



## **EFFECTO DE IONES INTERFERENTES EN LA ELIMINACIÓN DE TETRACICLINA CON UN COMPOSITO DE ZEOLITA E HIDROXIAPATITA**

Torres-Pérez, J.<sup>1</sup>, Carrasco-Campos, P.<sup>1</sup>, Chávez-García B.<sup>1</sup>, Carrasco-Urrutia K.<sup>2</sup>, Corral-Avitia, A.<sup>3</sup>, Galicia-García, M.<sup>2</sup> <sup>1</sup>Laboratorio de Transferencia y Degradación de Contaminantes. <sup>2</sup>Laboratorio de Diagnóstico Clínico y Electroquímica Ambiental. <sup>3</sup>Laboratorio de Ciencias Ambientales. Universidad Autónoma de Ciudad Juárez, Instituto de Ciencias Biomédicas. Ciudad Juárez, Chihuahua, México, jonatan.torres@uacj.mx

### **RESUMEN**

Las tecnologías convencionales de tratamiento avanzado de aguas son de costo elevado y generan subproductos contaminantes. La adsorción es un proceso eficiente para el tratamiento de aguas contaminadas con antibióticos, siendo de bajo costo y bajo impacto ambiental. Los adsorbentes de materiales naturales/artificiales, tales como la zeolita e hidroxiapatita son altamente selectivos, efectivos y de bajo costo. El objetivo de la presente investigación fue determinar la eficiencia de adsorción de un composito de zeolita/hidroxiapatita (SZ-HA) y de sus materiales precursores de manera aislada (Zeolita sintética (SZ) e hidroxiapatita (HA)) para la remoción de tetraciclina en medio acuoso iónico. El proceso de sorción de tetraciclina sobre HA en medio iónico se ajustó favorablemente a los modelos de pseudo segundo orden y Elovich. Estos resultados indicaron que la superficie de HA es mayormente heterogénea y el proceso de sorción es químico. La cinética de sorción de tetraciclina sobre SZ-HA en medio iónico se ajustó al modelo de pseudo segundo orden y Elovich. Se concluyó que la síntesis del composito SZ-HA es muy conveniente ya que demostró ser un adsorbente de uso viable para la remoción de tetraciclina de medio acuoso aun cuando existe la presencia de iones interferentes en el medio acuoso.

*Palabras Clave:* Adsorción, Antibióticos, Aluminosilicato, Tratamiento de agua.

## INTRODUCCIÓN

La tetraciclina es un antibiótico de amplio espectro detectado frecuentemente en aguas residuales debido a que de la dosis ingerida de este fármaco solo 10-40 % es metabolizado por el organismo, mientras que el resto es excretado sin sufrir cambios en su composición [1]. Debido a que las plantas de tratamiento de agua no están diseñadas para la eliminación de antibióticos, estos productos llegan a los cuerpos de agua mediante la descarga de los efluentes [2]. La presencia de tetraciclina en cuerpos de agua resulta perjudicial para los organismos que entran en contacto con ella y conlleva a desequilibrios ecológicos [3]. Los procesos convencionales de tratamiento de agua son ineficientes para la remoción de antibióticos del agua, mientras que los tratamientos avanzados son los que han logrado la remoción de antibióticos [4], sin embargo, la mayoría de ellos son de elevado costo y generan subproductos contaminantes [5]. Dentro de los tratamientos avanzados de aguas residuales se encuentra la adsorción, definida como la tendencia de una especie química disuelta en una fase a adherirse a un sólido [6]. Los adsorbentes de materiales naturales/artificiales, tales como la zeolita e hidroxiapatita, son altamente selectivos y efectivos, no producen contaminantes secundarios, son de fácil regeneración y reutilización, son termoestables y son de bajo costo [5].

## MATERIALES Y MÉTODOS

Se prepararon 5 g de hidroxiapatita y de un compuesto de zeolita/hidroxiapatita por el método de precipitación química. Posteriormente, se llevaron a cabo dos experimentos de cinética de sorción de tetraciclina sobre zeolita, hidroxiapatita y el compuesto zeolita/hidroxiapatita. El primer experimento se llevó a cabo en agua destilada y el segundo se realizó en medio iónico. A partir de las cinéticas de sorción se calculó el tiempo de equilibrio para cada material. El análisis estadístico se llevó a cabo por medio de una regresión no lineal, por una función perdida de mínimos cuadrados y el método de estimación de Levenberg-Marquardt. Los datos obtenidos en las cinéticas de sorción se ajustaron a los modelos cinéticos de primer orden, pseudo-segundo orden, y Elovich.

### CINÉTICAS DE SORCIÓN

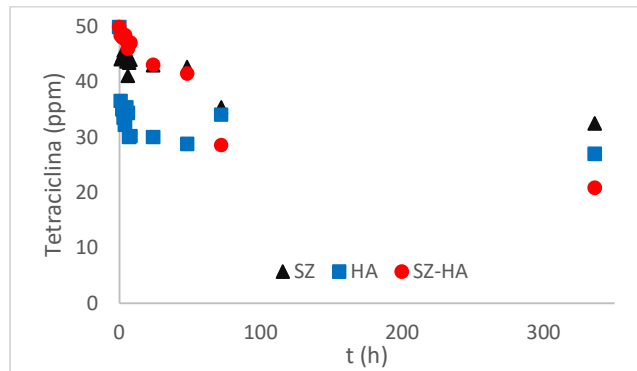
Para las cinéticas de sorción se prepararon 3 L de una solución de 50 ppm de tetraciclina en agua destilada, disolviendo 50 mg de tetraciclina con agua destilada en un matraz aforado con capacidad de 1 L. Se repitió este procedimiento 2 veces más, obteniéndose 3 L de solución. De esta solución se tomaron alícuotas de 250 mL y se colocaron en nueve reactores herméticos de polietileno oscuros. Los recipientes se rotularon de la siguiente manera: 1A, 1B, 1C, 2A, 2B, 2C, 3A, 3B, y 3C. Utilizando una micropipeta, se tomaron alícuotas de 2 mL de cada solución contenida en los reactores, se colocaron en celdillas para espectrofotómetro de polietileno y se determinó la concentración inicial de tetraciclina en un espectrofotómetro UV (Jenway®, mod.7315) a una longitud de onda de 355 nm. Enseguida, se colocaron 0.25 g del compuesto zeolita/hidroxiapatita en los reactores 1A, 1B y 1C, 0.25 g de zeolita (grado reactivo, Sigma Life Science®) en los reactores 2A, 2B y 2C y 0.25 g de hidroxiapatita en los reactores 3A, 3B y 3C. Los 9 reactores se sometieron a agitación constante (125 rpm) en un agitador orbital de placa (Barnstead/Lab-line®, mod. A-class) y se tomaron alícuotas de 2 mL de estas soluciones cada hora durante 8 horas y después a 24, 48, 72, 96, 168, 216, 264 y 336 horas. Se midió la concentración de tetraciclina de cada alícuota utilizando las mismas condiciones de la lectura inicial (Torres, 2007). Se realizó exactamente el mismo procedimiento para determinar la cinética de sorción de la tetraciclina sobre zeolita, hidroxiapatita y el compuesto zeolita/hidroxiapatita en un medio iónico (Cuadro I).

**Tabla 1.** Composición del medio iónico utilizado en las cinéticas de sorción.

	Ion	Concentración (mg/L)
Sodio	Na <sup>+</sup>	6.5
Potasio	K <sup>+</sup>	1
Calcio	Ca <sup>2+</sup>	80
Magnesio	Mg <sup>2+</sup>	26
Cloruros	Cl <sup>-</sup>	6.8
Nitratos	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	3.7
Bicarbonatos	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	360
Sulfatos	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	12.6
Silices	SiO <sub>2</sub>	15

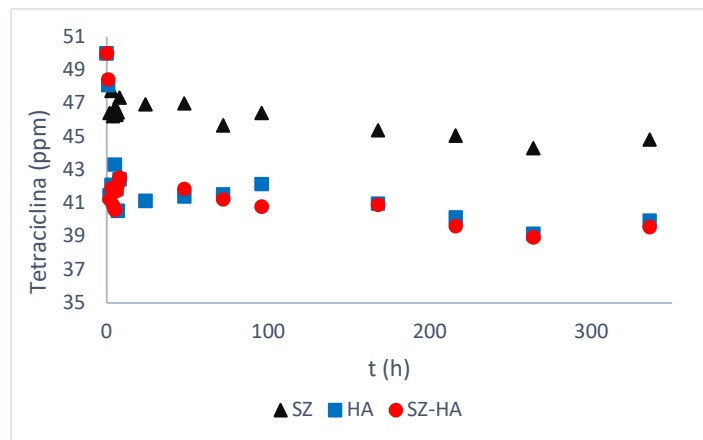
## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Mediante la representación gráfica de los datos obtenidos en las cinéticas de sorción (concentración de tetraciclina en ppm contra tiempo en horas), fue posible determinar el tiempo en que cada material alcanzó su máximo punto de saturación y, por ende, el equilibrio entre la fase sólida y líquida del sistema de sorción. Se encontró que, en agua destilada, la Zeolita sintética (SZ), Hidroxiapatita (HA) y el compuesto Zeolita/Hidroxiapatita (SZ-HA) alcanzaron dicho equilibrio entre fases a partir de 96 horas de contacto con el medio acuoso (Figura 1). Primer párrafo.



**Figura 1.** Cinéticas de sorción de tetraciclina en agua destilada sobre SZ, HA y SZ-HA.

La representación gráfica de los datos obtenidos en las cinéticas de sorción de tetraciclina sobre SZ, HA y SZ-HA en medio iónico muestran que los tres materiales alcanzaron el equilibrio a partir de las 72 horas (Figura 2). El tiempo de equilibrio se alcanzó 24 horas antes en medio iónico que en agua destilada en el caso de los tres materiales lo que implica una mejora en la velocidad de remoción de la tetraciclina.



Los tres materiales tuvieron un buen ajuste a los modelos de pseudo segundo orden y Elovich tanto en agua destilada como en medio iónico. En la Tabla 2 se hace una comparación entre las constantes de velocidad obtenidas en cada modelo y los respectivos coeficientes de correlación para los procesos de sorción de tetraciclina sobre los tres materiales en agua destilada y en medio iónico. Para las cinéticas en agua destilada, según el modelo de pseudo segundo orden, el material que obtuvo una constante de velocidad mayor en la remoción de tetraciclina fue la Hidroxiapatita, siendo 8 veces mayor respecto a la Zeolita sintética y 5.8 mayor respecto al compuesto Zeolita/Hidroxiapatita. Sin embargo, para las cinéticas llevadas a cabo en medio iónico, se obtuvo que, según el modelo de pseudo segundo orden, el material con una constante de velocidad mayor en la remoción de tetraciclina fue el compuesto SZ/HA, siendo 13.2 veces mayor que la obtenida por la SZ y 1.2 veces mayor que la obtenida por la HA. Según las constantes de velocidad obtenidas en el modelo de pseudo segundo orden, los procesos de sorción de tetraciclina sobre SZ, HA y SZ-HA son más rápidos cuando se llevan a cabo en agua destilada a cuando se llevan a cabo en medio iónico. Para el proceso de sorción de tetraciclina sobre Zeolita se obtuvo una reducción de 97% de la velocidad cuando se llevó a cabo en medio iónico, para la Hidroxiapatita fue una reducción del 96% y para el compuesto Zeolita/Hidroxiapatita la reducción fue del 71%. Como se puede apreciar, el proceso que se vio menos afectado al llevarlo a cabo en medio iónico fue la sorción de tetraciclina sobre el compuesto SZ-HA.

**Tabla 2.** Constante de velocidad (k) y coeficiente de correlación (R) correspondientes al ajuste a los modelos de primer orden, pseudo segundo orden y Elovich de los datos obtenidos en las cinéticas de sorción de tetraciclina sobre SZ, HA y SZ-HA en agua destilada y en medio iónico.

Material	Modelo cinético	Agua destilada		Medio iónico	
		K	R	k	R
SZ	Primer orden	0.0334	0.5140	0.1603	0.4680
	Pseudo segundo orden	376.584	0.9798	11.402	0.9872
	Elovich	16.418	0.8919	46.7607	0.8519
HA	Primer orden	0.3639	0.7583	0.3179	0.7512
	Pseudo segundo orden	3020.62	0.9957	125.63	0.9940
	Elovich	204835	0.9388	11824.2	0.8582
SZ-HA	Primer orden	0.0126	0.9741	0.354971	0.7833
	Pseudo segundo orden	517.599	0.9179	151.881	0.9957
	Elovich	1.198	0.9694	12868.4	0.8470

En otros estudios se evaluó el proceso de sorción de tetraciclina sobre una montmorillonita y evaluaron el efecto de la presencia de cationes ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{Ca}^{2+}$ ) en función del pH [7]. Se encontró que el efecto de los cationes monovalentes fue muy diferente al efecto de los cationes divalentes. Para el caso de los cationes monovalentes, encontraron que a pH entre 6 y 8, la adsorción se vio favorecida, resultado de un posible intercambio catiónico o complejación superficial. El efecto de tres cationes monovalentes ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$ ) en la adsorción fueron similares, indicando que la adsorción de tetraciclina sobre la montmorillonita fue poco sensible al radio atómico de cationes con la misma fuerza iónica, pero muy sensible a la fuerza iónica. Para el caso del catión divalente  $\text{Ca}^{2+}$ , se estableció que a pH superiores a 4.5 la adsorción aumentó, mientras que para el  $\text{Mg}^{2+}$  la adsorción disminuyó a pH superiores a 6. Los resultados sugirieron que la presencia de cationes divalentes pudo haber promovido la adsorción actuando como puentes iónicos. En el caso del proceso de sorción de tetraciclina con los materiales preparados, la velocidad de sorción disminuyó por efecto de la presencia de iones tanto monovalentes como divalentes.

## CONCLUSIONES

Mediante el ajuste a los diferentes modelos cinéticos de los datos experimentales obtenidos en las cinéticas de sorción de tetraciclina sobre los materiales probados en la presente investigación (SZ, HA y SZ-HA) en ambos medios (destilado e iónico), se encontró un ajuste favorable en todos los casos a los modelos de pseudo segundo orden y Elovich, lo que supone que fueron procesos de quimiadsorción y que los sitios activos de los tres materiales son heterogéneos y por ello exhiben diferentes energías de activación. La presencia de iones provocó una interferencia en el proceso de sorción de tetraciclina sobre los tres materiales, volviéndolo más lento. El composito SZ-HA resultó ser el material menos afectado por la presencia de iones, siendo el que obtuvo una mayor velocidad de sorción en este medio, cumpliendo con los resultados esperados.

Se logró una buena remoción de tetraciclina en medio acuoso destilado e iónico utilizando el composito zeolita-hidroxiapatita, teniendo una velocidad de sorción de tetraciclina más rápida que la zeolita e hidroxiapatita de manera aislada en medio iónico, pero una capacidad máxima de sorción de tetraciclina muy similar a la de estos materiales precursores, resulta conveniente la síntesis de este composito de zeolita-hidroxiapatita, siendo un adsorbente de uso viable para la remoción de tetraciclina de medio acuoso y de un potencial importante para su aplicación en el tratamiento avanzado de aguas residuales contaminadas con tetraciclina.

## REFERENCIAS

- [1] Chen, Y., Wang, F., Duan, L., Yang, H., & Gao, J. "Tetracycline adsorption onto rice husk ash, an agricultural waste: Its kinetic and thermodynamic studies". *Journal of Molecular Liquids*, 222, 2016, 487-494.
- [2] Kafaei, R., Papari, F., Seyedabadi, M., Sahebi, S., Tahmasebi, R., Ahmadi, M., & Ramavandi, B. "Occurrence, distribution, and potential sources of antibiotics pollution in the water-sediment of the northern coastline of the Persian Gulf, Iran". *Science of the Total Environment*, 627, 2018, 703-712.

- [3] Wang, J., Zhi, D., Zhou, H., & Dayi, Z. “Evaluating tetracycline degradation pathway and intermediate toxicity during the electrochemical oxidation over a Ti/Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub> anode”. *Water Research*, 137, 2018, 324–334.
- [4] Yang, Y., Sik, Y., Kim, K., Kwon, E., & Fai, Y. “Occurrences and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in drinking water and water/sewage treatment plants: A review”. *Science of The Total Environment*, 596–597, 2017, 303–320.
- [5] Ly, J., Ma, Y., Chang, X., & Fan, S. “Removal and removing mechanism of tetracycline residue from aqueous solution by using Cu-13X”. *Chemical Engineering Journal*, 273(1), 2015, 247-253.
- [6] Shahmirzadi, M., Hosseini, S., Luo, J., & Ortiz, I. “Significance, evolution and recent advances in adsorption technology, materials and processes for desalination, water softening and salt removal”. *Journal of Environmental Management*, 215, 2018, 324–344.
- [7] Zhao, Y., Gu, X., Gao, S., Geng, J., & Wang, X. “Adsorption of tetracycline onto montmorillonite: Cations and humic acid effects”. *Geoderma*, 183–184, 2012, 12–18.