

Katarzyna Agnieszka Piekacz , Beata Szczepanik 

Uniwersytet Jana Kochanowskiego w Kielcach, Wydział Nauk Ścisłych i Przyrodniczych, Instytut Chemii,
Zakład Chemii Fizycznej i Teoretycznej, ul. Uniwersytecka 7, 25-406 Kielce
e-mail: katarzyna.piekacz@interia.pl

ZASTOSOWANIE MINERAŁÓW ILASTYCH DO USUWANIA TETRACYKLINY I CYPROFLOKSACYNY Z WODY APPLICATION OF CLAY MINERALS FOR REMOVING TETRACYCLINE AND CIPROFLOXACIN FROM WATER

ABSTRACT

The occurrence of antibiotics in the environment even at low concentrations for long periods of time can cause risks to the environment and human health. Currently, they are not completely eliminated from effluents and enter the environment. Thus, it is important to design effective and low-cost technologies to remove these compounds from water. Adsorption is a simple, efficient, and inexpensive technique. For the removal of antibiotics, clay minerals have gained attention as materials that are readily available, inexpensive and have good removal efficiencies. Therefore, the purpose of this work was to investigate the feasibility of using three clay minerals – bentonite, halloysite and montmorillonite to remove two selected antibiotics from water tetracycline and ciprofloxacin. The effects of adsorbent type, mass, and concentration on the adsorption process of these compounds from water were studied. The mass and concentration dependent removal rates of tetracycline on bentonite are 90-97%, on montmorillonite 48-98%, and on halloysite 20-82%, respectively. For ciprofloxacin on bentonite, they are 82-91%, on montmorillonite 79-100%, and on halloysite 48-91%, respectively. The kinetics of the adsorption process of tetracycline and ciprofloxacin on bentonite was also investigated. The study showed that adsorption occurs according to a pseudo-second-order kinetic model for both antibiotics. The adsorption process of tetracycline and ciprofloxacin follows the Langmuir model. The adsorption capacities for bentonite are: 87,72 mg/g for tetracycline and 95,24 mg/g for ciprofloxacin. All the clay minerals studied can be used as adsorbents to remove these antibiotics from water.

KEY WORDS: antibiotics, clay minerals, adsorption, kinetics.

STRESZCZENIE

Występowanie antybiotyków w środowisku nawet przy niskich stężeniach przez długi czas może powodować zagrożenie dla środowiska naturalnego i ludzkiego zdrowia. Obecnie antybiotyki nie są w pełni usuwane ze ścieków i przedostają się do środowiska wodnego. Zatem istotne jest poszukiwanie skutecznych i tanich technologii usuwania tych związków z wody. Adsorpcja jest techniką prostą, wydajną i niedrogą. Wśród adsorbentów stosowanych do usuwania antybiotyków z wody zwracają uwagę minerały ilaste jako materiały łatwo dostępne, tanie i o dobrej wydajności usuwania. Celem tej pracy było zbadanie możliwości zastosowania trzech minerałów ilastych – bentonitu, haloizytu oraz montmorylonitu do usuwania dwóch wybranych antybiotyków z wody - tetracykliny i cyprofloksacyny. Zbadano wpływ rodzaju adsorbentu, masy adsorbentu i stężenia roztworu antybiotyku na proces adsorpcji tych związków z wody. Wartości stopnia usuwania tetracykliny w zależności od masy i stężenia na bentonicie wynoszą odpowiednio 90-97%, na montmorylonicie 48-98%, a na haloizycie 20-82%. W przypadku cyprofloksacyny na bentonicie wynoszą odpowiednio 82-91%, na montmorylonicie 79-100%, na haloizycie 48-91%. Zbadano również kinetykę procesu adsorpcji tetracykliny i cyprofloksacyny na bentonicie. Badania wykazały,

STRESZCZENIE że adsorpcja zachodzi zgodnie z modelem kinetycznym pseudo-drugiego rzędu dla obydwu antybiotyków na bentonicie. Proces adsorpcji tetracykliny i cyprofloksacyny przebiega zgodnie z modelem Langmuira. Pojemności adsorpcyjne dla bentonitu wynoszą: 87,72 mg/g w przypadku tetracykliny i 95,24 mg/g w przypadku cyprofloksacyny. Wszystkie badane minerały ilaste mogą być wykorzystane jako adsorbenty do usuwania tych antybiotyków

SŁOWA KLUCZOWE: antybiotyki, minerały ilaste, adsorpcja, kinetyka.

WPROWADZENIE

Antybiotyki są najczęściej stosowanymi lekami wśród farmaceutyków, co powoduje, że ich konsumpcja na świecie stale rośnie. Związane jest to z ciągłym wzrostem populacji ludzi i rosnącym zapotrzebowaniem na białko zwierzęce. Oprócz antybiotyków stosowanych u ludzi, również w hodowli zwierząt wykorzystuje się bardzo często duże ilości tych związków (Kovalakova et al., 2020).

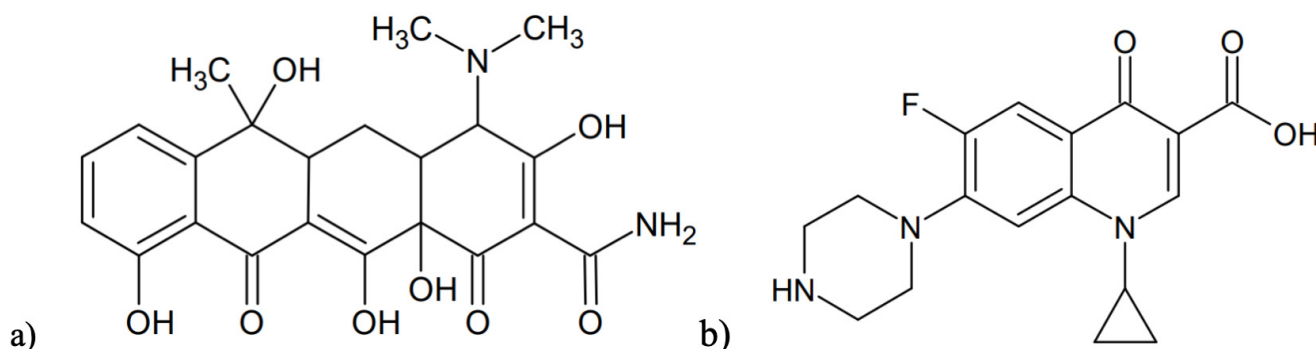
Antybiotyki często nie są w pełni metabolizowane, około 50-80% antybiotyku jest wydalone w aktywnej postaci (Gothwal and Shashidhar, 2015). Obecność antybiotyków w zbiornikach wodnych stanowi zagrożenie dla zdrowia ludzkiego i środowiska naturalnego (Liu et al., 2019). Najbardziej niepokojące są pozostałości tych antybiotyków, które mogą indukować geny oporności na antybiotyki (Antibiotic Resistans Genes – ARGs). Obecnie oczyszczalnie ścieków nie usuwają całkowicie antybiotyków. Stężenia związków farmaceutycznych w ściekach domowych zazwyczaj podawane są w zakresie ng do $\mu\text{g}/\text{dm}^3$, ich stężenie może sięgać mg/dm^3 w ściekach szpitalnych i przemysłu farmaceutycznego (Maged et al., 2020). Batt et al., określili występowanie wybranych antybiotyków w oczyszczalniach ścieków, np. stężenie cyprofloksacyny wynosiło 0,2-1,4 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$, a tetracykliny 0,061-1,1 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ (Batt et al., 2007). Zatem potrzebne jest opracowanie nowych, tanich i skutecznych technologii usuwania tych substancji z wody.

Adsorpcja jest powszechnie stosowaną techniką usuwania związków organicznych z roztworów wodnych (Ahmed et al., 2015). Jako adsorbenty do usuwania antybiotyków z wody zaproponowano między innymi węgle aktywne, zeolity, hydrożele oraz tlenek grafenu. Stosowanie tych materiałów jako adsorbentów ma ograniczenia związane z niskim stopniem usuwania, wysokim kosztem otrzymywania i brakiem możliwości recyklingu. Obiecującymi adsorbentami antybiotyków są minerały ilaste. Posiadają one wiele zalet jak łatwa dostępność, niski koszt, duża powierzchnia właściwa. Ponadto minerały ilaste można poddawać różnym modyfikacjom poprawiając ich zdolności adsorpcyjne związków organicznych (Haciosmanoğlu et al., 2022).

Celem tej pracy było zbadanie możliwości zastosowania trzech minerałów ilastych: bentonitu (BT), haloizytu (HW) i montmorylonitu (MT) do usuwania tetracykliny i cyprofloksacyny z wody. Zbadano wpływ masy adsorbentu oraz czasu kontaktu adsorbentu z adsorbentem na proces adsorpcji.

MATERIAŁY I METODY

Do przeprowadzenia badań wykorzystano: bentonit magnezowy (Tolsa), montmorylonit (Sigma Aldrich), haloizyt (kopalnia „Dunino”, koło Legnicy), chlorowodorek tetracykliny (Pol Aura), cyprofloksacynę (Pol Aura) (rys. 1) oraz wodę dejonizowaną.



RYSUNEK 1. Wzór strukturalny tetracykliny (a) i cyprofloksacyny (b). Opracowanie własne.

APARATURA

Parametry struktury porowatej bentonitu oraz haloizytu wyznaczono na podstawie niskotemperaturowych izoterm adsorpcji-desorpcji azotu (-196°C) z użyciem objętościowego analizatora adsorpcyjnego ASAP 2020 firmy Micromeritics. Przed wykonaniem pomiaru próbki odgazowano w temp. 200°C przez 2 godz. Powierzchnia właściwa została wyznaczona za pomocą metody Brunauera-Emmetta-Tellera (SBET) na podstawie uzyskanych izoterm adsorpcji w przedziale ciśnień względnych 0,05-0,2 biorąc pod uwagę powierzchnię zajmowaną przez pojedynczą cząsteczkę azotu w monowarstwie adsorpcyjnej ($0,162\text{ nm}^2$). Całkowitą objętość porów (V_p), która jest sumą objętości mikroporów (V_{mi}) oraz objętości mezoporów (V_{me}) wyznaczono z jednego punktu izoterm adsorpcji azotu odpowiadającemu ciśnieniu względnemu $p/p_0 = 0,99$. Obliczono również mezoporowatość jako stosunek V_{me}/V_t (Choma et al., 2012). Widma FT-IR zarejestrowano przy użyciu spektrometru Perkin-Elmer Spectrum 400 FT-IR/FT-NIR, który posiada monolityczny kryształ diamentowy i przystawkę ATR.

Spektrofotometr UV-Vis Shimadzu UV-1800 używano do rejestracji widm absorpcji w zakresie UV-Vis roztworów tetracykliny oraz cyprofloksacyny przed i po adsorpcji.

METODYKA POMIARÓW ADSORPCJI

Masy adsorbentów wynosiły od 0,01 g do 0,1 g, a stężenia roztworów antybiotyków od 15 do 50 mg/dm^3 . Naważkę adsorbentu umieszczano w kolbie stożkowej, po czym dodawano określoną objętość roztworu antybiotyku i wytrząsano przez 24 godz. Po tym czasie z roztworu pobierano próbkę (za pomocą strzykawki z filtrem) i mierzono widma absorpcji roztworu w kuwetach kwarcowych o grubości warstwy 1 cm z zastosowaniem wody dejonizowanej jako roztworu odniesienia. Dla roztworów tetracykliny wartość absorbancji odczytywano przy długości fali 357 nm, a dla roztworów cyprofloksacyny przy długości fali 271 nm.

$$\%R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \cdot 100\% \quad (1)$$

gdzie:

C_0 – stężenie początkowe roztworu antybiotyku (mg/dm^3),

C_e – stężenie równowagowe roztworu antybiotyku (mg/dm^3)

Pojemność adsorpcyjną q_e (mg/g) wyznaczono na podstawie równania:

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} \cdot V \quad (2)$$

gdzie:

m – masa minerału (g),

V – objętość roztworu antybiotyku (dm^3)

WYNIKI I DISKUSJA

CHARAKTERYSTYKA MINERAŁÓW

W tabeli 1 przedstawiono parametry struktury porowatej bentonitu, haloizytu oraz montmorylonitu. Bentonit i montmorylonit posiadają dużo większą wartość powierzchni właściwej (S_{BET}) niż haloizyt. Wszystkie minerały charakteryzują się mezoporowatością sięgającą 88-99%.

Głównym składnikiem bentonitu jest montmorylonit (Zuzana et al., 2012), ponadto zawiera on również kwarc, gips, kalcyt, dolomit, skałęń, muskowitz, plagioklas, biotyt i związki żelaziste (Reddy et al., 2017).

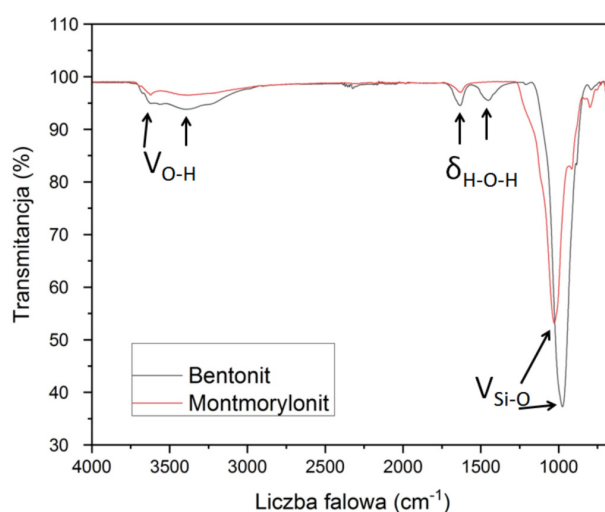
Rys. 2 i 3 przedstawiają widma absorpcji minerałów w zakresie podczerwieni. W widmach obserwuje się pasma charakterystyczne dla minerałów ilastych. W widmach przedstawionych na rysunku 2 widać wyraźne różnice. W widmie montmorylonitu nie pojawia się pasmo w zakresie liczb falowych $1400\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$, ponadto pasma mają mniejszą intensywność. Pasma pojawiające się przy liczbie falowej 3622 cm^{-1} spowodowane jest drganiem rozciągającymi strukturalnych grup hydroksylowych ($\nu_{\text{O-H}}$). Symetrycznym

TABELA 1. Parametry struktury porowatej adsorbentów.

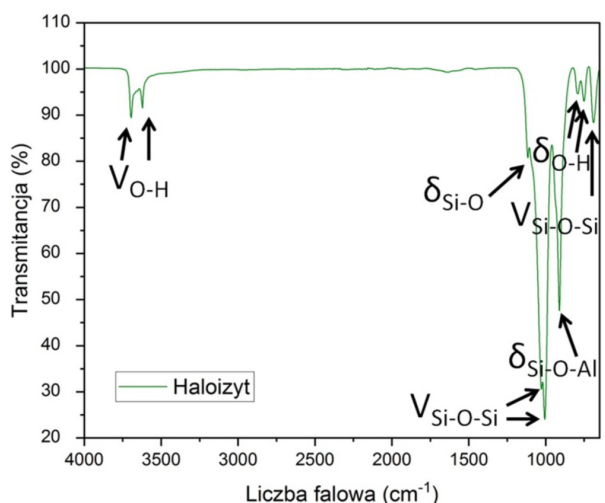
Adsorbent	S_{BET} (m ² /g)	V_t (cm ³ /g)	V_{mi} (cm ³ /g)	V_{me} (cm ³ /g)	Mezoporowatość (%)	Odnosnik literaturowy
BT	206,2	0,2419	0,0290	0,2129	88	-
MT	164,8	0,2710	0,0170	0,2540	94	Shattar et al., 2017
HW	51,9	0,2352	0,0019	0,2333	99	-

i asymetrycznym drganiom rozciągającym grup OH (ν_{OH}) odpowiada pasmo przy liczbie falowej 3388 cm⁻¹. Przy liczbie falowej 1622 i 1629 cm⁻¹ występuje pasmo odpowiadające drganiom zginającym cząsteczek wody (δ_{H-O-H}). W zakresie liczb falowych 950-1100 cm⁻¹ pojawiają się pasma, które odpowiadają drganiom rozciągającym wiązania Si-O (ν_{Si-O}) (Olegario and Gili, 2021; Banik et al., 2015).

W widmie haloizytu (rys. 3.) można zaobserwować dwa charakterystyczne pasma, które odpowiadają drganiom rozciągającym wiązań OH połączonych z dwoma atomami glinu (ν_{O-H}) przy liczbach falowych 3695 i 3622 cm⁻¹. Drgania rozciągające wiązania Si-O-Si ($\nu_{Si-O-Si}$) przypisuje się liczbom falowym 1028, 1006 i 689 cm⁻¹. Pasma przy liczbie falowej 911 cm⁻¹ ($\delta_{Si-O-Al}$) odpowiada drganiom deformacyjnym grup OH (obecnych wewnątrz haloizytu), a pasma przy liczbach falowych 791 i 751 cm⁻¹ odpowiadają drganiom deformacyjnym grup hydroksylowych (δ_{O-H}) (Szczepanik et al., 2015).



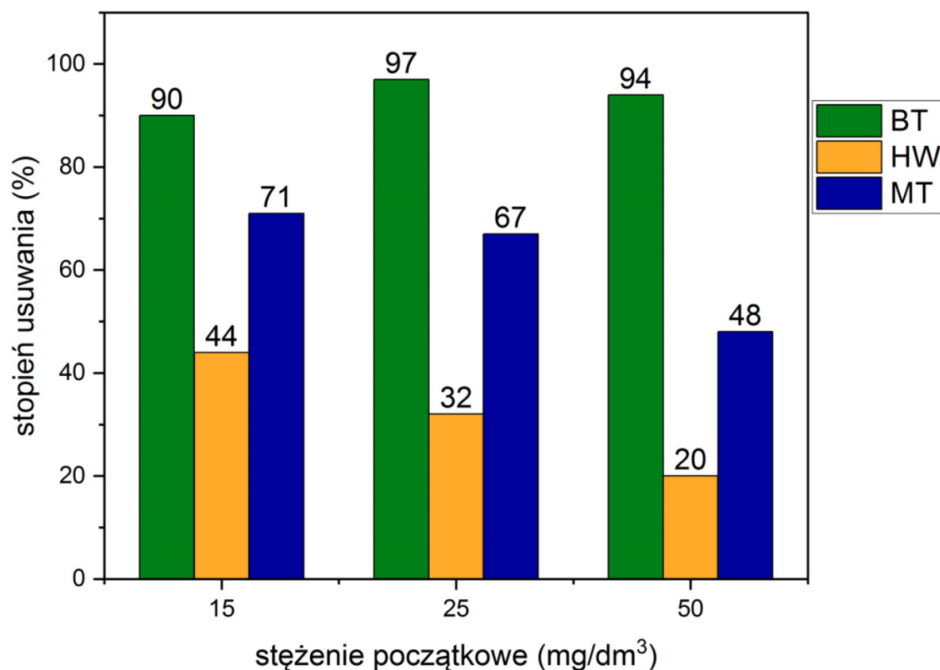
RYSUNEK 2. Widma FT-IR bentonitu i montmorylonitu.



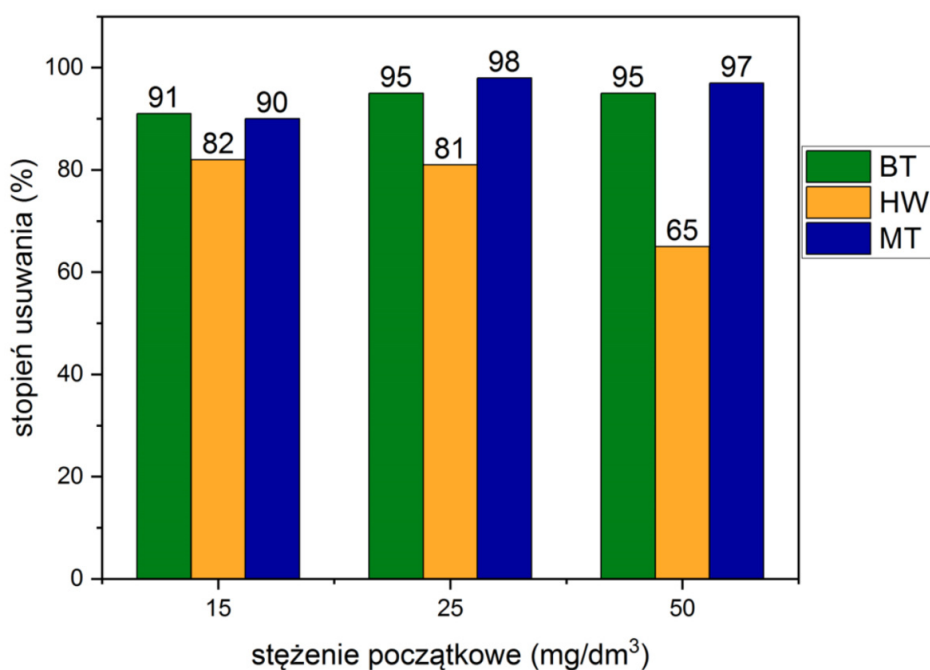
RYSUNEK 3. Widmo FT-IR haloizytu.

ADSORPCJA TETRACYKLINY/CYPROFLOKSACYNY NA MINERALE ILASTYM

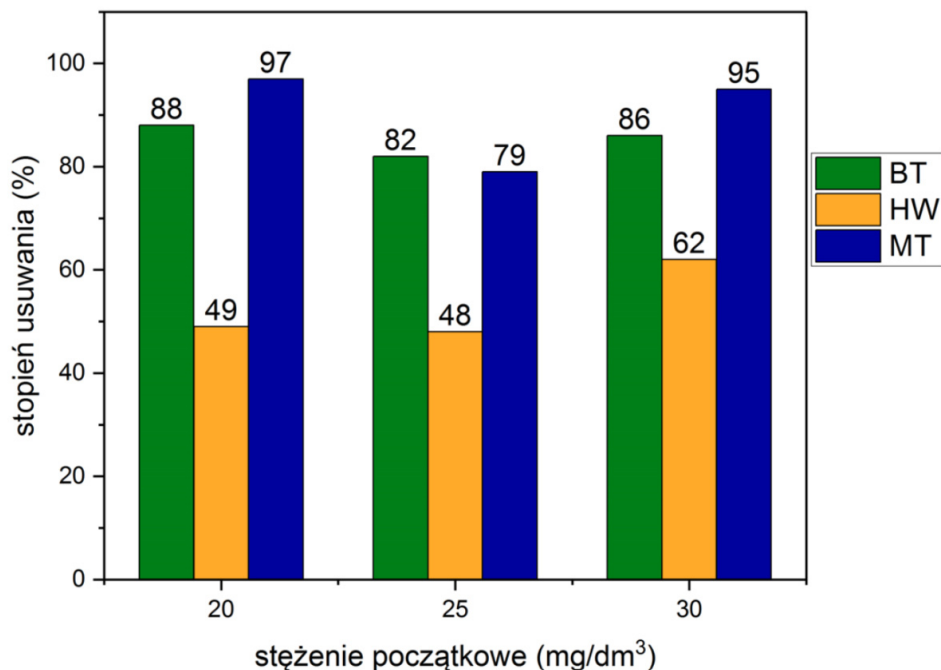
Wpływ stężenia roztworu oraz masy minerału ilastego na adsorpcję antybiotyku przedstawiono na rys. 4 - 7. Stopień usuwania antybiotyku wzrasta wraz z zastosowaniem większej masy minerału. Przy zastosowaniu masy adsorbentu 0,01 g (rys. 4) bentonit wykazuje lepsze zdolności adsorpcyjne tetracykliny niż w przypadku pozostałych minerałów. Haloizyt jest mniej wydajnym adsorbentem do usuwania obu antybiotyków. W przypadku zastosowania masy adsorbentu 0,05 g (rys. 6 i 7) wartości stopnia usuwania roztworu tetracykliny sięgają wartości 98%, a dla cyprofloksacyny 100%. Bentonit i montomorillonit w porównywalnym stopniu usuwają cyprofloksacynę z wody niezależnie od stężenia początkowego roztworu antybiotyku. Optymalna ilość adsorbentu do usuwania tetracykliny z wody to masa 0,01 g w przypadku bentonitu. Dla haloizytu by uzyskać podobne wartości stopnia usuwania jak dla bentonitu potrzebna jest pięć razy większa masa adsorbentu.



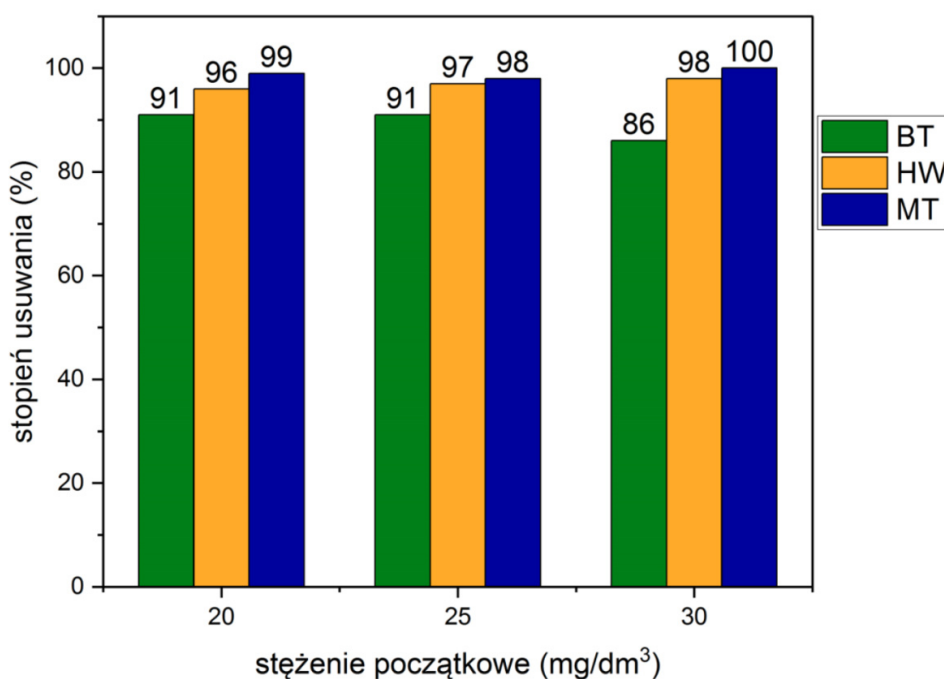
RYSUNEK 4. Wpływ stężenia początkowego na adsorpcję tetracykliny (masa minerału = 0,01 g, objętość roztworu = 50 cm³, czas kontaktu = 24 godz.).



RYSUNEK 5. Wpływ stężenia początkowego na adsorpcję tetracykliny (masa minerału = 0,05 g, objętość roztworu = 50 cm³, czas kontaktu = 24 godz.).



RYSUNEK 6. Wpływ stężenia początkowego na adsorpcję cyprofloksacyny (masa minerału = 0,01 g, objętość roztworu = 50 cm³, czas kontaktu = 24 godz.).



RYSUNEK 7. Wpływ stężenia początkowego na adsorpcję cyprofloksacyny (masa minerału = 0,05 g, objętość roztworu = 50 cm³, czas kontaktu = 24 godz.).

WPLYW CZASU KONTAKTU

Do dalszych badań wybrano bentonit, minerał dobrze adsorbujący wybrane antybiotyki oraz łatwo dostępny. Badania kinetyki procesu adsorpcji tetracykliny i cyprofloksacyny na bentonicie przedstawiono na rys. 8 i 9. W obu przypadkach równowaga adsorpcyjna ustaliła się po około 3 - 4 godzinach. W celu opisanego przebiegu kinetyki adsorpcji wykorzystano równania kinetyczne pseudo-pierwszego i pseudo-drugiego rzędu. Liniowe zależności tych równań przedstawiają równania 3 i 4 (Jedynak et al., 2019).

Badania kinetyczne wykazały, że adsorpcja obu antybiotyków na bentonicie zachodzi zgodnie z modelem kinetycznym pseudo-drugiego rzędu, co może wskazywać na chemisorpcję jako mechanizm procesu adsorpcji.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (4)$$

gdzie:

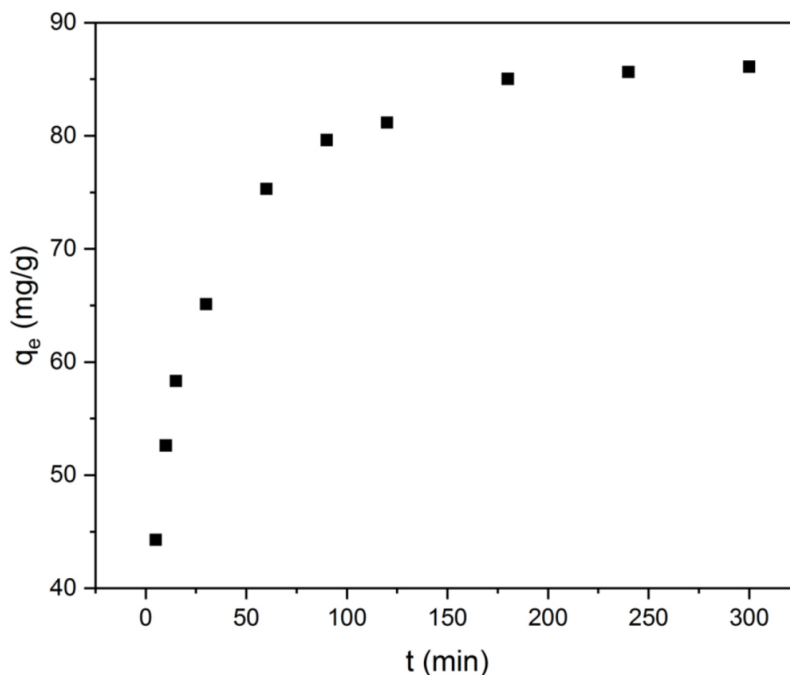
q_e – ilość zaadsorbowanej substancji w stanie równowagi (mg/g)

q_t – ilość zaadsorbowanej substancji po czasie t (mg/g)

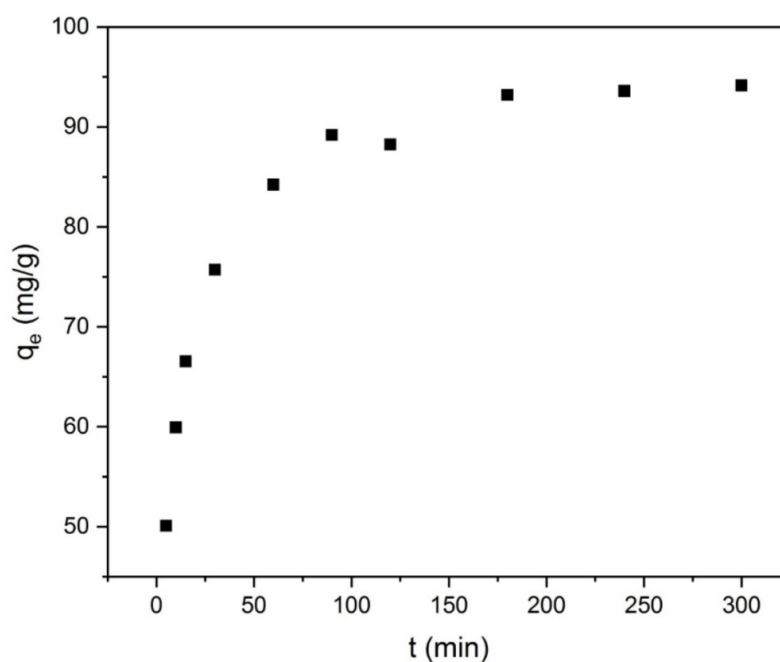
k_1 – stała szybkości reakcji pseudo-pierwszego rzędu (min^{-1})

t – czas kontaktu adsorbentu z adsorbatem (min)

k_2 – stała szybkości reakcji pseudo-drugiego rzędu ($\text{g/mg} \cdot \text{min}$)



RYSUNEK 8. Wpływ czasu kontaktu na adsorpcję tetracykliny (masa minerału = 0,1 g, stężenie początkowe = 20 mg/dm³, objętość roztworu = 500 cm³).



RYSUNEK 9. Wpływ czasu kontaktu na adsorpcję cyprofloksacyny (masa minerału = 0,05 g, stężenie początkowe = 10 mg/dm³, objętość roztworu = 500 cm³).

Proces adsorpcji tetracykliny i cyprofloksacyny przebiega zgodnie z modelem Langmuira. Pojemności adsorpcyjne dla bentonitu wynoszą: 87,72 mg/g w przypadku tetracykliny i 95,24 mg/g w przypadku cyprofloksacyny (tabela 2).

TABELA 2. Wartości pojemności adsorpcyjnej, stałych szybkości i wartości R^2 .

Antybiotyk	q_e (mg/g)	k_2 (g/mg·min)	R^2
Tetracyklina	87,72	0,0016	0,9986
Cyprofloksacyna	95,24	0,0019	0,9990

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

1. W widmach wszystkich minerałów w dwóch obszarach w zakresach liczb falowych: 3300-3700 cm^{-1} oraz 950-1100 cm^{-1} obserwuje się charakterystyczne pasma dla minerałów ilastych. Bentonit i montmorylonit posiadają wyższą powierzchnię właściwą niż haloizyt. Wszystkie minerały są materiałami mezoporowatymi.

2. W przypadku tetracykliny najlepszym adsorbentem okazał się bentonit, przy zastosowaniu masy 0,01 g uzyskano stopień usuwania w granicach 90-97%. W przypadku cyprofloksacyny to montmorylonit jest najwydajniejszym adsorbentem, przy zastosowaniu masy 0,01 g osiągnięto stopień usuwania 79-97%.

3. Badania kinetyczne wykazały, że adsorpcja tetracykliny i cyprofloksacyny na bentonicie zachodzi zgodnie z modelem kinetycznym pseudo-drugiego rzędu, co może wskazywać na chemisorpcję jako mechanizm procesu adsorpcji. Pojemności adsorpcyjne dla bentonitu wynoszą: 87,72 mg/g w przypadku tetracykliny i 95,24 mg/g w przypadku cyprofloksacyny.

4. Wszystkie badane minerały mogą być dobrymi adsorbentami do usuwania tetracykliny i cyprofloksacyny z wody pod warunkiem zastosowania optymalnej masy.

LITERATURA

Ahmed, M. et al. (2015) 'Adsorptive removal of antibiotics from water and wastewater: progress and challenges', *Science of the Total Environment*, 532, pp. 112-126. doi: 10.1016/j.scitotenv.2015.05.130.

Ahmed, M. J. (2017) 'Adsorption of quinolone, tetracycline, and penicillin antibiotics from aqueous solution using activated carbons', *Environmental toxicology and pharmacology*, 50, pp. 1-10. doi: 10.1016/j.etap.2017.01.004.

Banik, N., et al. (2015) 'Synthesis and characterization of organoclay modified with cetylpyridinium chloride', *Bangladesh Journal of Scientific and Industrial Research*, 50(1), pp. 65-70. doi: 10.3329/bjsir.v50i1.23812

Batt, A. L. et al. (2007) 'Comparison of the occurrence of antibiotics in four full-scale wastewater treatment plants with varying designs and operations', *Chemosphere*, 68(3), pp. 428-435. doi:10.1016/j.chemosphere.2007.01.008

Choma, J. et al. (2012) 'Wpływ temperatury karbonizacji na adsorpcyjnej i strukturalne właściwości mezoporowatych węgli otrzymanych metodą miękkiego odwzorowania', *Ochrona Środowiska*, 34(2), pp. 3-8.

Gothwal, R., Shashidhar, T. (2015) 'Antibiotic pollution in the environment: a review', *Clean-Soil, Air, Water*, 43(4), pp. 479-489. doi: 10.1002/clen.201300989.

- Haciosmanoğlu, G. G. et al. (2022) 'Antibiotic adsorption by natural and modified clay minerals as designer adsorbents for wastewater treatment: A comprehensive review', *Journal of Environmental Management*, 317, pp. 1-14. doi: 10.1016/j.jenvman.2022.115397.
- Jedynak, K. et al. (2019) 'Ordered Mesoporous Carbons for Adsorption of Paracetamol and Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drugs: Ibuprofen and Naproxen from Aqueous Solutions', *Water*, 11(5), pp. 1099-1119. doi: 10.3390/w11051099.
- Kovalakova, P. et al. (2020) 'Occurrence and toxicity of antibiotics in the aquatic environment: A review', *Chemosphere*, 251, pp. 1-15. doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.126351.
- Liu, X. et al. (2019) 'Occurrence and fate of antibiotics and antibiotic resistance genes in typical urban water of Beijing', *China. Environmental pollution*, 246, pp. 163-173. doi: 10.1016/j.envpol.2018.12.005.
- Maged, A. et al. (2020) 'Tuning tetracycline removal from aqueous solution onto activated 2:1 layered clay mineral: characterization, sorption and mechanistic studies', *Journal of Hazardous Materials*, 384, 121320, doi: 10.1016/j.jhazmat.2019.121320.
- Olegario, E. M., Gili, M. B. Z. (2021) 'Characterization of Philippine natural bentonite', *Experimental Results*, 2, e25, pp. 1-10. doi:10.1017/exp.2021.16.
- Ravindra Reddy, T., et al. (2017) 'Spectroscopic characterization of bentonite', *J. Lasers Opt. Photonics*, 4(3), pp. 1-4. doi: 10.4172/2469-410X.1000171.
- Shattar, S. F. A. et al. (2017) 'Utilization of montmorillonite as a refining solution for the treatment of ametryn, a second generation of pesticide', *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(4), pp. 3235-3242. doi:10.1016/j.jece.2017.06.031.
- Szczepanik, B. et al. (2014) 'Adsorption of chloroanilines from aqueous solutions on the modified halloysite', *Applied Clay Science*, 101, pp. 260- 264. doi: 10.1016/j.clay.2014.08.013.
- Zuzana, O. et al. (2012) 'Effect of thermal treatment on the bentonite properties', *Arhiv za tehnicke nauke*, 7(1), pp. 49-56. doi: 10.5825/afts.2012.0407.049O.

§ Praca wpłynęła do redakcji: 31.12.2023r.
Zrecenzowano: 02.02.2024r.
Przyjęto do druku: 14.02.2024r.