

Evaluación del proceso cinético de adsorción de tetraciclina con filosilicatos 1:0, 1:1 y 2:1

Javier R. Chaparro^{1,2,*}, Esperanza Pavón^{1,3}, M. Carolina Pazos,² María D. Alba¹

(1) Instituto Ciencia de los Materiales de Sevilla (CSIC-US). Avda. Américo Vespucio, 49. 41092-Sevilla (España).

(2) Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia - UPTC. Avenida central del norte 39-115 Boyacá, (Colombia)

(3) Departamento de Física de la Materia Condensada. Universidad de Sevilla. Avda. Reina Mercedes s/n. 41012-Sevilla, (España).

*corresponding author: javchabar@alum.us.es

Palabras Clave: Tetraciclina, adsorción, antibióticos, filosilicatos **Key Words:** Tetracycline, adsorption, antibiotics, phyllosilicates

INTRODUCCIÓN

El uso excesivo de antibióticos provoca numerosos problemas ambientales y de salud. De hecho, las estaciones depuradoras de aguas residuales (EDAR) no pueden eliminar dichos contaminantes de manera eficiente, lo que conduce a catalogarlos como contaminantes emergentes y a fomentar la resistencia bacteriana (Chaturvedi et al., 2021). Entre ellos, la tetraciclina (TC) es el más abundante en los efluyentes. Este antibiótico se utiliza tanto en medicina humana como veterinaria y en el sector agrícola debido a su bajo coste, su amplio espectro de actividad y su alta solubilidad en agua (Hamdi et al., 2024). Existen numerosos estudios de adsorción de TC en una amplia variedad de minerales arcillosos, (Haciosmanoğlu et al., 2022), sin embargo, no hay un conocimiento profundo sobre el papel que juega la estructura y composición de los minerales arcillosos en el mecanismo que controla la cinética de adsorción. Por tanto, los objetivos de este estudio han sido: i) aplicar modelos cinéticos difusionales y de reacción para explicar la velocidad de adsorción global de TC en un conjunto de 4 filosilicatos con diferentes composiciones químicas y empaquetamientos, 2 naturales: 1:1 Caolinita (KGa₂), 2:1 Montmorillonita (SAz) y 2 sintéticos: 1:0 Kanemita (KN) que es un material laminar constituido por capas individuales de tetraedros de SiO₄ con iones de sodio hidratados en las capas intermedias y 2:1 Mica sintética de alta carga (M2), ii) relacionar los parámetros cinéticos de adsorción y difusión con dichas características.

MATERIALES Y MÉTODOS

Adsorción de tetraciclina

La adsorción de cloruro de tetraciclina comercial (Sigma-Aldrich ref. T3383, C₂₂H₂₄N₂O₈·HCl) por los filosilicatos se llevó a cabo siguiendo un protocolo descrito previamente (Maged et al., 2020). Se transfirieron 25 mg de cada mineral arcilloso a un bote topacio con 10 ml de la disolución de TC a pH 5 (A este pH, la TC existe como un zwitterión, [TCH][±]) en concentraciones de 5 ppm y 50 ppm. Las muestras se agitaron en un agitador orbital a 25 °C y 136 rpm durante un tiempo variable entre 0 y 96 h. A continuación, los componentes sólidos se separaron por filtración. En paralelo, se realizaron los mismos experimentos en ausencia de adsorbente. Las concentraciones iniciales y finales de TC en los sobrenadantes se determinaron mediante espectrofotometría UV-vis utilizando un espectrofotómetro UV-vis PerkinElmer, modelo Thermo Scientific Evolution 201. La linealidad y el rango de concentración se determinaron con una recta de calibrado de disoluciones de TC en el rango 1-50 ppm, utilizando el área bajo la curva en el rango de 233-500 nm, lo que produjo una linealidad óptima (R² > 0,99). Las medidas se realizaron por triplicado.

Modelado cinético de la adsorción.

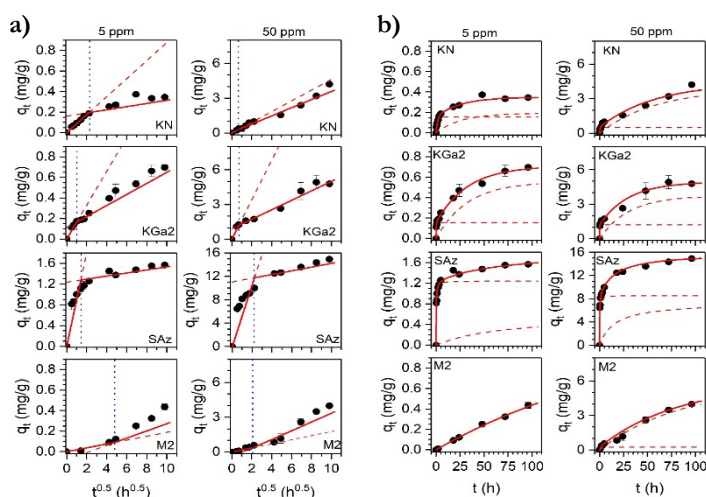
Los modelos utilizados para describir el proceso cinético de adsorción de TC sobre los filosilicatos fueron: modelos de reacción (ecuaciones cinéticas de pseudoprimer orden (PPO) y/o la ecuación de pseudosegundo orden (PSO)) y modelos de difusión (ecuaciones cinéticas de difusión externa (ET) y de intrapartícula modificado (IP)).

Caracterización textural de los filosilicatos

Las isoterms de adsorción/desorción de N₂ para la evaluación de las propiedades texturales (área superficial, volumen total de poros y diámetro de poro) se realizaron a 77 K, utilizando un micromeritics TRIFLEX modelo 3Flex2015.

RESULTADOS

El mejor ajuste difusional de los datos experimentales en todos los filosilicatos se obtuvo con el modelo IP modificado. Los gráficos de q_t vs $t^{0.5}$ y los dos segmentos del ajuste del modelo IP se muestran en la Fig. 1a. La línea del modelo del primer paso pasa por (0,0) porque representa la cinética de difusión intrapartícula, sin embargo, el segundo segmento intercepta el eje y, esta intersección se conoce como parámetro C que está estrechamente relacionado con el efecto de la capa límite. El efecto de la capa límite es mayor cuando el valor de C es más alto y el efecto de la adsorción de la superficie en el paso de control de la velocidad aumenta (Murugesan et al., 2011). El valor del efecto de capa límite (C) se correlaciona entonces con el área superficial de cada material (Tabla 1), siguiendo ambos la misma tendencia $M2 < KN < KGa2 < SAz$.



Filosilicatos	S_{BET} (m^2/g)	V_T^a (cm^3/g)
KN	16.8	$1.1 \cdot 10^{-1}$
KGa2	24.0	$1.5 \cdot 10^{-1}$
SAz	79.3	$1.7 \cdot 10^{-1}$
M2	5.8	$3.9 \cdot 10^{-2}$

Tabla 1. Área superficial y volumen total de poro de los filosilicatos

Fig. 1. a) Ajuste lineal del modelo IP modificado de la cinética de adsorción de TC sobre filosilicatos, b) Ajuste cinético en dos etapas de los modelos cinéticos de reacción en la adsorción de TC sobre filosilicatos. Las líneas discontinuas indica el ajuste a un modelo de adsorción individual y la línea sólida indica la suma de los dos modelos.

Los gráficos de q_t vs t y los segmentos de los ajustes de los modelos de reacción se muestran la Fig. 1b. El mejor ajuste en los materiales 1:0 (KN) y 1:1 (KGa2) es la combinación de dos etapas que se ajustan con dos modelos cinéticos de PPO, lo que indica que la adsorción en sitios activos es el resultado de fuerzas de atracción débiles. Estos resultados son consistentes con los obtenidos por el modelo cinético de IP, donde se observó un efecto de capa límite muy débil (valor C bajo). La cinética del filosilicato 2:1 de baja carga (SAz) se ajustó a una combinación de dos modelos cinéticos de PSO y con un efecto límite muy alto, por lo tanto, el paso cinético de control puede ser la adsorción por mecanismo de intercambio catiónico y formación de complejos con Ca^{2+} . Finalmente, la cinética del filosilicato 2:1 de alta carga (M2) se ajustó adecuadamente a un modelo cinético único de PPO con una constante cinética muy baja debido a su baja área superficial y volumen poroso, además de una alta atracción electrostática que dificulta la expansión de capas 2:1 y por tanto no hay intercambio catiónico.

REFERENCIAS

- Chaturvedi, P., Shukla, P., Giri, B. S., Chowdhary, P., Chandra, R., Gupta, P., & Pandey, A. (2021). Prevalence and hazardous impact of pharmaceutical and personal care products and antibiotics in environment: A review on emerging contaminants. *Environmental research*, 194, 110664. DOI: 10.1016/j.envres.2020.110664.
- Hamdi, S., Gharbi-Khelifi, H., Barreiro, A., Mosbahi, M., Cela-Dablanca, R., Brahmi, J., & Álvarez-Rodríguez, E. (2024). Tetracycline adsorption/desorption by raw and activated Tunisian clays. *Environmental Research*, 242, 117536. DOI: 10.1016/j.envres.2023.117536.
- Haciosmanoğlu, G. G., Mejías, C., Martín, J., Santos, J. L., Aparicio, I., & Alonso, E. (2022). Antibiotic adsorption by natural and modified clay minerals as designer adsorbents for wastewater treatment: A comprehensive review. *Journal of Environmental Management*, 317, 115397. DOI: 10.1016/j.jenvman.2022.115397.
- Maged, A., Iqbal, J., Kharbush, S., Ismael, I. S., & Bhatnagar, A. (2020). Tuning tetracycline removal from aqueous solution onto activated 2:1 layered clay mineral: Characterization, sorption and mechanistic studies. *Journal of Hazardous Materials*, 384, 121320. DOI: 10.1016/J.JHAZMAT.2019.121320.
- Murugesan, A., Ravikumar, L., SathyaSelvaBala, V., SenthilKumar, P., Vidhyadevi, T., Kirupha, S. D., Kalaivani, S. S., Krithiga, S., & Sivanesan, S. (2011). Removal of Pb(II), Cu(II) and Cd(II) ions from aqueous solution using polyazomethineamides: Equilibrium and kinetic approach. *Desalination*, 271(1–3), 199–208. DOI: 10.1016/j.desal.2010.12.029