

Eliminación eficiente de fármacos no-biodegradables mediante adsorción sobre carbones de estructura porosa definida

S. Álvarez-Torrellas¹, M. Muñoz², J. Gläsel³, Z.M. de Pedro², C.M. Domínguez¹, J. García¹, B.J.M. Etzold³, J.A. Casas²

¹ Grupo de Catálisis y Operaciones de Separación, Departamento de Ingeniería Química, Universidad Complutense de Madrid, Avda. Complutense s/n 28040, Madrid, España.

² Sección de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Madrid, Campus de Cantoblanco, 28049, Madrid, España.

³ Technische Universität Darmstadt, Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie, Karolinenpl. 5, 64289, Darmstadt, Germany.

Mail de contacto: satorrellas@ucm.es

Resumen

En este trabajo se ha evaluado el uso de materiales carbonosos preparados a partir de carburos metálicos (CDCs, *Carbide-Derived Carbons*) como adsorbentes altamente eficientes en la eliminación de fármacos presentes en las aguas. Los CDCs fueron obtenidos a partir de carburo de titanio en un intervalo de temperaturas de 800 a 1400 °C empleando cloro como agente reactivo. Se determinaron las propiedades texturales, químicas y morfológicas de los materiales y fueron usados en la adsorción de dos contaminantes farmacéuticos (diclofenaco (DCF) y metronidazol (MNZ)) en disolución acuosa. Se encontró que la superficie específica en combinación con una superficie con muy baja funcionalización jugó un papel especialmente relevante en la capacidad de adsorción, mientras que el tamaño de poro del adsorbente condicionó la cinética de adsorción. Así, los CDCs mostraron valores de capacidad de adsorción notablemente superiores a los encontrados con carbones activados comerciales en las mismas condiciones de operación. El material óptimo (CDC-1000, $S_{\text{BET}} = 1676 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) mostró capacidades de adsorción extremadamente altas (551 y 410 mg g^{-1} para DCF y MNZ, respectivamente). Asimismo, el proceso de adsorción fue muy rápido (tiempo de equilibrio de 10 min) incluso utilizando bajas dosis de adsorbente ($0,3 \text{ mg mL}^{-1}$). CDC-1000 se utilizó en la adsorción del sistema bi-componente DCF-MNZ; además, su versatilidad fue probada mediante su uso con un efluente de una estación depuradora (EDAR) como matriz, obteniendo una elevada capacidad de adsorción de DCF (400 mg g^{-1}) y una cinética rápida (10 min). Estos resultados demuestran el prometedor uso de los materiales CDCs como tratamiento terciario de aguas residuales.

Palabras Clave: adsorción, aguas residuales, CDCs, fármacos.

Introducción

En las últimas décadas, debido a los avances en el desarrollo de nuevas técnicas analíticas, muchos fármacos han sido identificados en las aguas a niveles de traza (ng L^{-1} - $\mu\text{g L}^{-1}$). Además, las plantas de tratamiento de aguas residuales convencionales no están diseñadas para la adecuada eliminación de este tipo de contaminantes. A pesar de la baja concentración en la que están presentes, su continua entrada en el medio acuático representa un riesgo medioambiental muy importante, debido a su persistencia y no-biodegradabilidad.

El anti-inflamatorio ampliamente prescrito diclofenaco (DCF) y el antibiótico de amplio espectro metronidazol (MNZ) han sido seleccionados como contaminantes a eliminar en este trabajo, debido a su alta persistencia en el medio y su peligrosidad. Además, el diclofenaco es una de las sustancias incluidas en la última Lista de Observación aprobada por la Unión Europea.

Se han publicado resultados relativos a la eliminación eficiente de contaminantes emergentes mediante diversos tratamientos terciarios, como el proceso Fenton, ozonación y fotocátalisis. Sin embargo, estas tecnologías presentan severas limitaciones debido al alto coste energético y de reactivos que llevan asociado. En este contexto, la adsorción sobre carbón activado se muestra como una alternativa de tratamiento altamente eficiente en escenarios reales. Los carbones activados convencionales, producidos a partir de fuentes de origen diverso, ofrecen valores elevados de superficie específica y altos volúmenes de poro.

Sin embargo, la variabilidad en las propiedades de los precursores usados en la síntesis de estos carbones genera materiales con propiedades texturales y químicas altamente fluctuantes, esto es, no reproducibles. En este sentido, la aplicación de materiales carbonosos novedosos para el tratamiento de aguas residuales constituye una alternativa muy interesante. Los carbones preparados a partir de carburos metálicos (*CDCs*, *Carbide-Derived-Carbons*) se sintetizan mediante extracción selectiva de metales, obteniéndose materiales altamente reproducibles “*batch to batch*”, cuyas propiedades únicamente dependen del método de síntesis, temperatura, presión y tipo de precursor, y que pueden ser modificadas fácilmente con objeto de optimizar el proceso de adsorción (Presser et al., 2011). Hasta el momento, estos materiales han sido escasamente utilizados en adsorción en fase líquida con lo que, según nuestro conocimiento, no han sido probados como adsorbentes de compuestos farmacéuticos en aguas.

El objetivo de este trabajo es investigar la utilidad de los CDCs para la eliminación de dos fármacos relevantes en disolución acuosa. Los CDCs empleados fueron sintetizados mediante cloración de carburo de titanio a diferentes temperaturas (800-1400 °C). Los materiales fueron completamente caracterizados y se evaluó su capacidad de adsorción, comparándola con la obtenida con carbones comerciales. Se abordó también la eliminación de la mezcla bi-componente DCF-MNZ para estudiar los efectos competitivos de ambos compuestos. Finalmente se demostró la versatilidad del adsorbente tratando el efluente de una estación depuradora fortificado con DCF, obteniendo resultados altamente prometedores en términos de capacidad y cinética de adsorción.

Procedimiento experimental

1. Síntesis de CDCs. La síntesis de los materiales CDCs consiste en la extracción reactiva de carburo de titanio (TiC) llevada a cabo en un reactor tubular empleando Cl₂ gas (1,5 mol m⁻³ en He) como agente reactivo, a una velocidad superficial de 0,03 m s⁻¹ y un tiempo de reacción de 5 h. Después, los materiales fueron tratados con H₂ a la temperatura de reacción durante 30 min (Silvestre-Albero et al., 2013). Las temperaturas de extracción estudiadas fueron 800, 1000, 1200 y 1400 °C; los materiales fueron nombrados como CDC-T (°C).

2. Caracterización de CDCs. La estructura porosa de los carbones fue estudiada mediante fisisorción de N₂ (77,4 K) y CO₂ (273,15 K) (Quadrasorb, Quantachrome Instruments). Las distribuciones de tamaño de poro fueron obtenidas empleando la metodología DFT (*Density Functional Theory*). Los espectros de difracción de rayos X (DRX) fueron registrados en un difractómetro (Philips X'Pert Pro MPD) a 40 kV y 40 mA, en un intervalo de 10 a 80°. El punto de carga cero (PCC) de las muestras se obtuvo mediante el test de variación de pH. Los análisis Raman se llevaron a cabo a 20 mV y 633 nm (Horiba Jobin Yvon HR 800). Además, se realizaron medidas de ángulo de contacto con agua (Dataphysics OCA 15) con objeto de determinar la hidrofobicidad de los materiales.

Finalmente, se obtuvieron los perfiles TPD y TPO de las muestras, sometiénolas a un programa de temperatura de 20 a 1000 °C (5 °C min⁻¹) en atmósfera de He y aire, respectivamente. Las propiedades morfológicas de los carbones fueron estudiadas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM, Hitachi S-3000N).

3. Experimentos de adsorción. Se llevaron a cabo experimentos cinéticos y de equilibrio con objeto de determinar el tiempo de equilibrio y las isothermas de adsorción de DCF, MNZ y DCF-MNZ sobre los carbones estudiados. Los test se realizaron en un baño termostatzado (30 °C) manteniendo la agitación constante (200 rpm). En los estudios cinéticos, las disoluciones de fármaco (50 mL, 100 mg L⁻¹) fueron tratadas con una dosis de CDC de 0,3 mg mL⁻¹. En los experimentos de equilibrio, la dosis de adsorbente se varió desde 2,5 a 75 mg usando un volumen de disolución de 50 mL y una concentración inicial de fármaco de 100 mg L⁻¹. Las muestras fueron tomadas y analizadas inmediatamente mediante cromatografía líquida de alta presión (HPLC, Varian, ProStar) en una columna Eclipse Plus C18. Los análisis se realizaron a 270 nm, empleando una fase móvil de 10/90% y 57/43% (v/v) de acetonitrilo/ácido acético (75 mM) (0,80 mL min⁻¹) para MNZ y DCF, respectivamente.

Resultados y Discusión

1. Caracterización de CDCs. Las isothermas de adsorción de N₂ y distribución de tamaño de poro de los materiales se muestran en la Figura 1a-b. Así, los sólidos pueden ser clasificados en dos grupos. En primer lugar, aquéllos sintetizados a temperaturas de 800 y 1000 °C mostraron isothermas tipo Ia y Ib, respectivamente, ambas características de materiales esencialmente microporosos. Por otra parte, cuando la temperatura de síntesis se incrementó hasta 1400 °C (CDC-1000 y CDC-1400), se observó un incremento significativo en la mesoporosidad de los carbones (isothermas tipo IVa).

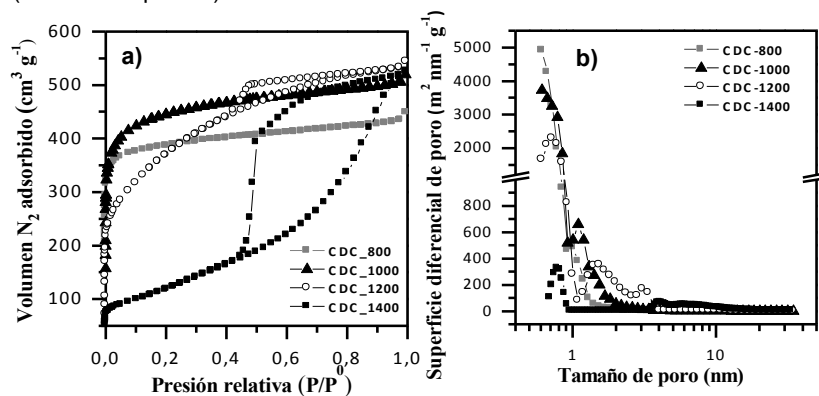


Figura 1. Isothermas de adsorción-desorción de N₂ (a); distribución de tamaño de poro (b) de CDCs a diferentes temperaturas.

La superficie específica de los CDCs se vio ligeramente incrementada con el aumento de temperatura desde 800 a 1000 °C, mientras que a mayor temperatura, se observó un dramático descenso en S_{BET} (desde 1676 m² g⁻¹ para CDC-1000 hasta 446 m² g⁻¹ para CDC-1400). Estos cambios en la estructura porosa de los materiales con el aumento de temperatura están asociados al incremento de la cristalinidad, desarrollándose estructuras grafíticas a elevadas temperaturas (Gläsel et al., 2015). Asimismo, estos resultados son concordantes con los obtenidos mediante difracción de rayos X y análisis Raman; esto es, el incremento en la temperatura de extracción condujo a un aumento en el orden estructural del material.

Asimismo, los valores de PCC obtenidos (9,2-10), así como los análisis TPD demostraron la alta hidrofobicidad de los carbones, asociada a la no aparición de funcionalidades oxigenadas en la superficie de los mismos, así como a la ausencia de cenizas. Las medidas de ángulo de contacto con agua (142-147°), mucho mayores de 90°, confirmaron estas hipótesis.

2. Experimentos de adsorción. A partir de las isothermas de adsorción de DCF y MNZ se puede concluir que las propiedades texturales juegan un papel fundamental en la adsorción de ambos contaminantes. Así, la capacidad de adsorción aumentó con el incremento en la superficie específica: CDC-1000 > CDC-800 > CDC-1200 > CDC-1400.

El mejor comportamiento se obtuvo con CDC-1000 ($S_{BET} = 1676 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), con capacidades de adsorción extremadamente elevadas ($q_{eDCF} = 551 \text{ mg g}^{-1}$, $q_{eMNZ} = 410 \text{ mg g}^{-1}$). Las isothermas de adsorción experimentales, excepto para CDC-800, fueron adecuadamente descritas por el modelo de Guggenheim-Anderson-de Boer (GAB). Con el fin de corroborar la excelente capacidad de adsorción obtenida con el carbón CDC-1000, se realizaron experimentos de adsorción en las mismas condiciones de operación empleando carbones activados comerciales con diferentes propiedades texturales y químicas. Todos estos materiales mostraron un importante contenido en grupos oxigenados, característico de materiales comerciales, lo que redujo sustancialmente su capacidad de adsorción de los fármacos. En la Figura 2 se puede ver la máxima capacidad de adsorción de DCF conseguida con los materiales comerciales así como con los CDCs, junto a los valores de S_{BET} y PCC. Así, se puede concluir que la combinación de unas buenas propiedades texturales (elevada S_{BET}) con una alta hidrofobicidad les confiere a los CDCs excelentes propiedades como adsorbentes de los fármacos estudiados (Bhatia and Nguyen, 2011).

Asimismo también se ha evaluado la cinética de adsorción, resultando ser ésta extremadamente rápida para ambos compuestos, con una dosis de adsorbente de tan sólo $0,3 \text{ mg mL}^{-1}$. Así, MNZ fue eliminado rápidamente, alcanzándose el 95% de su capacidad en el equilibrio en menos de 5 min, independientemente del CDC utilizado. Por el contrario, la velocidad de adsorción de DCF se vio incrementada con el aumento en la temperatura de síntesis del adsorbente, esto es, con el aumento en el tamaño de poro. La adsorción de la mezcla bi-componente DCF-MNZ fue estudiada sobre los diferentes CDCs empleando una concentración inicial de cada fármaco de 100 mg L^{-1} (igual que en el sistema individual). Se observó un descenso en la capacidad de adsorción de cada uno de los fármacos, atribuible al efecto competitivo entre DCF y MNZ por los sitios activos del material ($S_{DCF/MNZ}$ cercano a 1). Sin embargo, este efecto se observó menos pronunciado conforme aumentó el tamaño de poro del material; así, el carbón CDC-1400 ofreció mayor capacidad de adsorción en el sistema binario que para los compuestos individuales (efecto sinérgico).

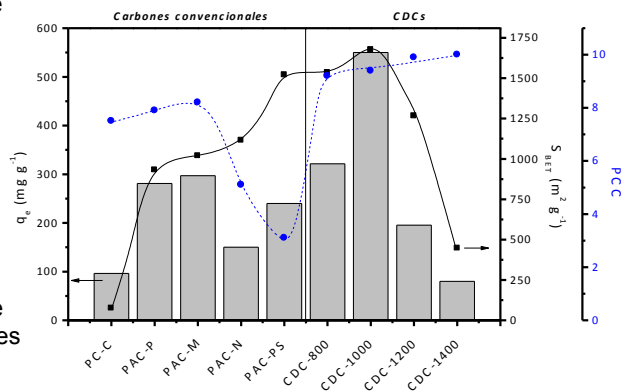


Figura 2. Máxima capacidad de adsorción de CDCs y carbones activados convencionales junto a sus valores de superficie específica y PCC.

Por último, como prueba de la versatilidad del adsorbente CDC-1000, se llevó a cabo la adsorción de DCF ($C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$) empleando un efluente de estación depuradora como matriz acuosa ($462 \text{ } \mu\text{S cm}^{-1}$, $[\text{TOC}]_0 = 2,6 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{IC}]_0 = 19,7 \text{ mg L}^{-1}$).

En este caso, a pesar de la presencia de materia orgánica e inorgánica en la matriz (competencia por los sitios de adsorción), se consiguió una buena capacidad de adsorción de DCF ($q_e = 375 \text{ mg g}^{-1}$). Además, el descenso en la concentración inicial del fármaco -10 veces menor que la usada en los experimentos con agua ultrapura- no afectó al tiempo de equilibrio, que se alcanzó en menos de 5 min para una dosis de adsorbente de $0,15 \text{ mg mL}^{-1}$.

Conclusiones

En este trabajo se ha demostrado que son dos factores -la alta superficie específica y la elevada hidrofobicidad- de los materiales CDCs los que juegan un papel fundamental en las excelentes capacidades de adsorción de DCF y MNZ obtenidas en el estudio.

Asimismo, la cinética de adsorción viene condicionada por el tamaño de poro del adsorbente. El material óptimo (CDC-1000) mostró una inusualmente elevada capacidad de adsorción de DCF (550 mg g^{-1}) en un intervalo de concentración de 10 a 100 mg L^{-1} . Asimismo, empleando una muy baja dosis de adsorbente ($0,3 \text{ mg mL}^{-1}$) se obtuvieron tiempos de equilibrio extremadamente cortos (10 min o incluso menores para el MNZ).

Además, los CDCs han sido probados satisfactoriamente, en términos de capacidad de adsorción y cinética, en la adsorción de la mezcla bi-componente DCF-MNZ, así como en la eliminación de DCF presente en una matriz acuosa real (efluente de depuradora), obteniendo en este último caso un tiempo de equilibrio de 10 min. Si se tiene en cuenta que los tiempos de contacto habitualmente encontrados en los sistemas de tratamiento terciario con carbón activado son de aproximadamente 45 min, estos resultados ponen de manifiesto la clara viabilidad de estos materiales como adsorbentes de compuestos farmacéuticos y, por extensión, de diversos contaminantes emergentes.

Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación al Gobierno de la Comunidad de Madrid a través del Proyecto REMTAVARES S2013/MAE-2716.

Referencias

- Bathia S.K. and Nguyen T.X. (2011) Potential of silicon carbide-derived carbon for carbon capture. *Ind. Eng. Chem. Res.* 50(17), 10380-10383.
- Gläsel J., Diao J., Feng Z., Hilgart M., Wolker T., Su D.S. and Etzold B.J.M. (2015) Mesoporous and graphitic carbide-derived carbons as selective and stable catalysts for the dehydrogenation reaction. *Chem. Mater.* 27(16), 5719-5725.
- Presser V., Heon M. and Gogotsi Y. (2011) Carbide-derived carbons-from porous networks to nanotubes and graphene. *Adv. Funct. Mater.* 21, 810-833.
- Silvestre-Albero A., Rico-Francés S., Rodríguez-Reinoso F., Kern A.M., Klumpp M., Etzold B.J.M. and Silvestre-Albero J. (2013) High selectivity of TiC-CDC for CO_2/N_2 separation. *Carbon* 59, 221-228.