



## Remoción y concentración de contaminantes farmacéuticos de agua residual mediante extracción con sorbentes novedosos

Margarita Edelia Villanueva Tagle <sup>1\*</sup> <https://orcid.org/0000-0002-1183-3986>  
Rachel Lombana Fraguela <sup>2</sup> <https://orcid.org/0000-0002-7160-3699>  
Mario Simeón Pomares Alfonso <sup>2</sup> <https://orcid.org/0000-0001-7337-5485>  
Manuel Valiente Malmagro <sup>3</sup> <https://orcid.org/0000-0002-0647-7542>  
Mirella Peña Icart <sup>2</sup> <https://orcid.org/0000-0001-9590-128X>  
Tania Farías Piñeira <sup>2</sup> <https://orcid.org/0000-0002-0171-1790>  
Ana Rosa Lazo Fraga <sup>2</sup> <https://orcid.org/0000-0002-4506-8207>  
Andrea Melchior <sup>4</sup> <https://orcid.org/0000-0002-5265-1396>  
José Alejandro Ricardo García <sup>1</sup> <https://orcid.org/0000-0002-1667-2018>  
Dong Han <sup>3</sup> <https://orcid.org/0000-0001-9625-3384>  
Markel Denet Luaces Alberto <sup>1</sup> <https://orcid.org/0000-0001-5372-1205>  
Montserrat López-Mesas <sup>3</sup> <https://orcid.org/0000-0002-4470-0194>  
Yusleydi Enamorado Horrutiner <sup>1</sup> <https://orcid.org/0000-0001-9146-4916>  
Lei Ye <sup>5</sup> <https://orcid.org/0000-0002-3646-4072>  
Laura Carmona Fernández <sup>1</sup> <https://orcid.org/0009-0003-8927-7291>  
Josep A. Torá <sup>6</sup> <https://orcid.org/0000-0003-3704-1933>  
Óscar Prado Rubianes <sup>6</sup> <https://orcid.org/0000-0003-0169-3980>  
Marcia Viltres Portales <sup>2</sup> <https://orcid.org/0000-0001-8537-2329>

<sup>1</sup> Facultad de Química, Universidad de La Habana. La Habana, Cuba

<sup>2</sup> Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales, Universidad de La Habana. La Habana, Cuba

<sup>3</sup> Universidad Autónoma de Barcelona. Barcelona, España

<sup>4</sup> Universidad de Udine. Udine, Italia

<sup>5</sup> Universidad de Lund. Lund, Suecia

<sup>6</sup> AERIS Tecnologías Ambientales. Barcelona, España

\*Autor para la correspondencia: [villa@fq.uh.cu](mailto:villa@fq.uh.cu)

### RESUMEN

#### Editor

Lisset González Navarro  
Academia de Ciencias de Cuba.  
La Habana, Cuba

#### Traductor

Darwin A. Arduengo García  
Academia de Ciencias de Cuba.  
La Habana, Cuba

**Introducción:** Los contaminantes farmacéuticos persistentes, como citostáticos de Pt, de uso común en la terapia del cáncer, han sido detectados en cuerpos de agua, a bajas concentraciones. Los tratamientos electroquímicos, fotoquímicos y biológicos para la remoción o degradación de estos contaminantes, son costosos y a veces ineficaces. Los métodos de sorción son una alternativa viable más eficiente. **Objetivos:** Obtener y caracterizar materiales sorbentes novedosos y demostrar, a nivel de laboratorio, sus potencialidades para la remoción de contaminantes farmacéuticos de las aguas. **Métodos:** Se emplearon materiales sorbentes comerciales naturales como: la esponja MetalZorb™, cenizas de cáscara de arroz, biomasa de *Aspergillus niger* O-5 y zeolita natural, para desarrollar nuevos materiales sorbentes mediante funcionalización o modificaciones químicas, con mejores prestaciones para la remoción de estos contaminantes. Se sintetizaron polímeros de impresión molecular y criogeles. Como analitos se consideraron complejos de platino y de cobre (como modelos)

y los citostáticos cisplatino, carboplatino y metotrexato. En la cuantificación de los analitos y la caracterización de los sorbentes se emplearon técnicas analíticas de avanzada. **Resultados:** Se proponen las vías de síntesis de 5 nuevos materiales sorbentes y las mejores condiciones experimentales para la extracción de los contaminantes. Los nuevos materiales son: polímeros de impresión molecular (MIP), poly(HEMA-co-MAAc) criogel, silicagel tratada con dietilditiocarbamato (Si-DTC), esponja MetalZorb™ funcionalizada con ácido 3-mercaptopropiónico (MPA-esponja) y esponja MetalZorb™ funcionalizada con cisteína (Cys-esponja). Se evaluaron sorbentes naturales y comerciales utilizados por primera vez para estos fines, demostrándose su aplicabilidad. **Conclusiones:** Los materiales propuestos demostraron alta potencialidad para su empleo en la remoción de compuestos de Pt, en particular citostáticos de agua.

**Palabras clave:** materiales sorbentes; platino; citostáticos; remoción; aguas residuales

## Removal and concentration of pharmaceutical contaminants from wastewater by extraction with novel sorbents

### ABSTRACT

**Introduction:** Persistent pharmaceutical contaminants, such as Platinum cytostatics, commonly used in cancer therapy, have been detected in water bodies at low concentrations. Electrochemical, photochemical and biological treatments for the removal and degradation of these contaminants are expensive and sometimes ineffective. Sorption methods are a viable and more efficient alternative. **Objectives:** To obtain and characterize novel sorbent materials and to demonstrate at laboratory level their potential for the removal of pharmaceutical pollutants from water. **Methods:** Commercial and natural sorbent materials such as MetalZorb™ sponge, rice husk ash, *Aspergillus niger* O-5 biomass and natural zeolite were used to develop new sorbent materials through functionalization or chemical modifications, with improved performance for the removal of these contaminants. They were synthesized molecularly imprinted polymers and cryogels. Platinum and copper complexes (as models) and the cytostatics cisplatin, carboplatin and methotrexate were considered as analytes. They were used state-of-the-art analytical techniques to quantify the analytes and characterize the sorbents. The design and validation of the water treatment plant was carried out considering the characteristics of the sorbents and the results at laboratory scale. **Results:** They are proposed the synthesis routes of five new sorbent materials and the best experimental conditions for the extraction of contaminants. Natural and commercial sorbents used for the first time for these purposes were evaluated and their applicability was demonstrated. It was designed, developed and validated a versatile, fast and efficient pilot plant for wastewater treatment. **Conclusions:** The proposed materials demonstrated high potential for use in the removal of platinum compounds, particularly cytostatics, from water. The design, construction and installation of the pilot plant will allow the evaluation of the proposed materials for water treatment in our country.

**Keywords:** sorbent materials; platinum; cytostatics; removal; wastewater

## INTRODUCCIÓN

En los últimos años se han detectado contaminantes farmacéuticos persistentes en diversos cuerpos de agua. Entre estos se encuentran los citostáticos CD (por sus siglas en inglés), que muestran un potente efecto citotóxico, genotóxico,

mutagénico, entre otros, en varios organismos. La concentración de CD en el agua suele ser baja ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ), la que puede ser inferior a los límites de detección y cuantificación de las técnicas analíticas establecidas en los laboratorios de control. <sup>(1)</sup>

Los CD de platino son actualmente los fármacos más empleados en el tratamiento del cáncer y su uso seguirá aumen-

tando en los próximos años. <sup>(2)</sup> En Cuba se cuenta con una planta de producción de citostáticos que produce los que contienen Pt en su estructura y otros de composición orgánica.

Los compuestos de Pt son contaminantes emergentes y poco estudiados hasta el momento. No se encuentran reportados como sustancias tóxicas en la norma cubana de agua potable vigente, ni en las guías para la calidad del agua potable de la Organización Mundial de la Salud (OMS), por lo que no existe un sistema de normas legales que regule los niveles del mismo. <sup>(3,4)</sup> En consecuencia, es necesaria la detección, el seguimiento y la caracterización a escala mundial del contenido de CD en agua para establecer su control ambiental.

Actualmente existen métodos para la eliminación y degradación de CD, incluidos los electroquímicos, fotoquímicos y biológicos. Sin embargo, estos métodos suelen ser caros y, en ocasiones, ineficaces. <sup>(5,6)</sup> Por tanto es un reto para la comunidad científica desarrollar procesos eficientes y rentables, para tratar las aguas residuales con estos contaminantes. Por otra parte, las técnicas analíticas más utilizadas para el control ambiental de los mismos, son las espectrometrías de emisión y de masas con plasma acoplado por inducción (ICP-MS e ICP-OES, respectivamente), que requieren alta inversión, insumos costosos y personal de alta experticia. En este sentido, el desarrollo de metodologías para la identificación y cuantificación de estos compuestos, a niveles de trazas, económicamente viables y accesibles constituye también una prioridad.

Métodos híbridos de análisis como la extracción en fase sólida (EFS) basados en la sorción, combinados con técnicas instrumentales como las espectrometrías de absorción atómica con llama (EAALL) y de absorción molecular ultravioleta visible (EAM UV-Vis), son una alternativa a esta problemática. La EFS es uno de los métodos más ampliamente utilizados para la concentración y remoción del analito por su sencillez y eficacia. <sup>(7,8)</sup> Los sorbentes pueden ser naturales o sintéticos y su selección es uno de los aspectos más importantes para el desarrollo del método.

Los sorbentes naturales son muy ventajosos, debido a su fácil obtención, alta capacidad de sorción, cinética rápida de remoción, entre otras ventajas. <sup>(9)</sup> Uno de los sorbentes naturales más empleados, son las zeolitas, debido a sus propiedades como intercambiador iónico. <sup>(10,11,12,13,14)</sup> Cuba presenta grandes reservas de zeolita natural por lo que su uso es potencialmente muy rentable, incluso a las cantidades que se necesitarían para procesos tecnológicos de remoción. Por otra parte, en nuestro país también se obtiene la biomasa inactiva del *Aspergillus niger* O-5, como subproducto de la producción de ácido cítrico. <sup>(15)</sup> Esta biomasa ha demostrado su potencialidad para la sorción de iones Pb<sup>2+</sup>, Ag<sup>+</sup> y Pt<sup>4+</sup>. <sup>(16,17,18)</sup> Las cenizas de cáscara de arroz (CCA) son un desecho de la agroindustria que gene-

ra problemas ambientales y tienen un alto contenido de sílice amorfa que puede ser aprovechada como sorbente.

Entre los sorbentes sintéticos, los criogeles, polímeros de impresión molecular, (MIP), así como otros materiales funcionalizados son empleados para el desarrollo de procedimientos de remoción y concentración a niveles muy bajos de concentración del analito. <sup>(19,20)</sup> Estos materiales pueden ser diseñados para optimizar la afinidad y especificidad por el analito deseado. Una combinación adecuada de sorbentes naturales y sintéticos de bajo costo y alta eficiencia, permitirían desarrollar metodologías para el control ambiental de los compuestos de interés.

Teniendo en cuenta lo anteriormente expuesto el objetivo de este estudio fue obtener y caracterizar materiales sorbentes novedosos, así como demostrar sus potencialidades para la remoción de compuestos de Pt(IV), Pt(II), citostáticos de Pt(II) y otros citostáticos de uso común, de las aguas, a nivel de laboratorio mediante la EFS.

## MÉTODOS

La síntesis de los diferentes materiales y el estudio del proceso de sorción en modo estático de los citostáticos de Pt en cada uno de ellos, se llevó a cabo en los laboratorios de las universidades de Udine (Italia), Universidad Autónoma de Barcelona (España), Universidad de Lund (Suecia) y en la Universidad de La Habana (Cuba). Esta investigación básica y aplicada se realizó en un período de 4 años. Los métodos utilizados para la síntesis y caracterización de los materiales, así como, el estudio de sorción y los procedimientos de determinación de los contaminantes, se exponen en este epígrafe.

### Reactivos y materiales

Todos los reactivos utilizados fueron de grado analítico y las disoluciones se prepararon con agua desionizada Milli-Q, (Millipore, EE.UU.) de 18 MΩ·cm<sup>-1</sup>. Los citostáticos fueron aportados por el Centro de Investigación y Desarrollo de Medicamentos (CIDEM), Cuba, y por Shandong Boyuan Pharmaceutical, Jinan, China. El complejo *trans*-[Cu(Cl)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] fue sintetizado por Lombana-Fraguela y col. <sup>(21)</sup>

Se emplearon sorbentes comerciales y naturales, tratados y sin tratar con reactivos químicos, como: la biomasa inactiva del *Aspergillus niger* O-5 obtenida en la Facultad de Biología, Universidad de La Habana, la esponja MetalZorb™ (CleanWay Environmental Partners, INC., Portland, EE.UU.), la ceniza de cáscara de arroz (*Oryza sativa* L.) de la variedad de arroz INIAP 11 de Manabí, Ecuador, en lo adelante denominada CCA, la zeolita natural (NZ) clinoptilolita del yacimiento Tasajeras, Cuba, <sup>(22)</sup> la sílica gel funcionalizada con cisteína (Si-Cys) y funcionalizada con 3-dietilendiamino propil (Si-DETA), ambos de Sigma-Aldrich.

## Síntesis y tratamiento de los sorbentes

La biomasa inactiva de *Aspergillus niger* O-5 tratada con una disolución de Bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) al 5 % m/v según la metodología reportada por Lombana y col., obteniéndose la biomasa denominada BIO-CTAB. <sup>(18)</sup> La zeolita natural NZ se modificó a su forma sódica por intercambio iónico con una disolución de cloruro de sodio de concentración 1 mol·L<sup>-1</sup>, obteniéndose el material sorbente NZ-NaCl. <sup>(23,24)</sup>

La esponja Metalzorb™ se pulverizó y se convirtió a su forma ácida mediante tratamientos consecutivos con disoluciones de ácido clorhídrico. <sup>(25,26)</sup> La funcionalización de la esponja con grupos tioles se realizó mediante reacciones de esterificación, según versión modificada de los procedimientos descritos en estudios previos. <sup>(27,28,29,30)</sup> Se utilizaron como agentes funcionalizadores el ácido 3-mercaptopropiónico (MPA) y la L-Cisteína (Cys). Los 2 materiales sintetizados: MPA-MetalZorb™ y Cys-MetalZorb™, se utilizaron para los ensayos de sorción.

La sílica gel funcionalizada con dietilditiocarbamato (DDCT) se sintetizó según la metodología establecida por Venkatesan y col. <sup>(31)</sup> Primeramente se obtuvo el intermediario (3-aminopropyl) silylidina sílica gel (SiO<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>), el cual se puso a reaccionar con 100 mL de disolución de NaOH 0,1 mol·L<sup>-1</sup>, 20 mL de isopropanol y 16 mL de bisulfuro de carbono con agitación durante 4 h. La mezcla fue filtrada, lavada con isopropanol y secada al aire a temperatura ambiente hasta obtener el sorbente Si-DTC.

Los criogeles se sintetizaron a partir de la reacción de polimerización de radicales libres del ácido metaacrílico (MAAc) con 2-hidroxietilmetacrilato (HEMA) utilizando la N,N'-metilbisacrilamida (MBA) como entrecruzador. La N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina (TEMED) y persulfato de amonio funcionaron como activador e iniciador, respectivamente. La síntesis se realizó por la metodología desarrollada por Tania Farías y col. <sup>(19)</sup> Los criogeles obtenidos se identificaron con la letra C y un número por la relación de monómeros empleada; denominados desde C1 hasta C10.

Los polímeros de impresión molecular (MIP) fueron sintetizados por polimerización de una sola etapa de precipitación, según Viltres-Portales y col. <sup>(20)</sup> Los derivados del ácido glutámico, Cbz-Glu y Fmoc-Glu se usaron como pseudoplantillas disueltos en acetonitrilo y el AAPH en H<sub>2</sub>O. Un polímero sin impresión molecular (NIP) fue preparado de forma similar para los experimentos de comparación.

## Caracterización de los sorbentes

Los sorbentes utilizados fueron caracterizados por diferentes técnicas químico-físicas, como: Microscopía Electrónica de Barrido acoplada a Rayos X con dispersión de energía (SEM-EDX, por sus siglas en inglés) para identificar los cam-

bios morfológicos que pudieran ocurrir durante la síntesis y el proceso de sorción, así como el tamaño de partícula y su distribución. A través de la espectrometría infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) se determinaron los grupos funcionales en la superficie de los materiales antes y después de los tratamientos.

La superficie del BIO-CTAB se estudió por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS, por sus siglas en inglés) por medio de un analizador hemisférico (VG ESCALAB 210, EE.UU.) con fuente de doble haz y portamuestra de acero inoxidable, con el objetivo de estudiar el mecanismo de sorción propuesto, a nivel atómico. <sup>(18)</sup> El análisis termogravimétrico se empleó para el estudio del Si-DTC, mediante TA Instruments Thermogravimetric Analyzer, TGA Q500.

El análisis por espectroscopía de absorción de Rayos-X (XAS) se realizó mediante BL22 CLÆSS beamline del ALBA CELLS synchrotron. <sup>(32)</sup> Las mediciones por XAS de la señal de Pt L3-edge permitieron investigar el estado químico y el ambiente de coordinación del cisplatino y carboplatino adsorbidos en las esponjas funcionalizadas: MPA-esponja y Cys-esponja, para así dilucidar los mecanismos de sorción. Debido a la baja concentración de Pt en las muestras, las mediciones se realizaron en modo fluorescencia. Las referencias de Pt (K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>, cisplatino, carboplatino) se midieron en modo de transmisión a temperatura ambiente y sus disoluciones en medios diferentes (cisplatino en HCl 0,2 mol·L<sup>-1</sup>, carboplatino en HCl 0,2 mol·L<sup>-1</sup> y agua Milli-Q, concentración de Pt 200 mg·L<sup>-1</sup>) se colocaron en una celda para líquidos diseñada en el laboratorio con una impresora 3D. <sup>(33)</sup>

En el caso de los criogeles, se determinaron parámetros como el grado de hinchamiento y la estabilidad mecánica, esta última mediante un analizador de textura (XT2i, Stable MicroSystems, Godalming, England). Para las sílicas, la biomasa y la esponja funcionalizada se determinó el punto de carga cero (pH<sub>cc</sub>) por el método de inmersión. <sup>(34)</sup>

## Procedimiento general para los estudios de sorción

Todos los ensayos se llevaron a cabo en modo estático y por triplicado. Los parámetros experimentales estudiados fueron: tiempo de contacto, pH, volumen y concentración inicial de la disolución del analito, masa del sorbente y temperatura de acuerdo a la metodología expuesta por Lombana y col. con algunas variaciones según el sistema estudiado. <sup>(18)</sup> Las variables función respuesta para seleccionar las condiciones experimentales óptimas fue la capacidad experimental de sorción (q) y el porcentaje de retención (R), según las expresiones siguientes:

donde q es la capacidad de sorción; R es el porcentaje de retención; V es el volumen de la disolución del analito; C<sub>i</sub> es

$$q = \frac{V(C_i - C_f)}{m} \quad (1)$$

$$R = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} * 100 \quad (2)$$

la concentración inicial del analito;  $C_f$  la concentración estimada del analito en la disolución remanente y  $m$  la masa de sorbente seco.

### Métodos de determinación de la concentración de los analitos

Para la determinación de Pt(IV) y Pt(II) se implementaron en el laboratorio 2 procedimientos espectrofotométricos basados en la formación de los complejos ion-hexacloruroplatino (IV) y el ion-tetracloruroplatino (II). Para la determinación del Pt(II) se incluyó la deconvolución de la señal analítica con la aplicación del software Fityk.<sup>(18,34)</sup>

Se implementaron 2 procedimientos extractofotométricos para la determinación de platino (en forma de  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ , cisplatino o carboplatino). Los reactivos fotométricos fueron el ion-dietilditiocarbamato (DDTC, por sus siglas en inglés)<sup>(35)</sup> y la ortofenilendiamina (OPDA, por sus siglas en inglés). La extracción de los complejos formados se llevó a cabo con diclorometano y metilisobutilcetona (MIBK, por sus siglas en inglés), respectivamente. La determinación instrumental del complejo  $[\text{Pt}(\text{DDTC})_2]$  se realizó en el extracto orgánico a una longitud de onda de 347 nm y el  $[\text{Pt}(\text{OPDA})_2]$  a 703 nm. Para la determinación de Pt en las disoluciones remanentes también se utilizó la espectrometría de absorción atómica con llama (FAAS, por sus siglas en inglés); ([AAS] AA6800/6650 Series, Shimadzu, Japón) y la ICPMS. (ICPMS Thermo Serie II, Termo Scientific EE.UU.).

La concentración de Cu(II) en el estudio de sorción del  $\text{trans-}[\text{Cu}(\text{Cl})_2(\text{NH}_3)_2]$  se estimó mediante la técnica de determinación de Cu(II) con DDTC en medio amoniacal, por EAM-UV-Vis midiendo la señal del complejo a 425 nm.<sup>(21)</sup> Para los experimentos de sorción de metotrexato en los MIP se determinó la concentración de la plantilla libre, después del contacto con el polímero, por espectrometría de fluorescencia molecular para Fmoc-Glu ( $\lambda_{\text{ex}} = 264 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{em}} = 303 \text{ nm}$ ) y por espectrometría de absorción molecular para Cbz-Glu ( $\lambda_{\text{abs}} = 257 \text{ nm}$ ).

### Modelos cinéticos y termodinámicos para el estudio del mecanismo de sorción

El estudio de la cinética del proceso de sorción se realizó, en todos los casos, mediante la aplicación de los modelos de pseudo primer y segundo orden de reacción.<sup>(36,37)</sup> También fueron aplicados otros modelos como la ecuación de

Elovich y el de difusión intrapartícula para el estudio cinético de la sorción de cisplatino en criogeles y en CCA.<sup>(38,39,40)</sup> Para el equilibrio de sorción se evaluaron los modelos clásicos de isoterma de Langmuir y Freundlich, así como los modelos de Temkin y Rubinin-Raduskevich<sup>(39)</sup> para el estudio de las isoterma del complejo  $\text{trans-}[\text{Cu}(\text{Cl})_2(\text{NH}_3)_2]$  en la esponja MetalZorb™. En el caso del carboplatino en CCA, se aplicó el modelo de la isoterma de Sips.<sup>(41)</sup>

### Estudios de desorción de Pt en algunos materiales

La eficiencia de la desorción se determinó comparando la concentración inicial del adsorbato en la disolución antes del proceso de sorción, con la concentración de la disolución producto de la desorción. Los experimentos de desorción se realizaron con disoluciones de ácidos fuertes, como ácidos clorhídrico y nítrico que han sido ampliamente utilizados en la literatura especializada para extraer el Pt.<sup>(42)</sup> También se emplearon otros reactivos como tiourea, dietilditiocarbamato y disoluciones de NaCl y NaOH.

### Diseño, ensamblaje y validación de la planta piloto para la eliminación de contaminantes farmacéuticos en aguas residuales

Se emplearon diseños ingenieriles a través del software AUTOCAD, específico para la automatización y control de la planta mientras que el diseño de ensamblaje se realizó con técnicas especializadas en Trabinox. La planta piloto se diseñó para una operación continua con columnas limpias, permitiendo el lavado y enjuagado de las mismas una vez que se han saturado.<sup>(43)</sup> Se tuvieron en cuenta para el diseño a) las características generales de los materiales adsorbentes (capacidad de adsorción, tamaño de partícula, método empleado en la desorción); b) los resultados preliminares de los estudios de adsorción de citostáticos a escala de laboratorio bajo diferentes condiciones (tiempo de contacto, temperatura, pH, dosis de adsorbente, concentración inicial, etc.); c) el intervalo de concentraciones de los contaminantes y el caudal de las aguas a tratar y d) los requerimientos legales (cubanos e internacionales) sobre los niveles de citostáticos permitidos en aguas de desecho.

## RESULTADOS

### Síntesis de los nuevos materiales

En este trabajo se sintetizaron 5 nuevos materiales sorbentes (MIP, poly(HEMA-co-MAAc) criogel, Si-DTC, MPA-esponja MetalZorb™ y Cys-esponja MetalZorb™) con vías de síntesis diversas. Estos materiales junto con la esponja MetalZorb™ sin funcionalizar, la CCA, la zeolita natural NZ y

materiales comerciales como Si-Cys y Si-DETA, se utilizaron en el estudio de diferentes metodologías para la remoción y preconcentración de Pt(IV), Pt(II), citostáticos de Pt y otros, en disolución acuosa. En la figura 1 se muestran las estructuras de algunos de los materiales obtenidos.

### Caracterización químico-física de los materiales

El análisis por SEM-EDX permitió corroborar la estructura porosa de los materiales y detectar los cambios morfológicos producidos en sus superficies después de la síntesis y posterior al proceso de sorción. Todos los materiales se analizaron por espectroscopía FT-IR. Los espectros obtenidos mostraron las señales de los grupos funcionales característicos presentes en la superficie. Estos grupos constituyeron los centros activos responsables de las interacciones con los analitos. Además, se pudo confirmar la existencia de cambios significativos en las señales debido a la síntesis del adsorbente o al proceso de sorción. Los resultados más relevantes se muestran en la figura 2.

Otras técnicas utilizadas fueron la determinación del grado de hinchamiento y el módulo de elasticidad de Young para los criogeles. Se determinó el pH de carga cero ( $\text{pH}_{\text{cc}}$ ), para los materiales siguientes: esponja MetalZorb™ sin modificar ( $\text{pH}_{\text{cc}} = 6,98$ ); sílica gel sin modificar ( $\text{pH}_{\text{cc}} = 6,0$ ) y Si-DTC ( $\text{pH}_{\text{cc}} = 8,6$ ).<sup>(27,35)</sup> También se realizó el análisis por

XPS de BIO-CTAB antes y después del proceso de sorción de Pt(IV) para confirmar propuestas de mecanismos de sorción.

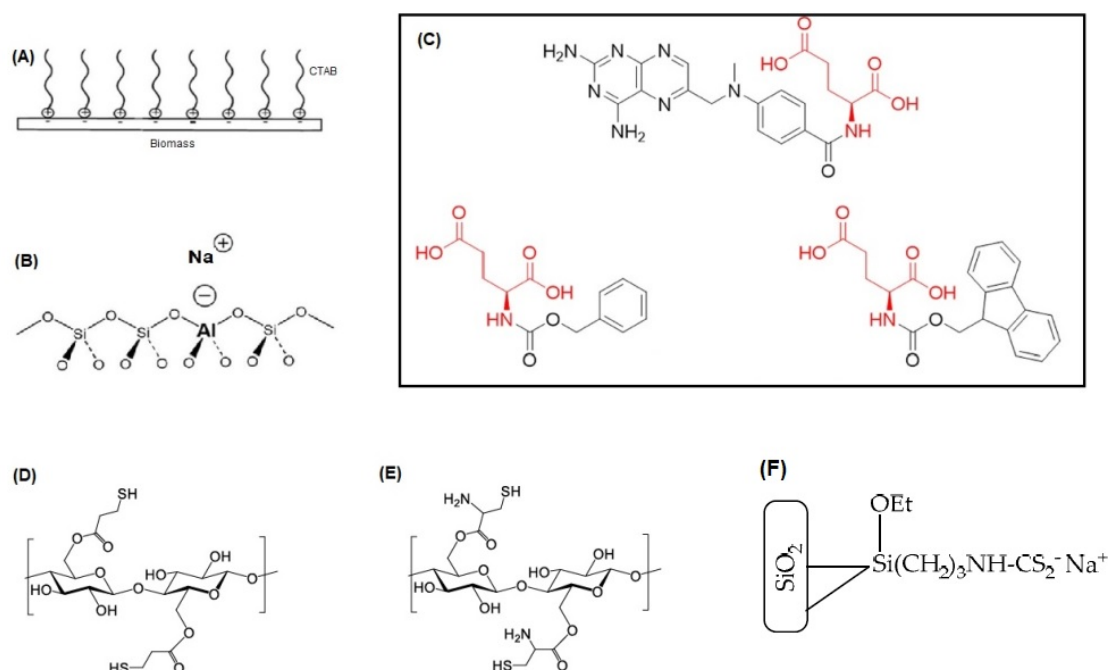
### Estudios de sorción de Pt(IV), Pt(II), citostáticos de Pt y otros citostáticos en los materiales

#### Influencia del pH de la disolución en el proceso de sorción

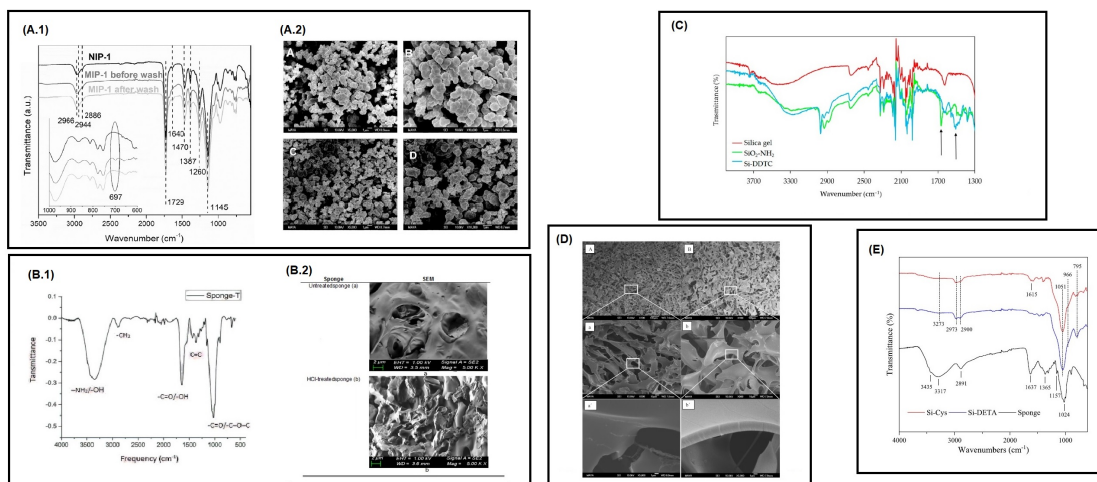
El pH de la disolución acuosa es un parámetro importante en el proceso de sorción porque afecta la carga superficial del sorbente, además de determinar la especie química del analito que predomina en la disolución.<sup>(45)</sup> Se estudiaron intervalos entre pH 2 y 12, según el caso. Para la mayoría de los sorbentes la máxima capacidad de sorción de los analitos se mantuvo con ninguna o muy poca variación en el intervalo de 3-8 de pH.

#### Influencia del tiempo de contacto en el proceso de sorción

La cinética es la clave del conocimiento necesario para la aplicación de las metodologías de remoción de los citostáticos de Pt de aguas residuales, a escala industrial. En general, se observó una cinética rápida en los primeros 60 min (en algunos sistemas menos de 5 min) hasta alcanzar una capacidad y porcentaje de retención altos y después un cam-



**Fig. 1.** Estructuras y fórmulas de los materiales estudiados: A) BIO-CTAB; B) NZ-NaCl; C) MIP; D) MPA-MetalZorb™; E) Cys- MetalZorb™; F) Si-DTC<sup>(18,13,20,27,35)</sup>



**Fig. 2.** (A.1) Espectros FT-IR de los MIP antes y después de la separación de la plantilla. <sup>(20)</sup> (A.2) Micrografías del polímero de impresión molecular MIP-5 (A, B) y del no impreso NIP-5 (C, D) a diferentes magnificaciones. <sup>(20)</sup> (B.1) Espectro ATR-FTIR de la esponja Metalzorb™ tratada con HCl. <sup>(21)</sup> (B.2) Micrografías de la esponja sin tratamiento (A) y con HCl (B). <sup>(21)</sup> (C) Espectros IR de la sílica gel sin modificar y modificada. <sup>(35)</sup> (D) Micrografías de los criogeles a diferentes magnificaciones, A) C3; B) C4. <sup>(19)</sup> (E) Espectros IR de los materiales Si-Cys, Si-DETA, y la esponja tratada con HCl. <sup>(44)</sup>

bio de velocidad lenta de sorción hasta alcanzar el equilibrio a un tiempo mayor. En la tabla 1 se muestran los resultados de los ajustes cinéticos para cada sistema sorbato/sorbente estudiado empleando diferentes modelos.

### Estudio del equilibrio de sorción. Isotermas de adsorción

En la figura 3 se presentan algunas isotermas de adsorción obtenidas después de optimizar los parámetros experimentales del proceso de sorción. Los parámetros de las isotermas que describen el proceso para cada sistema sorbato/sorbente se exponen en la tabla 2.

Para algunos sistemas sorbato/sorbente se llevó a cabo un análisis termodinámico, con las isotermas a diferentes temperaturas (298, 323 y 343) K y en algunos experimentos variando también la concentración inicial del sorbato. En todos los casos se obtuvieron valores de  $\Delta G^\circ < 0$ , excepto para el carboplatino en MPA-MetalZorb™ y Cys-MetalZorb™ a temperatura de 293 y 318 K. En los sistemas  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ -Si-Cys;  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ -Si-DETA y  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ -MetalZorb™, se obtuvieron valores de  $\Delta H < 0$  en el intervalo de temperatura estudiado (298-343) K. Por el contrario, el comportamiento de la sorción de cisplatino y carboplatino en materiales como Cys-MetalZorb™, MPA-MetalZorb™ y Si-Cys, manifiesta un aumento de la capacidad con la temperatura con una  $\Delta H > 0$ .

Se obtuvieron valores negativos de  $\Delta S^\circ$  en los sistemas:  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ -Si-Cys;  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ -Si-DETA y  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$  y  $\text{trans}[\text{Cu}(\text{Cl})_2(\text{NH}_3)_2]$  en MetalZorb™. Mientras que un aumen-

to de entropía ( $\Delta S^\circ > 0$ ) se obtuvo en el proceso de sorción de los CD en los materiales MPA- MetalZorb™, Cys- MetalZorb™, Si-Cys y NZ-NaCl, además del sistema  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ -BIO-CTAB.

### Estudios de desorción de Pt en algunos materiales

Resultados satisfactorios se obtuvieron con disolución de HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> para un 60 % de recobrado en el sistema Cisplatino-Si-DTC. Además de los ácidos, se evaluaron reactivos con alta afinidad para formar complejos con el Pt, como la tiourea y dietilditiocarbamato. En el caso de  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$  con BIO-CTAB, se alcanzó un 99,4 % de desorción con una disolución de tiourea al 15 %.

Para el estudio de desorción de cisplatino en los criogeles sintetizados, se escogieron los criogeles C3 y C7. Se utilizaron 4 medios de sorbentes (agua destilada, disolución de NaCl 0,5 mol·L<sup>-1</sup>, tampón de acetato y NaCl 1 mol L<sup>-1</sup> en tampón de acetato). Los mejores recobrados (60 % aproximadamente) se alcanzaron con la disolución de NaCl 1 mol L<sup>-1</sup> en tampón de acetato, para ambos materiales sorbentes.

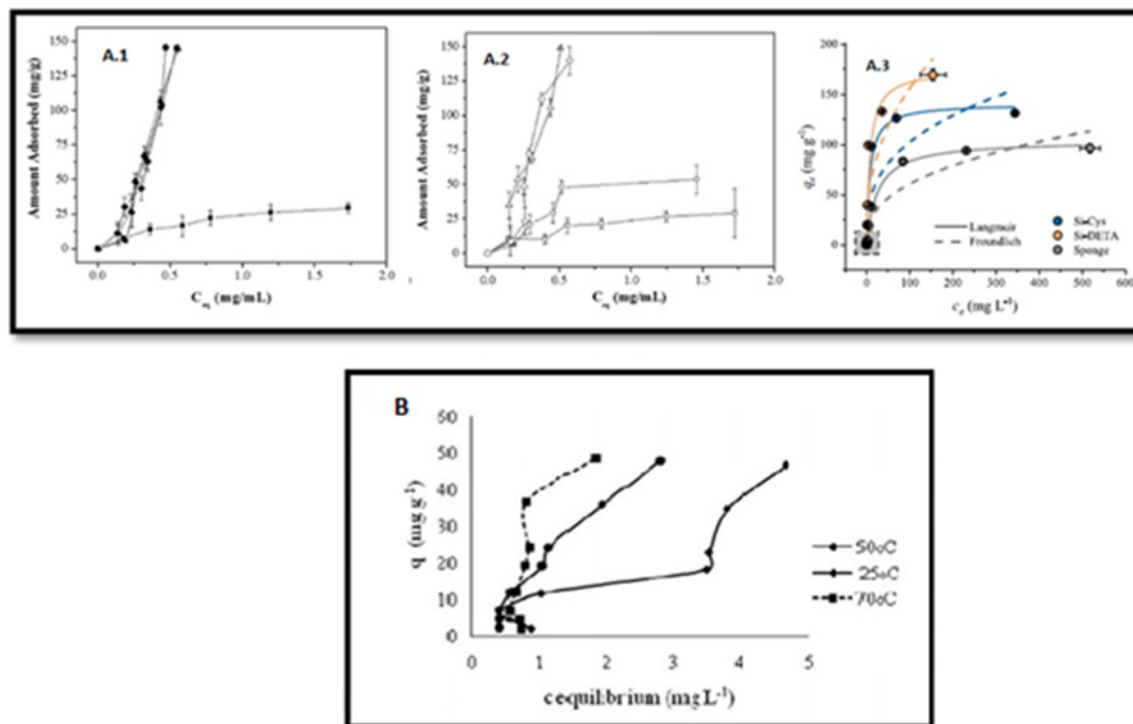
### Diseño, ensamblaje y validación de la planta piloto

La planta piloto se diseñó de manera tal que es posible realizar operaciones simultáneas e independientes y procedimientos de lavado. Posee 3 reactores de adsorción de dimensiones: 70 cm de altura, 5 cm de diámetro interno y volumen útil de 1,2 L. Uno de ellos es de un material transparente de PVC y los otros 2 reactores son de policarbonato. Estos últimos, tienen una cubierta externa que permite recircular agua

**Tabla 1.** Parámetros de los modelos cinéticos de pseudo 1ro y 2do orden obtenidos

Sorbato-sorbente	qe ± S (mg·g <sup>-1</sup> )	k <sub>1</sub> (h <sup>-1</sup> )	r <sup>2</sup>
Cisplatino-Si-DTC (35)	0,68	0,0336 ± 0,0034	0,894
Cisplatino (0,5 g·L <sup>-1</sup> )-Criogel C3 (19)	42 ± 2	0,13 ± 0,01	0,910
Cisplatino (2 g·L <sup>-1</sup> )-Criogel C3 (19)	255 ± 13	0,066 ± 0,001	0,970
[PtCl <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> --Si-Cys (44)	43,1 ± 0,3 *	1,2 ± 0,1 **	0,9848
[PtCl <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> - -Si-DETA (44)	42,3 ± 0*	1,9 ± 0,4 **	0,9675
[PtCl <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> --MetalZorbTM (44)	39 ± 1 *	0,9 ± 0,2 **	0,9312
Cisplatino-Si-Cys (44)	34,8 ± 0,1*	1,1 ± 0,2 **	0,9656
Carboplatin-MPA- MetalZorbTM (27)	6,3 ± 0,8	14 ± 9	0,9992
Carboplatino-Cys- MetalZorbTM (27)	5,7 ± 0,1	1,9 ± 0,9	0,9934
Cisplatino-MPA- MetalZorbTM (27)	29,8 ± 0,1	17 ± 3	0,9917
Cisplatino-Cys- MetalZorbTM (27)	21,4 ± 0,3	1,1 ± 0,4	0,9896
Cisplatino-Si-DETA (44)	15,2 ± 0,9*	1,5 ± 0,5 **	0,9210
Cisplatino-MetalZorbTM (44)	18 ± 1*	1,3 ± 0,4 **	0,8911
Carboplatino-Si-Cys (44)	34,1 ± 0,5*	2,4 ± 0,3**	0,9936
Carboplatino-Si-DETA (44)	4,4 ± 0,2*	1,6 ± 0,7**	0,8430
Carboplatino-MetalZorbTM (44)	4,6 ± 0,8*	0,7 ± 0,2**	0,9121
Carboplatino-CCA (46)	0,202	0,0061	0,9133
Sorbato-sorbente	qe ± S (mg·g <sup>-1</sup> )	k <sub>2</sub> (g·mg <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup> )	r <sup>2</sup>
[PtCl <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> - NZ-NaCl (47)	24,21	0,0069	0,947
Carboplatin-MPA- MetalZorbTM (27)	6,3 ± 0,8	5 ± 2	0,9994
Carboplatino-Cys- MetalZorbTM (27)	5,7 ± 0,1	0,4 ± 0,2	0,9953
Cisplatino-MPA- MetalZorbTM (27)	29,8 ± 0,1	0,9 ± 0,3	0,9987
Cisplatino-Cys- MetalZorbTM (27)	21,4 ± 0,3	0,08 ± 0,03	0,9944
Cisplatino-Si-DTC (35)	-	0,098 ± 0,018	0,871
Cisplatino (0,5 g·L <sup>-1</sup> )-Criogel C3 (19)	50 ± 2	0,003 ± 0,0005	0,94
Cisplatino (2 g·L <sup>-1</sup> )-Criogel C3 (19)	334 ± 20	0,0002 ± 0,00003	0,98
trans-[Cu(Cl)2(NH3)2]-MetalZorbTM (21) (298K)	8,7 ± 0,2	1,2094	0,9998
trans-[Cu(Cl)2(NH3)2]-MetalZorbTM (21) (343K)	7,770 ± 0,006	1,1548	0,9992
[PtCl <sub>6</sub> ] <sub>2</sub> - -BIO-CTAB(18)	9,52 ± 0,02	0,076	0,9997
[PtCl <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> - -Si-Cys (44)	44,5 ± 0,5*	0,06 ± 0,01**	0,9947
[PtCl <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> - -Si-DETA (44)	39,0 ± 0,8*	0,12 ± 0,04**	0,9795
[PtCl <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> - -MetalZorbTM (44)	37,0 ± 0,8*	0,04 ± 0,01**	0,9786
Cisplatino-Si-Cys (44)	33,8 ± 0,5*	0,06 ± 0,01**	0,9920
Cisplatino-Si-DETA (44)	13,7 ± 0,4*	0,20 ± 0,07**	0,9561
Cisplatino-MetalZorbTM (44)	15,4 ± 0,6*	0,13 ± 0,05**	0,9374
Carboplatino-Si-Cys (44)	33,5 ± 0,2*	0,24 ± 0,04**	0,9979
Carboplatino-Si-DETA (44)	3,5 ± 0,2*	0,7 ± 0,4**	0,8826
Carboplatino-MetalZorbTM (44)	4,0 ± 0,1*	0,25 ± 0,06**	0,9596
Carboplatino-CCA (46)	4,29	0,015510	0,9915





**Fig. 3.** (A.1) Isothermas de cisplatino en los criogel con monómero en relación molar (MAAc+HEMA):MBA = 20:1 (-◆-C3, -▲-C5, -●-C7 y -■-C9);<sup>(19)</sup> (A.2) Isothermas de cisplatino en los criogel con monómero en relación molar (MAAc+HEMA):MBA = 8:1 (-◇-C4, -△-C6, -○-C8 y -□-C10);<sup>(19)</sup> (A.3) Isothermas de [Pt(II)Cl<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> en Si-Cys, Si-DETA y MetalZorbTM; <sup>(44)</sup> (B) Isothermas de trans-[Cu(II)(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> en la esponja MetalZorbTM, a T = 25, 50 y 70°C. <sup>(21)</sup>

fría o caliente, para los procesos que lo requieran. La planta piloto puede operar con un solo reactor, con 2 o con los 3 reactores simultáneamente. Cada reactor tiene una rejilla en la tapa y en la base, para evitar la pérdida del material sorbente. Para evaluar la efectividad de tratamiento de la planta, se utilizó como sorbente la esponja MetalZorb™ y el flujo de aguas residuales del laboratorio del CIDEM, que contenían 0,01 mol·L<sup>-1</sup> de una disolución de dihidropiridina, por ser los residuales del CIDEM en el momento en que se realizó la prueba de validación de la planta. <sup>(43)</sup>

## DISCUSIÓN

### Síntesis y caracterización químico-física de los nuevos materiales

Mediante la caracterización de los diferentes materiales por SEM, se pudo constatar que las partículas de los polímeros sintetizados (ver figura 2 A.2) forman agregados esféricos con una distribución heterogénea de tamaño entre (1 y 2) μm. No se detectaron diferencias en tamaño y forma de las partículas entre los MIP y NIP. Las similitudes en la morfología

indicaron la no influencia de la relación entre el iniciador funcionalizado y el entrecruzador sobre los polímeros obtenidos.

Las micrografías de los criogel, (ver figura 2 D), mostraron claramente su estructura macroporosa, con poros de paredes uniformes y finas. La distribución de tamaño de poro es heterogénea y se calculó entre (10 y 100) μm de diámetro. No se detectaron diferencias significativas en la estructura porosa cuando la concentración del entrecruzador fue aumentando.

El estudio de la esponja MetalZorb™ por SEM (ver figura 2 B.2) reveló la morfología porosa del material y la homogeneidad del tamaño de partícula, todo lo cual caracteriza la esponja como buen adsorbente. El tratamiento con HCl produce una mayor rugosidad, lo que provoca un aumento en el área superficial activa para la sorción.

Los espectros FT-IR de los polímeros (ver figura 2 A.1), muestran señales similares para los MIP antes y después de la separación de la plantilla. Por otra parte, mediante FT-IR pudo ser verificada la síntesis en 2 pasos de la Si-DTC, (ver figura 2 C). Al comparar los espectros de la sílica gel con el del producto intermedio (primer paso) (SiO<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>), se observó la aparición de una nueva banda en la región de (3290-3000) cm<sup>-1</sup>, característica de la vibración de estrecha-

Tabla 2. Parámetros de los modelos termodinámicos

Modelo de Freundlich				
Sorbato-sorbente	$K_f$ ( $L \cdot g^{-1} \cdot mol^{-1}$ )	n	$r^2$	$Q_{max}$ (exp) ( $mg \cdot g^{-1}$ )
$[PtCl_4]^{2-}$ -NZ-NaCl (298K) <sup>(47)</sup>	1,87	1,56	0,9040	67,5
$[PtCl_4]^{2-}$ -NZ-NaCl (323K) <sup>(47)</sup>	1,32	1,54	0,9705	>99,5
$[PtCl_4]^{2-}$ -NZ-NaCl (343K) <sup>(47)</sup>	1,30	1,20	0,8967	>124,7
Cisplatino-Si-DTC <sup>(35)</sup>	0,19 ± 0,08	1,38 ± 0,17	0,935	15,6
<i>trans</i> -[Cu(Cl) <sub>2</sub> (NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]-MetalZorb™ (323K) (21)	19,4486	1,1236	0,9534	46,71
<i>trans</i> -[Cu(Cl) <sub>2</sub> (NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]-MetalZorb™ (343K) <sup>(21)</sup>	23,2274	0,6889	0,9302	48,81
$[PtCl_6]^{2-}$ -BIO-CTAB <sup>(18)</sup>	11 ± 1	1,53	0,997	79,63
$[PtCl_4]^{2-}$ -Si-Cys <sup>(44)</sup>	2 ± 1·10 <sup>3</sup> *	0,33 ± 0,06 **	0,8074	131 ± 1
$[PtCl_4]^{2-}$ -Si-DETA <sup>(44)</sup>	2 ± 1·10 <sup>3</sup> *	0,40 ± 0,06 **	0,8499	169 ± 6
$[PtCl_4]^{2-}$ -MetalZorb™ <sup>(44)</sup>	0,8 ± 0,5 10 <sup>3</sup> *	0,38 ± 0,05 **	0,9052	96 ± 1
CisplatinoSi-Cys <sup>(44)</sup>	10 ± 5 *	0,59 ± 0,04 **	0,9890	20 ± 1
Cisplatino-Si-DETA <sup>(44)</sup>	13 ± 8 *	0,44 ± 0,05 **	0,9580	3 ± 1
Cisplatino-MetalZorb™ <sup>(44)</sup>	5 ± 3 *	0,54 ± 0,05 **	0,9764	5 ± 1
Carboplatino-Si-Cys <sup>(44)</sup>	7 ± 2 *	0,59 ± 0,03 **	0,9951	235
Carboplatino-Si-DETA <sup>(44)</sup>	6 ± 4 *	0,46 ± 0,05 **	0,9575	20 ± 1
Carboplatino-MetalZorb™ <sup>(44)</sup>	2 ± 1 *	0,57 ± 0,07 **	0,9620	4 ± 1
$[PtCl_4]^{2-}$ —BIO-CTAB(298K) <sup>(34)</sup>	7,60 ± 0,03	2,448	0,953	54
Carboplatin-MPA- MetalZorb™ (293K) <sup>(27)</sup>	15 ± 2	2,04 ± 0,09	0,9047	10 ± 1
Carboplatin-Cys- MetalZorb™ (293K) <sup>(27)</sup>	3 ± 2	1,61 ± 0,06	0,9695	7,8 ± 0,7
Cisplatino-MPA-MetalZorb™ (293K) <sup>(27)</sup>	91 ± 39	2,70 ± 0,03	0,9708	11 ± 2
Cisplatino-Cys-MetalZorb™ (293K) <sup>(27)</sup>	36 ± 29	2,45 ± 0,06	0,9180	7,0 ± 0,6

\*[( $\mu g \cdot g^{-1}$ ) ( $L \cdot \mu g^{-1}$ )<sup>1/n</sup>]\*\*(1/n)

Modelo de Langmuir				
Sorbato-sorbente	$K_L$ ( $10^{-5} L \cdot \mu g^{-1}$ ) ± S	$q_{max}$ ( $mg \cdot g^{-1}$ ) ± S (teórica)	$R_L$ **	$r^2$
Cisplatino-Si-DTC <sup>(35)</sup>	0,0055 ± 0,0025 *	16 ± 5	-	0,944
$[PtCl_4]^{2-}$ -Si-Cys <sup>(44)</sup>	12 ± 3	141 ± 10	0,008-0,994	0,9655
$[PtCl_4]^{2-}$ -Si-DETA <sup>(44)</sup>	12 ± 3	175 ± 15	0,008-0,994	0,9287
$[PtCl_4]^{2-}$ -MetalZorb™ <sup>(44)</sup>	4 ± 1	104 ± 3	0,024-0,998	0,9907
Cisplatino-Si-Cys <sup>(44)</sup>	0,4 ± 0,1	30 ± 4	0,319-0,999	0,9811
Cisplatino-Si-DETA <sup>(44)</sup>	1,6 ± 0,2	3,9 ± 0,1	0,113-0,999	0,9965
Cisplatino-esponja MetalZorb™ <sup>(44)</sup>	0,5 ± 0,1	7 ± 1	0,270-0,999	0,9892
Carboplatino-Si-Cys <sup>(44)</sup>	0,17 ± 0,04	32 ± 3	0,365-0,999	0,9902
Carboplatino-Si-DETA <sup>(44)</sup>	0,26 ± 0,02	4,2 ± 0,8	0,281-0,999	0,9331
Carboplatino-MetalZorb™ <sup>(44)</sup>	0,23 ± 0,06	5,6 ± 0,6	0,306-0,999	0,9807
$[PtCl_4]^{2-}$ -BIO-CTAB (298K) <sup>(34)</sup>	0,003 ± 0,0001	63,97	0,9901	0,33
Carboplatin-MPA-MetalZorb™ (293K) <sup>(27)</sup>	1,0 ± 0,4	10 ± 1	0,089-0,999	0,9047
Carboplatin-Cys-MetalZorb™ (293K) <sup>(27)</sup>	0,43 ± 0,07	12,1 ± 0,9	0,190-0,999	0,9916
Cisplatino- MPA- MetalZorb™ (293K) <sup>(27)</sup>	3,4 ± 0,8	10,9 ± 0,5	0,055-0,998	0,9885
Cisplatino-Cys-MetalZorb™ (293K) <sup>(27)</sup>	2,1 ± 0,3	8,0 ± 0,3	0,086-0,999	0,9941

\*( $L \cdot mg^{-1}$ ) \*\* (irreversible si  $R_L = 0$ , favorable si  $0 < R_L < 1$ , lineal si  $R_L = 1$ , desfavorable si  $R_L > 1$ )

miento de los grupos  $\text{-NH}_2$ , lo que confirmó la aminopropilación del soporte de sílica. Mientras que, en el espectro FT-IR del Si-DTC, las vibraciones de los grupos  $\text{-NH}_2$  desaparecen debido a la formación de grupos ditiocarbamatos por la reacción, en un segundo paso, del  $\text{CS}_2$  con el  $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ .<sup>(35,48)</sup> Los espectros FT-IR de Si-Cys y Si-DETA (ver figura 2 E) son muy similares y las señales características corresponden a la sílica. En el espectro también se pueden detectar señales debidas a grupos alquílicos y estructuras de amina presentes en la Cisteína y el 3-etilentriamino.

En el espectro IR de la esponja se observan señales asociadas a su estructura celulósica. Además, el polímero quelatante de su superficie contribuye a una banda fuerte a  $3317\text{ cm}^{-1}$  debida a la vibración de estrechamiento N-H. El desplazamiento de la señal a  $1637\text{ cm}^{-1}$  relacionado a la vibración de estrechamiento del grupo  $\text{C}=\text{O}$ , coincide con la presencia de la estructura amida por las propiedades electrodonoras del nitrógeno.

En general, el grado de hinchamiento de los criogeles y el módulo de elasticidad aumentaron gradualmente con el contenido de MAAc y del entrecruzador, lo que permitió aumentar la fortaleza de las propiedades mecánicas de estos materiales.

En el análisis por XPS realizado a BIO-CTAB antes y después de la sorción de Pt(IV), se observaron cambios para 2 señales a energías de ligadura  $401,97\text{ eV}$  y  $399,50\text{ eV}$ . La señal de mayor energía se asignó al nitrógeno de la sal de amonio cuaternaria (CTAB), mientras que la de menor energía es característica de matrices orgánicas y puede ser debida a enlaces (N-H) de grupos amida de la biomasa.<sup>(49)</sup> Las señales de las amidas fueron detectadas en el análisis IR de este material. Después de la sorción de Pt(IV), la menor señal se desplazó hacia energías de ligadura menores de  $399,50\text{ eV}$  a  $399,01\text{ eV}$ . El desplazamiento observado se explicó por la formación de un enlace N-Pt como resultado de la interacción entre enlaces N-H y los iones Pt(IV) en disolución.

## Estudios de sorción

### Influencia del pH de la disolución en el proceso de sorción

De manera general, se observa que tanto a valores de pH menores de 4 como mayores que 8 de pH, la sorción no está favorecida. Esto puede estar relacionado con la protonación de los grupos funcionales del sorbente a valores de pH bajos y con la formación de oxihidróxidos o complejos aniónicos del platino a valores de pH alcalino. En el caso particular de determinados materiales, estos pueden descomponerse a valores de pH muy bajos.<sup>(50)</sup>

### Influencia del tiempo de contacto en el proceso de sorción

En el estudio cinético de los sistemas analizados se observaron 2 etapas: la primera marcada por un rápido aumento de la capacidad, se produce la interacción con los sitios activos a través de fuerzas electrostáticas y de Van der Waals, mientras que la segunda etapa, más lenta, puede estar caracterizada por la difusión del adsorbato en la superficie del adsorbente para la formación de enlaces químicos. Esta hipótesis concuerda con el comportamiento del proceso de sorción del cisplatino en Si-DTC.<sup>(35)</sup>

Un comportamiento más lento presentó la adsorción del cisplatino en los criogeles. Las curvas cinéticas muestran 2 etapas: al inicio un primer aumento gradual hasta alcanzar un pseudo equilibrio y posteriormente un aumento a una velocidad menor hasta alcanzar el equilibrio a las 24 h y 48 h, para la concentración inicial de cisplatino de  $(0,5\text{ y }2)\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ , respectivamente. La primera etapa de sorción ocurre (8h y 20 h para concentración inicial  $[0,5\text{ y }2]\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ , respectivamente) en la superficie de los criogeles donde la transferencia de masas es alta entre los grupos carboxílicos de la superficie y el cisplatino libre en la disolución. La segunda etapa de adsorción más lenta, se produce cuando las moléculas de cisplatino migran desde la superficie hacia el interior del material por difusión.<sup>(51)</sup>

De manera general, el modelo de pseudo segundo orden fue el que mejor representó el proceso de sorción en los sistemas estudiados, lo que sugiere que en estos procesos prevalece la quimisorción.<sup>(52)</sup> Para la selección del modelo se utilizaron pruebas estadísticas y la comparación entre la capacidad teórica y la experimental. Casos particulares como la sorción de cisplatino en criogeles fue modelado por la difusión intrapartícula, lo que indica que este paso es el limitante en la velocidad del mecanismo de sorción. El modelo de Elovich se consideró también para los criogeles debido a la propuesta de mecanismo de formación de complejos entre el cisplatino y los grupos carboxílicos del MAAc.<sup>(53,54)</sup> Sin embargo, en este estudio se obtuvieron diferentes segmentos lineales lo cual indica que todo el proceso de sorción está controlado por varias etapas. Entonces, podemos concluir que el mecanismo de quimisorción no es la etapa limitante del proceso de adsorción del cisplatino en los criogeles.<sup>(19)</sup>

### Estudio del equilibrio de sorción. Isotermas de adsorción

Como se observa (ver figura 3), isotermas tipo "L" o de alta afinidad (ver figura 3, A.3), se presentan para la mayor parte de los materiales.<sup>(55)</sup> Las isotermas muestran una primera etapa con un aumento de la capacidad al aumentar la concentración del analito en el equilibrio, aunque la magnitud del

aumento con la concentración es diferente para cada sistema adsorbato/adsorbente. El aumento se debe a que el material dispone inicialmente de un gran número de sitios activos, pero a medida que la concentración del adsorbato aumenta, para una masa fija de sorbente, la disponibilidad de estos sitios se reduce y resulta más difícil la interacción. En la segunda etapa se observa un cambio de pendiente y una meseta que representa la saturación, a concentraciones diferentes para cada material (donde se determina la capacidad máxima experimental del sorbente). En este caso, el comportamiento del sistema sugiere una saturación progresiva del sólido.

Las isotermas que presentan una forma "S" (figura 3, B) son usualmente el resultado de al menos 2 mecanismos diferentes, por ejemplo: fisisorción y quimisorción. El punto de inflexión de la curva sigmoideal indica la concentración de equilibrio a la cual la adsorción física pasa a una quimisorción. Esta forma puede también estar presente en materiales heterogéneos, donde hay sitios de adsorción energéticamente diferentes. Para el sistema *trans*-[Cu(Cl)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] esponja MetalZorb™ y cisplatino en criogel, no se alcanza la saturación por limitaciones en la solubilidad del adsorbato.

Como se observa en la tabla 2, los datos experimentales para todos los sistemas estudiados se ajustaron a los modelos de isotermas de Langmuir y Freundlich. El ajuste de un mismo sistema a ambos modelos (lo que ocurre en algunos casos) puede ser explicado porque existan zonas homogéneas y heterogéneas en los adsorbentes.

El modelo de la isoterma de Langmuir es favorable para describir todos los sistemas al que fue aplicado, de acuerdo con el valor de  $R_L$  obtenido. Por otra parte, la capacidad máxima teórica predicha por el modelo es cercana o ligeramente superior a la capacidad máxima obtenida experimentalmente, lo cual puede considerarse un criterio de adecuación de los datos experimentales al modelo. Por otra parte, los parámetros  $n$  y  $K_F$  obtenidos del modelo de Freundlich, relacionados con la intensidad y extensión de la adsorción, respectivamente, son mayores o cercanos a 1, en la mayoría de los casos, lo cual indica un proceso de adsorción favorable.

En general, la ecuación de D-R ha sido usada para calcular la energía media de adsorción ( $E$ ), la cual aporta información útil sobre el mecanismo del proceso: químico o físico. (38) Según A. O. Dada y col. (56) los valores de  $E < 8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  indican fisisorción. En este trabajo, para los 2 sistemas en los que fue aplicado el modelo ([PtCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>-NZ-NaCl y *trans*-[Cu(Cl)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]-esponja MetalZorb™), el valor de  $E$  estimado fue  $> 8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , lo que indica que el mecanismo que prevalece es la quimisorción. (57)

El análisis termodinámico sugiere que el proceso de sorción del carboplatino en MPA-MetalZorb™ y Cys- MetalZorb™ a temperaturas de 298 K y 318 K no está favorecido ( $\Delta G^\circ > 0$ ),

mientras que a 343 K el proceso de sorción está favorecido ( $\Delta G^\circ < 0$ ). La adsorción de este CD se ve obstaculizada por un umbral de energía más alto que el cisplatino, lo que confirma un mecanismo en el cual se promueve la hidrólisis del carboplatino y posterior intercambio con los grupos funcionales de la superficie de la esponja, liberando moléculas de agua.

Para los sistemas [PtCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>-Si-Cys, [PtCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>-Si-DETA y [PtCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>-MetalZorb™ se obtuvieron valores de  $\Delta H^\circ < 0$  en el intervalo de temperatura estudiado (298-343) K. Estos resultados sugieren que el mecanismo que prevalece para esos sistemas es la fisisorción dado por las interacciones electrostáticas y de Van der Waals. Por el contrario, el comportamiento de la sorción de cisplatino y carboplatino en Si-Cys; el *trans*-[Cu(Cl)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] en esponja MetalZorb™ y el [PtCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> en BIO-CTAB presentan  $\Delta H^\circ > 0$ , lo que pudiera estar relacionado a la prevalencia de un proceso de quimisorción con formación de complejos.

Los valores negativos de  $\Delta S^\circ$  están en concordancia con el cambio de fase de los analitos desde el seno de la disolución líquida a la fase sólida del sorbente, durante el proceso de adsorción. En el caso de un aumento de entropía ( $\Delta S^\circ > 0$ ) que se observa en el proceso de sorción de los CD en los materiales MPA-MetalZorb™, Cys -MetalZorb™, Si-Cys, y en el sistema [PtCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>-BIO-CTAB puede ser explicado por la prevalencia de un aumento en los grados de libertad durante dicho proceso, es decir, se refleja una aleatoriedad del sistema en la interfase sorbato/sorbente. Este incremento de entropía ha sido interpretado como un resultado de redistribución de energía, particularmente de energía rotacional y traslacional entre un pequeño número de moléculas. Estas energías incrementan una vez que las partículas fueron adsorbidas. (27,34)

## Estudios de desorción de Pt en algunos materiales

En los ensayos de desorción para el sistema [PtCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>-BIO-CTAB se logró la recuperación de 69,3 % de Pt con disolución de NaDDTC (0,05 mol·L<sup>-1</sup>) y se produjo un aumento significativo en la recuperación, del 69,3 % al 99,4 %, cuando se usó tiourea, al aumentar la concentración de esta del 5 % al 15 %, lo que demuestra una variación proporcional de la recuperación con la concentración del reactivo. (58,59) Estos resultados se deben a la formación de complejos estables de Pt(IV) con los grupos amina o sulfhídricos presentes en la estructura de los eluyentes, favoreciendo la desorción de Pt. La notable recuperación lograda por la tiourea se explica por la alta preferencia de los iones Pt(IV) (ácido blando) por los aniones S<sup>2-</sup> (base blanda), según la teoría de Pearson de ácidos y bases duros y blandas. (60) Este análisis es válido para otros sistemas estudiados en el presente trabajo.

Por otra parte, la desorción de cisplatino retenido en los criogeles C3 y C7, fue pobre cuando se empleó agua destila-

da para la extracción. Esto se pudiera explicar considerando que existe un enlace muy fuerte entre el cisplatino y los criogeles, en consecuencia, su liberación utilizando agua es muy lenta. Lo anterior confirma la formación de un complejo entre el fármaco y los grupos carboxílicos del ácido metacrílico, lo que explica la menor desorción en C3, que teóricamente posee un mayor número de grupos carboxílicos disponibles en la matriz polimérica. Entonces, la desorción de cisplatino se verá favorecida en la medida que aumente la fuerza iónica del medio. Por esta razón, la disolución de NaCl 1 mol·L<sup>-1</sup> en tampón de acetato resultó el mejor candidato entre los medios desorbentes ensayados.

### Diseño, ensamblaje y validación de la planta piloto

La automatización y seguridad de los procesos se evaluó experimentalmente con resultados satisfactorios en el control y seguridad. El ensamblaje y la prueba de la planta piloto demostraron muy buenos resultados sobre el procedimiento general de operación, lavado y enjuague.

### Conclusiones

Como resultado de las investigaciones se proponen las vías de síntesis de 5 nuevos sorbentes y las mejores condiciones experimentales para la extracción de los contaminantes evaluados con estos materiales y otros naturales y comerciales, utilizados por primera vez para remover Pt(IV), Pt(II), citostáticos de Pt(II) y otros citostáticos. Los materiales propuestos demostraron, al nivel de laboratorio, una alta potencialidad para su empleo con estos fines. La validación de la planta piloto en nuestro país, permitió verificar su versatilidad, eficiencia y potencialidades para el tratamiento y control de los contaminantes estudiados, mediante la extracción en fase sólida, lo que permitirá su posterior introducción a nivel industrial.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Santana-Viera 1S, Torres Padrón ME, Sosa Ferrera Z, Santana-Rodríguez JJ. Quantification of cytostatic platinum compounds in wastewater by inductively coupled plasma mass spectrometry after ion Exchange extraction. *Microchem. J.* 2020 sept; 157:104862-104867 <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.104862>
- Mitra R, Goddard R, Pörschke KR. 9,9-Difluorobispidine Analogues of Cisplatin, Carboplatin, and Oxaliplatin. *Inorg. Chem.* 2017 may;56(11):6712-24. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b00836>
- Prasanna BL, Leela Padmini V, Navle K, Dometti HS, Moodu S. Analysis of drugs in aquatic environment. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research.* 2015;7(4):71-9. ISSN : 0975-7384.
- Reinosos Carrasco J, Serrano Delgado C, Orellanas Cobos D. Emerging contaminants and its impact on the health. 2017 dic;35(2):55-9. ISSN impreso 1390-4450.
- Abdulbur A E., Trommether G., Brion N, Reichstadter M, Billon G, Leemakers M, Baeyens W. Distribution of platinum (Pt), Palladium (Pd) and Rhodium (Rh) in urban tributaries of the Scheldt River assessed by diffusive gradients in thin films technique. *Sc. Total Environ.* 2021 ago;784: 147075. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021>
- Roque-Díaz Y, Sanadar M, Han D, López-Mesas M, Valiente M, Tolazzi M, Melchior A, Veclani D. The dark side of platinum based cytostatic drugs: From detection to removal. *Processes* 2021 oct;9(11):1873. <https://doi.org/10.3390/pr9111873>
- Thurman E, Mills M. Solid-phase extraction. Principles and Practice. 1998. Bell J. Doing your research project. 5th. Ed. Maidenhead: Open University Press, 2005.
- Okenicov L, Zemberyov M, Prochazkova S. Biosorbents for solid-phase extraction of toxic elements in waters. *Environ. Chem. Lett.* 2015 february;14(1):67-77. DOI: 10.1007/s10311-015-0496-4.
- Garza, M. Aislamiento de microorganismos con alta capacidad de tolerar y remover Pb(II), Cr(VI), Cd(II), Cu(II), Zn(II) y Ni(II). Tesis en opción al grado científico de Doctor en Ciencias Biológicas in Universidad Autónoma de Nuevo León, Monterrey, México. 2005.
- Yurekli, Y. Removal of heavy metals in wastewater by using zeolite nano-particles impregnated polysulfone membranes. *Journal of Hazardous Materials*, 2016 may; 09:53-64. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.01.064>
- Irannajad M., Kamran H. Removal of Heavy Metals from Polluted Solutions by Zeolitic Adsorbents: a Review. *Environmental Processes* 2021 oct;8:7-35.
- Ahmad R. Mirza A. Adsorptive removal of heavy metals and anionic dye from aqueous solution using novel Xanthan gum-Glutathione/Zeolite bionanocomposite. *Groundwater for Sustainable Development.* 2018 sept;7:305-12.
- Ricardo García JA, Enamorado Horrutiner Y, Rodríguez Fuentes G, Pomares Alfonso MS, Villanueva Tagle M. Characterization of zeolite as sorbent for Ni(II) concentration in aqueous solutions. *Microchemical Journal.* 2021 may;164:106064-72. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.106064>
- Irandoost M, Pezeshki-Modaress M, Javanbakht V. Removal of lead from aqueous solution with nanofibrous nanocomposite of polycaprolactone adsorbent modified by nanoclay and nanozeolite. *Journal of Water Process Engineering* 2019 dic;32:100981. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.100981>
- Abím L, Coto O, Gómez Y, Boseckeret K. Screening of fungi with capacity for organic acid production. *Rev. Biología.* 2002 ene;16(1):68-70.
- Enamorado HY, Villanueva TM, Hernández DI, Coto PO, Pomares AMS. Characterization of the inactive biomass *Aspergillus niger* O-5 as Pb (II) sorbent. *Química. Nova.* 2011 abr;34(7):1141-6. DOI: 10.1590/S0100-40422011000700007
- Zabala Martínez Y, Pomares Alfonso MS, Govin Sanjudo A. Villanueva Tagle M. Study of Ag(I) sorption on biomass of *Aspergillus niger* O-5 chemically treated with cetyltrimethylammonium bromide. *Afinidad: Revista de química teórica y aplicada.* 2020 ene;77(589):31-41.
- Lombana FR, Pomares AMS, Govin SA, Peña IM, Villanueva TME. Study of the Pt(IV) sorption on the *Aspergillus niger* O-5 biomass for remediation and/or analytical purposes. *Bioremediation Journal.* 2020 may;24:(2-3),95-111. <https://www.tandfonline.com/loi/bbrm20>

19. Farías T, Hajizadeh S, Lei Ye. Cryogels with high cisplatin adsorption capacity: Towards removal of cytotoxic drugs from wastewater. *Separation and Purification Technology* 2020 mar;235:116203-10. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116203>.
20. Viltres Portales M, Luaces Alberto MD, Lei Ye. Synthesis of molecularly imprinted polymers using an amidine-functionalized initiator for carboxylic acid recognition. *Reactive and Functional Polymers*. 2021 ago;165:104969-75. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2021.104969>.
21. Lombana Fragueta R, Lazo Fraga AR, Díaz García A, Villanueva Tagle M, Resina Gallego M, Xiang-Yang L, Valiente Malmagro M. *Materials Chemistry and Physics* 2023 sept;305:127921-9. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2023.127921>
22. Rodríguez Fuentes G, Torres JC, Mora E, Vega N. Cuban patent application No. 2000-0221.
23. Granados R, Correa G, Becerril J. Retención de fenol en solución acuosa sobre carbón activado y zeolita X. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*. 2000;16(1):37-40.
24. Lima RMG, Wildhagen GRS, Cunha JWSD, Afonso JC. Remocao do ion amonio de aguas produzidas na exploracao de petroleo em areas. *Quimica Nova*. 2008 sept;31(5):1237-42
25. Dynaphore, Inc, Forager™ Sponge Technology Innovative Technology Evaluation Report, PA/540/R-94/522, Jun 1995.
26. Munoz A, Gonzalo A, Valiente M. Arsenic adsorption by Fe(II)-loaded. Open celled cellulose sponge. Thermodynamic and selective aspects, *Environ. Sci. Technol.* 2002 jun;36(15):3405-11. <https://doi.org/10.1021/es020017c>
27. Han D, López Mesas M, Boada R, Farías T, Lazo Fraga AR, Valiente M. Trace cisplatin and carboplatin removal by 3-mercaptopropionic acid and L-cysteine functionalized sponges: adsorption behaviour and mechanism. *Chemical Engineering Journal* 2023 sept;472:144894-106. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.144894>
28. Parambath Kanoth B, Claudino M, Johansson M, Berglund LA, Zhou Q. Biocomposites from Natural Rubber: Synergistic Effects of Functionalized Cellulose Nanocrystals as Both Reinforcing and Cross-Linking Agents via Free-Radical Thiol-ene Chemistry, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2015 jul;7(30):16303-10. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b03115>
29. Wu Z, Cheng Z, Ma W, Adsorption of Pb(II) from glucose solution on thiol-functionalized cellulosic biomass, *Bioresour. Technol.* 2012 ene;104:807-9. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.10.100>
30. Park SY, Chung JW, Priestley RD, Kwak SY. Covalent assembly of metal nanoparticles on cellulose fabric and its antimicrobial activity, *Cellulose*. 2012 sept;19:2141-51. <https://doi.org/10.1007/s10570-012-9773-6>
31. Venkatesan KA, Srinivasan TG, Vasudeva Rao PR. Cobalt-extraction studies on dithiocarbamate grafted on silica gel surface. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 2001;180:277-84. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2007.02.002>
32. Simonelli L, Marini C, Olszewski W, Ávila Pérez M, Ramanan N, Guiler G, Cuartero V, Klementiev K, CLÆSS: The hard X-ray absorption beamline of the ALBA CELLS synchrotron, *Cogent Phys.* 2016 oct;3(1):1231987-97 <https://doi.org/10.1080/23311940.2016.1231987>
33. Marini C, Boada R, Prieto Burgos J, Ramanan N, García Domínguez I, Zhao J, Xiao TT, Simonelli L. Low-cost vacuum compatible liquid cell for hard X-ray absorption spectroscopy, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.* 2018 nov;908:333-7. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2018.08.036>
34. Carmona L. Sorción de Pt(II) sobre la biomasa inactiva del *Aspergillus niger* O-5 tratada químicamente con bromuro de cetiltrimetilamonio. Tesis de diploma, Universidad de La Habana, La Habana, 2022.
35. Lombana Fragueta R, Ricardo García JA, Villanueva Tagle ME, Pomares Alfonso MS, Cracchiolo M, Kovacevic A, Tolazzi M, Melchior A, Sanadar M. Evaluation of Dithiocarbamate-Modified Silica for Cisplatin Removal from Water. *Process* 2023 feb;11(2):472. <https://doi.org/10.3390/pr11020472>.
36. Ho YS. Review of second-order models for adsorption systems, *J. Hazard Mater. B* 2006 ago; 136(3):681-89. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.12.043>.
37. Cruz CCV, Da Costa ACA, Henriques CA, Luna AS. Kinetic modeling and equilibrium studies during cadmium biosorption by dead *Sargassum* sp. *Biomass. Bioresource Technology*. 2004 feb;91(3):249-57. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(03\)00194-9](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(03)00194-9)
38. Ghosal PS, Gupta AK. Determination of thermodynamic parameters from Langmuir isotherm constant-revisited. *Journal of Molecular Liquids*, 2017 ene;225:137-46. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.11.058>
39. Dada A, Olalekan AP, Olatunya AM, Dada O. Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of Zn(II) unto phosphoric acid modified rice husk, *J. Appl. Chem.* 2012 ene;3(1):38-45. <https://doi.org/10.9790/5736-0313845>
40. Chen, X. Modeling of experimental adsorption isotherm data. *Information (Switzerland)*, 2015 ene;6(1):14-22. <https://doi.org/10.3390/info6010014>
41. Foo KY, Hameed, BH. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, 2010 ene; 156(1):2–10. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2009.09.013>
42. Ma H, Liao X, Liu X: Shi B. Recovery of platinum(IV) and palladium(II) by bayberry tannin immobilized collagen fiber membrane from water solution. *J. Memb. Sci.* 2006 jul; 278(1-2):373-80. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2005.11.022>
43. Torá JA, Prado Rubianes Ó. Manual de la planta. 2023. *AERIS Tecnologías Ambientales*. Barcelona, España
44. Han D, López Mesas M, Luaces M, Enamorado Y, Sanadar M, Melchior A, Valiente M. Comparative study on removal of platinum cytostatic drugs at trace level by cysteine, diethylenetriamino functionalized Si-gels and polyethyleneimine functionalized sponge: Adsorption performance and mechanisms. *Science of the Total Environment* 2023 sept;891:164385-96. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.164385>
45. Zhu HY, Jiang R, Fu YQ, Jiang JH, Xiao L, Zeng GM. Preparation, characterization and dye adsorption properties of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>/chitosan composite. *Appl. Surf. Sci.* 2011 dic; 258(4):1337-44. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.09.045>
46. Andi Grefa DD, Guevara Sánchez JE, Bravo Sánchez LR, Pomares Alfonso MS, Villanueva Tagle ME. Rice husk ash as sorbent for solid phase extraction of diclofenac, ibuprofen and carboplatin residues from water. *Microchemical Journal*. 2023 dic; 195:109361, In Press, Journal Pre-proof, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.microc.2023.109361>

47. Bayolo Soler A. Tesis de diploma. Adsorción del  $[PtCl_4]^{2-}$  presente en disoluciones modélicas de la producción de cistostáticos en zeolita modificada con NaCl. Universidad Tecnológica de La Habana José Antonio Echeverría (CUJAE), junio del 2023.
48. Bai L, Hu H, Fu W, Wan J, Cheng X., Zhuge L, Xiong, L, Chen Q. Synthesis of a novel silica-supported dithiocarbamate adsorbent and its properties for the removal of heavy metal ions. *J. Hazard. Mater.* 2011 nov;195:261-75. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.08.038>
49. Moulder JF, Stickle WF, Sobor PE, Bomben KD. 1993. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy. Perkin-Elmer Corporation: United States of America.
50. Fiol Nr, Villaescusa I, Determinación de la Carga de Punto Cero del Sorbente: Utilidad en estudios de sorción. *Environ Chem Lett*, 2009 feb;7:79-84. <https://doi.org/10.1007/s10311-008-0139-0>
51. Dasari SP, Tchounwou B. Cisplatin in cancer therapy: molecular mechanisms of action. *Eur. J. Pharmacol.* 2014 nov;740:364-78. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.08.038>
52. Qiu H, Lv L, Pan BC, Zhang QJ, Zhang WM, Zhang QX. Critical review in adsorption kinetic models. *J. Zhejiang Univ.-Sci. A* 2009 may;10:716-24.
53. Sağ Y, Aktay Y. Kinetic studies on sorption of Cr(VI) and Cu(II) ions by chitin, chitosan and *Rhizopus arrhizus*. *Biochem. Eng. J.* 2002 nov;12(2):143-53. [https://doi.org/10.1016/S1369-703X\(02\)00068-2](https://doi.org/10.1016/S1369-703X(02)00068-2)
54. Cheung CW, Porter JF, McKay G. Sorption kinetic analysis for the removal of cadmium ions from effluents using bonechar. *Water Res.* 2001 feb;35(3):605-12. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00306-7](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00306-7)
55. Limousin G, Gaudet JP, Charlet L, Szenknect S, Barthès V, Krimissa M. Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *Applied Geochemistry*, 2007 feb; 22(2):249-75. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2006.09.010>
56. Dada AO, Adekola FA, Odebunmi EO, Dada FE, Bello OM, Akinyemi BA, Bello OS, Umukoro OG. Sustainable and low-cost *Ocimum gratissimum* for biosorption of indigo carmine dye: kinetics, isotherm, and thermodynamic studies, *Int. J. Phytoremediation* 2020 jul;22(14):1524-37. <https://doi.org/10.1080/15226514.2020.1785389>
57. Veclani D, Tolazzi M, Melchior A, Molecular interpretation of pharmaceuticals' adsorption on carbon nanomaterials: theory meets experiments. *Processes* 2020 may; 8: 1-39. <https://doi.org/10.3390/PR8060642>
58. Woińska S, Godlewska-Żyłkiewicz B. Determination of platinum and palladium in road dust after their separation on immobilized fungus by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B*, 2011 jul;66(7):522-528. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2011.03.009>
59. Malejko J, Sorption of platinum on immobilized microorganisms for its on-line preconcentration and chemiluminescent determination in water samples. *Microchim Acta* 2012 no; 176: 429-35. <https://doi.org/10.1007/s00604-011-0737-6>
60. Cao R, Fernández N. Química de Coordinación. 2012, La Habana, Cuba: Félix Valera.

## Agradecimientos

Los autores agradecen especialmente la colaboración de las siguientes personas e instituciones: Ms C. María Cracchiolo, Ms C. Andela Kovacevic, Prof. Marilena Tolazzi, Dra. C Solmaz Hajizadeh, Dra. C Alicia Díaz García, Dr. C Roberto Boada, Ing. Alejandra Bayolo Soler, Dr. C Gustavo Pérez González, Ms C. Dixon Domingo Andi Grefa, Dr. C Luis Bravo Sánchez, Dr. C Ania Cabrera Díaz, Ms C. Alexander Govin Sanjudo, Ms C. Alejandro Fuentes García, Dr. C Xiang Yang Lou, Regina de Lahaye Torres, Dra. C Montserrat Resina Gallego, Dra. C Martina Sanadar, Jenny Estefanía Guevara Sánchez, Georgina Faura Muñoz, Ms C. Abel Mondelo Rodríguez, Ms C. Lisandra García Borges y Alejandro Saúl Padrón Yaquis; Unidad Empresarial de Base CITOX, Laboratorios AICA; Universidad de Pau y Países del Aldour, Francia; Facultad de Ingeniería Química, Universidad Tecnológica de La Habana José Antonio Echeverría (CUJAE), Centro de Investigación y Desarrollo de Medicamentos (CIDEM), BioCubaFarma, y Universidad Amazónica de Ecuador. Proyectos RECOPHARMA, Horizon 2020, número 778266 de la Unión Europea y el Proyecto Nacional de Ciencias Básicas. (2021-2023) PN223LH010-016: "Materiales de avanzada y métodos modernos para el análisis de muestras naturales e industriales en beneficio de importantes sectores de la economía nacional y el medio ambiente".

## Conflictos de intereses

Los autores declaran que no existe conflictos de interés en relación con el trabajo presentado.

## Contribuciones de los autores

Conceptualización: Mario Simeón Pomares Alfonso, Margarita Villanueva Tagle, Manuel Valiente Malmagro, Yusleydi Enamorado Horrutiner

Curación de datos: Yusleydi Enamorado Horrutiner, Mario Simeón Pomares Alfonso, Margarita Villanueva Tagle, Mirella Peña Icart, José Alejandro Ricardo García, Rachel Lombana Fraguela, Tania Farías Piñeira, Markel Denet Luaces Alberto, Ana Rosa Lazo Fraga, Dong Han

Análisis formal: Margarita Villanueva Tagle, Rachel Lombana Fraguela, Mario Simeón Pomares Alfonso, Mirella Peña Icart, Tania Farías Piñeira, Ana Rosa Lazo Fraga, Andrea Melchior, José Alejandro Ricardo García, Dong Han, Markel Denet Luaces Alberto, Yusleydi Enamorado Horrutiner, Lei Ye, Laura Carmona, Josep A. Torà, Óscar Prado Rubianes, Marcia Viltres Portales

Adquisición de fondos: Manuel Valiente Malmagro, Mirella Peña Icart, Mario Simeón Pomares Alfonso

Investigación: Margarita Villanueva Tagle, Rachel Lombana Fraguela, Mario Simeón Pomares Alfonso, Manuel Valiente Malmagro, Mirella Peña Icart, Tania Farías Piñeira, Ana Rosa Lazo Fraga, Andrea Melchior, José Alejandro Ricardo García, Dong Han, Markel Denet Luaces Alberto, Montserrat López Mesas, Yusleydi Enamorado Horrutiner, Lei Ye, Laura Carmona Fernández, Josep A. Torà, Óscar Prado Rubianes, Marcia Viltres Portales

Metodología: Yusleydi Enamorado Horrutiner, Mario Simeón Pomares Alfonso, Margarita Villanueva Tagle, Rachel Lombana Fraguela, Markel Denet Luaces Alberto, Dong Han, Tania Farías Piñeira, Montserrat López-Mesas

Administración del proyecto: Mario Simeón Pomares Alfonso, Manuel Valiente Malmagro, Andrea Melchior, Lei Ye, Óscar Prado Rubianes, Mirella Peña Icart

Recibido: 12/07/2024

Aprobado: 12/08/2024

Recursos: Manuel Valiente Malmagro, Mirella Peña Icart, Mario Simeón Pomares Alfonso, Andrea Melchior, Lei Ye, Óscar Prado Rubianes

**Software:** Laura Carmona Fernández, Rachel Lombana Fraguela, Óscar Prado Rubianes, Josep A. Torà

Supervisión: Mario Simeón Pomares Alfonso, Margarita Edelia Villanueva Tagle

Validación: Yusleydi Enamorado Horrutiner, Margarita Villanueva Tagle, José Alejandro Ricardo García, Rachel Lombana Fraguela, Tania Farías Piñeira, Mirella Peña Icart, Mario Pomares Alfonso

Visualización: Margarita Villanueva Tagle, Rachel Lombana Fraguela, Mario Simeón Pomares Alfonso, Manuel Valiente Malmagro, Mirella Peña Icart, Tania Farías Piñeira, Ana Rosa Lazo Fraga, Andrea Melchior, José Alejandro Ricardo García, Dong Han, Markel Denet Luaces Alberto, Montserrat López Mesas, Yusleydi Enamorado Horrutiner, Lei Ye, Laura Carmona Fernández, Josep A. Torà, Óscar Prado Rubianes, Marcia Viltres Portales

Redacción-borrador original: Margarita Edelia Villanueva Tagle y José Alejandro Ricardo García

Redacción-revisión y edición: Margarita Edelia Villanueva Tagle, Mario Simeón Pomares Alfonso, Yusleydi Enamorado Horrutiner, Tania Farías Piñeira, José Alejandro Ricardo García, Mirella Peña Icart

#### **Financiamientos**

Para la realización de este trabajo de investigación el Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales y la Facultad de Química,

Universidad de La Habana, ofrecieron sus laboratorios y parte de los recursos. La investigación fue soportada fundamentalmente con el financiamiento de los Proyectos RECOPHARMA, Horizon 2020, número 778266 de la Unión Europea y el Proyecto Nacional de Ciencias Básicas (2021-2023) PN223LH010-016: "Materiales de avanzada y métodos modernos para el análisis de muestras naturales e industriales en beneficio de importantes sectores de la economía nacional y el medio ambiente".

#### **Cómo citar este artículo**

Villanueva Tagle ME, Lombana Fraguela R, Pomares Alfonso MS, Valiente Malmagro M, Peña Icart M, Farías Piñeira T, et al. Remoción y concentración de contaminantes farmacéuticos de agua residual mediante extracción con sorbentes novedosos. An Acad Cienc Cuba [internet] 2024 [citado en día, mes y año];14(3):e1648. Disponible en: <http://www.revistaccuba.cu/index.php/revacc/article/view/1648>

El artículo se difunde en acceso abierto según los términos de una licencia Creative Commons de Atribución/Reconocimiento-NoComercial 4.0 Internacional (CC BY-NC-SA 4.0), que le atribuye la libertad de copiar, compartir, distribuir, exhibir o implementar sin permiso, salvo con las siguientes condiciones: reconocer a sus autores (atribución), indicar los cambios que haya realizado y no usar el material con fines comerciales (no comercial).

© Los autores, 2024.

