

Estudio de la adsorción del ácido acetilsalicílico en micas expansibles de alta carga organo-funcionalizadas.

Olga R. Lobato¹, María del Mar Orta¹, Santiago Medina².

¹ Departamento de Química Analítica, Facultad de Farmacia, Universidad de Sevilla

² Laboratorio de Rayos X, Centro de Investigación, Tecnología e Innovación de la Universidad de Sevilla.

Original Article Artículo Original

Correspondence/Correspondencia:

M^a del Mar Orta Cuevas.
Dpto. de Química Analítica.
Facultad de Farmacia.
Universidad de Sevilla.
C/. Profesor García González, 2.
41012 Sevilla (España).
Tel.: +34 954 553 804
e-mail: enmaorta@us.es

Competing interest / Conflicto de interés:

The authors state no conflict of interest

Fundings / Financiación:

The authors have received no payment in the preparation of this manuscript.

RESUMEN

Antecedentes: Los contaminantes emergentes suponen un grave problema de salud pública. Existen organomicas naturales con alta capacidad de retención mediante procedimientos de adsorción. La síntesis de este tipo de materiales diseñados a medida podría incrementar la capacidad de adsorción.

Objetivos: Estudiar la retención del ácido acetilsalicílico por una mica sintética expansible de alta carga organo-funcionalizada y los cambios estructurales producidos en los materiales de partida.

Métodos: Se sintetizó una mica órgano-funcionalizada mediante cadenas de alquilamonio de 18 átomos de carbono por reacción de intercambio catiónico. Se diseñó un ensayo de adsorción del ácido acetilsalicílico por la organomica. Los materiales implicados se caracterizaron por técnicas estructurales de difracción de rayos X, microscopia electrónica de transmisión, análisis térmico y fisiorción. La concentración de ácido acetilsalicílico en el sobrenadante fue analizada mediante HPLC.

Resultados: La adsorción del ácido acetilsalicílico sobre la organomica es muy rápida en las primeras horas, siendo irreversible durante el tiempo de ensayo. No altera la estructura laminar de la organomica, disminuyendo el espacio interlaminar, por una disminución del ángulo de inclinación de las cadenas de alquilamonio. Estos materiales podrían ser utilizados en la retención de compuestos orgánicos como filtro de descontaminación en medios acuáticos y como vehiculización de medicamentos.

PALABRAS CLAVES: Ácido acetilsalicílico, Adsorción, Descontaminación, Mica expansible de alta carga organofuncionalizada.

ABSTRACT

Background: The emerging pollutants in the water is a serious public health problem. There are natural organoclays with high retention capacity through adsorption procedures. The synthesis of this type of tailor-made materials could increase the capacity of adsorption.

Aims: To study the retention of acetylsalicylic acid by an expandable synthetic high organomica-functionalised and the structural changes produced in the starting materials.

Methods: An organomica-functionalized by alkylammonium chains of 18 carbon atoms was synthesized by cation exchange reaction. An acetylsalicylic acid adsorption test was designed by the organomica. The materials involved were characterized by structural X-ray diffraction techniques, transmission electron microscopy, thermal analysis and physisorption. The concentration of acetylsalicylic acid in the supernatant was analyzed by HPLC.

Results: The adsorption of acetylsalicylic acid on organomica occurs very rapidly in the first hours, being irreversible during the test time. There are not changes in the laminar structure of the organomica, decreasing the interlaminar space, by a decreasing in the angle of inclination of the alkylammonium chains. It can be concluded that these materials could be used in the retention of organic compounds as a decontamination filter in aquatic environments and as the transport of medicines.

KEYWORDS: Acetylsalicylic acid, Adsorption, Decontamination, High load expandable mica organofunctionalized.

INTRODUCCIÓN

La presencia de contaminantes emergentes en las aguas supone un grave problema de salud pública. Existe una gran variedad de ellos, este trabajo se centra en los productos farmacéuticos, más concretamente en los medicamentos y sus metabolitos, que pueden llegar al medio ambiente mediante procesos de excreción o por ser inadecuadamente desechados¹.

Existen organomicas naturales con alta capacidad de retención mediante procedimientos de adsorción². La síntesis de este tipo de materiales diseñados a medida podría incrementar la capacidad de adsorción³. El objetivo de este estudio fue estudiar la retención del ácido acetilsalicílico (AAS) por una mica sintética expansible de alta carga órgano-funcionalizada y los cambios estructurales producidos en los materiales de partida.

METODOLOGÍA

Preparación de materiales

Síntesis de micas sódicas de alta carga (Na-Mica-4)

La síntesis se llevó a cabo por la vía cloruro sódico "fundido"³.

Síntesis de organomicas

Se sintetizaron por una reacción de intercambio catiónico entre la Na-Mica-4 y un exceso de sal de alquilamonio de 18 átomos de carbono^{4,5}.

Ensayos de adsorción

Se realizaron por duplicado para cada una de las concentraciones ensayadas (8, 4, 1 y 0,5 mg/L).

Para el seguimiento del proceso de adsorción se tomaron alícuotas de sobrenadante para su posterior análisis por HPLC en los siguientes tiempos de ensayo: 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 10, 24, 33, 48 y 96 horas.

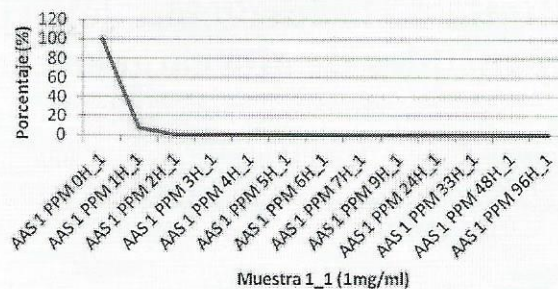
Ensayos de caracterización del sobrenadante

Las alícuotas se estudiaron mediante análisis cromatográfico por HPLC, la cuantificación total del AAS, se realizó mediante curva de calibrado utilizando el método de patrón externo.

Ensayos de caracterización del sólido

A las 96 horas de ensayo, tras la filtración y la desecación en estufa del sólido a 60°C, se caracterizó por Difracción de Rayos X, Microscopia Electrónica de Transmisión de Alta Resolución, Análisis Térmico y Fisisorción mediante medida de superficie BET en los servicios generales de investigación de la Universidad de Sevilla.

Figura 1. Representación gráfica del porcentaje de AAS frente al tiempo de la muestra 1_1.



RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Análisis cromatográfico

La Figura 1 muestra cronológicamente la disminución porcentual del AAS en los sobrenadantes.

La velocidad del proceso es muy elevada al inicio del ensayo, disminuyendo drásticamente la concentración hasta valores inferiores al 10% en las primeras 2 horas. No observándose desorción durante las 96 horas de ensayo.

Difracción de rayos X

Los difractogramas obtenidos y los ajustes por el método de Le Bail⁶ ponen de manifiesto que el espaciado interlamilar para la Na-Mica-4 es de 12,06 Å, para la organomica de 49,54 Å, cinco veces mayor, aumentando así, la capacidad de retención. Para la organomica-AAS es de 49,12 Å al disminuir el ángulo de inclinación de las cadenas alifáticas.

Microscopia electrónica de transmisión

La Figura 2 muestra las imágenes de la Na-Mica-4 (a), de la organomica (b) y de la organomica-AAS (c) con una extraordinaria resolución.

En la imagen de la Na-Mica-4 se aprecian unas líneas correspondientes a las láminas formadas por las capas tetraédricas y octaédricas y el espacio interlamilar de estos materiales, representadas en la Figura 2d.

Igualmente en las organomicas, además es posible intuir la disposición de las cadenas alifáticas en el espacio interlamilar representadas en la Figura 2e.

Análisis térmico

Los resultados termogravimétricos de la Na-Mica-4 muestran una pérdida brusca de peso (7%) a menos de 100 °C, por la evaporación del agua retenida en la interlámina. La pérdida de agua es más sostenida hasta los 170 °C, por la evaporación del agua intersticial, siguiendo suavemente la pérdida hasta los 700 °C ensayados, por la deshidroxilación de las láminas⁴. La evaporación del agua produce una disminución del flujo de calor que coincide con el inicio de esta evaporación reflejándose en un pico endotérmico.

La organomica y organomica-AAS muestran una disminución muy pequeña de peso hasta aproximadamente 170 °C por la escasa cantidad de agua presente en ellas. Una pérdida hasta el 50% del peso se produce entre los 170 °C y los 450 °C, por la descomposición de las cadenas de alquilamonio de la interlámina⁴.

En la región de los 450°C a 700°C, para la organomica-AAS, la pérdida de peso es más pronunciada al producirse, además, la degradación del AAS.

La curva del flujo de calor para la organomica presenta hombros exotérmicos y endotérmicos de 350°C a 470°C por la descomposición de las cadenas. Siendo mayor para la organomica-AAS, observándose un hombro exotérmico a casi 500 °C por la del AAS.

Fisisorción

Los valores de superficie específica obtenidos son $4,2602 \pm 0,0061 \text{ m}^2/\text{g}$ para la mica sódica, $3,1918 \pm 0,1302 \text{ m}^2/\text{g}$ para la organomica y $7,2725 \pm 0,6717 \text{ m}^2/\text{g}$ para la organomica-AAS.

Las diferencias en los valores se consideran insignificantes, es coherente al poseer las tres muestras la misma estructura laminar. Estos datos sugieren que el AAS no ocupa los huecos intersticiales de las láminas.

CONCLUSIONES

Es posible la retención, mediante procesos de adsorción, del 100% detectable del AAS por una mica expansible de alta carga organo-funcionalizada. Es un proceso muy rápido, siendo superior al 90% a las dos primeras horas de ensayo para todos los casos. Pudiendo considerarse estos materiales como eficaces filtros para la retención de sustancias orgánicas similares al AAS.

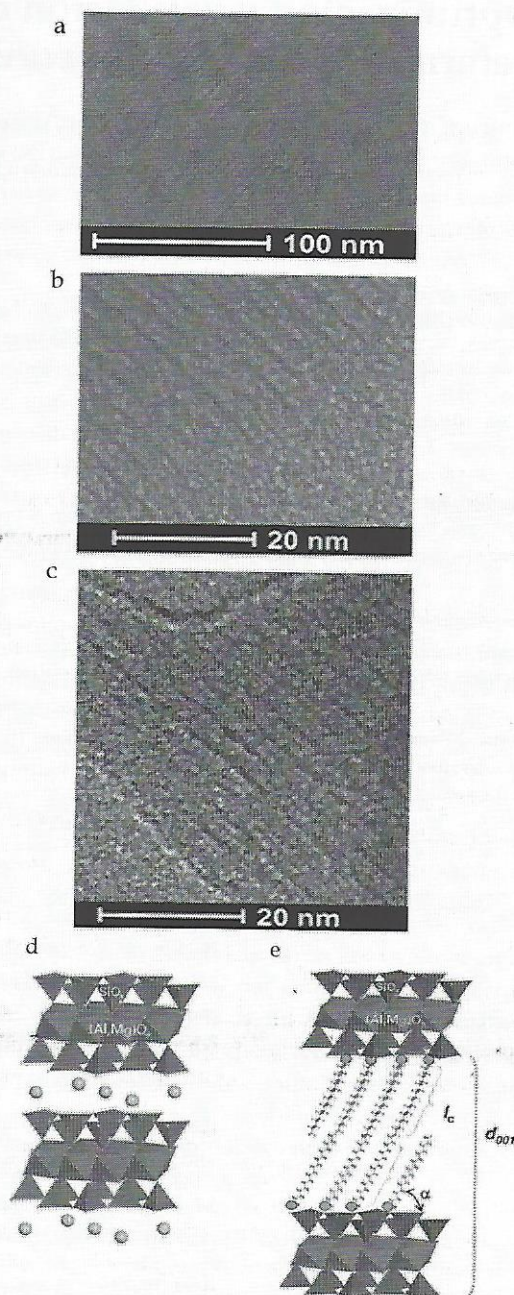
Los resultados de este trabajo muestran la posibilidad de adsorción irreversible del AAS sobre los materiales ensayados.

La adsorción del AAS sobre la organomica no altera su estructura laminar, manteniendo sus características funcionales.

BIBLIOGRAFÍA

1. Heberer T. Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. *Toxicol Lett* 2002; 131(1-2): 5-17.
2. Cornejo J. Adsorption - desorption studies: introduction. Sorption of pesticides on soil. En: Jamet P, coordinador. *Pesticides/soil interactions. Some current research methods*. 1st ed. Paris: Inra; 1996. pp. 97-101.
3. Alba DM, Castro MA, Naranjo M, Pavón E. Hydrothermal Reactivity of Na-n-Micas (n = 2, 3, 4). *Chem Mater* 2006; (18): 2867-72.
4. Alba MD, Castro MA, Orta MM, Pavón E, Pazos MC,

Figura 2. Fotografía de la Na-Mica-4 (a), organomica (b) y organomica-AAS (c). Representación gráfica de una Na-Mica-4 (d) y una organomica con cadenas de alquilamonio en espacio interlaminar (e)⁴.



Valencia JS. Formation of organo-highly charged mica. *Langmuir* 2011a; 27(16): 9711-8.

5. Alba DM, Castro MA, Orta M del M, Pavón E, Pazos MC. Nanogalerías de organomicas, procedimiento de obtención y su aplicación en descontaminación. Patente ES 2 362 597 B2. 2011b.

6. Le Bail A. Whole powder pattern decomposition methods and applications: A retrospection. *Powder Diffraction* 2005; (20): 316-26.