

Síntesis de un material esférico híbrido entre una organoarcilla y alginato para la adsorción de omeprazol

Synthesis of a hybrid spherical material between an organoclay and alginate for the adsorption of omeprazole

Presentación: 4 y 5 de octubre de 2022

Doctoranda:

Hilda Correa

Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica, Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional La Plata, Buenos Aires. Argentina.

correa.hilda45@gmail.com

Directora:

Mariela Fernández

Codirectora:

María Montes

Resumen

Una problemática ambiental actual es la detección de contaminantes emergentes en cuerpos de agua. Para reducir estos contaminantes se utilizan múltiples sistemas de eliminación, siendo uno de los más efectivos la adsorción. Con el objetivo de eliminar contaminantes emergentes, se ha investigado la eficacia de nuevos materiales adsorbentes naturales, abundantes y económicos. La utilización de estos nuevos adsorbentes ha demostrado su total aplicación para adsorber gran número de contaminantes. El presente trabajo presenta resultados preliminares de adsorción de omeprazol en materiales adsorbentes híbridos desarrollados en base a una montmorillonita natural, y montmorillonita modificada con lecitina (Orgalg), utilizando un proceso de esferización para el conformado de perla mediante una matriz de alginato. Los materiales obtenidos fueron caracterizados por Potencial Zeta, obteniéndose una carga superficial negativa para todos los materiales adsorbentes, siendo mayor para Orgalg y la mayor capacidad de adsorción fueron de $4,15 \pm 0.01$ mg/g para las perlas Orgalg.

Palabras clave: esferas híbridas, montmorillonita, alginato, adsorción, omeprazol.

Abstract

A current environmental problem is the detection of emerging contaminants in bodies of water. To reduce these contaminants, multiple removal systems are used, one of the most effective being adsorption. With the aim of eliminating emerging contaminants, the efficacy of new natural, abundant and cheap adsorbent materials has been investigated. The use of these new adsorbents has shown their full application to adsorb a large number of contaminants. The present work presents preliminary results of omeprazole adsorption in hybrid adsorbent materials developed based on a natural montmorillonite, and lecithin-modified montmorillonite (Orgalg), using a spherulization process for pearl formation through an alginate matrix. The materials obtained were characterized by Zeta Potential, obtaining a negative surface charge for all adsorbent materials, being higher for Orgalg and the highest adsorption capacity was 4.15 ± 0.01 mg/g for Orgalg beads.

Keywords: hybrid spheres, montmorillonite, alginate, adsorption, omeprazole.

Introducción

El deterioro de la calidad del agua se ha convertido en motivo de preocupación mundial por el crecimiento poblacional y la expansión de la actividad agrícola/industrial, sumado a la utilización de nuevos productos químicos. En este marco, se requiere la implementación de nuevas tecnologías para garantizar un suministro de agua potable y reducir la contaminación del agua (Teodosiu et al, 2018). La presencia de contaminantes emergentes en el ambiente ha tomado relevancia ya que en un corto plazo de tiempo se han acumulado en cuerpos de agua, provocando daños a la vida acuática y a la salud humana, ya que actúan como mutagénicos, tienen actividad carcinogénica y estrogénica (Ellis, 2006). Dentro de los contaminantes emergentes se incluyen productos farmacéuticos y de cuidado personal (PPCP) derivados del uso por individuos y mascotas, eliminación de medicamentos obsoletos en alcantarillado, flujos de desechos industriales y emisiones de la acuicultura de alimentos medicados, entre otros.

En este contexto, es necesario la adaptación de la tecnología avanzada para la ingeniería de procesos tradicionales de depuración de agua y aguas residuales, con el desarrollo de materiales cuya capacidad de remoción de distintos contaminantes sea lo suficientemente alta y cuyo proceso (adsorción) sea de aplicación simple para poder ser utilizado por toda la población.

Dentro de los materiales empleados en adsorción se encuentran las partículas de sólidos inorgánicos y, en particular, las arcillas han sido utilizadas en procesos de purificación de aguas frente a contaminantes de distinta naturaleza. Las arcillas esmectíticas presentan una de las más grandes superficies y es por eso que son adsorbentes por excelencia. Son silicatos laminares tipo 2:1, de gran interés debido a su capacidad de intercalar una amplia variedad de compuestos catiónicos, originando además la ampliación/expansión de la intercapa y producir un cambio de hidrofiliidad a hidrofobicidad (Santiago et al, 2016). En Argentina se presentan yacimientos de arcillas de tipo montmorillonitas con una alta pureza. Las arcillas esmectíticas presentan la desventaja que no pueden ser empleadas por sí solas en procesos de adsorción en columna porque tienen una alta capacidad de hinchamiento y provocan el taponamiento de filtros y columnas, es por eso que es necesario combinarlas con otros materiales para evitar este fenómeno. Dentro de los materiales más versátiles conocidos, económicos y con infinidad de variedades se encuentran los biopolímeros. De esta manera, los biopolímeros solubles, principalmente presentes como hidrogeles, se incorporan a sólidos inorgánicos nano-particulados por adsorción, en soluciones acuosas. En esta situación, los minerales de arcilla laminares (esmectitas, como montmorillonita, saponita, hectorita, estevensita) se expanden y pueden intercalar biopolímeros cargados, como quitosano o gelatina, mediante intercambio iónico,

generando compuestos intercalados que pueden llegar a confluír en compositos deslaminados (Ruiz-Hitzky et al. 2005, Wang et al. 2005, Darden et al. 2006, Fernandes et al 2009). Debido a sus propiedades nanométricas, estructurales, funcionales y de inocuidad los nanocompuestos y bionanocompuestos en base arcilla se han convertido en materiales de gran interés. Es por ello que son promisorios para actuar como materiales adsorbentes para la construcción de una columna. Asimismo, la modificación de las arcillas por adsorción de surfactantes mediante intercambio catiónico y adsorción en la superficie externa permiten modificar la carga eléctrica del composito. Particularmente, la lecitina de soja es un surfactante amigable con el medio ambiente que podría utilizarse para la modificación de las arcillas naturales. A pH ácido la lecitina de soja tiene carga positiva, lo que facilita la interacción con las cargas superficiales negativas de la arcilla Mt y así puede intercalarse en la intercapa para formar una organoarcilla.

En este marco, el presente trabajo presenta resultados preliminares de la síntesis de esferas desarrolladas en base a una montmorillonita natural argentina, modificada por la incorporación de lecitina, y alginato, para ser utilizadas en la adsorción de omeprazol.

Desarrollo

Materiales y Metodología

Como arcilla base se utilizó una bentonita extraída de la provincia de Río Negro, cuyo mineral principal es la una montmorillonita, Mt, sodica (88 %) y la cual ha sido ampliamente caracterizada por el grupo de trabajo. El análisis químico de Mt indicó (0.41 eq/ unidad fórmula) con una fórmula estructural: $(\text{Si}_{3.81}\text{Al}_{0.19})(\text{Al}_{1.40}\text{Fe}_{3p0.27}\text{Mg}_{0.32})\text{O}_{10}(\text{OH})_2[\text{Na}_{0.37}\text{Ca}_{0.06}\text{K}_{0.02}]$ (Yarza et al., 2020). Sus principales propiedades son: punto isoeléctrico (IEP) pH = 2,7, área de superficie específica total (TSSA) = 621 m²/g, y capacidad de intercambio catiónico (CEC) = 82,5 cmol (+)/Kg (Gamba et al., 2015). La bentonita fue modificada con lecitina de soja (provista por Sigma Aldrich, pureza de 99 %) para obtener una organoarcilla. Se utilizó una proporción de lecitina de soja correspondiente al 50 % de la capacidad de intercambio catiónico (CIC) de la arcilla natural. Se sintetizó un material esférico entre la organoarcilla y el alginato en una proporción de 1:2 para favorecer la adsorción del contaminante emergente omeprazol y para poder utilizar el material adsorbente en sistemas de columna.

La organoarcilla se obtuvo mediante un procedimiento similar al de Merino et al. (2015). Se dispersaron 4 g de bentonita en 100 mL de agua destilada y se adicionó el contenido adecuado de solución acuosa de lecitina, acidificada con ácido clorhídrico (pH = 1), para obtener muestras con un porcentaje de bent/lec correspondiente al 50 % de la CIC de la bentonita. La dispersión se mantuvo bajo agitación a 75 °C durante 24 horas. La arcilla intercambiada luego se filtró y se lavó reiteradas veces con una mezcla 1:2 de etanol y agua destilada. El producto húmedo se congeló durante 24 hs y luego se liofilizó. Finalmente, la organoarcilla se puso en contacto con una solución de alginato a 75°C durante 2 horas, se dejó enfriar hasta una temperatura de 25 °C y se formaron las esferas por goteo en CaCl₂ 0,5 M empleando una bomba (figura 1). El material esférico obtenido se denominó Orgalg. Por otro lado, se sintetizaron esferas de alginato y bentonita por un procedimiento similar al anterior. La síntesis de las esferas de alginato se llevó a cabo disolviendo 1 g de alginato en 100 mL de agua destilada a 75°C en agitación. Luego la solución de alginato se goteó en una solución de CaCl₂ 0,5 M. El material se lavó reiteradas veces con agua destilada y se conservó a 4°C.



Figura 1. a) Bomba. b) Goteo de la solución de arcilla y alginato en CaCl_2 0,5 M c) Esferas de arcilla y alginato

Caracterización

Para determinar la carga eléctrica superficial de los materiales se realizaron las mediciones de potencial Zeta (ZP). Las mediciones se llevaron a cabo utilizando un Equipo de Brookhaven (función Potencial Zeta), a tensión iónica constante fuerza de 10^{-3} M KCl. Las muestras se prepararon a varios valores de pH equilibrado durante 24 h mediante la adición gota a gota de soluciones de HCl concentrado o KOH.

Con el fin de analizar el tamaño característico de las muestras esféricas desarrolladas, se tomaron fotografías y posteriormente, mediante el programa ImageJ, se determinó el diámetro de 10 esferas individuales, para luego determinar el valor medio y la desviación estándar.

Las esferas resultantes presentaron un alto grado de humedad. Con el fin de analizar el contenido de agua para estimar la masa efectiva de material adsorbente, se pesaron las esferas frescas y se sometieron a un proceso de secado en estufa a 60°C por 24 hs, luego de esto se volvió a pesar para determinar la masa efectiva de material adsorbente.

Adsorción

La adsorción de omeprazol se realizó a pH 7, durante 24 horas a 25°C . Se utilizó un volumen de 8 mL de solución de omeprazol con una concentración inicial de 16 mg/L, que fue preparada a partir de la droga pura. La cuantificación del omeprazol se realizó utilizando HPLC (Equipo Shimadzu, columna C18 4,6 mm x 250 mm, 4,6 μm). Las mediciones se realizaron con buffer sodio fosfato dibásico dihidrato 0,01 M pH 6,8 -acetonitrilo (65:35), caudal 1 ml/min, volumen de inyección 30 μL .

La capacidad de adsorción (q) de los materiales se calculó a partir de la siguiente ecuación:

$$(C_i - C_f) \cdot (V/m),$$

siendo C_i la concentración inicial de omeprazol (mg/L), C_f la concentración en el equilibrio (mg/L), V el volumen de solución de omeprazol (L) y m la masa de adsorbente (g).

Resultados

La figura 2 muestra las esferas de alginato (Alg), arcilla-alginato (ArAlg) y organoarcilla-alginato (Orgalg). Las esferas de alginato presentaron un diámetro de $4 \text{ mm} \pm 0,6 \text{ mm}$, las de arcilla-alginato $3,2 \text{ mm} \pm 0,2 \text{ mm}$ y las de organoarcilla-alginato $d_{2,80 \pm 0,08} \text{ mm}$.



Figura 2. Esferas utilizadas como material adsorbente.

Las esferas desarrolladas en presencia de arcilla presentan menor diámetro que las de alginato. Esto podría ser una ventaja para su utilización en el proceso de adsorción, ya que a menor diámetro, habrá una mayor área de material en contacto con el efluente a tratar.

El potencial Zeta (Figura 3) para el alginato, Orgalg, Arcalg se mantuvo negativo en todo el rango de pH ensayado, indicando que la carga superficial eléctrica neta del mismo es negativa.

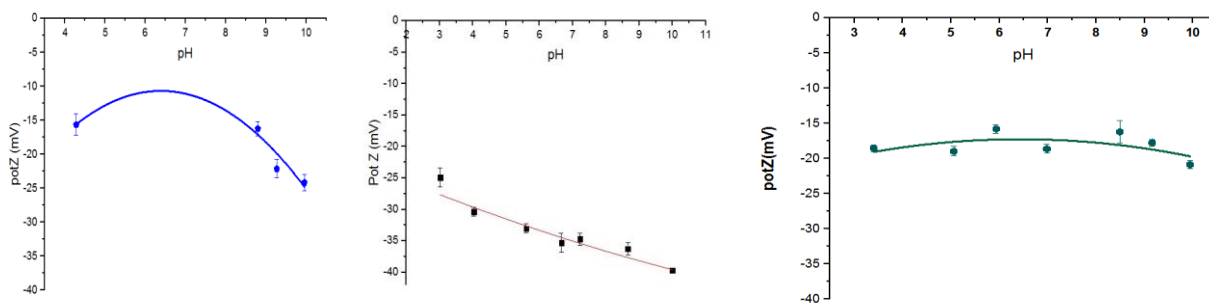


Figura 3: a) Potencial zeta de la muestra de alginato b) Orgalg y c) Arcalg

La Figura 4 presenta la capacidad de adsorción, resultando del orden de 4 mg/g para los tres materiales. No se pudo realizar una comparación entre ellos, debido a que los ensayos de adsorción se realizaron con el mismo número de esferas húmedas y el mismo volumen de solución de omeprazol, pero la relación sólido/ líquido empleada no fue la misma en los tres materiales adsorbentes. Por otro lado, se estima que la relación sólido/ líquido empleada fue muy pequeña debido al alto contenido de agua de las esferas. Este resultado indica la potencialidad de estos materiales para el proceso de adsorción de omeprazol, y posiblemente de otros contaminantes. El mecanismo de adsorción involucrado podría ser interacciones pi-pi. En los próximos ensayos se tendrán en cuenta el contenido de sólido en las esferas de los diferentes materiales para realizar los cálculos correspondientes para emplear las mismas condiciones y poder realizar los análisis comparativos.

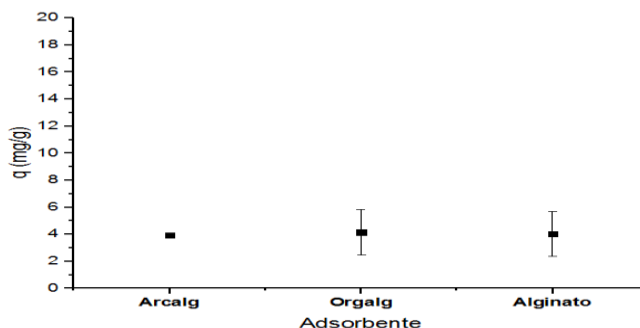


Figura 4. Capacidad de adsorción de los tres materiales en las condiciones mencionadas frente al omeprazol.

Conclusiones

Los materiales esféricos desarrollados presentaron diferente diámetro, siendo menor para el compuesto organoarcilla-alginato, por lo que presentaría un mayor contacto con el efluente a tratar. Todas las perlas desarrolladas presentaron alto contenido de agua, por lo que es relevante estimarlo, a fin de determinar con precisión la relación sólido/líquido utilizada y, consecuentemente la capacidad de adsorción. No se pudo realizar una comparación entre los materiales, ya que la relación sólido/líquido no pudo ser determinada para el material seco. Por esto se pudo haber subestimado la capacidad de adsorción de los materiales. El potencial zeta de los materiales fue negativo en todo el rango de pH para todos los materiales, siendo más negativo para el material Orgalg. El mecanismo de adsorción involucrado podría ser interacciones pi-pi. Los resultados preliminares son prometedores, y se requieren de más estudios, como más estudios de caracterización y la realización de ensayos de adsorción en diferentes condiciones experimentales, para alcanzar resultados concluyentes. Asimismo, se espera continuar con el desarrollo de más materiales, como materiales esféricos híbridos empleando distintas proporciones de organoarcilla y alginato.

Referencias

- EC Regulation, C., (2014). Amending annexes II and V to regulation (EC) No 1223/2009 of the European parliament and of the council on cosmetic products. In 358/2014. Off.J. Eur. Union.
- Fernandes FM, Ruiz AI, Darder M, Aranda P, Ruiz-Hitzky E. (2009). Gelatin-clay bionanocomposites: structural and functional properties as advanced materials. *J Nanosci Nanotechnol* 9 221–229
- Gamba M; Flores F; Madejová J ;. Torres Sánchez R. Comparison of Imazalil Removal onto Montmorillonite and Nanomontmorillonite and Adsorption Surface Sites Involved: An Approach for Agricultural Wastewater Treatment *Industrial & Engineering Chemical Research*; (2015). Washington; vol. 54 p. 1529 – 1538
- Merino, D., Ollier, R., Lanfranconi, M., & Alvarez, V. (2016). Preparation and characterization of soy lecithin-modified bentonites. *Applied Clay Science*, 127-128, 17–22.
- Ruiz-Hitzky E, Darder M, Aranda P Functional biopolymer nanocomposites based on layered solids. *J Mater Chem* 153650–3662
- Santiago C, Fernandez M. A. Torres Sanchez R. M. (2005). Adsorption and characterization of MCPA on DDTMA- and raw-montmorillonite: Surface sites involved. *J. of Environmental Sci. and Health. part b - pesticides, food contaminants, and agricultural wastes* 51:4, 245-253.
- Teodosiu C, Gilca A-F, Barjoveanu G, Fiore S, (2018). Emerging pollutants removal through advanced drinking water treatment: A review on processes and environmental performances assessment, *Journal of Cleaner Production*. 197, 1210–1221.
- Wang SF, Shen L, Tong YJ, Chen L, Phang IY, Lim PQ, Liu T. (2005). Biopolymer chitosan/montmorillonite nanocomposites: preparation and characterization. *Polym Degrad. Stabil* 90123–13.