

Memorias del Congreso Internacional de Investigación Academia Journals Celaya 2020

El libro online con ISSN
1946-5351, Volumen 12, No. 8, 2020

Celaya, Guanajuato, México
Noviembre 4, 5, y 6 de 2020
www.AcademiaJournals.com



ACADEMIA JOURNALS

OPUS PRO SCIENTIA ET STUDIUM

ELIMINACIÓN DE CIPROFLOXACINO CON CARBÓN ACTIVADO Y CARBONATO DE CALCIO EN MEDIO ACUOSO

Jonatan Torres-Pérez¹, Jazmín Torres-Peña², Alba-Yadira Corral-Avitia³, Katya Aimée Carrasco-Urrutia⁴, Mónica Galicia-García⁵

Resumen— El ciprofloxacino (CP) y CaCO_3 son contaminantes emergentes que cuando se encuentran presentes en el entorno pueden ocasionar serios problemas ambientales y de salud. Los productos farmacéuticos son compuestos presentes en el agua, no son eliminados en plantas de tratamiento y no están sujetos a regulaciones ambientales. Se propone la eliminación de CP con carbón activado modificado con CaCO_3 . Para ello se prepararon dos materiales modificados con CaCO_3 , el primero con carbón activado comercial (GAC-Ca) y el segundo con carbón activado a base de cáscara de nuez (NAC-Ca). Se realizaron cinéticas de sorción de CP sobre los materiales adsorbentes. Se mostró un ajuste al modelo de primer orden, lo cual indica un proceso de sorción física en un material heterogéneo. El GAC presentó la remoción mayor (96.32%) de CP. Se demostró que la preparación de un GAC-Ca es una alternativa viable para el tratamiento avanzado de agua contaminada con CP.

Palabras clave— carbón activado, carbonato de calcio, sorción, medicamentos caducos.

Introducción

Los medicamentos son sustancias o mezclas de sustancias que tienen un efecto preventivo y rehabilitatorio. Un medicamento eficaz y ampliamente utilizado para la prevención de la osteoporosis es el carbonato de calcio (García, 2012). Estos productos tienen un periodo de tiempo en el cual conservan sus propiedades fisicoquímicas y de estabilidad óptimas, este plazo se conoce como fecha de caducidad (Browne et al., 2019). Los antibióticos son una clase de medicamentos utilizado para el tratamiento de infecciones ocasionadas por bacterias, cierta clase de hongos y parásitos. Entre los diversos antibióticos que se usan en la actualidad, se encuentra el Ciprofloxacino (CP), el cual es el principal fármaco antimicrobiano utilizado en la familia de las Quinolonas (Ospina et al., 2012). Tanto el consumo de carbonato de calcio y CP, ha aumentado en las últimas décadas propiciando su disposición final en aguas residuales. Lo cual repercute en efectos tóxico sobre flora y fauna e incrementa el riesgo de resistencia bacteriana.

En México, el 50% de las aguas residuales no reciben un correcto tratamiento (Zacarías et al., 2017). Además, las plantas de tratamiento de agua no están sujetas a ninguna regulación del desecho de medicamentos. Dichos establecimientos cuentan con dos tratamientos del agua residual, primario y secundario que frecuentemente es insuficiente para la eliminación de antibióticos del agua. El carbón activado es un tratamiento terciario el cual es una opción factible para la eliminación de este tipo de contaminantes (Joya, 2010). Por lo anterior, la presente investigación tiene como fin la eliminación de CP del medio acuoso utilizando carbón activado modificado con carbonato de calcio como material adsorbente sustentable y una alternativa a los ya existentes procesos de sorción.

Descripción del Método

El presente estudio se llevó a cabo en el Instituto de Ciencias Biomédicas en la Universidad Autónoma de Ciudad Juárez, en el Laboratorio de transferencia y degradación de contaminantes (LTDC). Se prepararon materiales a base de precursores agroindustriales y medicamentos caducos a base de calcio.

Preparación de material adsorbente a partir de medicamento caduco a base de carbonato de calcio

Se trituraron dos tabletas del medicamento caduco a base de carbonato de calcio en un mortero marca UNITED SCIENTIFIC con un pistilo hasta que se encontraron pulverizadas. Posteriormente, se pesaron dos gramos de GAC y se colocó en un tubo cónico marca Falcon™. A continuación, se añadió al tubo la misma masa de las

tabletas de carbonato de calcio previamente trituradas. Se agregaron 50 mL de agua destilada al tubo Falcon™ y se colocaron la tapa. Se dejaron en agitación constante en un agitador de tubos marca Fisher Scientific® durante tres días. Por último, se realizaron seis lavados con agua destilada y se dejaron secar a temperatura ambiente por dos días. Se realizó el mismo procedimiento de lavado con el NAC.

Cinéticas de sorción

Para la cinética de sorción se agregaron 150 mL de agua destilada a un matraz aforado de marca Pyrex™. Posteriormente, se adicionaron 0.0425 g de ciprofloxacino y se aforó a 500 mL para obtener una concentración inicial de 50 ppm. Se colocaron 250 mL de la solución en un reactor de polietileno obscuro por duplicado y se añadieron 0.25 g del material adsorbente. Posteriormente, las soluciones se pusieron en agitación a 150 rpm, en un agitador en placa Barnstead/Lab-line® A-class y se tomaron alícuotas de 2 mL de estas soluciones cada hora durante ocho horas y después cada 48 horas hasta alcanzar el equilibrio de sorción. A cada alícuota se midió la concentración a 273 nm en un espectrofotómetro UV/Vis Jenway® modelo 7315. Los materiales adsorbentes utilizados fueron: GAC, GAC-Ca, NAC y NAC-Ca. Los resultados obtenidos se analizaron en el programa STATISTICA 7.0 en donde se obtuvieron los modelos matemáticos de primer orden, pseudo segundo orden y Elovich.

Resultados y discusión

Preparación de material adsorbente a partir de medicamento caduco a base de carbonato de calcio

La modificación de materiales adsorbentes es un proceso que se lleva a cabo para optimizar la sorción de los contaminantes. Por ello, se obtuvieron dos materiales adsorbentes por medio de la coacción del medicamento caduco a base de CaCO_3 adicionado al GAC y el NAC, respectivamente.

En la literatura no se ha reportado la obtención de un carbón activado modificado con carbonato de calcio. Sin embargo, Gong y colaboradores elaboraron un carbón activado impregnado in situ con hierro/calcio el cual aseguran que es un adsorbente prometedor para la eliminación de arsénico del agua (Gong et al., 2020).

Cinéticas de sorción

Los resultados obtenidos en la cinética de sorción del CP sobre el GAC se muestran en la Figura 1. En donde se indica en el eje Y la concentración (mg/L) de la solución de CP y en el eje X el tiempo (h) transcurrido. En la misma figura se visualiza un cambio en la concentración del CP en el medio acuoso el cual disminuyó de 50 a 1.8393 mg/L (96.32% de remoción) en un lapso de 288 h de contacto

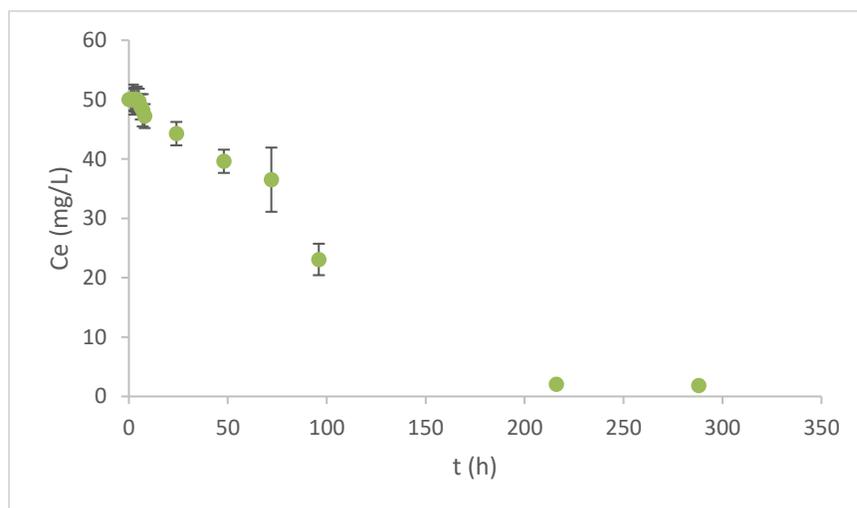


Figura 1. Cinética de sorción del CP sobre el GAC

La Figura 2 ilustra la cinética de sorción del CP sobre el GAC-Ca, en la cual se observa una disminución de la concentración de la solución de este fármaco hasta 7.7034 mg/L (84.6% de remoción) a las 288 h de contacto. Los modelos cinéticos que describen mejor el proceso de sorción del CP sobre el NAC son el de primer orden, pseudo-segundo orden y Elovich con R de 0.8123, 0.8123 y 0.8636, respectivamente (Cuadro 1). La cinética de sorción del

CP sobre NAC se puede observar en la Figura 3, en la que hay una disminución hasta 39.3781 mg/L (21.26% de remoción) de la solución de CP en un tiempo de contacto de 288 h.

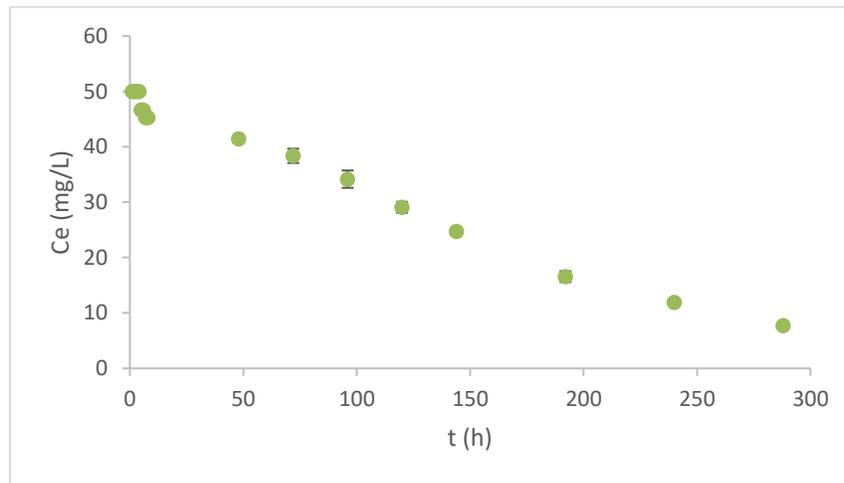


Figura 2. Cinética de sorción del CP sobre el GAC-Ca

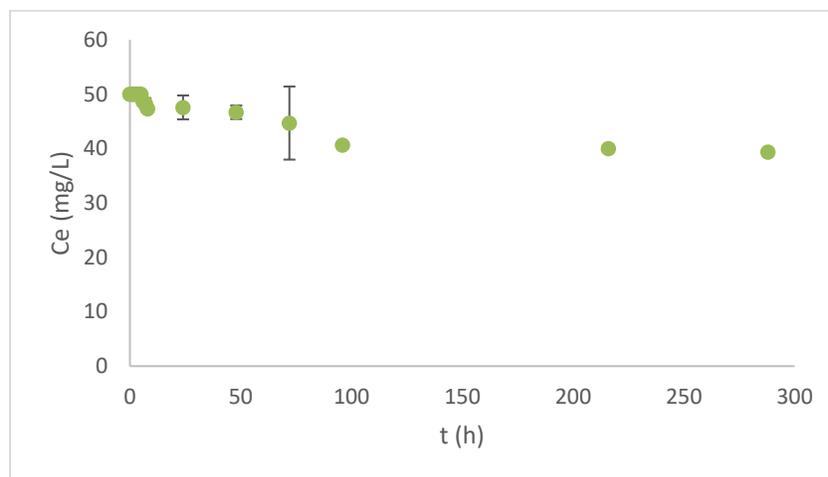


Figura 3. Cinéticas de sorción del CP sobre el NAC.

En la Figura 4 se muestra la cinética de sorción del CP sobre NAC-Ca en donde hubo una disminución de la concentración de la solución del medicamento a 36.8945 mg/L (26.22% de remoción) un tiempo de contacto de 288 h. La aplicación de los modelos cinéticos de primer orden, pseudo segundo orden y Elovich. La sorción de CP sobre NAC-Ca mostró un ajuste a los modelos de primer orden ($R=0.9786$), pseudo-segundo orden ($R=0.9764$) y Elovich ($R=0.9774$) (Cuadro 1). Las cinéticas de sorción se emplean para describir el tiempo en el que un material alcanza el equilibrio y la capacidad máxima de adsorción. Se considera que cada partícula del material adsorbente posee espacios libres o sitios activos de sorción sobre su superficie, por lo tanto, la cantidad retenida por los mismos varía según la naturaleza del material (Torres-Pérez, 2007). Para la realización de las cinéticas de sorción se promovió el contacto de una solución de 50 ppm de CP con el material adsorbente. Después, se midió la concentración de la solución durante dos semanas. Los resultados se analizaron en el programa STATISTICA 7.0 y se ajustaron a tres modelos cinéticos (primer orden, pseudo-segundo orden y Elovich).

En el Cuadro 1 se visualiza una recopilación de los datos obtenidos de la aplicación de los modelos cinéticos de primer orden, pseudo segundo orden y Elovich para la sorción del CP con los cuatro materiales adsorbentes utilizados. Se comparó el coeficiente de correlación (R) de los modelos cinéticos de los cuatro materiales adsorbentes utilizados los cuales se muestran en el Cuadro 1. Los materiales GAC y el GAC-Ca se ajustaron al

modelo de primer orden y Elovich. Por otra parte, el NAC y el NAC-Ca se ajustaron a los tres modelos cinéticos (primer orden, pseudo-segundo orden y Elovich). Otras investigaciones (Avci et al., 2020; Gulen & Demircivi, 2020) realizaron cinéticas de sorción para la eliminación de CP con nanotubos de carbono multiparedes y con una estructura de arcilla dioctaédrica 2:1, respectivamente, los dos estudios obtuvieron un mejor ajuste al modelo de pseudo-segundo orden con un coeficiente de correlación de 1.0 y 0.99, respectivamente. La diferencia de los ajustes a los modelos cinéticos depende de la naturaleza del material adsorbente.

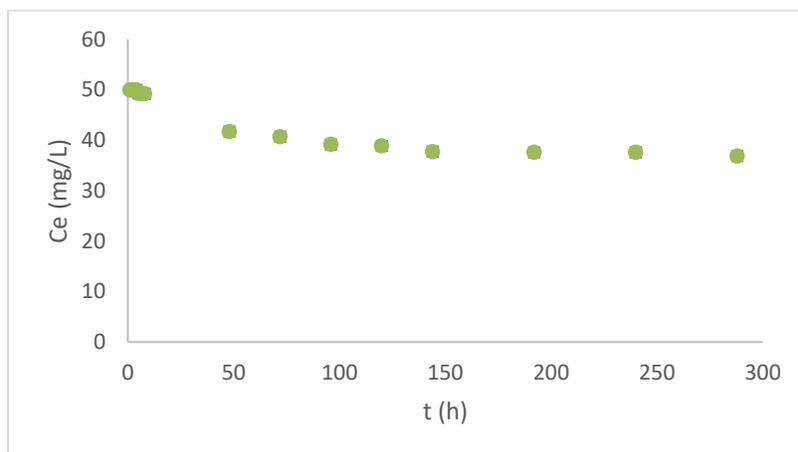


Figura 4. Cinética de sorción del CP sobre el NAC-Ca

Material	Modelo cinético	Ecuación	Constantes cinéticas	R
GAC	Primer orden	$q_c = 48.14065 * (1 - \exp(-.008043 * x))$	$k = 0.0080$	0.9655
	Pseudo segundo orden	$t/q_t = (1/(868.053)) * (48.14065)^2 + (x/48.14065)$	$k = 868.053$	0.0000
	Elovich	$q_c = (1/(.005601)) * (\log_{10}(1 + (.633604) * (.005601) * x))$	$b = 0.6336$ $z = 0.0056$	0.9915
GAC-Ca	Primer orden	$q_c = 42.2966 * (1 - \exp(-.006654 * x))$	$k = 0.0066$	0.9642
	Pseudo segundo orden	$t/q_t = (1/(808.429)) * (42.2966)^2 + (x/42.2966)$	$k = 808.4290$	0.6690
	Elovich	$q_c = (1/(.005671)) * (\log_{10}(1 + (.46667) * (.005671) * x))$	$b = 0.4666$ $z = 0.0056$	0.9924
NAC	Primer orden	$q_c = 10.62195 * (1 - \exp(-.024626 * x))$	$k = 0.0246$	0.8123
	Pseudo segundo orden	$t/q_t = (1/(37.7011)) * (10.62195)^2 + (x/10.62195)$	$k = 37.7011$	0.8123
	Elovich	$q_c = (1/(.113996)) * (\log_{10}(1 + (.797073) * (.113996) * x))$	$b = 0.7970$ $z = 0.1139$	0.8636
NAC-Ca	Primer orden	$q_c = 14.42592 * (1 - \exp(-.021527 * x))$	$k = 0.0215$	0.9786
	Pseudo segundo orden	$t/q_t = (1/(149.35)) * (14.42592)^2 + (x/14.42592)$	$k = 149.35$	0.9774
	Elovich	$y = (1/(.119482)) * (\log_{10}(1 + (.193678) * (.119482) * x))$	$b = 1.9367$ $z = 0.1194$	0.9687

Cuadro 1. Parámetros cinéticos de los modelos experimentales

El ajuste de GAC y GAC-Ca a los modelos de primer orden y Elovich indican una sorción química con distribución de los sitios de sorción homogénea. Mientras que el NAC y el NAC-Ca se ajustaron a los tres modelos lo cual denota una quimisorción con distribución de los sitios de sorción tanto homogénea como heterogénea. La sorción química de los cuatro materiales adsorbentes indica que existe atracción entre iones opuestos y/o enlaces covalentes. Por ende, la unión es irreversible por lo que existe una mínima probabilidad de sufrir un proceso de desorción (Lin & Lee, 2020). Las constantes cinéticas (k) de una reacción indican la velocidad del proceso de sorción, el valor de k es directamente proporcional con la rapidez del proceso de sorción. El NAC presentó el mayor valor en la constante cinética ($k=0.0246$) para el modelo de primer orden. Por otra parte, el GAC es el material adsorbente con mayor valor en la constante cinética ($k=868.0530$) para el modelo de pseudo-segundo orden. Por último, el NAC-Ca presentó el valor mayor en la constante cinética ($k=1.9367$) para el modelo de Elovich.

Comentarios Finales

Resumen de resultados

La preparación de materiales adsorbentes modificados es una práctica que se realiza para mejorar el proceso de sorción de contaminantes emergentes. En este proyecto se obtuvo un carbón activado modificado con carbonato de calcio con capacidades importantes para remover ciprofloxacino de medio acuoso. Se realizaron pruebas de sorción en las cuales el GAC presentó la mayor capacidad de sorción y un porcentaje de remoción de 96.32%, con respecto a los otros materiales adsorbentes. Sin embargo, al verificar la hipótesis los materiales NAC y NAC-Ca no removieron el 50 % de CP del medio acuoso. Adicionalmente, el proceso de sorción de CP sobre GAC y el GAC-Ca se ajustó a los modelos de primer orden y Elovich por lo cual presentan un fenómeno de adsorción química con sitios de sorción homogéneos. La modificación con Ca no fue una variable que afectó de manera determinante la capacidad de sorción de CP. Por otra parte, el NAC y el NAC-Ca se ajustaron a los modelos de primer orden, pseudo segundo orden y Elovich por lo tanto presentan una adsorción química con sitios de sorción tanto homogéneos como heterogéneos y la impregnación con Ca mejoró (26 %) la capacidad de sorción para el NAC-Ca. En lo que respecta a las isotermas de sorción, todos los materiales adsorbentes presentan una heterogeneidad en la energía de los sitios activos.

Conclusiones

Se demostró que la preparación de un carbón activado modificado con un medicamento caduco a base de calcio es una alternativa viable, ambientalmente amigable y asequible para el tratamiento avanzado de agua contaminada con CP.

Referencias

- Avcı, A., İnci, I., & Baylan, N. Adsorption of ciprofloxacin hydrochloride on multiwall carbon nanotube. *Journal of Molecular Structure*, 1206, 1-7, 2020.
- Browne, E., Peeters, F., Priston, M., & Marquis, P. T. Expired Drugs in the Remote Environment. *Wilderness and Environmental Medicine*, 30(1), 28-34, 2019.
- García, A. Recommendations on Vitamin D and Calcium Supplements for Adults in Spain. *Revista Española de Salud Pública* Vol. 86 Num. 5. 461-482, 2012.
- Gong, X., Li, Y., Dong, Y., Li, W. Arsenic adsorption by innovative iron/calcium in-situ-impregnated mesoporous activated carbons from low-temperature water and effects of the presence of humic acids. *Chemosphere*. Vol 250, 126275, 2020.
- Gulen, B. & Demircivi, P. Adsorption properties of flouroquinolone type antibiotic ciprofloxacin into 2:1 dioctahedral clay structure: Box-Behnken experimental design. *Journal of Molecular Structure*, 1206, 127659, 2020.
- Joya, G. Tratamiento de Aguas para la Eliminación de Antibióticos -Nitroimidzoles mediante Adsorción sobre Carbón Activado y Tecnologías Avanzadas de Oxidación. Universidad de Granada. Granada, España, 2010.
- Lin, C., Lee, C. Adsorption of ciprofloxacin in water using Fe_3O_4 nanoparticles formed at low temperature and high reactant concentrations in rotating packed bed with co-precipitation. *Materials Chemistry and Physics*, 240, 122049, 2020.
- Ospina, L., Melo, G., Bolivar, I. Estudio biofarmacéutico comparativo de marcas comerciales de tabletas de ciprofloxacino disponibles en el mercado colombiano. *Revista de Salud Pública*, Vol. 14 (4), 695-709, 2012.
- Torres-Pérez, J. Regeneración de zeolita modificada y material carbonoso después de su saturación con un colorante azóico tóxico (remazol amarillo). UAEM. Toluca, México, 2007.

Zacarías, V., Machuca, M., Soto, S., Equihua, J., Cardona, A., Calvillo, M., González, J. Hidroquímica y contaminantes emergentes en aguas residuales urbano-industriales en Morelia, Michoacán, México. *Revista Internacional de Contaminación ambiental*, Vol. 33 (2), 221-235, 2017.

Notas Biográficas

El **Dr. Jonatan Torres Pérez** es profesor-investigador del Instituto de Ciencias Biomédicas de la Universidad Autónoma de Ciudad Juárez, Chihuahua, México. Terminó sus estudios de doctorado en la *Université de Nantes, Francia*. Ha publicado artículos en revistas internacionales indizadas y varios capítulos de libro; así como múltiples presentaciones en congresos nacionales e internacionales.

La **Q.F.B. Jazmín Torres-Peña** es egresada del programa de Químico Farmacéutico Biólogo del Instituto de Ciencias Biomédicas de la *Universidad Autónoma de Ciudad Juárez, Chihuahua, México*.

La **Dra. Alba-Yadira Corral-Avitia**, es Profesora-Investigadora de Tiempo completo en el Departamento de Ciencias Químico-Biológicas de la Universidad Autónoma de Ciudad Juárez. Terminó sus estudios de doctorado en New Mexico State University. Ha publicado artículos en revistas internacionales indizadas y varios capítulos de libro; así como múltiples presentaciones en congresos nacionales e internacionales.

La **Dra. Katya Aimée Carrasco-Urrutia**, es Profesora-Investigadora de Tiempo completo en el Departamento de Ciencias Químico-Biológicas de la Universidad Autónoma de Ciudad Juárez. Ha publicado artículos en revistas internacionales indizadas y varios capítulos de libro; así como múltiples presentaciones en congresos nacionales e internacionales.

La **Dra. Mónica Galicia-García**, es Profesora-Investigadora de Tiempo completo en el Departamento de Ciencias Químico-Biológicas de la Universidad Autónoma de Ciudad Juárez. Ha publicado artículos en revistas internacionales indizadas y varios capítulos de libro; así como múltiples presentaciones en congresos nacionales e internacionales.