

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

SORCIÓN DE OXITETRACICLINA CON UN ALUMINOSILICATO NATURAL Y MODIFICADO DEL ESTADO DE CHIHUAHUA

Luz Gabriela Granados-González¹, Jonatan Torres-Pérez², Alba Yadira Corral-Avitia³, Katya Aimée Carrasco-Urrutia⁴

Resumen— La oxitetraciclina (OTC) es un antibiótico usado regularmente para infecciones en humanos y animales y como aditivo alimentario para el ganado. Es persistente en el ambiente debido a su eliminación incompleta en las plantas de tratamiento de aguas residuales, quedando entre 60 y 90%. El objetivo del presente estudio fue evaluar la capacidad adsorbente de un aluminosilicato natural y modificado de Chihuahua para la eliminación de OTC. Se aplicaron modelos cinéticos de primer orden, pseudo-segundo orden y Elovich para la determinación de los parámetros cinéticos. La máxima sorción por los materiales fue de 39 % para el cuarzo natural y de 37 % para el cuarzo modificado. Los datos experimentales presentaron un ajuste al modelo de Elovich. Se concluyó que los aluminosilicatos (natural y modificado) se comportan con eficiencia para la eliminación de OTC, convirtiéndolos en materiales aptos, económicos y viables para tratamientos avanzados de aguas.

Palabras clave— cuarzo, oxitetraciclina, adsorción.

Introducción

La contaminación del agua es la presencia de componentes externos que generan un deterioro en un cuerpo de agua, disminuyendo su calidad. Existen diversos tipos de contaminantes entre ellos los inorgánicos y orgánicos, estos últimos pueden dividirse en diferentes tipos tales como los pesticidas, hidrocarburos, colorantes, fármacos, entre otros (Schweitzer & Noblet, 2018). Uno de los principales generadores de contaminación en aguas residuales es la industria farmacéutica la cual produce residuos que constituyen un problema ambiental por la toxicidad de algunas de las sustancias contenidas en ellos.

Un fármaco es una molécula bioactiva que en función de su estructura y configuración química puede interactuar con macromoléculas proteicas. Después de la ingesta, la porción no metabolizada de productos farmacéuticos se puede eliminar del cuerpo por vía urinaria y excreción, que son las principales vías de entrada de los productos farmacéuticos a las aguas residuales. Además, la descarga de efluentes tratados, parcialmente tratados y no tratados de las industrias farmacéuticas en áreas abiertas, así como en las corrientes y la eliminación de los medicamentos no empleados (medicamentos caducos) presentan una fuente de contaminación importante en el medio ambiente (Chander *et al.*, 2016). Es por ello, que para la eliminación de fármacos se emplea un tratamiento terciario o avanzado que es un proceso diseñado para producir un efluente de mayor calidad. Asimismo, existen diversos procesos para este tipo de etapas que suelen ser costosos, sin embargo, el realizar un proceso de adsorción que es un fenómeno de superficie con mecanismos comunes para remover contaminantes orgánicos e inorgánicos (Rashed, 2013) que emplea materiales que tienen propiedades adsorbentes como el cuarzo que es una alternativa económica, de fácil empleo, amigable con el ambiente y es uno de los minerales más comunes encontrado en la superficie de la tierra (Hopcroft, 2015).

Generalmente las plantas tratadoras de agua residual no cuentan con un sistema de tratamiento avanzado, esto representa un problema debido a que éste ayuda a la eliminación de fármacos y sin él estas sustancias no se remueven del agua provocando un aumento considerable de la toxicidad de los organismos acuáticos y la aparición de especies de bacterias con resistencia antibiótica.

La oxitetraciclina (OTC) es un antibiótico del grupo de las tetraciclinas, que se usa regularmente y que actúa contra bacterias grampositivas y gramnegativas. Se ha reportado en diversos artículos que la OTC está presente desde altas hasta bajas concentraciones en agua residual (Ramanayaka, Sarkar, Cooray, Ok, & Vithanage, 2019). Es por ello, que el empleo de aluminosilicatos como en este caso el cuarzo natural (Q-Nat) y modificado (Q-M) para la remoción de este fármaco es una alternativa viable y amigable al ambiente.

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. Se preparó el material adsorbente el cual fue cuarzo proveniente de un yacimiento ubicado en el municipio de Santa Isabel, Chihuahua.

Preparación de los materiales adsorbentes

Se preparó una solución de cloruro de sodio (ACS, JT Baker) 0.1 N que se colocó en un matraz Erlenmeyer (Pyrex®) junto con el aluminosilicato (cuarzo) (Q-Nat). El matraz se pasó a reflujo en un agitador magnético con calentamiento (MS7-H550-S - LB Pro) a 195° C por 12 horas, transcurrido ese tiempo se realizaron diversos lavados con agua destilada al material adsorbente y se colocó en agitación. Cada 24 horas se tomó una muestra de la solución y se realizaron pruebas con nitrato de plata (ACS, JT Baker®) para verificar que no existan residuos de cloruros en el medio.

Para la preparación del aluminosilicato modificado (Q-M) se empleó una solución de un surfactante catiónico (Merck®) 0.01N, donde se tomó alrededor del 80% del cuarzo que se utilizó en el proceso anterior y se llevó a reflujo junto con el surfactante en un agitador magnético con calentamiento (MS7-H550-S - LB Pro) a 195°C por 12 horas. Posterior a ello, se realizaron varios lavados al material adsorbente con agua destilada para después ponerlo en agitación con agua destilada por 24 horas, se realizaron lavados con agua destilada hasta que el agua no generó burbujas, señal de que ya no existía presencia del surfactante.

Obtención de los parámetros cinéticos

Se pesaron 0.25 g de cada material adsorbente (Q-Nat y Q-M) y se añadieron a reactores de polietileno con 250 mL de una solución de OTC 50 mg/L, este proceso se realizó por triplicado.

Los reactores de polietileno se pusieron en 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 las primeras 8 horas, y se analizaron en un espectrofotómetro UV-VIS (Jenway™, mod. 7315) a 352 nm; posteriormente, se dejaron los reactores en agitación continua y se tomaron muestras cada 24 horas hasta alcanzar el equilibrio.

Las cinéticas de sorción se ajustaron a modelos cinéticos de primer orden, pseudo-segundo orden y Elovich. Mientras que las isotermas de sorción fueron ajustadas a los modelos de Langmuir, Freundlich y Temkin. Los datos experimentales fueron evaluados bajo el programa computacional STATISTICA versión 8.0 para Windows (Statsoft®, Tulsa, USA) por medio de regresiones no lineales por el método de mínimos cuadrados utilizando el método de Levenberg-Marquardt.

Resultados y discusión

Preparación de los materiales adsorbentes

Se obtuvieron dos materiales a base de aluminosilicato natural proveniente del Estado de Chihuahua; el primero de ellos fue sometido a un lavado simple y a un proceso de homoionización con cloruro de sodio para obtener el material denominado Q-Nat. El segundo material fue modificado con un surfactante catiónico y fue denominado Q-M. Después de los correspondientes procesos de lavado y modificación no existió pérdida significativa de material, por lo que los rendimientos de los materiales adsorbentes fueron elevados > 98 % para ambos casos.

Obtención de los parámetros cinéticos

Para la obtención de los parámetros cinéticos, se realizaron experimentos de sorción mediante cinéticas para evaluar el cambio de la concentración con respecto al tiempo de contacto de los materiales con las soluciones de OTC. Se obtuvo que el tiempo de equilibrio en el cual se obtuvo la máxima saturación de los materiales fue similar para ambos; siendo este de alrededor de 144 h; posteriormente después de un tiempo prolongado de contacto (408 h) se observó de nuevo una ligera disminución de la concentración de OTC en el medio acuoso (Figuras 1 y 2).

Para el caso específico del proceso de sorción de OTC sobre el Q-Nat, se obtuvo una disminución del 38.9% del antibiótico (Figura 1); siendo ligeramente superior a la obtenida por el material modificado (Q-M) que fue de 36.9% (Figura 2).

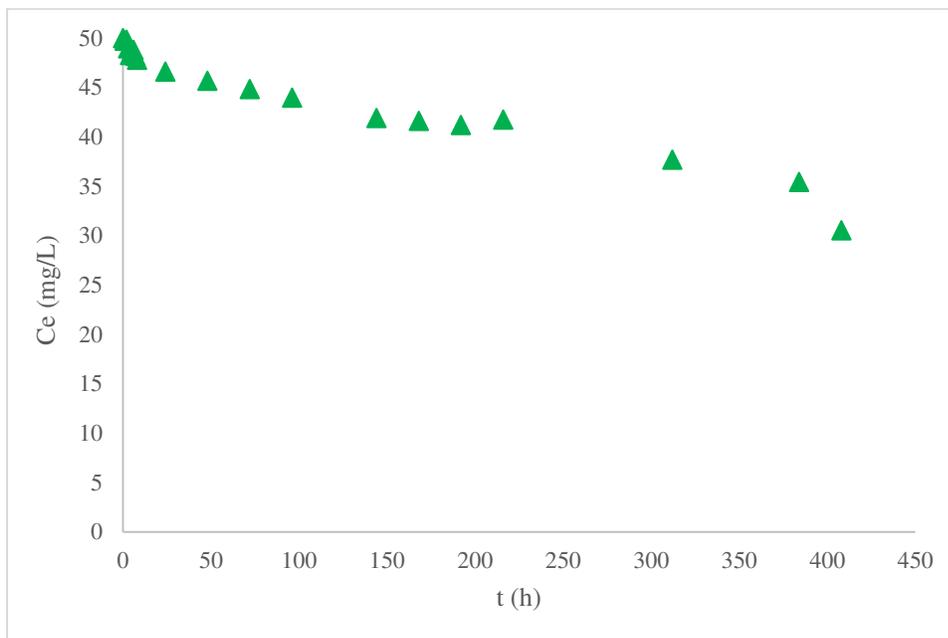


Figura 1. Cinética de sorción de OTC sobre el material Q-Nat (pH=5.0)

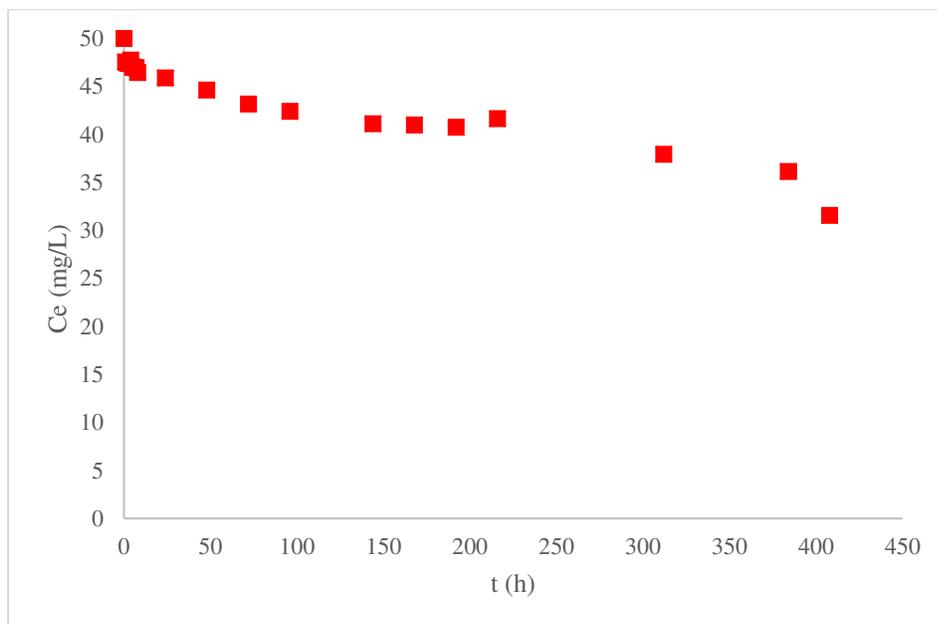


Figura 2. Cinética de sorción de OTC sobre el material Q-M (pH=5.0)

En términos de capacidad máxima de sorción de los materiales, el material Q-Nat tuvo una capacidad de 19.47 mg/g y por otro lado el material que sufrió una modificación previa presento una capacidad máxima de sorción de 18.43 mg/g).

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 OTC sobre los aluminosilicatos (Q-Nat y Q-M) a pH=5.0.

Material	Modelo cinético	q_e (mg/g)	Constante de adsorción	R
Q-Nat	Primer orden		$k = 0.0037$	0.9618
	Pseudo-segundo orden	19.4685	$k = 55.7812$	0.8700
	Elovich		$a = 0.1585$ $b = 0.0270$	0.9679
Q-M	Primer orden		$k = 0.0044$	0.8874
	Pseudo-segundo orden	18.4345	$k = 72.8362$	0.9076
	Elovich		$a = 1.0739$ $b = 0.1368$	0.9232

Cuadro 1. Parámetros cinéticos de los modelos cinéticos aplicados al proceso de sorción de OTC a pH=5.0 sobre los aluminosilicatos naturales (Q-Nat y Q-M).

El estudio cinético se realizó para explicar mejor el mecanismo de adsorción de OTC en los materiales. Los datos de adsorción dependientes del tiempo se ajustaron a modelos cinéticos de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden. El modelo de pseudo-primer orden se basa en el supuesto de que el cambio en la tasa de adsorción de OTC en los materiales con el tiempo es directamente proporcional a la diferencia en la saturación de la concentración y la cantidad de absorción de OTC con el tiempo (Lagergren, 1894). El modelo de pseudo-segundo orden supone que la eliminación de OTC del acuoso se basa en procesos de quimisorción. Este es un modelo comúnmente utilizado que ha sido empleado por varios autores para describir la tasa de adsorción de la eliminación de tetraciclina de la solución acuosa y de igual manera el modelo de Elovich se base en un proceso de sorción química cuando el ajuste de los datos experimentales se encuentra cercano a 1 (Gao *et al.*, 2012; Zhang *et al.*, 2012). En ambos casos (Q-Nat y Q-M se presentó un ajuste al modelo de Elovich con valor de R cercano a 1; indicativo de que el proceso de sorción fue químico.

La cinética de sorción de OTC en Q-M se ajustó de buena manera al modelo cinético de pseudo-segundo orden (R = 0.9076) (Cuadro 1), lo que indica que la quimisorción podría haber sido el principal mecanismo de sorción. El modelo cinético de pseudo-segundo orden se ha aplicado ampliamente para describir la quimisorción de contaminantes a partir de soluciones acuosas que involucran fuerzas de valencia a través del intercambio o intercambio de electrones entre el adsorbente y el adsorbato, como fuerzas covalentes e intercambio iónico (Ho, 2006). Como se muestra en la Fig. 2, la sorción de OTC se puede dividir en una reacción de 2 etapas que implica un proceso de sorción rápido y lento. Durante la fase rápida inicial, aproximadamente el 20% de OTC se adsorbió en 144 h. A esto le siguió un proceso de sorción aún más lento en el que la cantidad sorbida aumentó lentamente y se estabilizó después de 168 h. Al ajustar los datos en la forma linealizada del modelo cinético de pseudo-segundo orden, se obtuvo una constante de velocidad de sorción (k) de $72.83 \text{ kg (mg h)}^{-1}$ y se obtuvo la cantidad de sorción de OTC en Q-M en el equilibrio (q_e) de aproximadamente 18.43 mg/g, que fue mucho más alta que la observada para otros materiales adsorbentes usados en otras investigaciones como el suelo canela y el suelo rojo (Bao *et al.*, 2009).

La capacidad de adsorción más alta (19.47 mg/g) se observó para el material Q-Nat a pH= 5, lo que sugiere que la eficiencia de adsorción de los materiales es excelente en medio ácido. El fenómeno se debió principalmente a la atracción electrostática entre las cargas superficiales del Q-Nat y OTC. Por ejemplo, el pka de OTC es 3.3, 7.5 y 9.5. Esto indica que OTC existe como catiónico, zwitteriónico y aniónico en condiciones ácidas, neutras y alcalinas (Gao et al., 2012).

En el intervalo de pH de 4 a 6, la OTC existe predominantemente como especie neutra con una pequeña proporción de cationes (Li et al., 2019), lo que hace que la repulsión electrostática de los materiales sea menor y provoca un aumento en la adsorción de OTC. Además, otras atracciones como el intercambio de aniones entre el catión liberado por el Q-Nat y el catión de la OTC fueron importantes, lo que contribuyó a la alta capacidad de adsorción a este valor de pH (Liang et al., 2019).

Comentarios Finales

Resumen de resultados

Se realizaron cinéticas de sorción en un proceso de sorción en lote para la remoción de OTC [50 mg/L]; determinando así el tiempo de equilibrio para los dos materiales. Se obtuvo que el tiempo en alcanzar el equilibrio para ambos materiales fue de 144 h. La máxima sorción mostrada por los materiales fue de 39 % para Q-Nat y de 37 % para el Q-M. Los resultados obtenidos de las cinéticas de sorción se ajustaron a modelos cinéticos de pseudo-primer orden, pseudo-segundo orden y Elovich, siendo estos dos últimos los que describieron de mejor manera el proceso de sorción sobre los materiales adsorbentes ($R > 0.9$) indicando que la superficie donde se llevó a cabo el proceso de sorción es heterogénea y se predispone a un quimisorción.

Conclusiones

Los aluminosilicatos (natural y modificado) se comportan de manera similar en cuanto a la eficiencia para la eliminación de OTC de medio acuoso, convirtiéndolos en materiales aptos, económicos y viables para tratamientos avanzados de aguas con presencia de moléculas farmacéuticas de tipo OTC.

Recomendaciones

Se recomienda realizar experimentos de sorción a valores de pH ácidos y básicos para evaluar el efecto de este parámetro en el procesos de sorción; así como la modificación de otras variables como concentración, temperatura y la presencia de iones interferentes.

Referencias

- Chander, V., Sharma, B., Negi, V., Aswal, R. S., Singh, P., Singh, R., & Dobhal, R. (2016). Pharmaceutical compounds in drinking water. *Journal of Xenobiotics*, 6(1), 1–7. <https://doi.org/10.4081/xeno.2016.5774>
- D. Zhang, H. Niu, X. Zhang, Z. Meng, Y. Cai (2012) Strong adsorption of chlorotetracycline on magnetite nanoparticles. *J. Hazard. Mater.*, 192, pp. 1088-1093
- Hopcroft, F. (2015). *Wastewater Treatment Processes. Wastewater treatment concepts and practices (Environmental engineering collection)*, 55-135.
- G. Liang, Z. Wang, X. Yang, T. Qin, X. Xie, J. Zhao, S. Li (2019) Efficient removal of oxytetracycline from aqueous solution using magnetic montmorillonite-biochar composite prepared by one step pyrolysis. *Sci. Total Environ.*, 695, Article 133800
- N. Li, L. Zhou, X. Jin, G. Owens, Z. Chen (2019) Simultaneous removal of tetracycline and oxytetracycline antibiotics from wastewater using a ZIF-8 metal organic-framework. *J. Hazard. Mater.*, 366, pp. 563-572
- Rashed, M. N. (2013). Adsorption technique for the removal of organic pollutants from water and wastewater. *Organic pollutants-monitoring, risk and treatment*, 167-194
- Ramanayaka, S., Sarkar, B., Cooray, A. T., Ok, Y. S., & Vithanage, M. (2019). Halloysite nanoclay supported adsorptive removal of Oxytetracycline antibiotic from aqueous media. *Journal of Hazardous Materials*, 121301. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121301>
- S. Lagergren (1894) About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens, Handlingar.*, 24, pp. 1-39
- Schweitzer, L., & Noblet, J. (2018). Water Contamination and Pollution. *Green Chemistry: An Inclusive Approach*, 261–290. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809270-5.00011-X>

Y.Y. Bao, Q.X. Zhou, Y.Y. Wang (2009) Adsorption characteristics of tetracycline by two soils: assessing role of soil organic mater. *Aust. J. Soil Res.*, 47, pp. 286-295

Y. Gao, Y. Li, L. Zhang, H. Huang, J. Hu, S.M. Shah, X. Su (2012) Adsorption and removal of tetracycline antibiotics from aqueous solution by graphene oxide. *J. Colloid Interface Sci.*, 368, pp. 540-546

Y.S. Ho (2006) Review of second-order models for adsorption systems. *J. Hazard. Mater.*, 136, pp. 681-689

Notas Biográficas

La **E. Lic. en Química Luz Gabriela Granados-González** 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.