

Eliminación de ibuprofeno y tetraciclina mediante diferentes adsorbentes carbonosos

Álvarez-Torrellas, S.^{1()}, Rodríguez, A.¹, Ovejero, G.¹, García, J.¹*

1-Grupo de Catálisis y Procesos de Separación (CyPS), Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, Avda. Complutense, s/n, 28040 Madrid, España.

()- satorrellas@ucm.es*

Resumen

En este trabajo se ha realizado la adsorción de dos contaminantes emergentes, ibuprofeno y tetraciclina, empleando cuatro materiales carbonosos como adsorbentes: un carbón activado comercial (AC-F400), nanotubos de carbono de pared múltiple (MWNT) y dos carbones activados de bajo coste sintetizados en el laboratorio, empleando como precursores hueso de melocotón (AC-PS) y cáscara de arroz (AC-RH). Los datos cinéticos, determinados a 30 °C y 250 rpm, se ajustaron satisfactoriamente al modelo de pseudo-segundo orden. Se llevó a cabo también el ajuste de los datos de equilibrio de adsorción a los modelos de Langmuir, Freundlich, Sips, Guggenheim-Anderson-De Boer, y Tempkin. En la eliminación de ibuprofeno, se ha obtenido una capacidad de adsorción superior con AC-RH, 239,8 mg.g⁻¹, y en el caso de la eliminación de tetraciclina fue de 845,9 mg.g⁻¹ empleando como adsorbente AC-PS. Estos resultados están vinculados a las propiedades texturales y químicas de los adsorbentes. En los experimentos en lecho fijo se obtuvieron buenos porcentajes de eliminación a tiempo de rotura, 97,2% para ibuprofeno y 96,1% para tetraciclina empleando AC-RH.

Abstract

Adsorption of ibuprofen and tetracycline onto a commercial granular activated carbon (AC-F400), multi-walled carbon nanotubes (MWNT), and two low-cost activated carbons synthesized in the laboratory, from peach stones (AC-PS) and rice husk (AC-RH), has been investigated. In the fitting of the kinetic experimental data, obtained at 30 °C and 250 r.p.m., a high accuracy to the pseudo-second order model was obtained. Therefore, the equilibrium adsorption data were analysed by using Langmuir, Freundlich,

Sips, Guggenheim-Anderson-De Boer, and Tempkin models. The highest ibuprofen adsorption capacity was obtained for AC-RH activated carbon, 239.8 mg.g^{-1} , and in the case of tetracycline removal was of 845.9 mg.g^{-1} onto the peach stones-activated carbon. These results are linked to the textural and chemical surface properties of the adsorbents. Fixed-bed experiments allowed to obtaining high removal efficiencies at breakthrough time, 97.2% and 96.1% for ibuprofen and tetracycline, respectively, onto the activated carbon from rice husk.

1. Introducción

En la actualidad existe un creciente interés por los contaminantes emergentes, ya que son compuestos de distinto origen y naturaleza química, cuya presencia en el medioambiente, o las posibles consecuencias de la misma, han pasado en gran medida inadvertidas, causando problemas ambientales y de riesgo para la salud. Muchas fuentes consideran que los fármacos representan el grupo de contaminantes emergentes más significativo de la actualidad, debido al aumento del consumo de estas sustancias, fundamentalmente en los países desarrollados (Kent et al., 2006). Así, por ejemplo, más de 8 millones de españoles consumen dosis diarias de ibuprofeno superiores a las recomendadas, es decir, exceden el máximo de 1.200 mg por día.

El ibuprofeno es un fármaco anti-inflamatorio no esteroideo (AINE), con una importante presencia en aguas superficiales y efluentes de depuradora. Asimismo, la tetraciclina es un antibiótico de amplio espectro, que presenta actividad contra una gran variedad de microorganismos. Ofrece propiedades antimicrobianas muy favorables que le hacen un fármaco muy frecuentemente prescrito.

En este trabajo se ha abordado la adsorción de ibuprofeno y tetraciclina sobre materiales carbonosos que ofrecen diferentes propiedades texturales y químicas: carbón activado comercial granular, nanotubos de carbono y carbones sintetizados a partir de hueso de melocotón y cáscara de arroz. Se ha realizado la caracterización textural, química y morfológica de los adsorbentes; se ha determinado la cinética e isothermas de adsorción de ibuprofeno y tetraciclina sobre los adsorbentes carbonosos; se han obtenido

las curvas de rotura de ambos compuestos, se ha estudiado la regeneración de los adsorbentes y finalmente se ha propuesto un posible mecanismo de adsorción de ibuprofeno y tetraciclina sobre los materiales estudiados.

2. Materiales y métodos

Los compuestos modelo empleados han sido ibuprofeno sódico y tetraciclina, que fueron adquiridos en Sigma-Aldrich (Steinheim, Alemania). El carbón activado comercial (AC-F400) fue suministrado por Calgon, Francia. Los nanotubos de carbono (MWNT) fueron adquiridos en la empresa Sun Nanotech Co. Ltd. (Beijing), donde fueron sintetizados mediante deposición química en fase vapor.

Los adsorbentes sintetizados se han preparado mediante activación química de huesos de melocotón (AC-PS) y de cáscara de arroz (AC-RH), empleando ácido fosfórico como agente de activación. El procedimiento ha sido el siguiente: el precursor fue triturado y se seleccionó una fracción de tamaño de 0,883-1,0 mm. La impregnación química se llevó a cabo en un reactor termostatzado, donde 60 g del material precursor se pusieron en contacto con una disolución de ácido fosfórico 12 M a 85 °C durante 6 horas. A continuación, el sólido se filtró y se activó en un reactor vertical de cuarzo 400 °C durante 4 horas, en un caudal de aire de 50 mL.min⁻¹ y velocidad de calentamiento de 5 °C.min⁻¹.

Los carbones obtenidos se lavaron a fondo con agua ultrapura hasta alcanzar un pH neutro y se secaron en estufa a 110 °C durante 24 horas. Por último, los dos carbones comerciales y los sintetizados se tamizaron; la selección de la fracción de tamaños fue de 0,25 a 0,355 mm para los experimentos en discontinuo y de 0,355 a 0,5 mm para los experimentos en lecho fijo.

El análisis de la concentración de ibuprofeno se realizó mediante un cromatógrafo de líquidos Varian Prostar (Palo Alto, California) equipado con inyector automático y detector UV-Vis *diode array*. El análisis se realizó con una columna Mediterranea Sea-18 (250 mm x 4.6 mm x 5 µm) adquirida en Teknokroma (Barcelona, España). Se utilizó como fase móvil una mezcla acetonitrilo-agua (0,1% H₃PO₄) (80:20, v:v) a un caudal constante de 1,0 mL.min⁻¹. La detección se ha realizado a una longitud de

onda de 272 nm, con un volumen de inyección de 20 μL . En el caso de la tetraciclina, el análisis se llevó a cabo por espectrofotometría UV/Vis (Perkin Elmer Lambda 35 UV/Vis). Las mediciones se llevaron a cabo a una longitud de onda de 356,4 nm.

3. Resultados y discusión

Caracterización de los sólidos: En términos de propiedades texturales, AC-F400 es un adsorbente estrictamente microporoso; AC-PS presenta características micro y mesoporosas, mostrando un mayor volumen de N_2 adsorbido que el AC-F400 y un ciclo de histéresis mayor, indicativo de la presencia de mesoporos en la estructura porosa. Tanto MWNT y AC-RH muestran una estructura principalmente mesoporosa, con una mayor cantidad de macroporos presentes en el material MWNT.

Asimismo, se determinaron los espectros FT-IR de los adsorbentes en un intervalo de longitud de onda de 400 a 4000 cm^{-1} . En los mismos, se pueden encontrar las bandas de absorción características de los materiales carbonosos. El punto isoeléctrico (pH_{PIE}) del carbón AC-F400 se estableció en un valor de $5,0 \pm 0,25$, estando la superficie sólida cargada positivamente por debajo del pH_{PIE} y negativamente por encima de él. Sin embargo, en el caso del MWNT se obtuvo un valor más alto, $\text{pH}_{\text{PIE}} = 6,3 \pm 0,25$. Los carbones activados sintetizados mostraron valores mucho más bajos, $\text{pH}_{\text{PIE}} = 3,0 \pm 0,25$ para el AC-PS y $3,4 \pm 0,25$ para el AC-RH.

Finalmente, el análisis elemental de los sólidos proporcionó resultados concordantes con los espectros FT-IR y los valores de punto isoeléctrico.

Ensayos de adsorción: En el estudio cinético, en los cuatro adsorbentes puede apreciarse una etapa de adsorción inicial más rápida, seguida de una ocupación gradual de los sitios de adsorción hasta alcanzar el equilibrio en 72 horas (Fig. 1a-b). Los modelos de pseudo-primer, pseudo-segundo orden y Elovich se utilizaron con el fin de modelar los datos experimentales. De los resultados se puede deducir que el modelo de pseudo-segundo orden podría explicar mejor el proceso de adsorción sobre los adsorbentes ensayados.

Las isotermas de adsorción obtenidas pueden clasificarse, en general, como tipo S según la clasificación propuesta por Giles (Giles et al., 1960),

indicando adsorción multicapa (Fig. 2a-b). La predicción de los datos experimentales se llevó a cabo empleando los modelos de Langmuir, Freundlich, Sips, Guggenheim-Anderson-De Boer (GAB) y Tempkin. La ecuación de GAB es la que mejor reprodujo los datos experimentales de adsorción de ibuprofeno. Asimismo, los modelos de Langmuir, Sips y Tempkin ofrecieron buenos resultados en la reproducción de las isothermas de adsorción de tetraciclina.

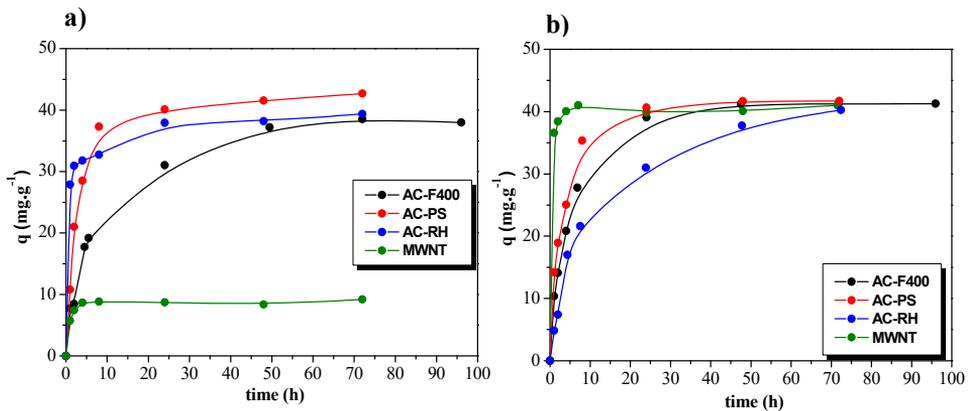


Fig. 1. Determinación del tiempo de equilibrio de (a) ibuprofeno y (b) tetraciclina sobre los adsorbentes estudiados.

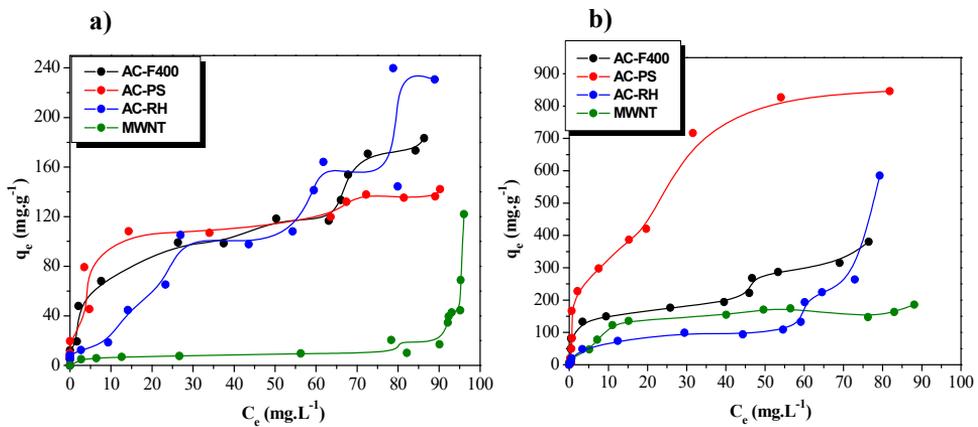


Fig. 2. Isothermas de adsorción de (a) ibuprofeno y (b) tetraciclina sobre los adsorbentes estudiados.

Adsorción en lecho fijo: Las curvas de rotura obtenidas experimentalmente para ibuprofeno y tetraciclina están de acuerdo con los resultados previamente obtenidos en los estudios en discontinuo (Fig. 3a-b). Se evidencia la alta influencia de las propiedades texturales de los

materiales sobre la eliminación de ibuprofeno. En cuanto a las curvas de rotura de tetraciclina, se observan perfiles más tendidos, probablemente debidos a efectos de impedimento estérico.

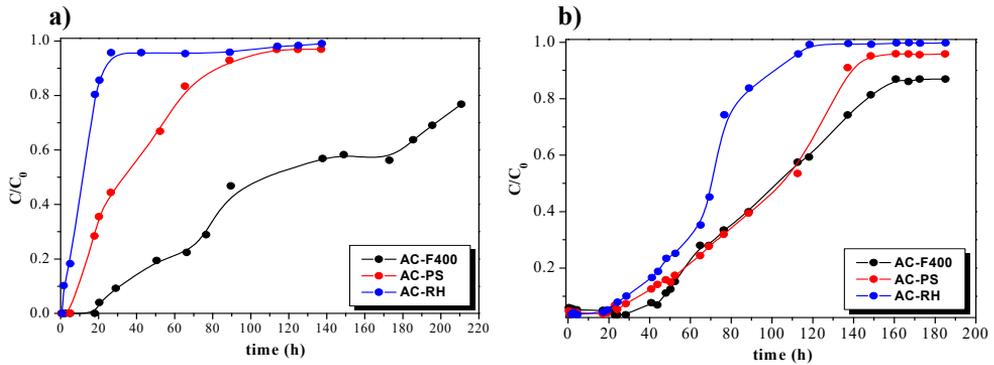


Fig. 3. Curvas de rotura de (a) ibuprofeno y (b) tetraciclina sobre los adsorbentes estudiados ($C_0 = 10 \text{ mg.L}^{-1}$, $Q = 2,0 \text{ mL.min}^{-1}$, $m = 0,8 \text{ g}$).

4. Conclusiones

Se ha llevado a cabo la adsorción de ibuprofeno y tetraciclina empleando como adsorbentes cuatro materiales carbonosos, dos comerciales y dos sintetizados en el laboratorio. Los carbones utilizados poseen diferencias significativas en sus propiedades estructurales y químicas. Los datos experimentales de los sistemas empleados se ajustan a una cinética de pseudo-segundo orden, con lo que se puede inferir la presencia de enlaces químicos en el proceso de adsorción. Los estudios en dinámico evidencian la alta influencia de las propiedades texturales de los materiales sobre la eliminación de ibuprofeno. En cuanto a las curvas de rotura para tetraciclina, se muestran perfiles más planos, debido a los efectos de impedimento estérico.

Este estudio pone de manifiesto la utilidad de los carbones sintetizados a partir de residuos lignocelulósicos como materiales adsorbentes en el tratamiento de efluentes de depuradora que habitualmente contienen una carga apreciable de residuos de origen farmacéutico.

Referencias bibliográficas

Giles, C.H., MacEwan, T.H., Nakhwa, S.N., Smith, D. (1960). Studies in adsorption. Part XI: A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanism and in measurement of specific surface areas of solids. *J. Chem. Soc.* 3973-3993.

Kent, F., Weston, A.A., Caminada, D. (2006). Ecotoxicology of human pharmaceuticals. *Aquat. Toxicol.* 76, 122-159.

Agradecimientos

Esta investigación ha sido financiada por el Ministerio de Economía y Competitividad CTM2014-53485-REDC (TRAGUANET) y CTQ2014-59011-R (REMEWATER), así como por la Dirección General de Universidades e Investigación de la Comunidad de Madrid a través de la red REMTAVARES S2013/MAE-2716 y el Fondo Social Europeo.