

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

Carya illinoensis COMO PRECURSOR PARA LA OBTENCIÓN DE CARBÓN ACTIVADO: ELIMINACIÓN DE ANTIBIÓTICOS

Hylary E. Quistián-García¹, Jonatan Torres-Pérez², Alba Yadira Corral-Avitia³, Katya Aimée Carrasco-Urrutia⁴

Resumen— El ciprofloxacino es un antibiótico que se ha encontrado en aguas residuales y su acumulación ha sido asociada con diferentes formas de daño al ecosistema. La sorción se presenta como una solución viable para su eliminación. El objetivo del presente trabajo fue preparar materiales adsorbentes: un carbón activado de cáscara de *Carya illinoensis* (NAC), un fármaco caduco a base de calcio (FCCa) y el mismo carbón activado modificado con el fármaco (NAC-FCCa); y evaluar el proceso de sorción de ciprofloxacino a diferentes valores de pH. Se utilizó un sistema batch ($Co=100$ mg/L). Los materiales presentaron una capacidad máxima de sorción de 64.4 mg/g NAC, 45.3 mg/g NAC-FCCa y 3.7 mg/g FCCa y los datos experimentales presentaron ajuste al modelo de primer orden y Elovich. En conclusión, se demostró que el carbón activado preparado es un material prometedor para la remoción de ciprofloxacino en aguas contaminadas.

Palabras clave— carbón activado, ciprofloxacino, adsorción.

Introducción

La enorme variedad de actividades que se desarrollan hoy en día ha dado lugar a una serie de nuevos contaminantes que son clasificados como emergentes, estos son compuestos que no son identificados como contaminantes pero se ha encontrado que causan efectos adversos en los ecosistemas cuando entran a ellos, en este grupo se encuentran los productos de cuidado personal, farmacéuticos, compuestos veterinarios, aditivos alimenticios y nanomateriales sintetizados artificialmente (Partha et al., 2019).

Entre los diferentes micro-contaminantes que se pueden encontrar en las corrientes de agua, los ingredientes farmacéuticos activos (IFA) son probablemente los más preocupantes dada su relación con graves problemas de salud pública (Florindo, Lima, Branco, & Marrucho, 2019). Existen varios tipos de productos farmacéuticos conocidos, dentro de estos se ha considerado a los antibióticos como uno de los mayores contaminantes de agua, dado que se han utilizado grandes cantidades en las últimas décadas para el tratamiento de enfermedades no sólo en humanos, sino también en animales (Ahmed, Zhou, Ngo, & Guo, 2015).

La presencia de estos compuestos en los sistemas acuáticos está muy bien documentada, y se han señalado diferentes fuentes de contaminación como las vías más importantes de entrada al ambiente, principalmente las plantas tratadoras de aguas residuales urbanas, industriales y hospitalarias, así como las instalaciones dedicadas a la acuicultura (Jaria et al., 2020).

Existen varios tipos de productos farmacéuticos conocidos, entre ellos se encuentran los antibióticos, antiinflamatorios, antimicrobianos, etc. Se ha considerado a los antibióticos como uno de los mayores contaminantes de agua entre estos, dado que se han utilizado grandes cantidades en las últimas décadas para el tratamiento de enfermedades no sólo en humanos, sino también en animales (Ahmed, Zhou, Ngo, & Guo, 2015).

En general, los farmacéuticos son biológicamente activos, persistentes y bioacumulativos, y a pesar de que se han detectado en bajas concentraciones (ng/L a µg/L), la incidencia de una variedad de contaminantes que presentan el mismo mecanismo de acción puede causar efectos pronunciados a través de exposiciones aditivas (de Andrade, Oliveira, da Silva & Vieira, 2018)

El ciprofloxacino (CIP) es un antibiótico de amplio espectro perteneciente al grupo de las fluoroquinolonas (Florindo et al., 2019; Mahdizadeh & Malakootian, 2019), el cual puede formar complejos con cationes multivalentes como el Ca^{2+} y magnesio Mg^{2+} resultando en la formación de estructuras moleculares largas y frecuentemente ionizadas de forma catiónica (Tewes et al., 2015). Se puede encontrar en aguas residuales y superficiales en concentraciones de 1 µg/L, en efluentes provenientes de hospitales hasta 150 µg/L y en aguas residuales provenientes de industrias farmacéuticas 30 mg/L (Mahdizadeh & Malakootian, 2019). A pesar de que estas concentraciones en el

¹ La E. en Química Hylary E. Quistián-García es estudiante del programa de Química del Instituto de Ciencias Biomédicas de la Universidad Autónoma de Ciudad Juárez, Chihuahua, México. al154781@alumnos.uacj.mx

² El Dr. Jonatan Torres Pérez es profesor-investigador del Instituto de Ciencias Biomédicas de la Universidad Autónoma de Ciudad Juárez, Chihuahua, México. jonatan.torres@uacj.mx (autor corresponsal)

³ 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. acorral@uacj.mx

⁴ 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. kcarrasc@uacj.mx

ambiente son bajas, su continua acumulación potencializa el riesgo para los ecosistemas acuáticos, así como los problemas biológicos y daño genético que se asocia a esto (Malakootian, Nasiri, & Mahdizadeh, 2018).

Debido a su naturaleza, se requiere de un tratamiento avanzado para su remoción de aguas residuales, los cuales son altamente costosos. Es por ello que en la actualidad, la búsqueda de tratamientos alternativos de bajo costo y altamente eficientes para la remoción de este tipo de contaminantes es considerada una necesidad. Los procesos de sorción son una alternativa viable dado a que son de fácil aplicación, bajo costo y buena eficiencia, características a las que se añade la sustentabilidad del proceso si para llevarlo a cabo se emplean materiales altamente revalorizables.

Dado esto, el objetivo de la presente investigación fue la fabricación de tres materiales adsorbentes: un carbón activado elaborado a partir de cáscara de *Carya illinoensis* (NAC), un fármaco caduco a base de calcio (FCCa) y el mismo carbón activado modificado con el fármaco (NAC-FCCa) como materiales adsorbentes potenciales para la remoción de ciprofloxacino en medio acuoso mediante 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 Ciencias Ambientales y en el Laboratorio de transferencia y degradación de contaminantes. Se preparó tres materiales adsorbentes alternativos: un carbón activado a base de cáscara de *Carya illinoensis* como precursor (NAC), un fármaco caduco a base de calcio (FCCa) y el mismo carbón activado modificado con el fármaco (NAC-FCCa).

Obtención de los materiales adsorbentes alternativos

Para el NAC se colocó la cáscara de *Carya illinoensis* en un horno con reactor rotatorio (Carbolite®, mod. HTR 1100 °C) con una rampa de temperatura inicial de 25 °C y aumento de 10 °C/min hasta una temperatura máxima de 850 °C, la cual se mantuvo durante un periodo de 80 min, atmósfera inerte de nitrógeno con flujo de 1 L/min, e inyección de vapor de agua como agente oxidante para la activación del carbón durante el periodo de temperatura máxima con un flujo de 0.5 mL/min.

El carbón obtenido fue tamizado para obtener partículas de entre 1.0 y 0.5 mm. Estas se recolectaron en un reactor de polietileno y se cubrieron con agua destilada, se colocaron en una placa de agitación (Barnstead™, mod. MaxQ 2000) a 125 rpm durante 24 horas. Pasado el tiempo se retiró el agua y se midió el pH de la misma empleando un potenciómetro (HANNA®, mod. HI 8915), se repitió el procedimiento hasta pH constante. Se filtró las partículas y se secaron a temperatura ambiente.

Para el FCCa, se emplearon 8 g de un fármaco caduco a base de carbonato de calcio y se trituraron con un mortero hasta obtener un polvo fino. Para la modificación del carbón activado (NAC-FCCa) se colocó en un reactor de polietileno 5g NAC y 2.5 g FCCa, ambos pesados en una balanza analítica (OHAUS® Pioneer™, mod. PA214), se les adicionó 100 mL de agua destilada y se colocó en una placa de agitación (Barnstead™, mod. MaxQ 2000) a 125 rpm durante 48 horas, posterior a este periodo se realizó un lavado con agua destilado de las partículas y se secaron a temperatura ambiente.

Cinéticas de sorción

Se preparó 1.5 L de una solución de ciprofloxacino a una concentración de 100 mg/L y 100 mL de una solución de HCl (ACS, JT Baker®) 0.1N. Se dividió la solución de ciprofloxacino preparada en dos recipientes de polietileno, se modificó el pH de uno de ellos con la solución de HCl (ACS, JT Baker®) 0.1 N hasta un pH de 2.51 y se dejó el segundo recipiente con la solución de ciprofloxacino sin modificar, para la medición del pH se empleó un potenciómetro (HANNA®, mod. HI 8915).

En tres reactores de polietileno se colocaron 250 mL de la solución de ciprofloxacino 100 mg/L sin modificar, a cada uno de ellos se le añadió 0.25 g del material adsorbente a probar. Se repitió este procedimiento con el NAC y FCCa empleando la solución de ciprofloxacino 100 mg/L con pH modificado a 2.5.

Se llevaron los reactores previamente preparados a una placa de agitación (Barnstead™, mod. MaxQ 2000) a 125 rpm, se tomó una alícuota de 2 mL de cada uno de los reactores por hora durante 8 horas, y se analizó en un espectrofotómetro ultravioleta – visible (Jenway™, mod. 7315) a 314 nm; posteriormente, se dejaron los reactores en agitación continua bajo las mismas condiciones y se tomó una alícuota cada 24 horas hasta alcanzar el equilibrio, estas se analizaron de la manera ya descrita. Las pruebas de sorción se realizaron a dos diferentes valores de pH (6 y 2.5). Los datos experimentales se ajustaron a modelos cinéticos de primer orden, pseudo segundo orden y Elovich para la obtención de los parámetros cinéticos de sorción. El ajuste a dichas ecuaciones se realizó con ayuda del programa computacional STATISTICA versión 8.0 para Windows (Statsoft®, Tulsa, OK, USA) por medio de regresiones no lineales por el método de mínimos cuadrados utilizando el método de Levenberg – Marquardt.

Resultados y discusión

En el proceso de carbonización presentó una pérdida importante de masa de material, manteniendo un porcentaje de rendimiento de aproximadamente 25 % a pesar de perder material por los procesos de lavado y tamizado.

La preparación de los materiales se siguió conforme a dos fases las cuales fueron carbonización-activación. Durante el proceso se eliminaron los componentes orgánicos volátiles y se obtuvo el primer material (NAC), durante el segundo proceso se activó el material para aumentar la disponibilidad de grupos funcionales y obtener un segundo material con una superficie con más sitios activos de sorción (NAC-FCCa) y por último se utilizó el medicamento a base calcio en forma simple (FCCa).

En las Figuras 1 a 3 se muestran las cinéticas de sorción de los diferentes materiales llevadas a cabo bajo condiciones de pH establecidas por el medio y el material en suspensión (pH=6), donde también se pueden observar los tiempos máximos de adsorción.

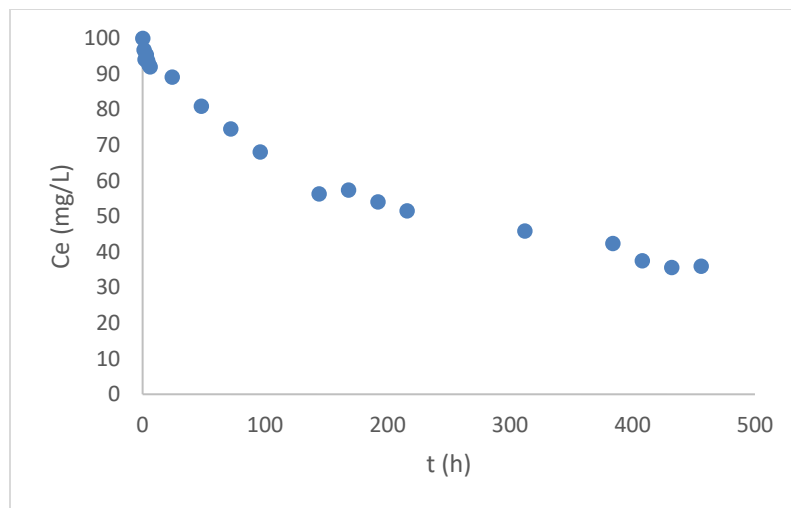


Figura 1. Cinética de sorción de ciprofloxacino sobre el material NAC (pH=6.0)

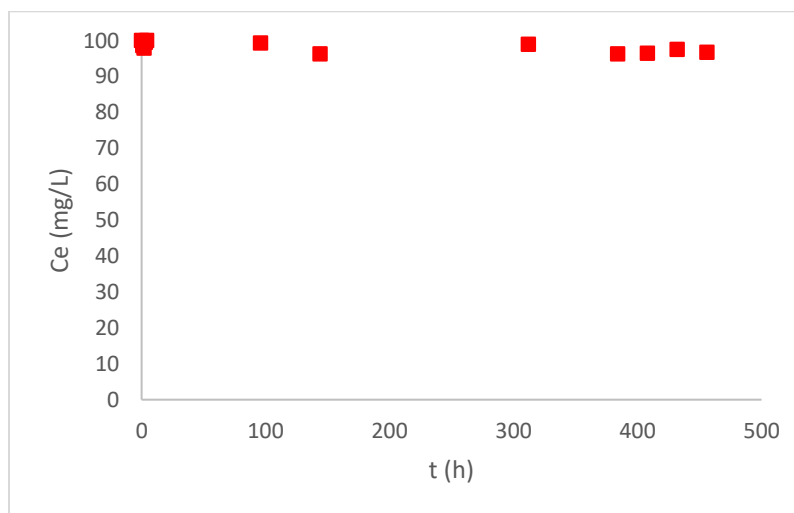


Figura 2. Cinética de sorción de ciprofloxacino sobre el material FCCa (pH=6.0)

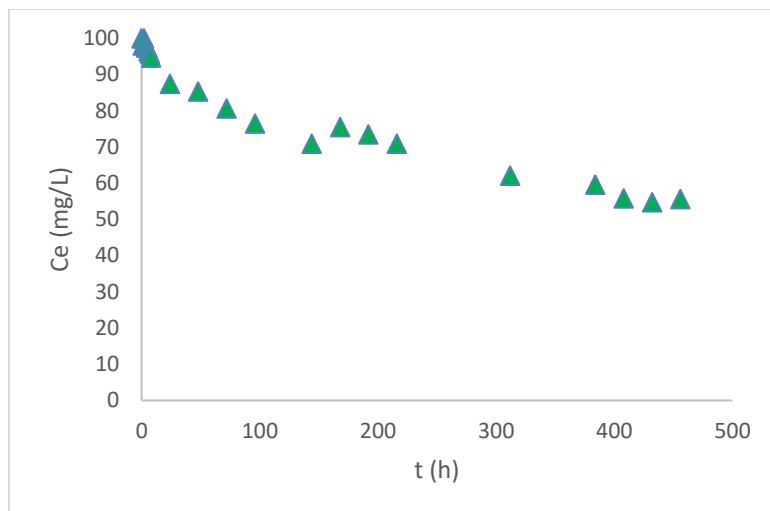


Figura 3. Cinética de sorción de ciprofloxacino sobre el material NAC-FCCa (pH=6.0)

Se puede observar en las Figuras 1 a 3 el tiempo de saturación del material es lento, el equilibrio de sorción se alcanzó a partir de las 140 h en el caso de NAC (64.4 % de remoción) y NAC-FCCa (45.3 % de remoción); sin embargo, el material FCCa por sí sólo presentó mínima capacidad de sorción al transcurrir el tiempo de contacto con la solución de ciprofloxacino (3.3 %).

Para el caso de las pruebas de sorción realizadas a pH ácido (pH=2.5) la sorción se vio desfavorecida de manera importante comparada con las pruebas a pH=6.0. El material NAC presentó una remoción final de 52.3 % después de 400 h de tiempo de contacto (Figura 4).

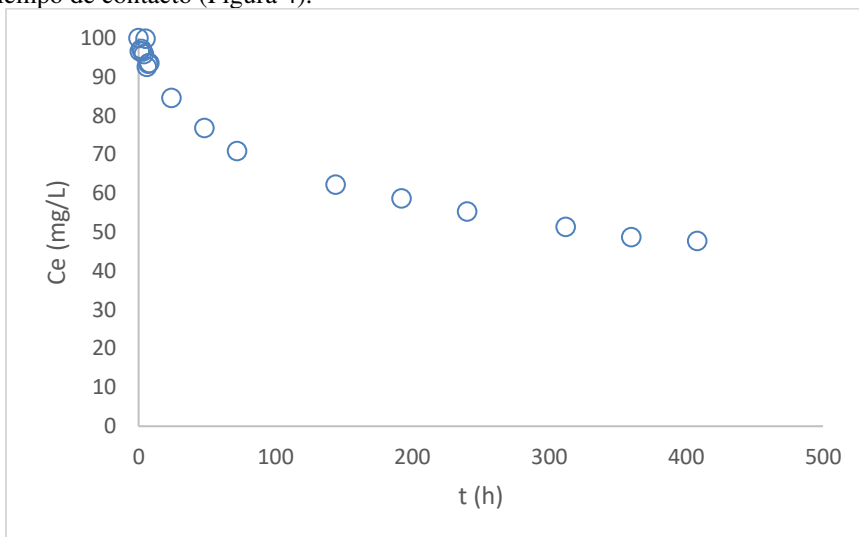


Figura 4. Cinética de sorción de ciprofloxacino sobre el material NAC (pH=2.5)

El producto farmacéutico caduco a base de calcio (FFCCa) presentó una remoción total de ciprofloxacino de 3.6 % después de 312 h de tiempo de contacto en medio ácido (pH=2.5); lo que significó un mínimo aumento (+0.3 %) en la capacidad de sorción del material cuando se presentó el proceso en condiciones ácidas (pH=2.5) (Figura 5).

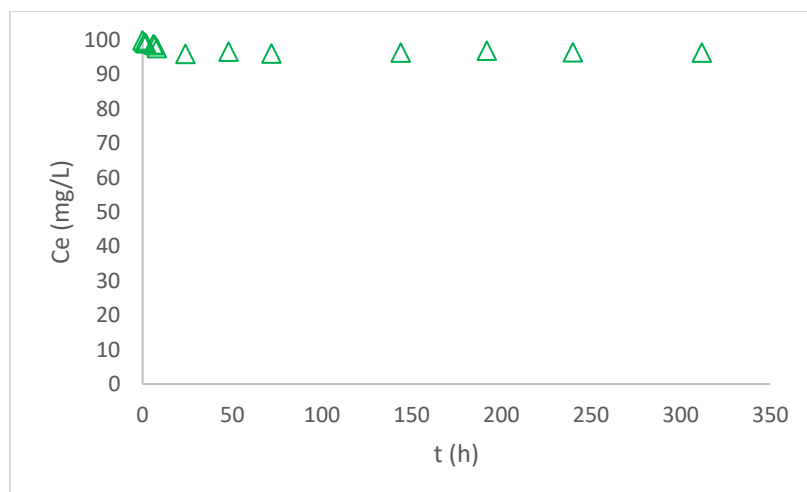


Figura 5. Cinética de sorción de ciprofloxacino sobre el material FCCa (pH=2.5)

En el Cuadro 1 se muestran los parámetros cinéticos obtenidos después de la aplicación de los modelos de primer orden, pseudo-segundo orden y Elovich a los datos experimentales del proceso de sorción de ciprofloxacino sobre los materiales preparados a pH=6.0; valor al cual se presentó la mejor capacidad de sorción comparada con el medio más ácido (pH=2.5).

Material	Modelo cinético	q_e (mg/g)	Constante de adsorción	R
NAC	Primer orden		$k = 0.0070$	0.9926
	Pseudo-segundo orden	64.4231	$k = 3639.6$	0.8394
	Elovich		$a = 1.6199$ $b = 0.0182$	0.9943
FCCa	Primer orden		$k = 0.0026$	0.6494
	Pseudo-segundo orden	3.7140	$k = 0.0306$	0.0910
	Elovich		$a = 0.0103$ $b = -0.1471$	0.6950
NAC-FCCa	Primer orden		$k = 0.0063$	0.9835
	Pseudo-segundo orden	45.3067	$k = 1370.44$	0.9621
	Elovich		$a = 1.1573$ $b = 0.0274$	0.9909

Cuadro 1. Parámetros cinéticos de los modelos cinéticos aplicados al proceso de sorción de ciprofloxacino a pH=6.0 sobre los materiales preparados.

En el caso de los materiales NAC y NAC-FCCa sobre los cuales se presentó una sorción importante (64.4 y 45.3 mg/g respectivamente), los datos de las cinéticas de sorción mostraron un ajuste favorable al modelo cinético de primer orden. El modelo cinético de primer orden presentó valores de R importantes ($R > 0.9$) para los materiales NAC y NAC-FCCa, lo cual sugiere que el proceso de sorción se da sobre una superficie homogénea en cuanto a los sitios de sorción (Vadivelan y Kumar, 2005).

El modelo de Elovich presentó una constante de sorción mayor para los mismos materiales; los cuales removieron mayor cantidad de ciprofloxacino experimentalmente. De igual forma que en el modelo de primer orden, los coeficientes de correlación para dicho modelo fueron altos con valores superiores a 0.99, con lo cual se podría sugerir que la superficie de los materiales es homogénea y que adsorben ciprofloxacino por quimisorción.

Debido a que los materiales presentaron mejores constantes de correlación con el ajuste al modelo cinético de Elovich esto sugiere que el proceso de adsorción se dio por quimisorción, ya que el modelo representa la adsorción de forma química entre los grupos funcionales del material adsorbente y el adsorbato (Qiu et al., 2009).

Comentarios Finales

Resumen de resultados

Fueron preparados tres materiales diferentes (NAC, FCCa y NAC-FCCa), a partir de cáscara de *Carya illinoensis* y un fármaco caduco a base de carbonato de calcio. Las cinéticas de sorción mostraron que NAC, FCCa y NAC-FCCa alcanzaron el equilibrio de sorción a partir de 312, 384 y 408 h respectivamente. Se demostró que la máxima remoción de ciprofloxacino ($q_e=64.4$ mg/g) se dio cuando se utilizó el NAC; seguido de NAC-FCCa ($q_e=45.3$ mg/g) y por último el FCCa ($q_e=3.7$ mg/g) a valores de pH = 6.0. Después de aplicación de los modelos cinéticos de sorción se concluyó que el proceso se llevó a cabo sobre una superficie homogénea y con energía diferente en los sitios de sorción de los materiales; ya que los datos fueron descritos de mejor manera por los modelos de pseudo-segundo orden y Elovich.

Conclusiones

El carbón activado proveniente de *Carya illinoensis* (NAC) es un material alternativo altamente eficaz y con gran potencial para la eliminación de ciprofloxacino presente aguas contaminadas y la sorción se ve favorecida a valores de pH ligeramente ácidos (pH=6.0).

Recomendaciones

Algunas sugerencias para futuras investigaciones en el presente estudio son utilizar una molécula diferente a remover del agua y realizar el proceso de sorción a valores de pH básicos (mayores a 8.0). La utilización de otro agente activante diferente al agua como el dióxido de carbono sería una acción importante para mayores alternativas; además de utilizar modelos cinéticos diferentes a los empleados en el presente estudio para conocer mejor el mecanismo de sorción del ciprofloxacino sobre los materiales preparados.

Referencias

- Ahmed, M., Zhou, J., Ngo, H., & Guo, W. (2015). Adsorptive removal of antibiotics from water and wastewater: Progress and challenges. *Science of The Total Environment*, 532, 112-126. doi:10.1016/j.scitotenv.2015.05.130
- de Andrade, J. R., Oliveira, M. F., da Silva, M. G., & Vieira, M. G. (2018). Adsorption of pharmaceuticals from water and wastewater using nonconventional low-cost materials: A review. *Research Industrial & Engineering Chemistry Research*, 57, 3103-3127. doi:10.1021/acs.iecr.7b05137
- Florindo, C., Lima, F., Branco, L. C., & Marrucho, I. (2019). Hydrophobic deep eutectic solvents: a circular approach to purify water contaminated with Ciprofloxacin. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. doi:10.1021/acssuschemeng.9b02658
- Jaria, G., Lourenço, M., Silva, C., Ferreira, P., Otero, M. C., & Esteves, V. (2020). Effect of the surface functionalization of a waste-derived activated carbon on pharmaceuticals' adsorption from water. *Journal of Molecular Liquids*, 299(112098), 1-10. doi:10.1016/j.molliq.2019.112098
- Mahdizadeh, H., & Malakootian, M. (2019). Optimization of ciprofloxacin removal from aqueous solutions by a novel semi-fluid Fe/charcoal micro-electrolysis reactor using response surface methodology. *Process Safety and Environmental Protection*, 123, 299-308. doi:10.1016/j.psep.2019.01.024
- Malakootian, M., Nasiri, A., & Mahdizadeh, H. (2018). Preparation of CoFe₂O₄/activated carbon@chitosan as a new magnetic nanobiocomposite for adsorption of ciprofloxacin in aqueous solutions. *Water Science & Technology*, 1-13. doi:10.2166/wst.2018.494
- Partha, S., Aamod, D., Sumanta, L., & Sujit, G. (2019). Advanced porous materials for sensing, capture and detoxification of organic pollutants toward water remediation. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 7, 7456-7478. doi:10.1021/acssuschemeng.9b00155
- Qiu, H., Lv, L., Pan, B., Zhang, Q., Zhang, W., & Zhang, Q. X. (2009). Critical review in adsorption kinetic models. *Journal of Zhejiang University-Science A*, 10(5), 716-724. doi: 10.1631/jzus.A0820524
- Tewes, F., Brillault, J., Lamy, B., O'Connell, P., Olivier, J. C., Couet, W., & Healy, A. M. (2015). Ciprofloxacin-loaded inorganic-organic composite microparticles to treat bacterial lung infection. *Molecular Pharmaceutics*, 100-112. doi:10.1021/acs.molpharmaceut.5b00543
- Vadivelan, V., & Kumar, K. (2005). Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk. *Journal of colloid and interface science*, 286(1), 90-100. doi: 10.1016/j.jcis.2005.01.007

Notas Biográficas

La **E. Lic. en Química Hylary E. Quistián-García** es estudiante del programa de Química del Instituto de Ciencias Biomédicas de la Universidad Autónoma de Ciudad Juárez, Chihuahua, México.

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 **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. 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.