruz Garritz, Chamizo y Garritz (2002). Estructura Atómica: Un enfoque Químico. Pearson Educación. Páginas 88-91, 705. *Apartados 3.4, 3.5, 3.6.*
12. Cullity (1956). *Elements of X-Ray Diffraction*. Addison-Wesley Publishing Company. *Apartado 3.4.*
13. Ruthven (1984). *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*, John Wiley and Sons. *Apartado 3.3.*
14. Broughton, UOP Process, Des Plaines (1977). III. Bulk Separation via Adsorption. *Chemical Engineering Progress* 73 Vol. 10. Páginas 49-51. *Apartado 1 y 2.*

15. Breck, Union Carbide, Tarrytown (1977). Advances in Adsorption. Chemical Engineering Progress 73 Vol. 10. Páginas 44-48; 1977. *Apartado 1 y 2.*
16. Daughton y Ternes (1999) Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change? *Environ Health Perspect.* Vol. 107. Páginas 907–937. *Apartado 1 y 2.*
17. Diego Chiappetta, Ana Rodríguez Llimós, Natalia Witte, María Széliga, Viviana Nielman y Carlos Bregni (2004). Enmascaramiento de Sabor de Paracetamol Utilizando Microencapsulación. Acta Farmacéutica Bonaerense Vol. 23. No. 3. Páginas 292-296; 2004. *Apéndice B.*
18. Bergna, William Roberts. Colloidal Silica. Fundamentals and Applications. Collection: Surfactant science series. Volume 131. Edited by Horacio. Páginas 589, 592. *Apartado 3.2.*
19. Flanigen (1983). Adsorption properties of molecular sieve zeolites. International Committee on Natural Zeolites. Páginas 55-68. *Apartados 3.1, 3.3.*
20. Flanigen y Khatami (1986). Infrared Structural Studies of Zeolite Frameworks. Molecular Sieve Zeolites-1. Vol. 6. Páginas 201-220. *Apartado 3.7.*
21. Flanigen (1971). "Infrared structural studies of zeolite frameworks", Advances in Chemistry Series Vol. 101. No.6. *Apartado 3.5.*
22. Pacheco Malagón, Sánchez Flores, Saniger Blesa, Baños, Pérez Romo, Valente, Guzmán Castillo, Hernández Beltrán y Fripiat (2007). "New synthesis technique of supported ZSM-5 using órgano-alumino.silicic gels". Microporous and Mesoporous Materials. Vol. 100 Página 70.

23. Nichols y Frampton (1998). Physicochemical characterization of the orthorhombic polymorph of paracetamol crystallized from solution. *Journal of Pharmaceutical Sciences*. Vol. 87 No. 6. Páginas 684-693. *Apartado 7*.
24. Georg Widmann (2001). Interpreting TGA curves. UserCom. Information for users of Metter Toledo thermal analysis systems. Páginas 1-4. *Apartado 3.7*.
25. Gómez, Petrovic, Fernandez Alba, Barcelo (2006). Determination of pharmaceuticals of various therapeutic classes by solid-phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry analysis in hospital effluent wastewaters. *Journal of Chromatography A*. 1114. Páginas 224-233. *Apartado 1 y 2*.
26. Gopalakrishnan Rengarajan, Enke y Beiner (2007). Crystallization Behavior of Acetaminophen in Nanopores. *The Open Physical Chemistry Journal*. Vol. 1. Páginas 18-24. *Apartado 7 y Apéndice B (Acetaminofén)*.
27. Grupo de investigación de recursos hídricos. Hidrogeoquímica. Instituto Universitario de Plaguicidas y Aguas (IUPA). Universidad Jaume I de Castellón. Lección 17: Procesos de adsorción. *Apartado 3.3*.
28. Halling Sorensen, Nors Nielsen, Lanzky Ingerslev, Holten Lutzhoft and Jorgensen (1998). Occurrence, Fate and Effects of Pharmaceutical Substances in the Environment- A Review. *Chemosphere*. 36 (2): 357-393. *Apartado 1 y 2*.
29. Vergili y Barlas (2009). Removal of selected pharmaceutical compounds from water by an organic polymer resin. *Journal of Scientific & Industrial Research*. Vol. 68. Páginas 417-425. *Apartado 3.3*.

30. Izabela Naydenova, Svetlana Mintova, Suzanne Martin y Vincent Toal (2008). Nanocomposites for novel holographic applications. Society of Photographic Instrumentation Engineers (SPIE). Páginas 1-4. *Apartado 3.2.*
31. Carter. The adsorption separation process. The University of Birmingham, Birmingham B15 2TT, U. K. Páginas 76-91. *Apartado 1 y 2.*
32. Jalin Zambrano (2008). Tesis: Síntesis y caracterización de una zeolita del tipo MFI con incorporación de Ni por el método Sol-Gel para el uso en la reducción catalítica selectiva del NOx. Universidad de los Andes. Facultad de Ciencias. Departamento de Química. Laboratorio de Cinética y Catálisis. Páginas 20-23. *Apartado 3.1.*
33. Iannacone y Alvariño (2009). Evaluación del riesgo acuático de siete productos farmacéuticos sobre Daphnia magna. Ecología Aplicada Vol. 8 No. 2. Páginas 71-80. *Apartado 1 y 2.*
34. Vaidyanathan (1978). Natural/synthetic zeolites and their applications part II-structure, adsorption characteristics and applications. Chemical Industry Developments, Incorporating CPGE. Páginas 15-20; 1978. *Apartado 1 y 2.*
35. Kim, Choi, Jung, Park, Kim, Park (2007b). Aquatic toxicity of acetaminophen, carbamazepine, cimetidine, diltiazem and six major sulfonamides, and their potential ecological risks in Korea. Environment Int. 33. Páginas 370-375. *Apartado 1 y 2.*
36. Wade (2006). Química Orgánica. Pearson, Prentice Hall, 5ta edición. Páginas 490-519,666-671,1206-1215. *Apartado 3.5 y 3.6.*

37. Ahumada y Rodríguez Páez (2006). Uso del SiO₂ obtenido de la cascarilla de arroz en la síntesis de silicatos de calcio. Revista de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales. Vol. 30 No. 117. Páginas 581-594. *Apartado 1 y 2.*
38. Lin AYC, Yu TH, Lin CF (2008). Pharmaceutical contamination in residential, industrial, and agricultural waste streams: risk to aqueous environments in Taiwan. Chemosphere. Vol. 74. Páginas 131-141. *Apartado 1 y 2.*
39. López Reyes (2010). Tesis. Aplicación del proceso de adsorción con carbón activado para remover compuestos orgánicos del agua de la planta potabilizadora Madín, Estado de México. Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Estudios Superiores Zaragoza. Páginas 31-39. *Apartado 3.3.*
40. Lotte Christine Groth Hoegberg, Helle Angelo, Abolette Christophersen y Hanne Christensen (2002). Effect of Ethanol and pH on the Adsorption of Acetaminophen (Paracetamol) to High Surface Activated Charcoal, In vitro Studies. Clinical Toxicology. Vol. 40 No. 1. Páginas 59-67. *Apartado 4.4.*
41. Lubomira Tosheva (1999). Thesis: Zeolite Macrostructures. Lulea University of Technology. Páginas 8-12. *Apartado 3.2.*
42. Treacy, Higgins y von Ballmoos (1996). "Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites" Zeolites. Vol. 16. *Apartado 3.4.*
43. Olguín Gutiérrez. Zeolitas: Características y propiedades. Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Depto. De Química. Páginas 1-21. *Apartado 3.1.*

44. Navarro Rojas, Mateo González y Coronas Ceresuela (2008). Síntesis de Monocristales Milimétricos de Silicalita-1 utilizando diferentes agentes estructurales. Revista de la sociedad española de mineralogía. Macla No. 9. Páginas 171 y 172. *Apartados 3.1 y 3.2.*
45. Ahmaruzzaman (2008). Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: A review. Advances in Colloid and Interface Science. Vol. 143. Páginas 47-67. *Apartado 1 y 2.*
46. Mike Sharpe (2003). High on pollution: drugs as environmental contaminants. Journal Environmental Monitoring. Vol. 5. Páginas 42N-46N. *Apartado 1 y 2.*
47. PDF Database (Sets 1-144), Copyright 1994, International Centre for Diffraction Data, 12 Campus Blvd., Newtown Square, PA 19073-3273, USA. *Apartado 3.4.*
48. Pérez López (2001). Tesis Maestría. Cinética y Extracción de Colorantes Naturales para la Industria Textil. Ciencias con Especialidad en Ingeniería Química. Departamento de Ingeniería Química y Alimentos, Escuela de Ingeniería, Universidad de las Américas Puebla. Páginas 110-118. *Apartado 3.3.*
49. Ponce Ochoa (2005). Tesis Licenciatura. Diseño de un tren de potabilización para una planta generadora de agua embotellada. Ingeniería Civil. Departamento de Ingeniería Civil, Escuela de Ingeniería, Universidad de las Américas Puebla. Páginas 51-68. *Apartado 3.3.*
50. Ruhai Tian, Oliver Seitz, Meng Li, Wenchuang Hu, Yves Chabal y Jinming Gao (2010). Infrared Characterization of Interfacial Si-O Bond Formation on Silanized Flat SiO₂/Si Surfaces. Langmuir Letter, American Chemical Society. Vol. 26 No. 7. Páginas 4563-4566. *Apartado 3.6.*

51. Tolstoy, Chernyshova, Skryshevky y Valeri (2003). Handbook of Infrared Spectroscopy of Ultrathin Films. Wiley-Interscience. Página 428. *Apartado 6.4.*
52. Zhu, Kapteijn and Moulijn (2009). Adsorption of light alkanes on silicalite-1: Reconciliation of experimental data and molecular simulations. The Owner Societies. Physical Chemistry Chemical Physics Vol. 2. Páginas 1989-1995. *Apartados 3.2 y 3.3.*
53. Wilson, Jerry (1996). Física. Prentice Hall Hispanoamericana, S. A. Segunda Edición. Páginas 622-626. *Apartado 3.6.*
54. Zhang, Zhou (2007). Simultaneous determination of various pharmaceutical compounds in water by solid-phase extraction liquid chromatography-tandem mass spectrometry. Journal of Chromatography A. 1154. Páginas 205-213. *Apartado 1 y 2.*

APÉNDICE A

Propiedades de la Cáscara de arroz

SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	F ₂ O ₃ t	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅
%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
93.784	0.014	0.415	0.129	0.072	0.187	0.493	0.085	1.302	0.317

Figura 9. Composición de la ceniza de cáscara de arroz. resultados del análisis químico por Fluorescencia de rayos X (FRX). Analizada en un sistema secuencial de FRX Siemens SRS 3000.

APÉNDICE B

Acetaminofén

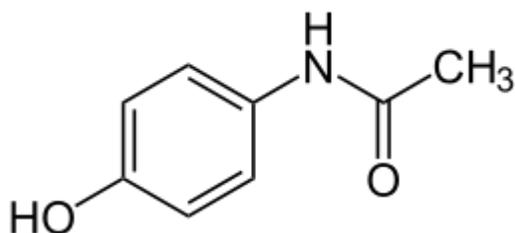


Figura 10. Molécula de acetaminofén.

El paracetamol o acetaminofén es un fármaco con propiedades analgésicas, sin propiedades antiinflamatorias clínicamente significativas. Tiene efectos antipiréticos. Se presenta habitualmente en forma de cápsulas, comprimidos, supositorios o gotas de administración oral.

Es un ingrediente frecuente de una serie de productos contra el resfriado común y la gripe. A dosis estándar es casi seguro, pero su bajo precio y amplia disponibilidad han dado como resultado frecuentes casos de sobredosificación. En las dosis indicadas el paracetamol no afecta a la mucosa gástrica ni a la coagulación sanguínea o los riñones, pero sí al hígado, severamente.

Los nombres *paracetamol* y *acetaminofén* pertenecen a la historia de este compuesto y provienen de la nomenclatura tradicional de la química orgánica, N-acetil-para-aminofenol y para-acetil-aminofenol.

PROPIEDADES DEL ACETAMINOFÉN

PROPIEDADES FÍSICAS Punto de ebullición: > 500°C

Punto de fusión: 169-170°C

Solubilidad en agua, g/100 ml a 20°C: 1.4

PELIGROS QUÍMICOS

La sustancia se descompone al calentarla intensamente por encima de 45°C.

VIAS DE EXPOSICIÓN

La sustancia se puede absorber por ingestión.

RIESGO DE INHALACIÓN

La evaporación a 20°C es despreciable; sin embargo, se puede alcanzar rápidamente una concentración nociva de partículas en el aire al pulverizar o dispersar, especialmente si está en forma de polvo.

EFECTOS DE EXPOSICIÓN DE CORTA DURACIÓN

La sustancia puede causar efectos en hígado y riñón, dando lugar a alteración hepática y renal solamente en el caso de una gran ingesta. Los efectos pueden aparecer de forma no inmediata. Se recomienda vigilancia médica.

EFECTOS DE EXPOSICIÓN PROLONGADA O REPETIDA La sustancia puede afectar al riñón e hígado, dando lugar a alteraciones funcionales. Puede originar lesión genética en los seres humanos.

La sustancia es tóxica para los organismos acuáticos.

APÉNDICE C

MEMORIA DE CÁLCULO

Curva Patrón del Principio Activo [Acetaminofén]

A partir de los resultados de absorbancia obtenidos de la espectroscopia de UV visible son desarrollados los cálculos siguientes.

Se debe saber la concentración en mmol/L de la solución al 100%, que representa la concentración [$C_{100\%}$]:

$$C_{100\%} = \frac{m_{\text{Acetaminofén}} [\text{g}]}{V_{\text{H}_2\text{O}} [\text{mL}]} \dots\dots[4]$$

Donde:

$m_{\text{Acetaminofén}}$: es la masa de acetaminofén pesada para la disolución patrón en g.

$V_{\text{H}_2\text{O}}$: es el volumen aforado para la disolución patrón en mL.

La masa de acetaminofén es 2.885×10^{-3} g y el volumen de H₂O es 50 mL.

Sustituyendo valores en la ecuación 4:

$$C_{100\%} = \frac{2.885 \times 10^{-3} \text{ g Acetaminofén}}{50 \text{ mL H}_2\text{O}}$$

$$C_{100\%} = 5.7689 \times 10^{-5} \frac{\text{g Acetaminofén}}{\text{mL H}_2\text{O}}$$

Para el cambio de unidades a mmol/L se debe multiplicar por 6613.76, debido a la siguiente relación:

$$\left(\frac{1 \text{ g Acetaminofén}}{1 \text{ mL H}_2\text{O}} \right) \left(\frac{1000 \text{ mL H}_2\text{O}}{1 \text{ L H}_2\text{O}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol Acetaminofén}}{151.2 \text{ g Acetaminofén}} \right) \left(\frac{1000 \text{ mmol Acetaminofén}}{1 \text{ mol Acetaminofén}} \right)$$

Entonces,

$$\frac{1 \text{ g Acetaminofén}}{1 \text{ mL H}_2\text{O}} = \frac{6613.76 \text{ mmol Acetaminofén}}{1 \text{ L H}_2\text{O}}$$

Por lo tanto,

$$C_{100\%} = \frac{\left(5.7689 \times 10^{-5} \frac{g \text{ Acetaminofén}}{mL H_2O}\right) * \left(6613.76 \frac{mmol \text{ Acetaminofén}}{L H_2O}\right)}{\frac{1 g \text{ Acetaminofén}}{1 mL H_2O}}$$

$$C_{100\%} = 0.3815 \frac{mmol \text{ Acetaminofén}}{L H_2O}$$

Para obtener las concentraciones de 10% a 90% en mmol/L se debe multiplicar $C_{100\%}$ por los mililitros tomados de la solución patrón para la elaboración de ésta nueva disolución al n%, después este número es dividido entre el volumen al que se afora la nueva solución que para todos los casos será el mismo [10 mL], como se expresa en la siguiente ecuación:

$$C_{n\%} \left[\frac{mmol}{L} \right] = C_{100\%} * \frac{n \text{ mL}}{10 \text{ mL}} \dots\dots\dots[5]$$

Como ejemplo se expone el caso para 10%

$$C_{10\%} \left[\frac{mmol}{L} \right] = \left(0.3815 \frac{mmol \text{ Acetaminofén}}{L H_2O}\right) * \left(\frac{1 \text{ mL de solución patrón}}{10 \text{ mL aforo}}\right)$$

$$C_{10\%} = 0.03815 \frac{mmol \text{ Acetaminofén}}{L H_2O}$$

Los mililitros utilizados para cada punto de la curva son los siguientes:

n %	mL tomados de la disolución patrón
5	0.5
10	1
20	2
30	3
40	4
50	5
60	6
70	7
80	8
90	9
100	10

Y así se obtiene la curva patrón de la cual se obtiene una ecuación característica del comportamiento:

$$C \left[\frac{\text{mmol}}{\text{L}} \right] = 4.026 \text{ Abs}^2 - 13.63 \text{ Abs} + 11.55 \dots \dots [6]$$

Curva de Adsorción de Acetaminofén

Como datos constantes se tienen el volumen de la alícuota [$V_{\text{alícuota}}$] que es 0.005 L y la masa de Silicalita-1 añadida [$m_{\text{Silicalita-1}}$] en g, la cual varía dependiendo la corrida experimental de 50 mg a 200 mg.

Para la obtención de las concentraciones se debe sustituir el valor de absorbancia en la ecuación 6. Se ejemplifica la comprobación de la concentración inicial [C_i], para la cual en la espectroscopia UV se obtuvo una absorbancia de 1.7726. Sustituyendo:

$$C \left[\frac{\text{mmol}}{\text{L}} \right] = 4.026 (1.7726)^2 - 13.63 (1.7726) + 11.55$$

$$C_i \left[\frac{\text{mmol}}{\text{L}} \right] = 0.03815$$

Este procedimiento se realiza para las concentraciones a los diferentes tiempos hasta las 72 horas para cada experimento, con excepción de la concentración inicial, pues ésta será la misma para todas las corridas experimentales.

El cálculo para el porcentaje de remoción está dado por la siguiente ecuación:

$$\% \text{ Remoción} = \frac{C_i - C_e}{C_i} * 100$$

En donde, las unidades de las concentraciones inicial $[C_i]$ y al equilibrio $[C_e]$ son mmol/L, ya que es como se obtiene de la ecuación 6.

Para finalizar, la cantidad de material adsorbido al equilibrio se determina como una función de la concentración a temperatura constante [Véase c. ecuación 1].

Entonces las unidades de la cantidad de material adsorbido al equilibrio son mmol de Acetaminofén / g de Silicalita-1.

Tablas de resultados de cálculos

Datos generales:

Masa acetaminofén inicial [g]	0.00121	V [L]	0.005	P.M acetaminofén [g/mol]	151.2	m [g]	0.05
--	----------------	-----------------	--------------	---------------------------------------	--------------	-----------------	-------------

50 mg DE Silicalita-1

Tiempo [h]	Absorbancia	C [mmol/L]	% Remoción
0	1.7726	0.03815	
0.25	1.75005	0.0153	28.83
0.50	1.7439	0.0123	35.87
0.75	1.74435	0.0125	35.38
1	1.74535	0.0130	34.28
2	1.7469	0.0137	32.54
3	1.74685	0.0137	32.60
24	1.74685	0.0137	32.71
48	1.7468	0.0137	32.31
72	1.74675	0.0137	31.96

100 mg de Silicalita-1

Tiempo [h]	Absorbancia	C [mmol/L]	%Remoción
0	1.7726	0.03815	
0.25	1.6994	0.00	100
0.50	1.7068	0.00	100
0.75	1.6994	0.00	100
1	1.7068	0.00	100
2	1.713	0.00	99.21
3	1.7166	0.00	96.19
24	1.6955	0.00	100
48	1.6955	0.00	100
72	1.6955	0.00	100