

Remoción de Ciprofloxacina en medio acuoso mediante adsorción con arcillas pilareadas de Fe y Si-Fe



Maggio Angela A^{1,2}, Roca Jalil M. Eugenia^{1,2}, Villaroel-Rocha Jhonny³, Sapag Karim³, Baschini Miria^{1,2}

¹ Departamento de Química, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional del Comahue

² PROBIEN – CONICET – Universidad Nacional del Comahue

³ Laboratorio de Sólidos Porosos, Instituto de Física Aplicada, Universidad Nacional de San Luis

andrea.maggio@probien.gob.ar



Introducción

El uso intensivo de fármacos a nivel hospitalario, personal y veterinario, ha generado la presencia de los mismos en el ambiente. Estos contaminantes emergentes ingresan en los cursos de aguas y no pueden ser removidos mediante tratamientos de depuración convencionales. Por esto se propone el estudio de la capacidad de adsorción del antibiótico ciprofloxacina (CPX) en dos tipos de arcillas pilareadas: Fe y Si-Fe. Estos materiales son obtenidos a partir de un residuo de la industria minera y además, se emplean dos métodos de secado durante la síntesis, con el fin de evaluar el efecto del mismo en las propiedades texturales y en la capacidad de adsorción de CPX.

Síntesis de arcillas pilareadas

Las PILC fueron sintetizadas a partir de un residuo de la industria minera (RH) con alta pureza en esmectita sódica (91%), Para las Fe-PILC fue utilizado el complejo metálico acetato trinuclear hierro (ATNFe) como agente pilareante¹. Las SiFe-PILC se sintetizaron usando como agente pilareante un sol de Si-Fe². Los métodos de secado empleados fueron: 1) en estufa con corriente de aire a 60°C; 2) después de congelar la muestra a -40°C, liofilizado durante 24°C.

Los precursores fueron sometidos a un tratamiento térmico en una mufla a 500°C durante 1 hora.

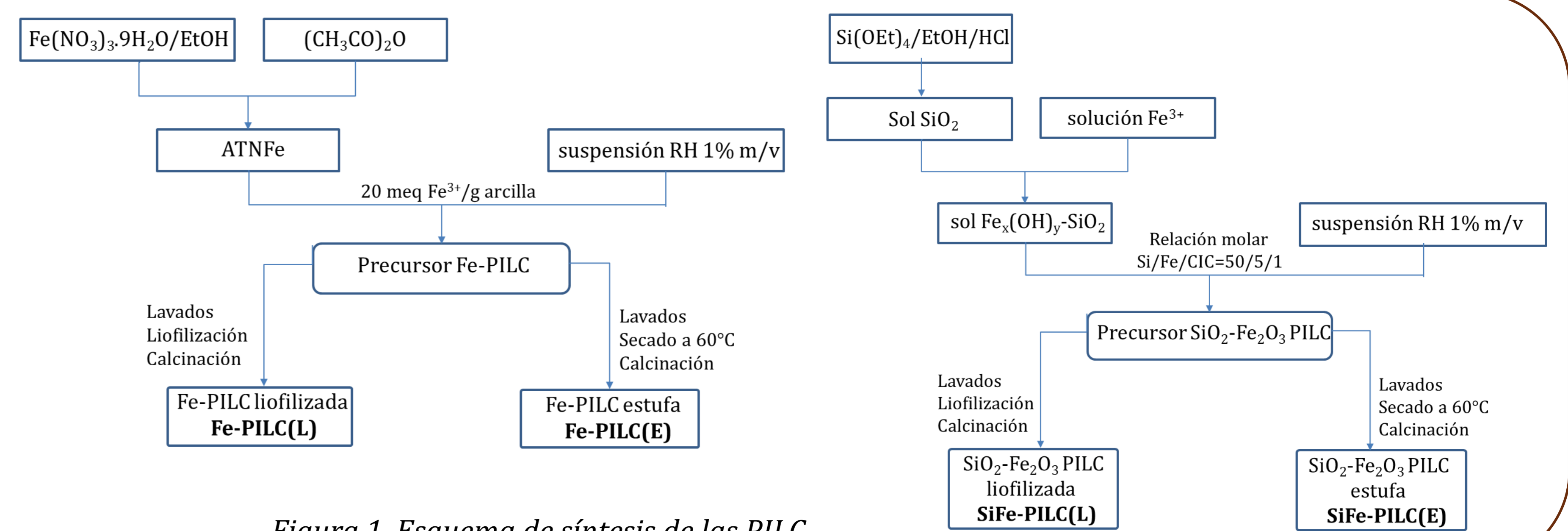


Figura 1. Esquema de síntesis de las PILC

Propiedades texturales

A partir de las isotermas de adsorción de N₂ a 77 K (Figura 2) se determinaron las propiedades texturales (Tabla 2) y, la distribución de tamaños de microporos (Método Horvath-Kawazoe) y mesoporos (Método Villaroel-Barrera-Sapag) de la Figura 3.

Se observa el aumento de la adsorción de N₂ de las PILC con respecto a RH:

- A bajos valores de p/p^0 hay un aumento abrupto del V_{ads} de N₂ asociado a la presencia de microporos, siendo mucho mayor para las PILC que para RH, lo cual también se relaciona con el aumento de los valores de S_{BET} (Tabla 1)
- En el rango $0.1 < p/p^0 < 0.8$, el aumento gradual del V_{ads} para las PILC indica la presencia de mesoporos de diferentes tamaños en la estructura.

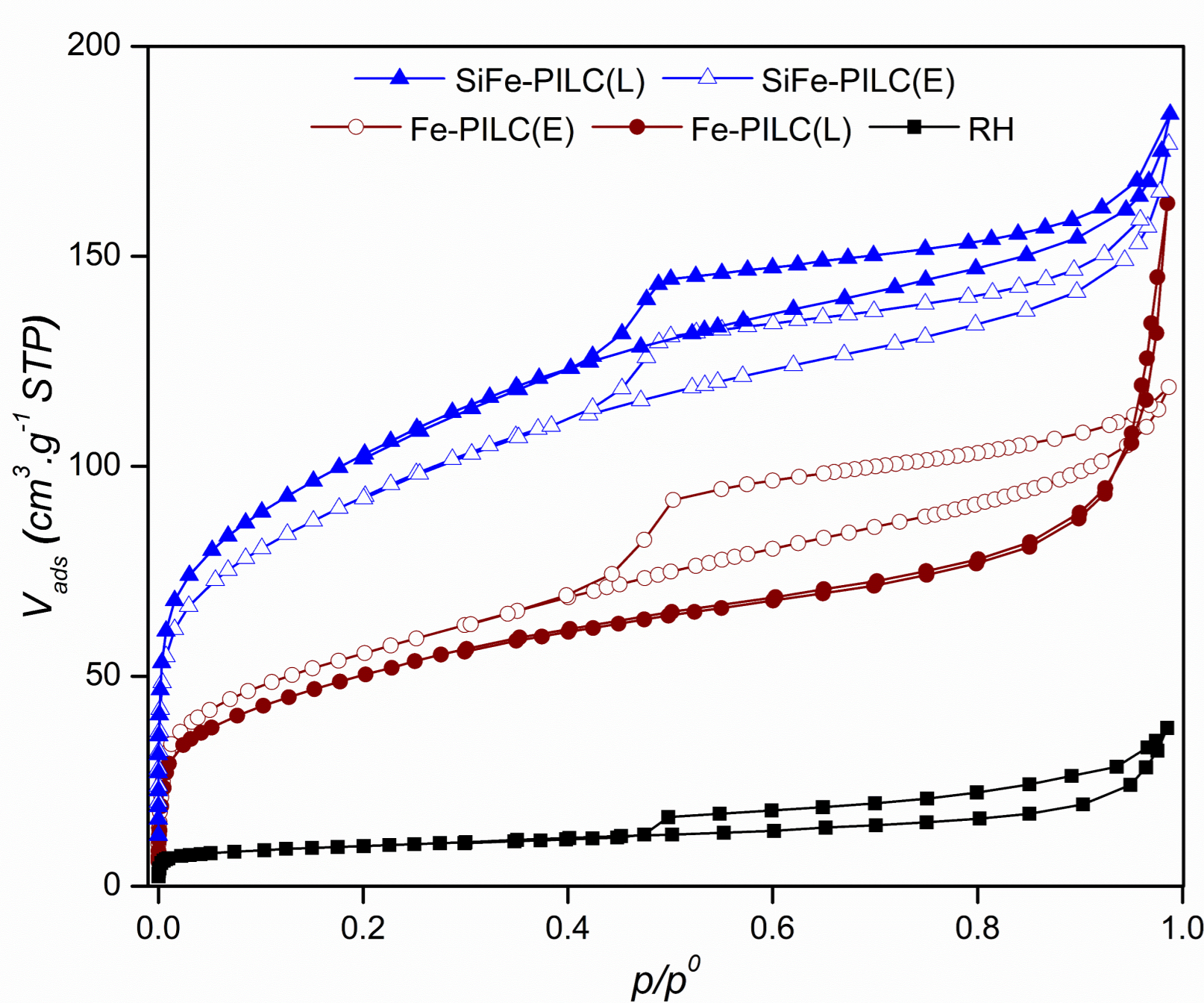


Figura 2. Isotermas de adsorción-desorción de N₂

- Todos los materiales con excepción de Fe-PILC(L) presentan ciclos de histeresis asociado a la presencia de mesoporos.
- La isoterma obtenida para Fe-PILC(L) no exhibe un ciclo de histeresis y a $p/p^0 > 0.8$ presenta un rápido incremento del V_{ads}
- Las SiFe-PILC desarrollan una porosidad más estrecha con microporos más pequeños (5,5 Å) que las Fe-PILC (8,3 Å).
- Fe-PILC(L) presenta mesoporos de mayor tamaño que las demás PILC.

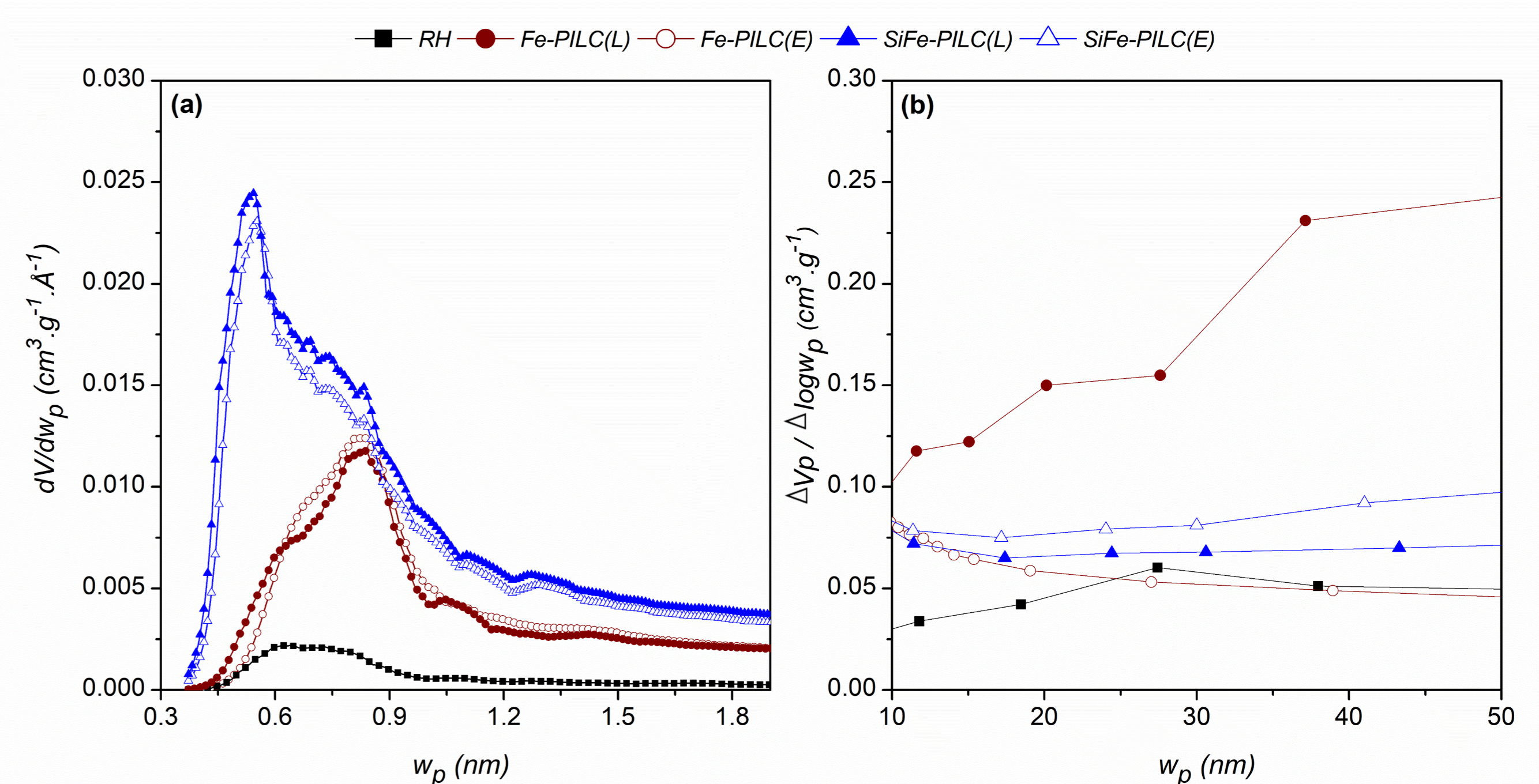


Figura 3. Distribución de tamaños de: (a) microporos (b) mesoporos

Tabla 1. Propiedades texturales de RH y PILC

Materiales	S_{BET} (m ² .g ⁻¹)	V_T (cm ³ .g ⁻¹)	V_{up} (cm ³ .g ⁻¹)	V_{mp} (cm ³ .g ⁻¹)
RH	33	0.05	0.01	0.04
Fe-PILC(E)	185	0.17	0.02	0.15
Fe-PILC(L)	180	0.19	0.02	0.17
SiFe-PILC(E)	335	0.22	0.11	0.11
SiFe-PILC(L)	370	0.20	0.12	0.08

Estudios de adsorción de Ciprofloxacina (CPX)

Las pruebas de adsorción de CPX a distintos pH se realizaron mediante un sistema batch a 20°C. Con base en estos resultados se seleccionó el pH 10 para llevar a cabo las isotermas y cinéticas de adsorción. A este pH el antibiótico se encuentra en su forma aniónica (CPX⁻).

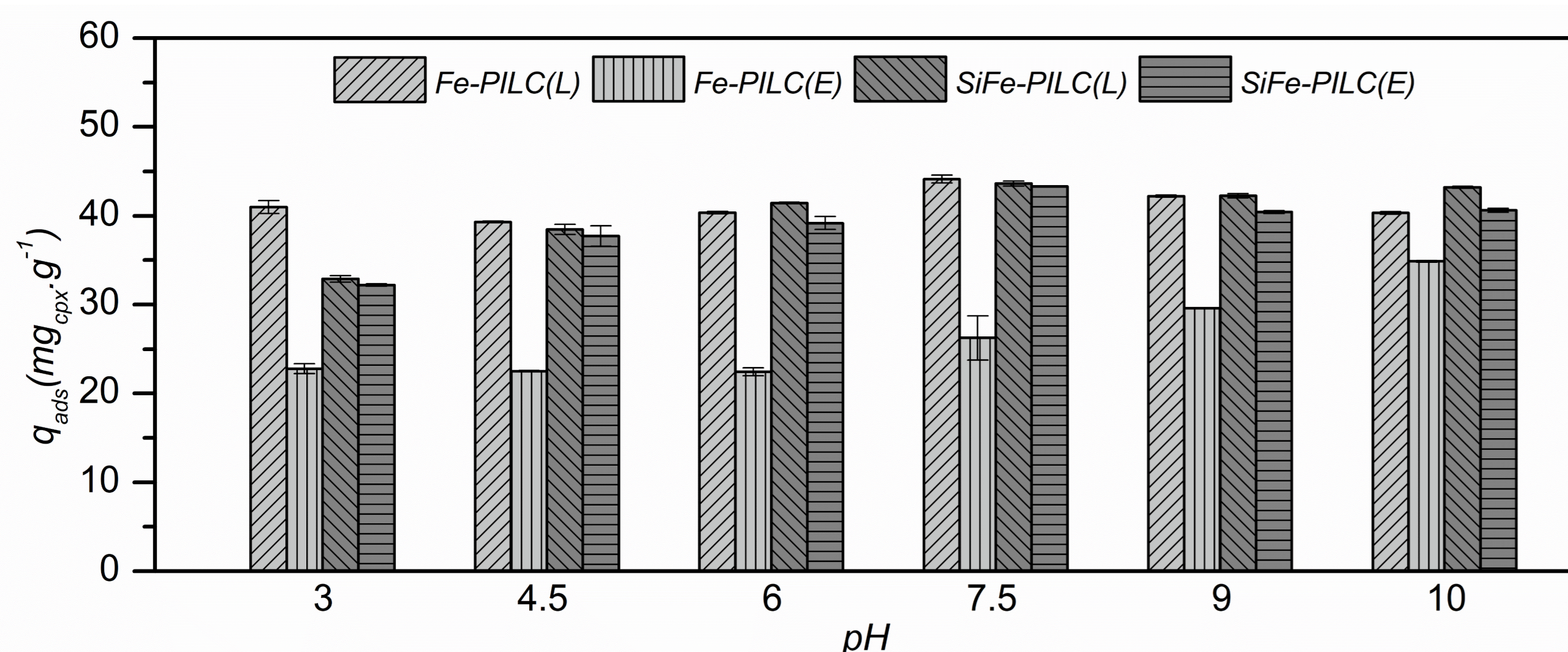


Figura 4. Adsorción de CPX a distintos pH a 20°C

La cantidad adsorbida de CPX en Fe-PILC(L) permanece aproximadamente constante para todos los pH mientras que, para Fe-PILC(E) el valor de q_{ads} aumenta a medida que se incrementa el pH. Las dos SiFe-PILC presentan un comportamiento similar, para las cuales q_{ads} aumenta hasta un pH de 7,5 y luego se mantiene aproximadamente constante.

Las isotermas de adsorción (Figura 5) muestran que Fe-PILC(E) tiene la mayor capacidad de remoción de CPX.

La cinética de adsorción obtenida para Fe-PILC(L) alcanza el equilibrio con mayor rapidez que las demás PILC. Esto podría asociarse al desarrollo de mesoporos de mayor tamaño en Fe-PILC(L), lo cual facilita el acceso de las moléculas de CPX en la estructura.

La capacidad de adsorción de SiFe-PILC(L) resulta levemente superior a la de SiFe-PILC(E)

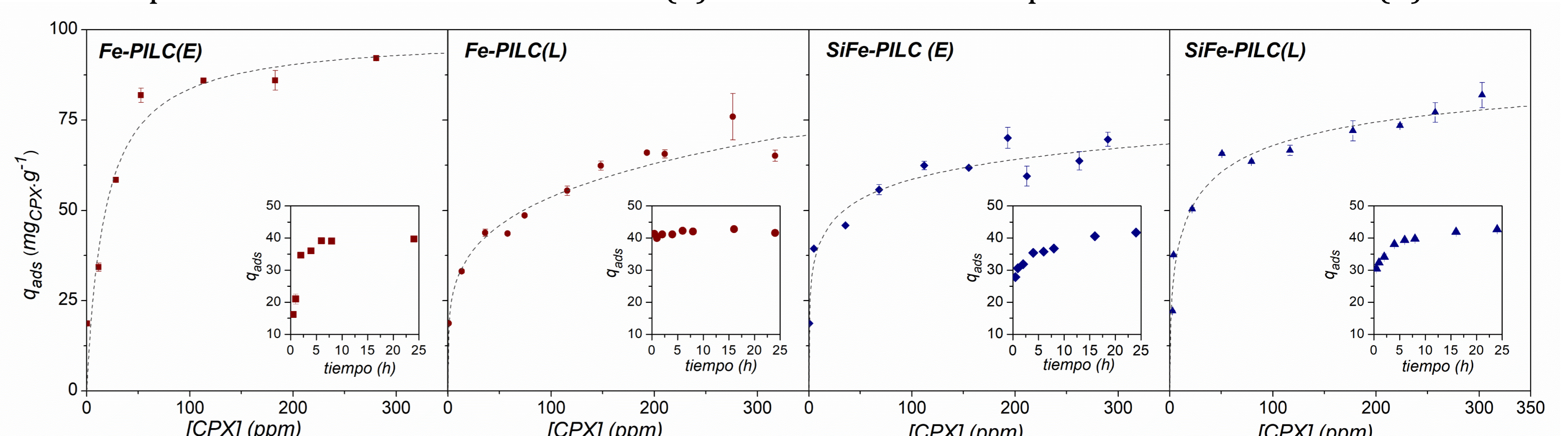


Figura 5. Isotermas y cinéticas de adsorción de CPX a 20°C

Conclusiones

Los resultados indican que las PILC tienen la capacidad de adsorber CPX desde medios acuosos. Los métodos de secado empleados mostraron influencia en las propiedades texturales y en la capacidad de adsorción de CPX de las Fe-PILC. Resultando interesante la rapidez de adsorción de Fe-PILC(L) en comparación a Fe-PILC(E). En el caso de las SiFe-PILC no se observaron importantes diferencias asociadas al método de secado, resultando materiales con similares propiedades texturales y capacidad de adsorción de CPX.

[1] Roca Jalil, M.E., Baschini, M., Sapag, K., 2017. Removal of ciprofloxacin from aqueous solutions using pillared clays. Materials (Basel),10

[2] Han, Y., Matsumoto, H., Yamanaka, S., 1997. Preparation of New Silica Sol-Based Pillared Clays with High Surface Area and High Thermal Stability. Chem. Mater 9, 2013–2018.