



**UNIVERSIDAD ESTATAL AMAZÓNICA**  
**CARRERA DE INGENIERÍA AMBIENTAL**



**PROYECTO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO PREVIO A LA**  
**OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE INGENIERO AMBIENTAL**

**TÍTULO:**

Adsorción del contaminante emergente: ácido salicílico en disoluciones acuosas mediante cenizas de cáscara de arroz

**Autores:**

Erick David Gahona Gahona  
Jefferson Patricio Molina Licuy

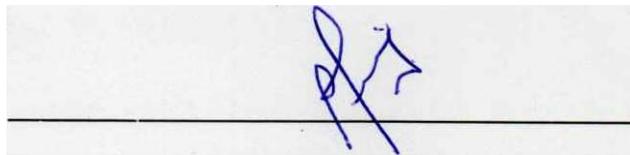
**Director del proyecto:** Dr. Luis Ramón Bravo Sánchez. PhD

**Puyo – Ecuador**

**2020**

# CERTIFICACIÓN DE CULMINACIÓN DEL PROYECTO DE INVESTIGACIÓN

Por medio del presente, Dr. Bravo Sánchez Luis Ramón con cédula de identidad No. 1757041452 certifica que Erick David Gahona Gahona y Jefferson Patricio Molina Licuy, egresadas de la Carrera de Ingeniería Ambiental de la Universidad Estatal Amazónica, realizaron el Proyecto de investigación titulado: "Adsorción del contaminante emergente: ácido salicílico en disoluciones acuosas mediante cenizas de cáscaras de arroz", previo a la obtención del título de Ingeniero Ambiental bajo mi supervisión y dirección ha sido prolijamente revisado cumpliendo con todos los requisitos y disponibilidades legales establecidas en el Reglamento de Títulos de grado de la Facultad de Ciencias de la Vida de la Universidad Estatal Amazónica, por lo que se autoriza su presentación.



Dr. BRAVO SANCHÉZ LUIS RAMÓN TUTOR DEL  
PROYECTO  
1757041452



Oficio No. 89-SAU-UEA-2020

Puyo, 29 de enero de 2020

Por medio del presente CERTIFICO que:

El Proyecto de Investigación correspondiente a los egresados GAHONA GAHONA ERICK DAVID con C.I. 0104285176 y MOLINA LICUY JEFFERSON PATRICIO con C.I. 1501081986 con el Tema: "ADSORCIÓN DEL CONTAMINANTE EMERGENTE: ÁCIDO SALICÍLICO EN DISOLUCIONES ACUOSAS MEDIANTE CENIZAS DE CÁSCARA DE

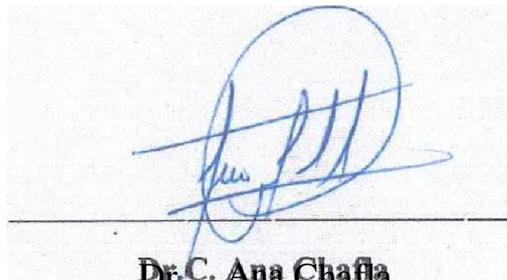
ARROZ", de la carrera, Ingeniería Ambiental. Director del proyecto Dr. Bravo Sánchez Luis Ramón, PhD. ha sido revisado mediante el sistema antiplagio URKUND, reportando una similitud del 1%, Informe generadó con fecha 28 de enero de 2020 por parte del director, conforme archivo adjunto.

Particular que comunico a usted para los fines pertinentes

Ing. Italo Marcelo Lara Pilco MSc.  
**ADMINISTRADOR DEL SISTEMA A**

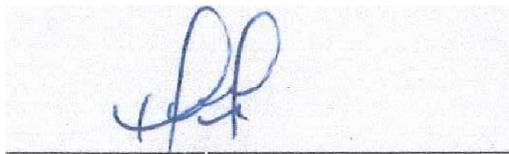
# CERTIFICADO DE APROBACIÓN POR EL TRIBUNAL DE SUSTENTACIÓN

El Tribunal de sustentación del Proyecto de Investigación y Desarrollo aprueba el proyecto de investigación y desarrollo con el tema: "Adsorción del contaminante emergente: ácido salicílico en disoluciones acuosas mediante cenizas de cáscaras de arroz".



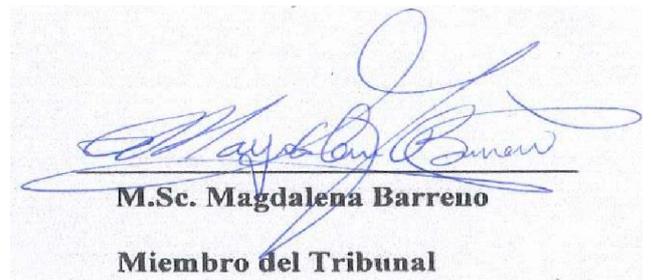
**Dr. C. Ana Chafra**

Presidente del tribunal



**Dr. C. Reinier Abreu Naranjo**

Miembro del Tribunal



**M.Sc. Magdalena Barreno**

Miembro del Tribunal

## DECLARATORIA DE AUTORIA Y CESIÓN DE DERECHOS

Nosotros, Erick David Gahona Gahona y Jefferson Patricio Molina Licuy portadores de la cédula de identidad No. 0104285176 y 1501081986, declaramos que las actividades realizadas para la elaboración y culminación del presente proyecto de investigación y desarrollo, que tiene como tema: "Adsorción del contaminante emergente: ácido salicílico en disoluciones acuosas mediante cenizas de cáscaras de arroz" no ha sido previamente presentada para ningún grado o calificación profesional, y hemos consultado las referencias bibliográficas que se incluyen en la presente investigación.

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



**Erick David Gahona Gahona**

Cl. 0104285176



**Jefferson Patricio Molina Licuy**

Cl.1501081986

## **AGRADECIMIENTO**

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

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

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

Erick David Gahona Gahona

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

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

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

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

Jefferson Patricio Molina Licuy

## **DEDICATORIA**

El presente trabajo de grado va dedicado a Dios, quien como guía estuvo presente en el caminar de mi vida, bendiciéndome y dándome fuerzas para continuar con mis metas trazadas sin desfallecer. A mi padre que, con su apoyo incondicional, amor y confianza permitieron que culmine un peldaño más de mi carrera profesional. A mi madre que, con sus consejos, enseñanzas y mucha paciencia formo un buen hijo lleno de sueños y muchas metas por cumplir. A mis hermanos que han estado en mis triunfos y fracasos. Por eso les doy las gracias.

Erick David Gahona Gahona.

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

Jefferson Patricio Molina Licuy.

## **RESUMEN**

Para el estudio de adsorción del contaminante emergente ácido salicílico en disoluciones acuosas mediante cenizas de cáscara de arroz se implementó una técnica analítica establecida, con algunas modificaciones. Para demostrar la validez de dicha técnica se procedió a demostrar el cumplimiento de algunos de los parámetros de desempeño analítico más importantes. Para el proceso de biosorción, se determinó la cantidad recomendada de adsorbente, mediante un gráfico de capacidad de adsorción en función de la masa de adsorbente, se estableció el punto donde la capacidad de adsorción se vuelve constante y resultó que la cantidad mínima de ceniza, necesaria para lograr una adecuada eliminación del ácido salicílico del medio acuoso, sobre la base de la capacidad de adsorción; la masa seleccionada fue de 0,8 g para un volumen de disolución de 100 mL y 100 mg.L<sup>-1</sup> de concentración. Como resultado del estudio de pH, se alcanzó la máxima eliminación del ácido salicílico de disoluciones acuosas a pH 2; ese medio ácido el adsorbente se encontraba cargado y el contaminante emergente en su forma no disociada, por lo que el tipo de interacción fue polar. El proceso de eliminación del ácido salicílico siguió una cinética de pseudo primer orden. Se pudo evidenciar que, a partir de los 20 minutos, el proceso comenzó a tener estabilidad. El estudio de equilibrio se constató que el comportamiento isotérmico a las condiciones prefijadas fue del tipo Sips. La ceniza resultó ser un excelente adsorbente para el ácido salicílico con porcentajes de remoción siempre superiores al 95%.

## **PALABRAS CLAVE**

espectrofotometría, remoción, adsorción, ácido salicílico, contaminante emergente

## **ABSTRACT**

For the adsorption study of the emerging contaminant salicylic acid in aqueous solutions using rice husk ash, an established analytical technique was implemented, with some modifications. To demonstrate the validity of this technique, we proceeded to demonstrate compliance with some of the most important analytical performance parameters. For the biosorption process, the recommended amount of adsorbent was determined, by means of a graph of adsorption capacity based on the mass of adsorbent, the point where the adsorption capacity becomes constant was established and the minimum amount of rice ash husk, necessary to achieve an adequate removal of salicylic acid from the aqueous medium, based on adsorption capacity. The selected mass was 0.8 g for a solution volume of 100 mL and 100 mg.L<sup>-1</sup> concentration. Because of the pH study, the maximum removal of salicylic acid from aqueous solutions at pH 2 was achieved; in that acidic medium the adsorbent was loaded and the emerging contaminant in its undissociated form, so the type of interaction was polar. The salicylic acid removal process followed a pseudo first order kinetics. It was evident that, until 90 minutes, the adsorption of the contaminant occurred quickly and after 100 minutes, the process began to have stability. In the equilibrium study, it was found that the isothermal behavior at the preset conditions was of the Sips type. Rice husk ash proved to be an excellent adsorbent for salicylic acid with removal rates always above 95%.

## **KEY WORDS**

emerging contaminant, spectrophotometry, removal, adsorption, salicylic acid.

# ÍNDICE

<b>CAPÍTULO I</b>	<b>1</b>
<b>1. INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
<b>1.1.- PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA DE INVESTIGACIÓN Y SU JUSTIFICACIÓN.</b>	<b>2</b>
<b>1.2.- PROBLEMA DE INVESTIGACIÓN</b>	<b>3</b>
<b>1.3.- OBJETIVOS</b>	<b>4</b>
<b>1.3.1.-OBJETIVO GENERAL</b>	<b>4</b>
<b>1.3.2.- OBJETIVO ESPECÍFICO</b>	<b>4</b>
<b>CAPÍTULO II</b>	<b>5</b>
<b>2.-FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA DE LA INVESTIGACIÓN</b>	<b>5</b>
<b>2.1-CONTAMINANTES EMERGENTES EN AGUAS RESIDUALES HOSPITALARIAS. TECNOLOGÍAS NO CONVENCIONALES PARA SU ELIMINACIÓN.</b>	<b>5</b>
<b>2.2- TIPOS DE CONTAMINANTES EMERGENTES</b>	<b>5</b>
<b>2.3- BIOADSORCIÓN</b>	<b>7</b>
<b>2.4 ADSORCIÓN</b>	<b>7</b>
<b>2.5 CARACTERÍSTICAS DE LOS BIOSORBENTES</b>	<b>7</b>
<b>2.6 USO DE LA CÁSCARA DE ARROZ COMO ADSORBENTE</b>	<b>8</b>
<b>2.7 CENIZA DE CÁSCARA DE ARROZ COMO ADSORBENTE</b>	<b>8</b>
<b>2.8 MÉTODOS PARA EL ANÁLISIS DE CONTAMINANTES EMERGENTES. ANÁLISIS DE ÁCIDO SALICÍLICO.</b>	<b>10</b>
<b>2.8.1. ESPECTROFOTOMETRÍA ULTRAVIOLETA VISIBLE PARA LA CUANTIFICACIÓN DEL ÁCIDO SALICÍLICO.</b>	<b>10</b>
<b>2.8.2. VALIDACIÓN DE MÉTODOS DE ANÁLISIS</b>	<b>10</b>
<b>CAPÍTULO III</b>	<b>13</b>
<b>3. METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN</b>	<b>13</b>
<b>3.1 LOCALIZACIÓN</b>	<b>13</b>
<b>3.2 TIPO DE INVESTIGACIÓN</b>	<b>13</b>
<b>3.3 MÉTODOS DE INVESTIGACIÓN</b>	<b>13</b>
<b>3.4 DISEÑO DE LA INVESTIGACIÓN</b>	<b>13</b>
<b>3.4.1. EQUIPOS, MATERIALES, UTENSILIOS, PATRONES, DISOLUCIONES E INSTRUMENTOS UTILIZADOS.</b>	<b>13</b>
<b>3.4.2 TÉCNICAS ANALÍTICA PARA LA DETERMINACIÓN CUANTITATIVA ESPECTROFOTOMÉTRICA DE ÁCIDO SALICÍLICO.</b>	<b>14</b>
<b>3.4.4. ESTUDIO DE DOSIS DE ADSORBENTE PARA GARANTIZAR UNA MÁXIMA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN.</b>	<b>15</b>
<b>3.4.5. ESTUDIO CINÉTICO PARA DETERMINAR EL TIEMPO ADECUADO DE ADSORCIÓN</b>	<b>15</b>
<b>3.4.6. ESTUDIO DE EQUILIBRIO</b>	<b>16</b>

<b>CAPÍTULO IV</b>	17
<b>4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	17
<b>4.1 TÉCNICA ANALÍTICA PARA LA DETERMINACIÓN CUANTITATIVA ESPECTROFOTOMÉTRICA DE ÁCIDO SALICÍLICO</b>	17
<b>4.2. ESTUDIO DE PH DE MÁXIMA ADSORCIÓN DE ÁCIDO SALICÍLICO EN CENIZAS DE CÁSCARA DE ARROZ.</b>	19
<b>4.3. ESTUDIO DE DOSIS DE ADSORBENTE PARA GARANTIZAR UNA MÁXIMA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN.</b>	20
<b>4.4. ESTUDIO CINÉTICO PARA DETERMINAR EL TIEMPO ADECUADO DE ADSORCIÓN</b>	21
<b>4.5. ESTUDIO DE EQUILIBRIO</b>	23
<b>CAPÍTULO V</b>	27
<b>5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES</b>	27
<b>5.1 CONCLUSIONES</b>	27
<b>5.2 RECOMENDACIONES</b>	27
<b>CAPÍTULO VI</b>	28
<b>6. BIBLIOGRAFÍA</b>	28

## Índice de Tablas

Tabla 1 Propiedades químicas de la cáscara y ceniza de arroz	17
Tabla 2 Caracterización física de la ceniza de cascarilla del arroz.	18
Tabla 3 Valores de pH seleccionados para el experimento de adsorción del ácido salicílico en disoluciones acuosas.	23
Tabla 4 Estudio de la dosis de adsorbente para el contaminante de interés emergente ácido salicílico	24
Tabla 5 Estudio cinético para determinar el tiempo adecuado de adsorción.	25
Tabla 6 Resultados de precisión y exactitud obtenidos.	27
Tabla 7 Comportamiento de adsorción en función del ph de la disolución de ácido salicílico.	28
Tabla 8 Estudio de la dosis de adsorbente para el contaminante de interés ácido salicílico.	29
Tabla 9 Variación de la capacidad de adsorción respecto al tiempo para ácido salicílico.	30
Tabla 10 Parámetros cinéticos para la biosorción de ácido salicílico con ceniza de cáscara de arroz.	31
Tabla 11 Datos del estudio de equilibrio para la adsorción de ácido salicílico, sobre cenizas de cáscara de arroz, a las condiciones prefijadas.	32
Tabla 12 Parámetros de equilibrio del sistema de biosorción.	33

## Índice de Ilustraciones

Ilustración 1 Curva de calibración.....	17
Ilustración 2 Influencia del ph de la disolución de ácido salicílico en la capacidad de adsorción: qe (mg.g-1).....	19
Ilustración 3 Comportamiento de la capacidad de adsorción respecto a la dosis del adsorbente.....	21
Ilustración 4 Comportamiento de la capacidad de adsorción respecto al tiempo de contacto con el adsorbente.....	22
Ilustración 5 Comportamiento de la capacidad de adsorción respecto a las concentraciones de equilibrio del adsorbente. ....	25
Ilustración 6 Estudio de difusión intrapartícula.....	26

# CAPÍTULO I

## 1. INTRODUCCIÓN

La Aspirina es, prácticamente desde su introducción, el fármaco más popular del mundo. Constituye o ha constituido el «analgésico de bolsillo» genuino, siendo rara la casa donde no existe al menos un envase de alguna de las formas de dicho medicamento o de alguno de sus genéricos. El nombre de Aspirina está registrado para el producto de Laboratorios Bayer y el principio activo es el ácido acetilsalicílico, en las farmacopeas norteamericana y británica, e incluso en el Índice Merck, no se emplea la Denominación Común Internacional (INN) para dicho principio activo, sino que aparece como Aspirin (Braña, 2005).

La aspirina, el ácido acetilsalicílico, es químicamente un éster acetilado del ácido salicílico. Se trata de un principio activo cuyas primeras indicaciones lo muestran como analgésico, antipirético y antiinflamatorio, eficaz y bien tolerado. Pero para conocer sus orígenes, hay que remontarse hasta el principio de la historia porque la humanidad siempre ha estado interesada en descubrir remedios para las enfermedades y, sobre todo, para los dolores y la fiebre. Esos primeros «medicamentos» se encontraban en la naturaleza, y sobre todo en las plantas. Y nuestros ancestros descubrieron que la corteza del sauce daba alivio a algunas de esas dolencias, aunque entre la Edad Media y hasta el siglo XVIII, no se sabe por qué, pero quedó en el olvido.

Fue ya en 1763, cuando Edward Stone presentó un informe en la Real Sociedad de Medicina Inglesa reconociendo sus propiedades. Edward realizó un estudio en 50 pacientes que padecían estados febriles, y en su conclusión destacó su efecto antipirético. Posteriores investigaciones sobre la corteza del sauce llevaron a otros estudiosos a dar con el principio activo que logra este efecto. Le llamaron «salicina», y es un análogo del ácido salicílico y del ácido acetilsalicílico. En 1853, el químico francés Charles Frédéric Gerhardt hizo un primer intento de acetilación de la salicina pero la solución contenía demasiados efectos. En 1859, Herman Kolbe obtuvo por síntesis química el ácido salicílico. Este compuesto presentaba algunos inconvenientes, como su excesivo sabor amargo y además provocaba irritación en el estómago.

En 1897 un químico de la empresa Bayer, Félix Hoffmann, es quien recupera todas estas investigaciones anteriores. El director de investigación de nuevos fármacos de la empresa,

Arthur Eichengrün, le encargó Hoffmann la tarea de encontrar una variante del ácido salicílico que no provocara estos efectos secundarios. Tras sus investigaciones, es en 1897 cuando daba cuenta a su superior de su descubrimiento, un procedimiento para obtener el ácido acetilsalicílico, un producto con los usos terapéuticos deseados pero más estables y puro químicamente y sin los efectos secundarios que provocaba el ácido salicílico. Su eficacia terapéutica como analgésico y antiinflamatorio fue descrita en 1899 por el farmacólogo alemán Heinrich Dreser. Ese mismo año fue patentado con el nombre de Aspirin (SOCIEDAD, 2013).

A pesar de los beneficios evidentes para la salud, el exceso de este fármaco en las aguas residuales, debido a su uso constante e indiscriminado ha tenido un gran impacto ambiental en el medio acuático, el cual depende de la concentración de este contaminante emergente como la toxicidad para los peces, la toxicidad para las dafnias y otros invertebrados acuáticos, así como para algunas especies de plantas acuáticas (Fent, Weston, & Caminada, 2006).

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

En los últimos años el consumo de los productos farmacéuticos en la sociedad ha sido muy amplio por la dependencia de los mismos; tal es así que estos se pueden encontrar en las aguas residuales de las industrias, de los hospitales y en los efluentes albañales. Los antiinflamatorios no esteroideos como aspirina, paracetamol, diclofenaco, ibuprofeno se encuentran entre los más abundantes. En el caso particular de la aspirina (ácido acetyl salicílico) es un profármaco que genera ácido salicílico y llega a afectar con gran impacto al recurso hídrico, debido a que pueden afectar a los ecosistemas acuáticos y a los seres vivos. La contaminación proviene no sólo de las excreciones, con las que una parte importante del fármaco es eliminado del cuerpo metabolizado, sino que proviene también de la fabricación y disposición inadecuada de los desechos de estos productos (Alfaro M, 1986).

Los residuos del ácido salicílico se llegan a eliminar por excreción de la orina producto de su uso en el alivio de dolores ocasionales leves o moderados como dolores de cabeza, musculares, de espalda y entre otros; otras fuentes de generación son las industrias farmacéuticas. Estos residuos biológicamente activos se clasifican como contaminantes emergentes y la mayoría de las veces pasan inadvertidos y no están reconocidos como tales, ni regulados por las entidades nacionales o internacionales (Gil, Soto, Usma, & Gutiérrez, 2013).

Es notable en el proceso de hidrólisis en el agua, se desenvuelve las moléculas que contiene la aspirina (ácido acetil-salicílico) de manera que en gran cantidad del contaminante emergente provoca gran impacto ambiental, ocasionando daños a la fauna acuática como en algunos los macroinvertebrados y peces, a su vez afectando a algunas plantas acuáticas como el jacinto de agua, es importante comprender el gran daño que puede provocar éste contaminante emergente, no existen muchos estudios realizados acerca de la remediación El uso de tecnologías no convencionales mediante procesos basados en la adsorción y la tecnología de membranas son hoy sistemas prometedores para su eliminación eficiente y también permiten desarrollar procedimientos analíticos para el control de estos contaminantes (Kümmerer, 2010).

Así mismo, recientemente se han realizado estudios publicados de adsorción de fármacos, específicamente ibuprofeno y diclofenaco, utilizando como material adsorbente la ceniza de cáscara de arroz (Andi, 2018).

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

## **1.2.- PROBLEMA DE INVESTIGACIÓN**

El tratamiento convencional aplicado a las aguas residuales, no permite eliminar apropiadamente los residuos de los fármacos antiinflamatorios no esteroideos y sus metabolitos de interés emergente, como el ácido salicílico.

## **1.3.- OBJETIVOS**

### **1.3.1.-OBJETIVO GENERAL**

Establecer condiciones para la adsorción del contaminante emergente ácido salicílico en disoluciones acuosas mediante cenizas de cáscaras de arroz.

### **1.3.2.- OBJETIVO ESPECÍFICO**

1. Aplicar un método modificado de análisis para la cuantificación de ácido salicílico de matrices acuosas.
2. Determinar la dosis y el pH de máxima adsorción de ácido salicílico en sistemas estáticos, utilizando las cenizas de cáscara de arroz.
3. Evaluar desde el punto de vista cinético y de equilibrio, el proceso de adsorción del contaminante ácido salicílico en condiciones estáticas.

## **CAPÍTULO II**

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

#### **2.1-CONTAMINANTES EMERGENTES EN AGUAS RESIDUALES HOSPITALARIAS. TECNOLOGÍAS NO CONVENCIONALES PARA SU ELIMINACIÓN.**

Los principios activos farmacéuticos (fármacos, fitoterapéuticos y productos biotecnológicos) constituyen una variedad de compuestos, con propiedades diversas, ionizables en la mayoría de los casos e incorporados en matrices complejas para garantizar su estabilidad y preservar su actividad biológica. En general, son obtenidos por síntesis orgánica y su paso a través de los sistemas biológicos no garantiza su total biotransformación. Cabe destacar que muchos de estos son transformados en su totalidad en el hígado y algunos otros son eliminados, provocando alteraciones ambientales o bioacumulación en algunos de los niveles de la cadena trófica. Los productos farmacéuticos son formulaciones complejas cuyos principios activos y sus coadyuvantes generan productos de transformación, que interactúan con la materia orgánica y bajo las condiciones propias del ecosistema, pueden ser potencialmente más tóxicos, más recalcitrantes e incluso más bioacumulables (Jiménez Cartagena, 2011).

#### **2.2- TIPOS DE CONTAMINANTES EMERGENTES**

Varios estudios consideran a los pesticidas como uno de los desarrollos tecnológicos en la actualidad y fundamentalmente se definen como compuestos químicos de origen natural o de síntesis, utilizados para eliminar disminuir o combatir las plagas de los cultivos. En la actualidad la aplicación indiscriminada de pesticidas ha ocasionado problemas ambientales debido a su persistencia en el ambiente y la acumulación de metabolitos propios de los pesticidas, cada vez mayor intensidad en aguas subterráneas (Puerto Rodríguez, Suárez Tamayo, & Palacio Estrada, 2014).

Entre los contaminantes emergentes se incluyen residuos de productos de higiene personal y de limpieza, así como fármacos y drogas utilizados en hogares y hospitales, pues no todos estos fármacos son absorbidos por el organismo, llegando así a formar parte de las aguas residuales. Otras fuentes de contaminantes emergentes son: las industrias que eliminan sus

desechos químicos, la agricultura por la utilización de plaguicidas y fertilizantes que son lavados por las aguas de riego a su vez en la ganadería debido a la asistencia veterinaria que utiliza grandes cantidades de medicamentos, de manera que va contaminando las aguas de los ríos sino también las subterráneas, (Cuenca & de Cuenca, s. f.).

Los Fármacos antiinflamatorios no esteroideos: ibuprofeno, paracetamol, diclofenaco, ketorolaco y aspirina), actúan por inhibición, reversible o irreversible, de una o ambas de las dos isoformas de la enzima ciclooxigenas, la cual cataliza la síntesis de diferentes prostaglandinas, estas sustancias pueden llegar a alcanzar las aguas subterráneas y contaminar los acuíferos o bien quedar retenidas en el suelo y acumularse pudiendo afectar al ecosistema y a los humanos a través de la cadena trófica (Barceló, s. f.).

Dentro de estos tipos de contaminantes emergentes se encuentra el ácido salicílico, el cual proviene de la aspirina (ácido acetyl salicílico) presenta reacciones de hidrólisis en medios acuosos, la rapidez de hidrólisis se va incrementando en función del incremento del pH y se mantiene constante entre pH, en donde la hidrólisis ocurre de forma parcial al ácido salicílico en el agua residual (Vargas-Rodríguez et al., 2017).

Varios estudios sugieren que el ácido salicílico puede tener un efecto positivo sobre la germinación o el crecimiento de las plantas en varias especies de plantas. Sin embargo, también puede actuar como un factor de estrés, teniendo una influencia negativa en varios procesos fisiológicos. Su modo de acción depende en gran medida de varios factores, como las especies de plantas, las condiciones ambientales (luz, temperatura, etc.) y la concentración en el agua (Janda, Gondor, Yordanova, Szalai, & Pál, 2014). El impacto ambiental que provoca del ácido salicílico en el medio acuático es notorio dependiendo la concentración del contaminante emergente como la toxicidad para los peces: CL50 - 96 h: 1,380 mg/l - *Pimephales promelas* (Piscardo de cabeza gorda), Toxicidad para las dafnias y otros invertebrados acuáticos: CE50 - 48 h: 870 mg/l - *Daphnia magna* (Pulga de mar grande), Toxicidad para las plantas acuáticas: CE50 - 72 h : > 100 mg/l - *Desmodesmus subspicatus* Biomasa, Toxicidad para las dafnias y otros invertebrados acuáticos (Toxicidad crónica) : NOEC (concentración más alta de tóxico) : 10 mg/l - 21 Días - *Daphnia magna* (Pulga de mar grande), (Fent, Weston, & Caminada, 2006).

## **2.3- BIOADSORCIÓN**

En particular, la bioadsorción describe la eliminación de contaminantes de disoluciones acuosas a través del uso de biomateriales a partir de materia no viva; el mecanismo de eliminación en este proceso no es controlado por el metabolismo, sino por la adsorción superficial; la bioadsorción o acumulación de sustancias químicas por parte de la biomasa se la conoce como bioadsorción (Muñoz, 2007).

## **2.4 ADSORCIÓN**

La adsorción es la acumulación de las moléculas de soluto (adsorbato) en la superficie de un sólido (adsorbente), la misma que puede ser física o fisisorción, que consiste en fenómenos asociados a fuerzas de Van der Waals y la adsorción de tipo químico o quimisorción; dentro de la adsorción física, la velocidad del proceso global es controlada por las etapas de transferencia de materia, la retención es instantánea y depende de la frecuencia de colisión y la orientación de las moléculas (Wu et al., 2015).

Para poder interpretar el proceso de adsorción se han aplicado diferentes modelos de isotermas de mejor ajuste como de Freundlich, Langmuir, y Toth, etc. Desde hace varios años algunas investigaciones en el mundo se han enfocado al uso de las cenizas de la cascarilla de arroz como material adsorbente de colorantes orgánicos (Lakshmi, Srivastava, Mall, & Lataye, 2009). En el Ecuador se ha trabajado recientemente con este bioadsorbente, logrando evaluar su capacidad de adsorción para la eliminación del colorante orgánico (Zambrano, 2018), de fármacos antiinflamatorio esteroideos como diclofenaco, ibuprofeno (Andi, 2018) y ketorolaco (Azogue & Cedeño, 2018).

## **2.5 CARACTERÍSTICAS DE LOS BIOSORBENTES**

El contenido de agua o humedad que posee una partícula es de gran importancia para llevar a cabo cualquier estudio, es posible que la humedad cambie dependiendo de la biomasa, en el caso de la biosorción esta propiedad tiene una influencia baja, pero al momento de usar una biomasa para generar energía mediante la combustión esta característica es determinante para el proceso (Zhang & Li, 2012).

Cuando se poseen partículas agrupadas que conforman un volumen determinando es preciso conocer el volumen real ocupado por las mismas y el volumen de aire que posee, para ello se determina la porosidad de la muestra. También es importante conocer la granulometría pues de ella depende en gran medida el área superficial de contacto entre el soluto y el adsorbente (Rueda *et al.*, 2016).

El punto de carga cero es una característica importante de los materiales absorbentes que sirve para determinar el valor del pH en donde la carga neta del adsorbente es cero, sirve como punto de referencia para el análisis de diferentes parámetros (Cardoza *et al.*, 2004; Taylor *et al.*, 2014).

## 2.6 USO DE LA CÁSCARA DE ARROZ COMO ADSORBENTE

Desde hace varios años algunas investigaciones en el mundo se han enfocado al uso de la ceniza de la cascarilla de arroz como material adsorbente de colorantes orgánicos (Lakshmi *et al.*, 2009). Las principales ventajas de utilizar la ceniza de cáscara de arroz como bioadsorbente son: bajo costo, alta eficiencia, minimización de los lodos tanto biológico como químicos, no requiere la adición de nutrientes (Villanueva Huerta, 2007) y existe una buena disponibilidad del adsorbato (Zambrano, 2016).

## 2.7 CENIZA DE CÁSCARA DE ARROZ COMO ADSORBENTE

La cascarilla de arroz es un tejido vegetal constituido por Celulosa y Sílice como se detalla en la Tabla 1, elementos que ayudan a su buen rendimiento como adsorbente, el uso de la cascarilla como adsorbente representa un aporte significativo a la preservación de los recursos naturales y un avance en el desarrollo de tecnologías limpias y económicas en la producción de arroz uno de los principales cereales de nuestra canasta familiar.

**TABLA 1 PROPIEDADES QUÍMICAS DE LA CÁSCARA Y CENIZA DE ARROZ**

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

Fuente: (Varón, 2005)

La cascarilla de arroz presenta una gran variedad de características fisicoquímicas como se muestra en la Tabla 2 que es preciso estudiar, según la aplicación que se desee darle; entre los porcentajes más relevantes de la composición química de la cascarilla de arroz se encuentran las cenizas, siendo la sílice la principal composición que no sufre disociación al quemarse, esto hace que se presente una difícil combustión continua y completa (Valverde, Sarria y Monteagudo, 2007).

**TABLA 2 CARACTERIZACIÓN FÍSICA DE LA CENIZA DE CASCARILLA DEL ARROZ.**

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

Fuente: (Vásquez y Becerra, 2017)

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

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

Existen investigaciones referentes a adsorción de colorantes con ceniza de cáscara de arroz (Zambrano, 2016), así mismo, recientemente se han realizado estudios publicados de adsorción de fármacos como el ketorolaco Para el proceso de biosorción, la cantidad mínima ceniza de cáscara de arroz, necesaria para lograr una adecuada eliminación de ketorolaco del

medio acuoso, sobre la base de la capacidad de adsorción, fue de 2,6 gramos para un volumen de disolución de 100 mL (Cedeño y Azoguez, 2019).

## **2.8 MÉTODOS PARA EL ANÁLISIS DE CONTAMINANTES EMERGENTES. ANÁLISIS DE ÁCIDO SALICÍLICO.**

### **2.8.1. ESPECTROFOTOMETRÍA ULTRAVIOLETA VISIBLE PARA LA CUANTIFICACIÓN DEL ÁCIDO SALICÍLICO.**

Para el desarrollo del método de análisis se toma como referencia el artículo científico “Calibration curve of salicylic acid by colorimetry”, el cual trata de verificar la concentración del ácido salicílico dentro de muestras acuosas.

La disolución madre de ácido salicílico (1 mg / ml) se prepara disolviendo 100 mg de ácido salicílico en pocos ml de metanol y compuesto hasta 100 ml con agua destilada en un matraz volumétrico. 10 ml de esta disolución madre son diluidos con 100 ml de agua destilada para obtener 100 µg / ml de ácido disolución salicílico. El grupo hidroxilo fenólico presente en el ácido salicílico reacciona con el reactivo de cloruro férrico (1 g de FeCl<sub>3</sub> en 100 ml de HCl al 1%) y forma un complejo de color violeta, que es proporcional a la concentración de ácido salicílico. Se toman las muestras respectivas en cada tubo de ensayo, se agrega el reactivo y agua destilada para hacer un volumen total de 10 ml y se mide la absorbancia del complejo de color violeta usando espectrofotómetro UV-Visible a una longitud de onda de 525 nm contra blanco (Venkataswamy, 2018).

Dado que este método original fue modificado, fue necesario realizar su validación.

### **2.8.2. VALIDACIÓN DE MÉTODOS DE ANÁLISIS**

Para la validación de un método de análisis es imprescindible demostrar el buen funcionamiento a través de los parámetros de desempeño analítico, como: linealidad, precisión, exactitud, especificidad y límites de detección y cuantificación, lo cual permite demostrar la adecuada confiabilidad en los resultados analíticos.

Existen diferentes tipos de métodos a utilizar en el laboratorio, los cuales se describen a continuación:

a) Métodos normalizados: Se considerarán como tales aquellos métodos descritos en Farmacopeas (USP, BP, Farmacopea Europea) o normas oficiales nacionales o internacionales, en Series de Informes Técnicos y Manuales de Métodos de la OMS, además de otras normas y manuales de métodos de aceptación internacional.

b) Métodos estandarizados: Se considerarán los derivados de estudios colaborativos internacionales cuyos resultados han sido publicados y se encuentran en fase de aceptación por entidades reguladoras internacionales y nacionales. Estos métodos no requieren validación sino una evaluación de su desempeño.

c) Métodos modificados: Serán aquellos métodos normalizados o estandarizados con variaciones de mayor o menor relevancia (cambios en su ejecución, utilización fuera de su alcance, etc.). Estos métodos requieren validación y su extensión dependerá de la naturaleza del cambio introducido. Si las modificaciones realizadas poseen poco impacto sobre el desempeño del método analítico, solo se requiere una validación del cambio.

d) Métodos desarrollados en el laboratorio: Se considerarán como tales los métodos de ensayo generados por el propio laboratorio como alternativa a los métodos normalizados y estandarizados. Estos métodos requieren validación exhaustiva

No es obligatoria la utilización de métodos de ensayo descritos en Farmacopeas o normas oficiales. El empleo de métodos estandarizados o desarrollados en el laboratorio es aceptable siempre y cuando se demuestre su equivalencia y relevancia.

A continuación, se define cada parámetro de validación y se citan sus principales criterios de evaluación:

**Linealidad:** Capacidad de una prueba de generar resultados directamente proporcionales a la característica del analito.

Este estudio se efectúa tanto sobre soluciones patrón de analito como sobre muestras problemas que contengan concentraciones crecientes del analito.

Los estudios de linealidad responderán a diseños similares a los que se describen a continuación:

a) El ensayo se puede efectuar tanto con material de referencia del analito, como con muestras problemas que contengan concentraciones crecientes de analito que cubran el intervalo del método. Cuando se trata de la valoración de un fármaco o metabolito se analizarán de 3 a 5 disoluciones patrón en un intervalo de concentraciones entre 80 y 120 % de la concentración teórica. En los dos casos el análisis se realiza como mínimo por triplicado.

b) Se evaluarán los datos estadísticamente a fin de verificar la linealidad y proporcionalidad según se describe a continuación: **Significación de la regresión:** Se determinará el coeficiente de correlación (debe ser  $\geq 0,990$ ) y el de determinación (valores superiores a 0,98). **Verificación de linealidad:** Se efectuará por determinación del Coeficiente de Variación de los factores de respuesta (cociente respuesta / concentración), el cual no será superior al 5%.

**Precisión:** Expresa el grado de concordancia entre una serie de mediciones obtenidas a partir de la misma muestra homogénea bajo las condiciones prescritas.

Debe investigarse la precisión utilizando muestras homogéneas, auténticas. Sin embargo, si no es posible obtener una muestra homogénea se emplean muestras artificialmente preparadas o una disolución de la muestra. La determinación de la precisión se realizará a 3 niveles, siempre que proceda: intraensayo (repetibilidad), interensayo (precisión intermedia) e interlaboratorios (reproducibilidad). Las muestras a incluir en este estudio serán lotes de producción (muestras reales).

a) **Repetibilidad:** Es la medida de la precisión de un método llevada a cabo sobre la base de un número suficiente de determinaciones de una mezcla homogénea del producto, en las mismas condiciones, sobre la misma muestra, por un mismo analista, en el mismo laboratorio con los mismos equipos y reactivos; generalmente en un corto intervalo de tiempo, por lo cual evalúa la variabilidad intrínseca del proceso. Para evaluar este parámetro se podrán aplicar tres metodologías, dentro de las cuales se encuentra realizar un mínimo de 6 determinaciones a la concentración del 100 %.

b) **Precisión intermedia:** Es la medida de la precisión dentro de un laboratorio cuando se emplea una muestra homogénea y se analiza en condiciones diferentes, es decir analista diferente, días diferentes en equipos diferentes. Se recomienda el uso de un diseño experimental. Refleja las condiciones reales dentro del laboratorio. Para su evaluación se implementará un diseño donde se evaluarán tres concentraciones de una muestra (como mínimo) en duplicado, por al menos dos analistas en tres días diferentes. Se recomienda, siempre que sea posible, que cada analista emplee instrumentos y materiales diferentes.

**Exactitud:** Es el grado de concordancia entre el valor real y el valor medido. Se expresa como el desvío o el error porcentual entre el valor observado (experimental) y el valor verdadero.

**Término permisible: Veracidad.** La determinación de la exactitud deberá realizarse por estudios de adición y recuperación de cantidades conocidas de muestras de referencia o patrones a excipientes a fin de comparar el valor medido experimentalmente (observado) con el valor real (esperado).

**Límite de detección y cuantificación:** Se evaluará a través de la relación señal ruido: Se compararán la respuesta del blanco (matriz sin analito) con las muestras que contienen pequeñas cantidades de analito adicionadas al blanco. Deberá obtenerse el nivel medio de ruido del blanco y se multiplicará por 2 o 3 para el límite de detección o por 6 o 10 para el de cuantificación. Posteriormente se compararán estos valores con las respuestas de las series blanco + analito y se hallará la concentración de analito que corresponda al valor de la señal.

## **CAPÍTULO III**

### **3. METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN**

#### **3.1 LOCALIZACIÓN**

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

#### **3.2 TIPO DE INVESTIGACIÓN**

El presente proyecto será una investigación de tipo experimental, se obtendrán a nivel de laboratorio, las condiciones adecuadas para la remoción de ácido salicílico de matrices acuosas utilizando cenizas de cáscara de arroz.

#### **3.3 MÉTODOS DE INVESTIGACIÓN**

Se aplicarán unos sistemas cuantitativos que permitirán controlar las variables independientes, se emplearán cálculos numéricos y un estudio estadístico para establecer modelos de comportamiento.

#### **3.4 DISEÑO DE LA INVESTIGACIÓN**

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

- Balanza analítica OHAUS Pioneer. PA-214. Estados Unidos
- Agitador magnético tipo zaranda Thomas Scientific. Estados Unidos.
- Cristalería común de laboratorio, incluido materiales volumétricos
- Agua oxigenada
- Etanol de 95°
- Ácido clorhídrico al 1%
- Hidróxido de Sodio 1%
- pH-metro ACUMET AB 150
- Papel filtro Whatman de filtración
- Ácido clorhídrico
- Hidróxido de sodio
- Ceniza de cáscara de arroz

### **3.4.2 TÉCNICAS ANALÍTICA PARA LA DETERMINACIÓN CUANTITATIVA ESPECTROFOTOMÉTRICA DE ÁCIDO SALICÍLICO.**

Se utilizó como punto de partida el método de (Venkataswamy, 2018) con modificaciones.

Las reformas consistieron en utilizar etanol en lugar de metanol y en el procedimiento o técnica operatoria a seguir para el análisis de las muestras acuosas filtradas, una vez tratadas con la ceniza de cáscara de arroz. El método utilizado fue el siguiente:

Se tomaron 5 mL de la muestra filtrada, se transfirió a un matraz aforado de 10 mL, se adicionó 1 mL de cloruro férrico al 1 % en medio ácido y se enrasó con agua destilada.

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

$$y = 0,125x - 0,0321$$

$$R^2 = 1$$

Posteriormente, dado que fue necesario hacer modificaciones, se evaluaron algunos parámetros de desempeño como como linealidad, precisión, exactitud, especificidad y límites de detección y cuantificación.

### **3.4.3. ESTUDIO DE pH DE MÁXIMA ADSORCIÓN DE ÁCIDO SALICÍLICO EN CENIZAS DE CÁSCARA DE ARROZ.**

Se ejecutó una prueba con diferentes pH desde Ácido a Base con el fin de saber a qué valor de pH existía una mayor adsorción del contaminante. Esto se ejecutó en un sistema estático con agitación constante.

**TABLA 3 VALORES DE pH SELECCIONADOS PARA EL EXPERIMENTO DE ADSORCIÓN DEL ÁCIDO SALICÍLICO EN DISOLUCIONES ACUOSAS.**

Prueba	pH
1	2
2	4
3	6

4	8
5	10

Fuente: Elaboración propia

### 3.4.4. ESTUDIO DE DOSIS DE ADSORBENTE PARA GARANTIZAR UNA MÁXIMA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN.

Se determinó la cantidad recomendada de adsorbente: mediante un gráfico de capacidad de adsorción en función de la masa de adsorbente, se estableció el punto donde la capacidad de adsorción se vuelve constante. Esto se ejecutó en un sistema estático con agitación constante.

**TABLA 4 ESTUDIO DE LA DOSIS DE ADSORBENTE PARA EL CONTAMINANTE DE INTERÉS EMERGENTE ÁCIDO SALICÍLICO**

Prueba	Gramos de ceniza
1	0,2
2	0,4
3	0,6
4	0,8
5	1
6	1,2
7	1,4
8	1,6
9	1,8
10	2

Fuente: Elaboración propia

### 3.4.5. ESTUDIO CINÉTICO PARA DETERMINAR EL TIEMPO ADECUADO DE ADSORCIÓN

A continuación, se realizaron pruebas a diferentes tiempos con vistas a evaluar el comportamiento cinético de la biosorción del ácido salicílico sobre ceniza de cáscara de arroz.

**TABLA 5 ESTUDIO CINÉTICO PARA DETERMINAR EL TIEMPO ADECUADO DE ADSORCIÓN.**

Prueba	Tiempo (min)
1	5
2	10
3	20
4	30
5	40
6	60
7	90
8	120

Fuente: Elaboración propia

#### **3.4.6. ESTUDIO DE EQUILIBRIO**

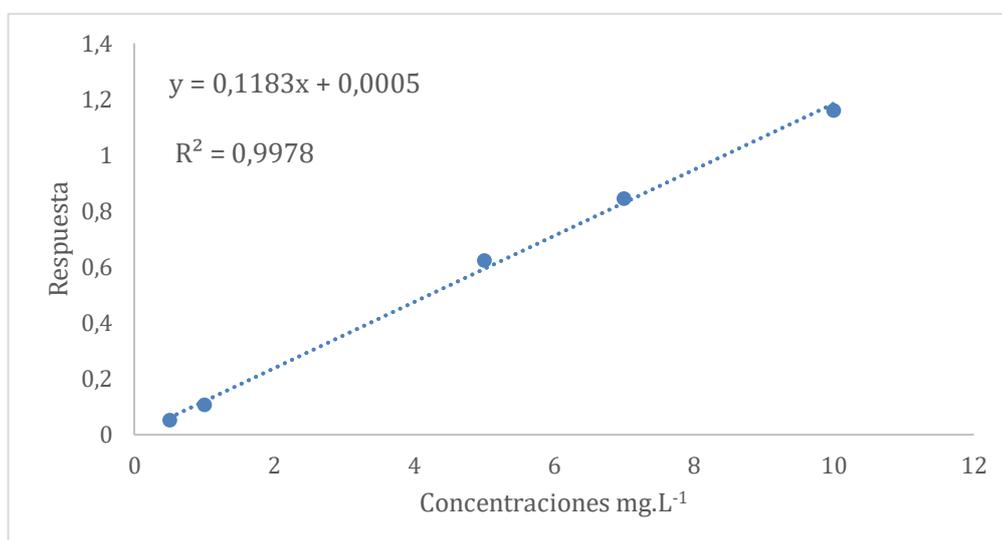
Después de estudiar el comportamiento del proceso a diferentes valores de pH, se estudiará el mecanismo de adsorción a lo largo del tiempo con temperatura constante, y se construirán las correspondientes isothermas.

## CAPÍTULO IV

### 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 4.1 TÉCNICA ANALÍTICA PARA LA DETERMINACIÓN CUANTITATIVA ESPECTROFOTOMÉTRICA DE ÁCIDO SALICÍLICO

Para la evaluación de la linealidad se construyó una curva de calibración con un intervalo que varió de 0,5 a 10 mg.L<sup>-1</sup> y se evaluaron parámetros estadísticos correspondientes a un análisis de regresión lineal que demuestran una buena correlación y un modelo lineal adecuado (Ilustración 1). La ecuación de la recta resultó:  $y = 0,1183x - 0,0005$ .



**ILUSTRACIÓN 1 CURVA DE CALIBRACIÓN.**

Fuente: Elaboración propia

El coeficiente de determinación  $R^2 = 0,9978$  que cumple con el criterio de aceptación, así mismo el coeficiente de correlación permite afirmar que existe un buen vínculo de relación entre la variable independiente (concentración) y la dependiente (absorbancia).

Los parámetros de desempeño precisión y exactitud se muestran en la tabla 6.

**TABLA 6 RESULTADOS DE PRECISI3N Y EXACTITUD OBTENIDOS.**

R3plicas (Conc. mg.L <sup>-1</sup> )		Par3metros estad3sticos	Resultados	
<b>D3a 1</b>	1	10,35	Media (mg.L <sup>-1</sup> )	10,2907
	2	10,34	Desviaci3n est3andar	0,08143
	3	10,22	Coficiente de variaci3n (%)	0,7913
	4	10,35	Recuperaci3n (%)	102,90
	5	10,18		
<b>D3a 2</b>	1	10,18	Media (mg.L <sup>-1</sup> )	10,2874
	2	10,18	Desviaci3n est3andar	0,1512
	3	10,35	Coficiente de variaci3n (%)	1,4699
	4	10,18	Recuperaci3n (%)	102,87
	5	10,52		

Precisi3n Intermedia	Resultados
Media (mg.L <sup>-1</sup> )	10,29
Desviaci3n est3andar	0,1145
Coficiente de variaci3n (%)	1,1130

Fuente: Elaboraci3n propia

Para encontrar la precisi3n se realizaron dos r3plicas, esto quiere decir que se trabaj3 en dos d3as diferentes y se obtuvieron resultados muy favorables que cumplen con los criterios establecidos seg3n las normativas vigentes (Pharmacopeia, U. S., 2014).

Los resultados obtenidos en Exactitud del primer d3a reflejan 102,91% y al segundo d3a se tiene una Exactitud de 102,84%. Estos valores se consideran adecuados debido a que, para t3cnicas espectrofotom3tricas se establece un intervalo de aceptaci3n de 97 a 103% del resultado medio de los an3lisis (Pharmacopeia, U. S., 2014).

En el Límite de detección del método fue de 0,02989 (mg.L-1) y el límite de cuantificación 0,1095 (mg.L-1), lo cual es satisfactorio para los propósitos de este método en el estudio de adsorción de ácido salicílico sobre cenizas de cáscara de arroz.

## 4.2. ESTUDIO DE PH DE MÁXIMA ADSORCIÓN DE ÁCIDO SALICÍLICO EN CENIZAS DE CÁSCARA DE ARROZ.

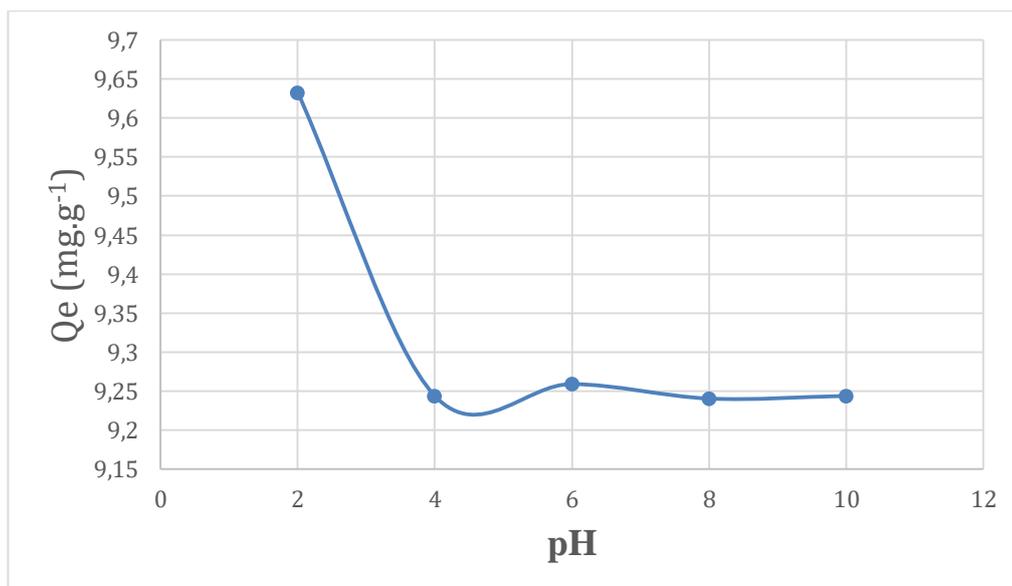
Se procedió a valorar el comportamiento de adsorción en dependencia de diferentes ajustes de pH y la concentración inicial empleada fue de 100 mg.L<sup>-1</sup>

En la tabla 7 se observan los datos numéricos correspondientes a este comportamiento.

**TABLA 7 COMPORTAMIENTO DE ADSORCIÓN EN FUNCIÓN DEL PH DE LA DISOLUCIÓN DE ÁCIDO SALICÍLICO.**

<b>pH Inicial</b>	<b>Capacidad de Adsorción Qe (mg.g<sup>-1</sup>)</b>	<b>%Remoción</b>
<b>2</b>	9,632	96,322
<b>4</b>	9,243	92,434
<b>6</b>	9,258	92,587
<b>8</b>	9,240	92,401
<b>10</b>	9,243	92,434

Fuente: Elaboración propia.



**ILUSTRACIÓN 2 INFLUENCIA DEL PH DE LA DISOLUCIÓN DE ÁCIDO SALICÍLICO EN LA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN: QE (MG.G-1).**

Fuente: Elaboración propia.

El pH de carga cero de las cenizas empleadas en el estudio es de 8,15 (Andi, 2018). El pH de la disolución de estudio va a influir sobre la carga superficial del adsorbente y en el grado de disociación del ácido salicílico, ya que el valor de pKa es 3,8 (Dubey, *et al.*, 2009), existe mayor cantidad de moléculas en forma no disociada y el adsorbente se encuentra cargado, por lo que el tipo de interacción es polar. El pH 2 fue, entonces, el seleccionado como adecuado.

### 4.3. ESTUDIO DE DOSIS DE ADSORBENTE PARA GARANTIZAR UNA MÁXIMA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN.

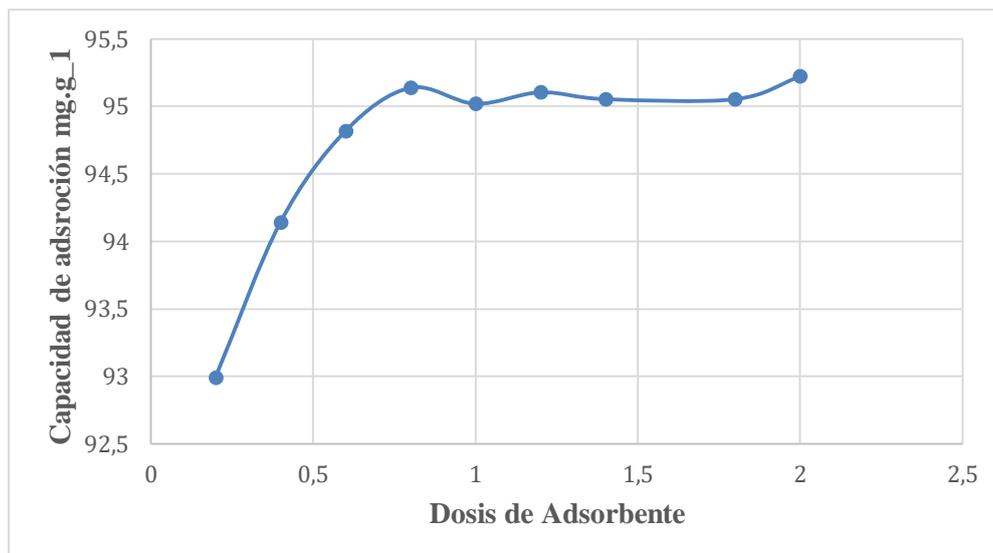
Los resultados de la dosis recomendada de adsorbente para el contaminante de interés emergente ácido salicílico, se detalla en la tabla 8, partiendo de 100 mL de una disolución de concentración inicial de 99,7 mg.L<sup>-1</sup>.

**TABLA 8 ESTUDIO DE LA DOSIS DE ADSORBENTE PARA EL CONTAMINANTE DE INTERÉS ÁCIDO SALICÍLICO.**

Dosis adsorbente (g)	Capacidad de adsorción Qe (mg.g <sup>-1</sup> )	% Remoción
0,2	1,496	92,99
0,4	1,035	94,14
0,6	0,803	94,82
0,8	0,642	95,14
1	0,502	95,02
1,2	0,425	95,11
1,4	0,361	95,05
1,8	0,281	95,05
2	0,261	95,22

Fuente: Elaboración propia

Partiendo del comportamiento gráfico donde se evidencia la dinámica entre capacidad de adsorción y dosis adsorbente (Ver figura 1), se pudo evidenciar que, a partir de 0,8 g de adsorbente, no existía una diferencia significativa relativa a la capacidad de adsorción.



**ILUSTRACIÓN 3 COMPORTAMIENTO DE LA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN RESPECTO A LA DOSIS DEL ADSORBENTE.**

Fuente: Elaboración propia.

Con los resultados obtenidos se estableció trabajar con 0,8 g de adsorbente para los siguientes estudios del fármaco ácido salicílico, ya que es la cantidad mínima precisa de adsorbente, para retener con eficacia el contaminante ya mencionado en un ambiente real.

#### **4.4. ESTUDIO CINÉTICO PARA DETERMINAR EL TIEMPO ADECUADO DE ADSORCIÓN**

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

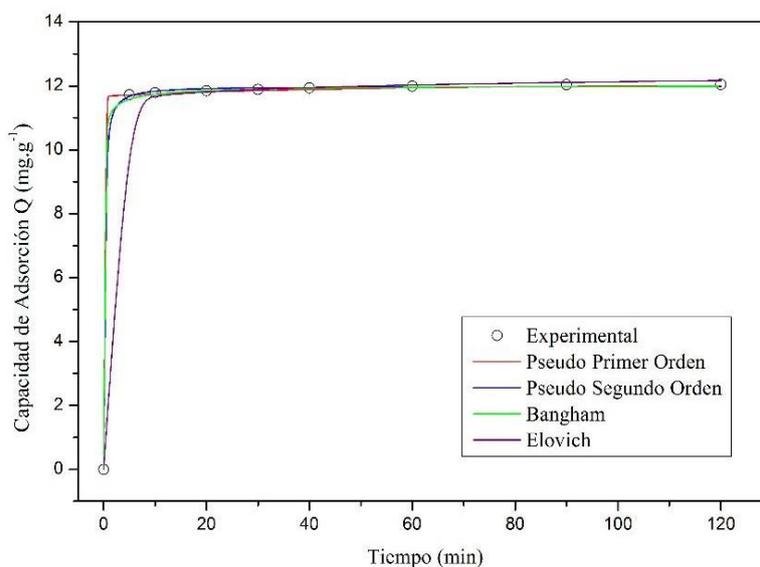
Inicialmente se llevó a cabo el comportamiento cinético de adsorción de ácido salicílico en presencia de las cenizas de cáscara de arroz, en los escenarios planteados hasta ahora partiendo de 100 mL de una disolución de concentración inicial de 100 mg.L<sup>-1</sup>

**TABLA 9 VARIACIÓN DE LA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN RESPECTO AL TIEMPO PARA ÁCIDO SALICÍLICO.**

Tiempo (min.)	Conc. (mg.L <sup>-1</sup> )	Qe (mg.g <sup>-1</sup> )
5	5,91	11,76
10	5,72	11,78
20	5,23	11,84

30	4,89	11,89
40	4,67	11,91
60	4,22	11,97
90	3,50	12,06
120	3,66	12,04
5	5,91	11,76

Fuente: Elaboración propia



#### ILUSTRACIÓN 4 COMPORTAMIENTO DE LA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN RESPECTO AL TIEMPO DE CONTACTO CON EL ADSORBENTE.

Fuente: Elaboración propia.

Se pudo verificar que, a partir de los 20 minutos el proceso comenzó a tener estabilidad, es decir que no existía diferencia significativa con los demás tiempos. Sobre la base de estos resultados se estableció este tiempo para el siguiente estudio de equilibrio.

Este comportamiento se explica porque inicialmente abundan los sitios activos libres y con el tiempo se cubren por el fármaco, por lo que puede haber fuerzas de repulsión por parte de las moléculas del fármaco ya retenido. En la tabla 10 se describen los parámetros cinéticos que caracterizan el proceso de adsorción de ácido salicílico sobre ceniza de cáscara de arroz.

**TABLA 10 PARÁMETROS CINÉTICOS PARA LA BIOSORCIÓN DE ÁCIDO SALICÍLICO CON CENIZA DE CÁSCARA DE ARROZ.**

Sistema	Biomasa/Adsorbato
Pseudo Primer Orden	
$q_e, \text{exp (mg.g}^{-1}\text{)}$	2,427092
$q_e, \text{cal (mg.g}^{-1}\text{)}$	2,270523
$K_1 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	0,023379
$R^2$	0,97631
Pseudo Segundo Orden	
$q_e, \text{exp (mg.g}^{-1}\text{)}$	2,427092
$q_e, \text{cal (mg.g}^{-1}\text{)}$	11,99559
$K_2 \text{ (g.mg}^{-1}\text{.min}^{-1}\text{)}$	0,603789
$R^2$	0,79423
Bangham	
$K \text{ (mg.g}^{-1}\text{.min}^{-a}\text{)}$	1,071481
$\alpha_B$	0,177891
$R^2$	0,91224
Elovich	
$\beta_E \text{ (g.mg}^{-1}\text{)}$	34198 x E 22
$\alpha_E \text{ (mg.g}^{-1}\text{.min}^{-1}\text{)}$	12,07340
$R^2$	0,40687
Difusión Intrapartícula (Weber-Morris)	
Región 1	
$K_1 \text{ (mg.g}^{-1}\text{.min}^{-0.5}\text{)}$	0,056047
C	11,59885
$R^2$	0,98615
Región 2	
$K_2 \text{ (mg.g}^{-1}\text{.min}^{-0.5}\text{)}$	0,046370
C	11,63538
$R^2$	0,99909
Región 3	
$K_3 \text{ (mg.g}^{-1}\text{.min}^{-0.5}\text{)}$	0,007029
C	11,96837
$R^2$	0,91541

Fuente: Elaboración propia.

Teniendo en cuenta los coeficientes de determinación de cada uno de los modelos ensayados, puede decirse que el que mostró un mejor ajuste fue el modelo de pseudo primer orden.

#### 4.5. ESTUDIO DE EQUILIBRIO

Para establecer un tratamiento eficaz de adsorción, donde se puedan eliminar diferentes contaminantes de interés emergente en aguas residuales hospitalarias, es de gran importancia tener parámetros estándares que ayuden a una mayor eficacia en la retención de contaminantes orgánicos, pues para este tratamiento es indispensable la utilización de

modelos matemáticos exactos como las isotermas que representan los procesos de equilibrio que ocurren.

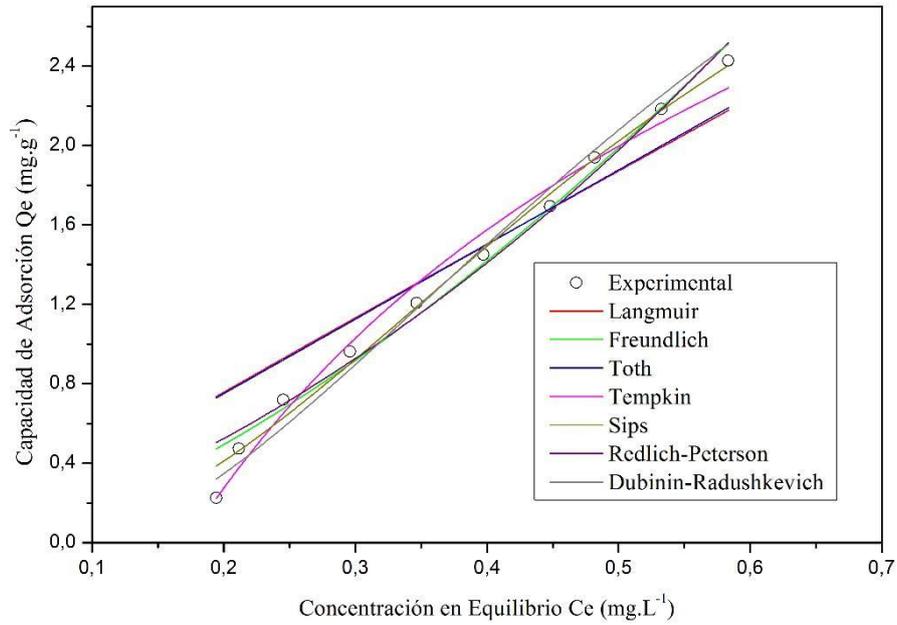
A través del estudio cinético se estableció como tiempo recomendado para la adsorción: 20 minutos. A este tiempo se hallaron los datos de equilibrio para cada concentración y se representaron las isotermas de adsorción (Ver tabla 11).

Nótese que el porcentaje de remoción de ácido salicílico a las condiciones seleccionadas es elevado.

**TABLA 11 DATOS DEL ESTUDIO DE EQUILIBRIO PARA LA ADSORCIÓN DE ÁCIDO SALICÍLICO, SOBRE CENIZAS DE CÁSCARA DE ARROZ, A LAS CONDICIONES PREFIJADAS.**

<b>Concentración de equilibrio (mg.L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Capacidad de adsorción Qe (mg.g<sup>-1</sup>)</b>	<b>% Remoción</b>
0,194	0,226	90,28
0,211	0,473	94,72
0,245	0,719	95,91
0,296	0,963	96,30
0,346	1,207	96,53
0,397	1,450	96,69
0,448	1,693	96,80
0,482	1,939	96,99
0,532	2,183	97,04

Fuente: Elaboración propia



**ILUSTRACIÓN 5 COMPORTAMIENTO DE LA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN RESPECTO A LAS CONCENTRACIONES DE EQUILIBRIO DEL ADSORBENTE.**

Fuente: Elaboración propia.

En la tabla 12 se observan los parámetros de equilibrio de adsorción de ácido salicílico sobre ceniza de cáscara de arroz.

**TABLA 12 PARÁMETROS DE EQUILIBRIO DEL SISTEMA DE BIOSORCIÓN.**

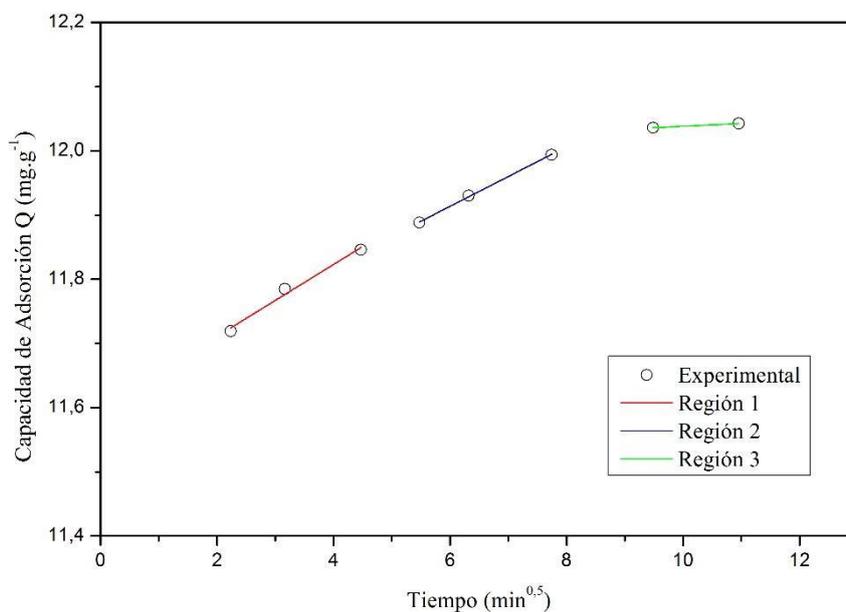
Sistema	Biomasa/Adsorbato
Langmuir	
$Q_{max}$ (mg.g <sup>-1</sup> )	93,18610
$K_L$ (L.mg <sup>-1</sup> )	0,04099
$R_L$	0,92423
$R^2$	0,88534
Freundlich	
$K_F$ [(mg.g <sup>-1</sup> ). (L. mg <sup>-1</sup> ) <sup>1/n</sup> ]	5,704678
1/n	1,52105
$R^2$	0,98173
Toth	
$Q_{max}$	4,318946
$K_T$	14,66618
N	19,10037
$R^2$	0,89103
Sips	
$Q_{max}$ (mg.g <sup>-1</sup> )	4,181168
$K_s$ (L.mg <sup>-1</sup> )	4,806020
n	0,424843

$R^2$	0,99083
Temkin	
$b_T$ (KJ.mol <sup>-1</sup> )	3,303788
$K_{Te}$ (L.g <sup>-1</sup> )	1,881256
$R^2$	0,98530
Redlich-Petterson	
$K_{RP}$ (L.g <sup>-1</sup> )	0,34446
$\alpha_{RP}$ (L.mg <sup>-1</sup> ) <sup><math>\beta</math></sup>	-0,994629
$\beta_{RP}$	0,004875
$R^2$	0,97708
Dubinin-Radushkevich	
$Q_{max}$ (mg.g <sup>-1</sup> )	2,197552
$B_{DR}$ (mol <sup>2</sup> .kJ <sup>-2</sup> )	0,00000
$E$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	0,70711
$R^2$	0,95722

Fuente: Elaboración propia

Teniendo en cuenta los coeficientes de determinación, el mejor ajuste se logró para el modelo de Sips.

El estudio de Difusión Intrapartícula (Weber-Morris), se realiza gráficamente (Ilustración 6), si una de las regiones se proyecta hacia el origen del plano cartesiano se considera que la difusión intrapartícula es un mecanismo del proceso de adsorción, lo cual no ocurre pues se proyecta hacia el valor de capacidad de adsorción 11,6 mg.g<sup>-1</sup>.



**ILUSTRACIÓN 6 ESTUDIO DE DIFUSIÓN INTRAPARTÍCULA.**

Fuente: Elaboración propia.

## **CAPÍTULO V**

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

#### **5.1 CONCLUSIONES**

1. La técnica analítica establecida, con modificaciones, para la cuantificación del ácido salicílico en matrices acuosas, cumplió con los parámetros de desempeño: linealidad, precisión, exactitud y sensibilidad.
2. El pH de máxima adsorción, con el que se logró una mayor remoción fue pH 2 y la cantidad mínima de ceniza de arroz necesaria para lograr una adecuada eliminación de ácido salicílico del medio acuoso, sobre la base de la capacidad de adsorción, fue de 0.8 gramos para un volumen de disolución de 100 mL.
3. La variación de la capacidad de adsorción respecto al tiempo para ácido salicílico fue de 90 minutos, a partir de los 100 minutos se logró una estabilidad, el proceso de adsorción de ácido salicílico siguió una cinética de pseudo primer orden, el estudio de equilibrio demostró que el comportamiento isotérmico corresponde al modelo de Sips y se alcanzó un nivel de remoción en condiciones de equilibrio de 97,04%.

#### **5.2 RECOMENDACIONES**

1. Emplear el método validado para la determinación de ácido salicílico en matrices acuosas.
2. Establecer procedimientos para el tratamiento no convencional mediante adsorción, con vistas a la eliminación del ácido salicílico de las aguas.

## CAPÍTULO VI

### 6. BIBLIOGRAFÍA

Andi, D. (2018). *Eliminación de contaminantes emergentes de aguas residuales hospitalarias mediante la utilización de biomasa residual. (Proyecto de investigación y desarrollo previo a la obtención del título de Ingeniero Ambiental), Universidad Estatal Amazónica, Puyo, Pastaza, Ecuador.*

Azogue, L., & Cedeño, W. (2018). *Eliminación Del Contaminante De Interés Emergente: Keturolaco A Partir De Disoluciones Acuósas, Mediante Procesos De Biosorción Y Oxidación Avanzada. (Proyecto de investigación y desarrollo previo a la obtención del título de Ingenieros Ambientales), Universidad Estatal Amazónica, Puyo, Pastaza, Ecuador.*

Folens, K., & Du Laing, G. (2013). *Removal of cytostatic platinum compounds and recovery of precious metal from aqueous wastestream. Paper presented at the AOG RENEW meeting.*

Gupta, V. K., Mittal, A., Malviya, A., & Mittal, J. (2009). *Adsorption of carmoisine A from wastewater using waste materials—bottom ash and deoiled soya. Journal of Colloid and Interface Science, 335(1), 24-33.*

Kassab, N. M., Singh, A. K., Kedor-Hackmam, E. R. M., & Santoro, M. I. R. M. (2005). *Quantitative determination of ciprofloxacin and norfloxacin in pharmaceutical preparations by high performance liquid chromatography. Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas, 41(4), 507-513.*

Kümmerer, K. (2010). *Pharmaceuticals in the environment. Annual review of environment and resources, 35, 57-75.*

Lakshmi, U. R., Srivastava, V. C., Mall, I. D., & Lataye, D. H. (2009). *Rice husk ash as an effective adsorbent: Evaluation of adsorptive characteristics for Indigo Carmine dye. Journal of Environmental Management, 90(2), 710-720.*

Muñoz, M. (2007). *Remoción de metales pesados en aguas residuales utilizando una macrófita acuática (eleocharis acicularis) muerta. (Que como parte de los requisitos para obtener el grado de Maestro en Ciencias Ambientales), Universidad Autónoma de Querétaro Querétaro, México.*

Pharmacopeia, U. S. (2014). *USP 38–NF 33. In The United States Pharmacopeia-The National Formulary, The United States Pharmacopeial Convention, Rockville, MD (pp. 195-197).*

- Rodríguez-Díaz, J. M., García, J. O. P., Sánchez, L. R. B., da Silva, M. G. C., da Silva, V. L., & Arteaga-Pérez, L. E. (2015). *Comprehensive characterization of sugarcane bagasse ash for its use as an adsorbent. Bioenergy Research*, 8(4), 1885-1895.
- Venkataswamy, M. (2018). *Calibration Curve of Salicylic Acid by Colorimetry. Vishnu Institute of Pharmaceutical Education & Research.*
- Villanueva Huerta, C. C. (2007). *Biosorción de Cobre (II) por biomasa pretratada de cáscara de citrus sinensis (naranja), citrus limonium (limón) y opuntia ficus (palmeta de nopal).*
- Vyas, N., Turner, A., & Sewell, G. (2014). *Platinum-based anticancer drugs in waste waters of a major UK hospital and predicted concentrations in recipient surface waters. Science of the Total Environment*, 493, 324-329. doi: 10.1016/j.scitotenv.2014.05.127
- Walker, G., & Weatherley, L. (2001). *Adsorption of dyes from aqueous solution—the effect of adsorbent pore size distribution and dye aggregation. Chemical Engineering Journal*, 83(3), 201-206.
- Wu, S., Li, Y., Zhao, X., Du, Q., Wang, Z., Xia, Y., & Xia, L. (2015). *Biosorption behavior of ciprofloxacin onto Enteromorpha prolifera: isotherm and kinetic studies. International journal of phytoremediation*, 17(10), 957-961.
- Zambrano, L. A. (2018). *Remoción de colorantes sintéticos de las aguas residuales de la industria alimentaria usando como material adsorbente biomasa de arroz. (Maestría en Gestión de la Calidad y Seguridad Alimentaria), Instituto Politécnico de Leiria, Leiria, Portugal.*
- Zambrano, L. (2016). *Evaluación del uso de residuos agroindustriales como material adsorbente de colorantes sintéticos en medio acuoso. (Proyecto de titulación de pregrado), Universidad Técnica de Manabí, Portoviejo, Manabí, Ecuador.*