

ESTUDIO DE LA REMOCIÓN DE QUINOLONAS ($C_{12}H_{12}N_2O_3$) COMO CONTAMINANTES EMERGENTES EN MEDIO ACUOSO UTILIZANDO ARCILLAS ANIÓNICAS Mg/Fe/Al- CO_3 COMO ADSORBENTES

MARTHA ANGÉLICA LEMUS SOLORIO¹

JOSÉ LUIS RIVERA ROJAS¹

ROBERTO GUERRA GONZÁLEZ²

BRYAN ANGEL ZÁRATE VERDUZCO²

MARÍA ESTHER CÁRCAMO ESCALERA²

OMAR ALFONSO FARÍAS VALLE²

ALFONSO LEMUS SOLORIO²

*STUDY OF THE REMOVAL OF QUINOLONES ($C_{12}H_{12}N_2O_3$) AS
EMERGING CONTAMINANTS IN AQUEOUS MEDIA USING
MGB/FE/AL- CO_3 ANIONIC CLAYS AS ADSORBENTS*

RESUMEN

El uso desinformado y excesivo de fármacos ha incrementado en las últimas décadas, lo que conlleva a tener consecuencias en la salud y el medio ambiente. Una disposición irregular de contaminantes emergentes, en específico de fármacos y la falta de regulación de estas sustancias en el agua ha llevado a proponer materiales que aporten información sobre su uso en procesos que aporten a la remoción de estos agentes contaminantes. En este trabajo se estudiaron las propiedades físicas y químicas de arcillas aniónicas en el proceso de adsorción de ácido nalidíxico en solución sintética a condiciones de temperatura y pH controladas. La síntesis de los materiales se llevó a cabo con sales metálicas hidratadas como precursores, posteriormente sometidos a calcinación a 700°C e hidratando los óxidos dobles laminares con solución de la molécula bioactiva de interés, para este caso ácido nalidíxico (NAL). La estructura cristalina se analizó mediante difracción de rayos X (DRX), mientras que los grupos funcionales se identificaron por FT-IR. Los patrones de difracción de rayos X mostraron un parámetro c , de tamaño interlaminar de 10.85 Å. Por medio de la espectroscopia de IR por transformada de Fourier se analizó la presencia de bandas de absorción correspondientes a los grupos funcionales: OH^- , CO_3^{2-} , NO_3^- , Al-OH, Mg-OH y Fe-OH y H_2O presentes, el proceso es una fisisorción, es decir que no existe una interacción química donde las moléculas del adsorbato se adhieren a la superficie del adsorbente llevando a cabo la formación de enlaces químicos tendrían presencia en el espectro FTIR.

1. Facultad de Ciencias Físicomatemáticas, Universidad Michoacana de San Nicolás Hidalgo.
2. Facultad de Ingeniería Química, Universidad Michoacana de San Nicolás Hidalgo.

Correspondencia
1209689x@umich.mx

Fecha de recepción
15 de enero de 2025.

Fecha de aceptación
13 de mayo de 2025.

Palabras clave: aguas residuales; ácido nalidíxico; adsorción; hidrotalcitas sintéticas.

ABSTRACT

The uninformed and excessive use of pharmaceuticals has increased in recent decades, leading to health and environmental consequences. An irregular disposal of emerging pollutants, specifically drugs, and the lack of regulation of these substances in water have led to propose materials that provide information on their use in processes that contribute to the removal of these pollutants. In this work, the physical and chemical properties of anionic clays were studied in the adsorption process of nalidixic acid in synthetic solution at controlled temperature and pH conditions. The synthesis of the materials was carried out with hydrated metal salts as precursors, subsequently subjecting them to calcination at 700°C and hydrating the lamellar double oxides with solution of the bioactive molecule of interest; their evaluation in the separation of the biological molecule of interest was quantified by UV-vis spectroscopy. The characterization of the materials was performed by X-ray diffraction and IR spectroscopy. The X-ray diffraction patterns showed a c-parameter, interlaminar size of 10.85 Å. By means of Fourier transform IR spectroscopy, the presence of absorption bands corresponding to the function groups were analyzed: OH-, CO₃²⁻, NO₃⁻, Al-OH, Mg-OH and Fe-OH and H₂O present, the process is a physisorption, i.e. there is no chemical interaction where the adsorbate molecules adhere to the adsorbent surface carrying out the formation of chemical bonds would have presence in the FTIR spectrum.

Keywords: materials; properties; drugs; synthetic hydrotalcites.

INTRODUCCIÓN

El desarrollo y los hábitos de consumo actuales han dado lugar a la generación de una serie de contaminantes que hasta hace unos años pasaban desapercibidos y para los cuales no se disponía de datos sobre su presencia y sus efectos sobre el medio ambiente.



Los contaminantes emergentes son compuestos químicos de los cuales se sabe relativamente poco o nada acerca de su presencia e impacto en los distintos compartimentos ambientales que de acuerdo con (Deblonde y col., 2011). “Son productos o sustancias químicas nuevas sin estatus regulatorio y cuyos efectos sobre el medio ambiente y la salud humana se desconocen”. Además, la disponibilidad de métodos para su análisis es limitada y costosa. Entre los distintos contaminantes emergentes que nos podemos encontrar en las aguas residuales podemos considerar con respecto a lo dicho por Petrovic y col. (2003):

- Retardantes de llama bromados
- Cloroalcanos
- Pesticidas y plaguicidas
- Compuestos perfluorados
- Sufractantes, también llamados tensoactivos
- Productos de tratamientos de aguas
- Aditivos industriales y subproductos
- Aditivos alimentarios
- Productos de higiene personal
- Nanopartículas

La principal vía de entrada de los contaminantes emergentes en el ciclo del agua es a través de las plantas de tratamiento de aguas residuales según López-Pacheco y col. (2019), ya que estas no suelen ser diseñadas para el tratamiento de contaminantes emergentes lo que facilita su dispersión en el medio acuático, como señala la Agencia Europea del Medio Ambiente (2019), compuestos como lo son los fármacos tienen persistencia química y baja biodegradabilidad, por lo que continuarán en el ciclo del agua, representando una amenaza para los sistemas acuáticos y, potencialmente, la salud humana (Agencia Europea del Medio Ambiente, 2019). Alrededor del mundo, los productos farmacéuticos son utilizados en el área doméstica, hospitalaria, industrial y agrícola de manera generalizada fomentando el ingreso de estas sustancias dentro del ciclo del agua, provocando un impacto en el medio ambiente y su posible incidencia sobre la salud de las personas (López-Pacheco y col., 2019). Una diferenciación clave con otros contaminantes es que su impacto negativo no depende necesariamente de su persistencia en el ambiente, su degradación puede verse sustituida por su integración continuada en el ambiente, ya que son productos comúnmente usados por la población en general.

En cuanto a los posibles efectos sobre la salud y el medio ambiente podemos considerar efectos potencialmente acumulativos de los fármacos a medio o largo plazo alrededor del mundo (Figura 1), pudiendo ocasionar cambios en el medio ambiente o daños en la salud de las personas y proliferación de microorganismos resistentes a los antibióticos.

Las fluoroquinolonas, o quinolonas, son antibióticos sintéticos que inhiben las girasas del ADN (Gellert y col., 1976; Spencer & Panda, 2023). Entre los más prescritos se encuentran el ácido nalidíxico, ciprofloxacino, norfloxacino, ofloxacino, levofloxacino y moxifloxacino. Tienen la capacidad de absorberse por vía oral y se distribuyen ampliamente en todos los tejidos (Macias, 2018).

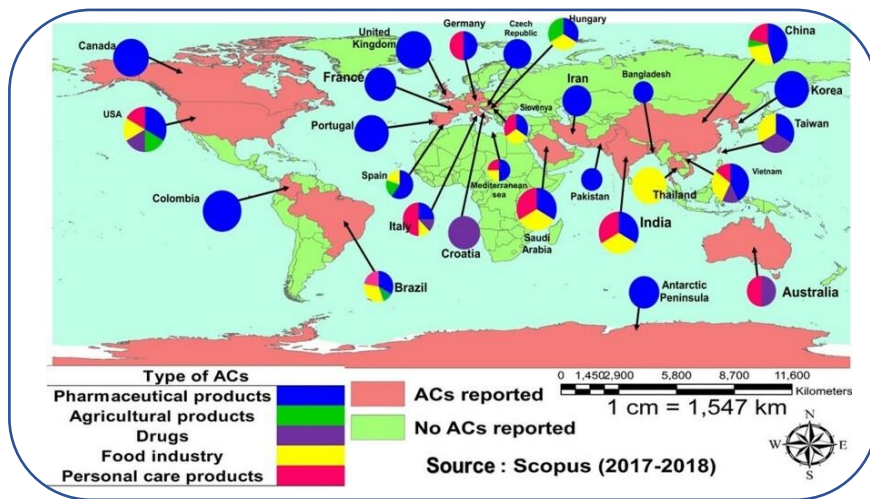


Figura 1. Concentración de contaminantes emergentes en aguas residuales pre y post-tratamiento. Nota. Adaptado de López-Pacheco y col. (2019).

Las quinolonas de primera generación, como el ácido nalidíxico y el ácido pipemídico, han visto reducido su uso en la práctica clínica actual. Su espectro antimicrobiano se limita principalmente a enterobacterias y otros bacilos gramnegativos, mientras que muestran una eficacia mínima o nula contra bacterias grampositivas, patógenos atípicos y microorganismos anaerobios. Desde el punto de vista farmacocinético, estos agentes presentan una baja biodisponibilidad sistémica y concentraciones séricas limitadas, lo que restringe su aplicación terapéutica principalmente al manejo de infecciones urinarias no complicadas. La evolución de esta clase farmacológica llegó con la introducción de un átomo de flúor en la posición 6 de su estructura química, modificaciones que dieron origen a las fluoroquinolonas. En esta categoría mejorada, el norfloxacino como representante de la segunda generación

demonstró una potenciación significativa de su actividad antibacteriana, particularmente frente a microorganismos gramnegativos (Alos, 2009; Naber y Adam, 1998).

Carrillo-Alduenda y col. (2018) destacan que, a pesar del incremento en los padecimientos crónico-degenerativos, las enfermedades infecciosas siguen siendo una causa relevante de morbilidad y mortalidad a nivel global. Según los autores, la Organización Mundial de la Salud (OMS) estima que estas enfermedades representan el 25% de la mortalidad general en todo el mundo, con una incidencia aún mayor en países en vías de desarrollo. Este contexto ha llevado a un uso cada vez más frecuente (y en ocasiones indiscriminado) de antibióticos, particularmente las fluoroquinolonas (Carrillo-Alduenda y col.,2018).

El desarrollo de las quinolonas comenzó en 1962, cuando se realizó el descubrimiento accidental del ácido nalidíxico como subproducto de la síntesis de la cloroquina, compuesto utilizado para el tratamiento del paludismo. Las quinolonas están conformadas por una estructura básica de dos anillos, un nitrógeno en la posición 1, un grupo carboxilo en la posición 3 y un grupo carbonilo en la posición 4 (Figura 2) (Domagala y col., 1986). El ácido nalidíxico fue la primera quinolona que se utilizó como agente antimicrobiano al resultar efectivo principalmente contra bacterias gramnegativas causantes de infección urinaria, la cual dio lugar a la formación de diferentes 544 especies de esta molécula (Jackson y col., 1998).

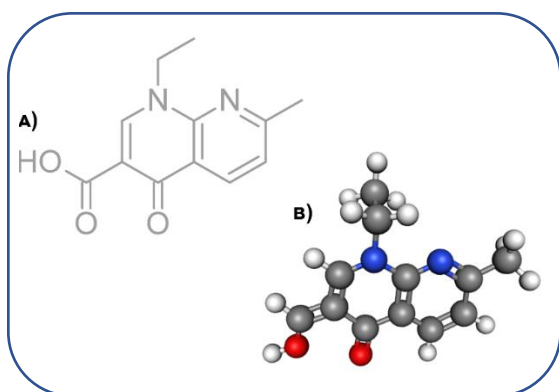


Figura 2. A) Estructura química de Quinolonas; B) Estructura química de ácido nalidíxico ($C_{12}H_{12}N_2O_3$)

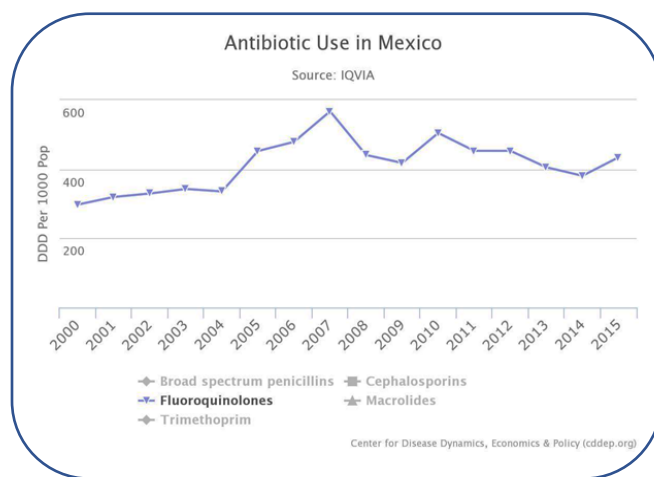
Según la Red Europea de Vigilancia de Resistencia Antimicrobiana (EARS-Net), en 2022 se registró una resistencia del 32% a ciprofloxacino (fluoroquinolona) en aislamientos invasivos de *E. coli* en España (European Centre for Disease Prevention and Control, 2023). Por ello, estas moléculas no están recomendadas como tratamiento empírico en bacterias donde este patógeno

sea sospechoso. Adicionalmente, para contener la propagación de resistencia, se sugiere evitar el uso de quinolonas en cepas ya resistentes al ácido nalidíxico (primera mutación), ya que esto favorece la selección de mutaciones adicionales que conferirían resistencia total a esta clase de antibióticos (Baquero, 1990).

Durante su auge, las quinolonas se consideraron antibióticos seguros (Wolfson & Hooper, 1989), alcanzando gran popularidad durante los años noventa. No obstante, con el paso del tiempo y la acumulación de evidencia clínica posterior a la comercialización, se identificaron riesgos significativos asociados a su uso: lesiones repentinas en tendones (como el de Aquiles, hombro o mano), daños en nervios periféricos, degradación muscular severa, reacciones cutáneas graves, alteraciones psiquiátricas y descensos peligrosos de glucosa en sangre. Debido a estos efectos adversos, en 2018 la Administración de Alimentos y Medicamentos (FDA) recomendó restringir su prescripción como opción terapéutica inicial, reservándose para casos sin alternativas más seguras (Food and Drug Administration, 2018; Macías, 2018).

En la Figura 3, se presentan datos del portal OneHealthtrust, en donde se muestra que hasta el primer lustro de la década pasada el consumo de antibióticos Fluoroquinolones representaba un valor por encima de las 400 dosis diarias por cada 1000 individuos, detectados en sistemas acuáticos.

Figura 3. Administración de fluoroquinolones en México del 2000 al 2015. Adaptado de (OneHealthTrust, 2025): <https://resistancemap.onehealthtrust.org/AntibioticResistance.php>



Se muestra el consumo de Fluoroquinolones por la población mexicana, a partir del 2004, el consumo rebasó las 400 dosis diarias por cada 1000

pacientes, es decir, en un 40 % de los casos de infecciones bacterianas, durante los siguientes 10 años.

Es necesario tomar en cuenta que la exposición continua a presiones selectivas como lo son los antibióticos de amplio espectro (p. ej., uso de Fluoroquinolonas) induce en las bacterias el desarrollo de mecanismos de resistencia multifactoriales. En la actualidad, la resistencia a las quinolonas se considera alta, estando en aumento en todo el mundo para técnicamente todas las especies a las que eran efectivas durante su auge (*Kems y col., 2014*). El uso descontrolado y desinformado de estos antimicrobianos ha generado la aparición de bacterias resistentes a estos agentes. Hasta la fecha, los principales mecanismos implicados en esta resistencia bacteriana han sido las alteraciones en las dianas de las quinolonas, lo que provoca un efecto de impermeabilización de la membrana.

El Índice de farmacorresistencia (IRM) es una técnica de cuantificación de resistencia a antibióticos por parte de una población aplicada a infecciones comunes, subraya la necesidad de desarrollar fármacos contra patógenos emergentes. El (IRM), como medida compuesta compara la capacidad de los antibióticos para tratar infecciones con el alcance de su uso en la práctica clínica. Descrito en una cobertura periodística por la revista Science como el Dow Jones de la farmacorresistencia (*Kupferschmidt, 2013*), el IRM proporciona una medida agregada de la tendencia de la eficacia de los fármacos disponibles, similar al modo en que se utilizan los índices económicos compuestos para seguir la evolución de los precios al consumidor y los valores bursátiles. En un comparativa anteponiendo a México con sus vecinos de América del Norte (Estados Unidos y Canadá), ambos países clasificados del primer mundo, con sistemas de salud desarrollados y una estricta regulación en la prescripción de antibióticos, la nación mexicana, clasificada entre los países en vías de desarrollo cuenta con los índices de resistencia a Fluoroquinolonas más elevados (Figura 4), probablemente esto se deba a factores como la mala praxis médica, automedicación, y contaminación cruzada en efluentes de agua, ya que los microorganismos se exponen constantemente a agentes antibióticos y estos a su vez generan un estrés que les obliga a mutar para adaptarse.

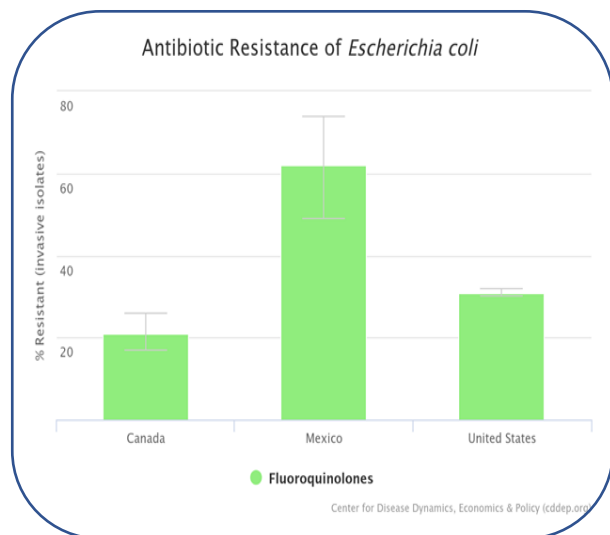


Figura 4. Resistencia de *E. coli* a Fluoroquinolonas en México, Estados Unidos y Canadá al 2015. Fuente: (OneHealthTrust, 2025).

[https://resistancemap.onehealthtrust.org/AntibioticResistance.php#:~:text=Cuadro-,%3F%20Ayuda,-%25%20Resistant%20\(invasive%20isolates](https://resistancemap.onehealthtrust.org/AntibioticResistance.php#:~:text=Cuadro-,%3F%20Ayuda,-%25%20Resistant%20(invasive%20isolates)

De acuerdo a los datos recabados por *One Health Trust*, México tiene los mayores índices de resistencia presentando un 62% de obsolescencia al menos con esta bacteria y este antibiótico en comparación con sus vecinos del norte, de acuerdo con datos de Organización para la Cooperación y Desarrollo Económico (2023) México tiene un atraso en infraestructura sanitaria de 10 a 15 años en comparación con Canadá.

Estudios comparativos realizados sobre la eficiencia de los sistemas de salud en América Latina (Sánchez-Belmont, 2020; Moreno-Sierra y col., 2019) tomando los indicadores de esperanza de vida al nacer y a los 60 años, mortalidad infantil, años de vida perdidos ajustado por discapacidad, parto atendido por personal calificado, inmunización, tasa de partos atendido por personal calificado) los valores representados muestran la eficiencia del gasto de salud por país, en una escala de 0 a 1 (Tabla 1), 1 representa nivel de eficiencia máximo en el gasto que corresponde, valores inferiores muestran la diferencia entre deficiencia actual y deficiencia posible, lo que es un indicativo de la eficiencia del sistema de salud mexicano (0.938) en el estudio realizado; y algunos países dentro de la comparativa anterior.

Tabla 1. Índice de eficiencia de los sistemas de salud en América Latina, 2018

País	Eficiencia promedio en todos los modelos
México	0.938
Venezuela	0.935
Argentina	0.945
Ecuador	0.916

La Figura 5 representa un informe sobre la resistencia de una gran negativa, *Escherichia coli* (*E. coli*), utilizando cuatro familias de antibióticos: fluoroquinolonas, aminopenicilinas, amoxicilina-clavulánico y aminoglucósidos. Factores como un deficiente sistema de salud, falta de capacitación, desinformación e índices altos de pobreza fomentan la automedicación, que a su vez promueve la aparición de cepas multirresistentes. En México, las fluoroquinolonas tienen un índice de resistencia alto respecto a antibióticos aminoglucósidos; amoxicilina/ácido clavulánico, contemporáneo de las quinolonas, guarda un índice de resistencia cercano, las aminopenicilinas, comercializadas desde la década de 1960, tienen un rango de efectividad prácticamente nulo, producto del abuso por parte del consumidor.

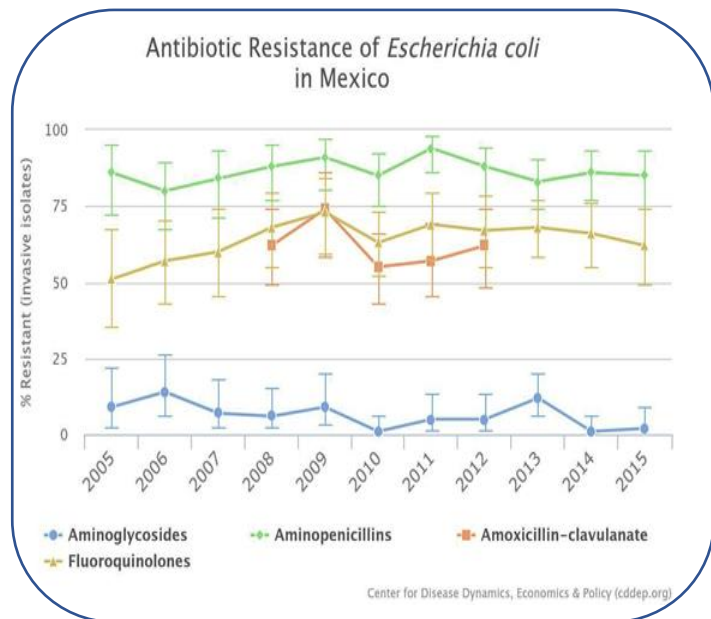


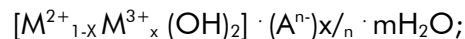
Figura 5. Resistencia a distintas familias de antibióticos por parte de *Escherichia coli* en México. *E. coli* tiene una resistencia de más de 75% a las aminopenicilinas, mientras, las amoxicilina-clavulánico y las fluoroquinolonas, en el rango del 50 al 75 %, las aminoglucósidos presentan menos del 25%. Fuente: (OneHealthTrust, 2025) <https://resistancemap.onehealthtrust.org/AntibioticResistance.php>

Se estima que hasta un 70 % de las quinolonas son excretadas sin cambios conservando principalmente su forma activa (Vigilancia Europea del Consumo de Antimicrobianos, 2010; Zhang y col., 2014), terminando en plantas de tratamientos de aguas residuales donde solo son degradados parcialmente (Cuerda-Correa y col., 2019; Sturini y col., 2012), aunado a esto, al ser antibióticos de amplio espectro tienen un auge en el sector hospitalario, doméstico y pecuario (Adriaenssens y col., 2011; Grave y col., 2012; Van Doorslaer y col., 2014), lo que promueve la contaminación al medio ambiente y a su vez, a mantos acuíferos por escorrentías. A diferencia de otros fármacos como las β -lactámicos y las Tetraciclinas, las fluoroquinolonas tienen una estructura molecular única, que les vuelve resistentes a procesos de degradación tales como hidrólisis, la fotólisis y la acción de enzimas microbianas (Domagala y col., 1986; Van Doorslaer y col., 2020), promoviendo riesgos de contaminación cruzada con microorganismos no objetivo, provocando en estos un estrés de adaptación y la selección generacional de organismos resistentes. Si bien, esta crisis sanitaria que de acuerdo el Grupo de Coordinación Interorganismos sobre Resistencia a los Antimicrobianos, como se cita en Organización Mundial de la Salud, (2019) será la principal causa de muerte para el año 2050 se debe atender desde el control de la prescripción de antimicrobianos, la descontaminación de efluentes de agua debe ser prevista, para evitar la exposición accidental de los microorganismos a compuestos antibióticos y de esta manera prevenir la aparición de nuevas cepas multirresistentes.

Actualmente las propuestas de aplicación de nuevos materiales que aporten conocimiento a la remoción de compuestos de interés como los contaminantes emergentes ha ido en crecimiento. Tal como lo señala (Astasio de la Iglesia, C. 2019) “los Hidróxidos Dobles Laminares (HDL), también conocidos como arcillas aniónicas materiales tipo “hidrotalcita” sintética, son compuestos inorgánicos sintéticos, con estructuras laminares que contienen cationes metálicos M^{++} y M^+ y cuyas superficies quedan cubiertas por grupos hidroxilo. Dado que esta estructura genera láminas con carga positiva, es necesaria la presencia de aniones interlaminares intercambiables, generalmente hidratados, para obtener la neutralidad electrostática”. Los hidróxidos dobles laminares (HDL) comparten similitudes estructurales con la brucita ($Mg(OH)_2$), mineral en el que los iones de magnesio se organizan en una disposición octaédrica unida a grupos hidroxilo circundantes. Sin embargo, a diferencia

de este compuesto, los HDL presentan láminas alternas con cationes trivalentes, lo que amplía sus propiedades químicas (Chica Lara y col., 2016).

La fórmula que representa estos compuestos es la siguiente:



siendo M^{2+} y M^{3+} los cationes metálicos y A^n el anión interlaminar. (Salomao, 2011).

Las arcillas aniónicas, como un grupo general y extendido de nano híbridos inorgánicos en copos con gran capacidad de modificación aniónica, han sido reconocidas durante más de 150 años (Rives y col., 2013). Los comportamientos morfológicos, el área superficial, el tamaño de partícula y la porosidad de las arcillas aniónicas son extremadamente necesarios para describir su estructura. La forma, la morfología y el área superficial exacta de las HDL están determinadas por las condiciones y los métodos de preparación (Yao y col., 2017).

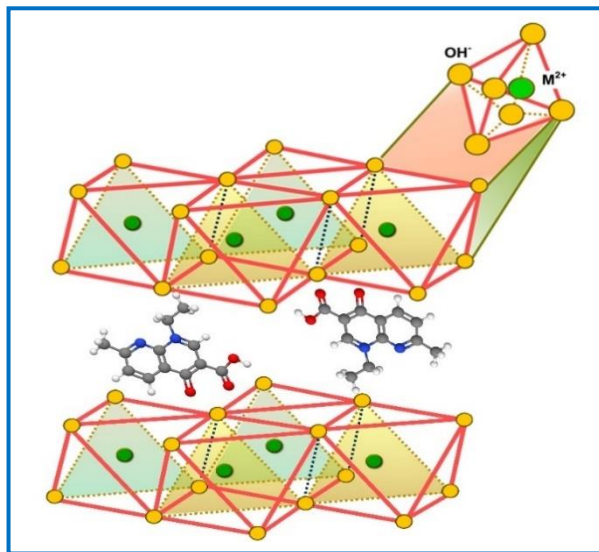


Figura 6. Estructura de laminar tipo brucita de arcillas aniónicas (HDL).

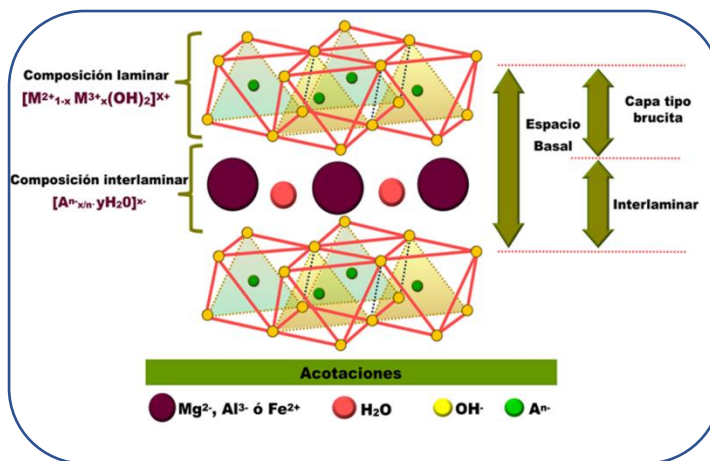
Los HDL cuentan con una serie de propiedades que hacen que estos compuestos sean empleados en distintas actividades industriales (Purohit y col., 2014). Entre las características más importantes se encuentran las siguientes:

- Estabilidad química: esta propiedad se mide en términos de solubilidad en agua. La estabilidad incrementa en el orden $Mg^{2+} < Mn^{2+} < Co^{2+} = Ni^{2+} < Zn^{2+}$ para cationes divalentes, y $Al^{3+} < Fe^{3+}$ para cationes trivalentes.

- Capacidad de intercambio iónico: Los aniones interlaminares están unidos a la estructura por interacciones electrostáticas de baja intensidad y por ello fácilmente se pueden intercambiar con otros aniones (Figura 7) (Bruna-González, 2010).
- Área superficial específica: Este parámetro está relacionado con la porosidad del material, cuanto más poroso es, mayor es el área superficial y por tanto mayor la capacidad de adsorción.
- Capacidad de reconstitución estructural post calentamiento: Son compuestos que tienen la capacidad de regenerar su estructura en capas tras haber sido sometidos a procesos de descomposición térmica (como máximo a 700° C). La regeneración se produce al poner en contacto el compuesto calcinado con disoluciones acuosas en presencia de determinadas especies aniónicas (Bruna-González, 2010).

Este conjunto de características, vuelven a los HDL candidatos sustentables para la remoción de fluoroquinolonas de aguas residuales.

Figura 7. Composición y estructura de arcillas aniónicas (HDL)



MATERIALES Y MÉTODOS

En la Tabla 2 se muestran de manera ordenada los materiales, reactivos y equipos utilizados en el desarrollo experimental.

Tabla 2. Materiales, reactivos y equipos utilizados en el desarrollo experimental

Materiales	Reactivos	Equipos
<ul style="list-style-type: none"> Termómetro de laboratorio 	<ul style="list-style-type: none"> Agua desionizada 	<ul style="list-style-type: none"> Espectrofotómetro UV-Vis Perkin Elmer Lambda 35
<ul style="list-style-type: none"> Vasos precipitados 	<ul style="list-style-type: none"> Sigma-Aldrich K_2CO_3 	<ul style="list-style-type: none"> Difractómetro 0-0 Bruker D8 Advance con radiación $CuK\alpha$
<ul style="list-style-type: none"> Matraz aforado 	<ul style="list-style-type: none"> Sigma-Aldrich KHO 	
<ul style="list-style-type: none"> Matraz Erlenmeyer Tubos de ensayo 	<ul style="list-style-type: none"> EMSURE® Al $(NO_3)_3$ 	<ul style="list-style-type: none"> Plancha de calentamiento Cimarec-Thermo
<ul style="list-style-type: none"> Gradilla 	<ul style="list-style-type: none"> EMSURE® Fe $(NO_3)_3$ 	
<ul style="list-style-type: none"> Cápsula de porcelana Cubetas para espectrofotómetro 	<ul style="list-style-type: none"> Avantor® $C_{12}H_{12}N_2O_3$ 	<ul style="list-style-type: none"> Balanza analítica digital Shimadzu
<ul style="list-style-type: none"> Pinzas para tubo de ensayo Guantes de resistencia al calor Tenazas 	<ul style="list-style-type: none"> Fagalab® $MG(NO_3)_2$ 	<ul style="list-style-type: none"> Mufla mesa 12x12.5x14cm 1100c-Thermolyne

Durante la primera parte de la experimentación se llevó a cabo la preparación de las arcillas aniónicas (HDL) utilizando la variable temperatura durante el proceso (Figura 8), mediante el método de memoria de forma (Figura 9).

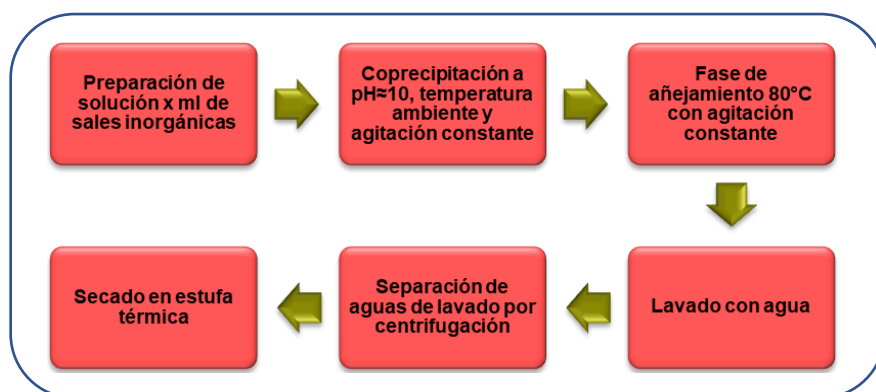


Figura 8. Síntesis de los materiales de partida.

Tras la preparación, los materiales fueron sometidos a calcinación y posteriormente rehidratados con una solución con la molécula bioactiva de

interés, para este caso NAL (ácido nalidíxico), para regresarlos a su estructura de partida, sustituyendo con NAL la región interlaminar. La caracterización de las arcillas aniónicas (HDL) mediante difracción de rayos X (DRX) y espectroscopia de infrarrojo (FT-IR) permitió determinar su estructura, composición y propiedades fisicoquímicas. Para evaluar su capacidad de adsorción, se realizaron ensayos con ácido nalidíxico en solución: 0.5 g del material se pusieron en contacto con la solución bajo condiciones controladas de temperatura y pH, siguiendo el protocolo establecido para materiales tipo hidrotalcita (Cavani y col., 1991).

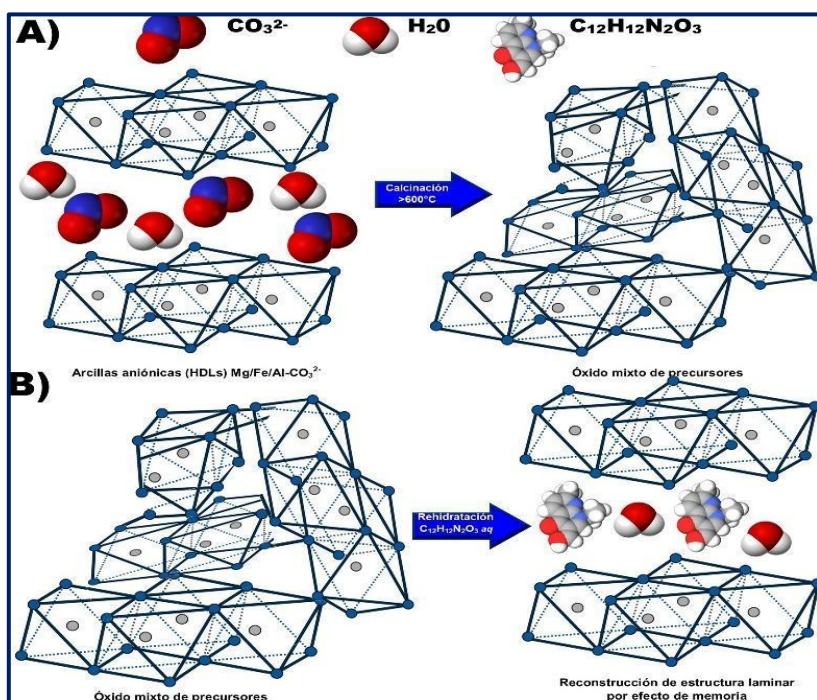


Figura 9. A) Representación de la estructura de las arcillas aniónicas (HDL) por el método de efecto de memoria de forma sometidas a temperaturas mayores a 600°C descomponiendo su estructura; B) Representación de la adsorción de C₁₂H₁₂N₂O₃ por rehidratación de los óxidos mixtos laminares.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 10 se muestran los parámetros que definen como la determinación de la estructura, la estructura obtenida fue cristalina, con adyacentes presentes en la misma lámina, este parámetro se ve influenciado

por la naturaleza del catión, radio iónico y de la relación entre cationes divalentes y trivalentes. El parámetro c es la distancia que existe en el espacio total del apilamiento de las láminas del material, corresponde a tres veces la distancia interlamina (d_{003}) y esta depende del tamaño del anión y del grado de hidratación del material (Cavani y col., 1991). La determinación del espacio interlamina (altura de galería) se calcula mediante la diferencia entre el espacio basal, obtenido a partir de las reflexiones (001) en difracción de rayos X (DRX), y el espesor de la lámina catiónica, cuyo valor depende del arreglo estructural adoptado por las capas en el material (Cavani y col., 1991; Newman y Jones, 1998) (Tabla 3).

ESTRUCTURA DEL MATERIAL

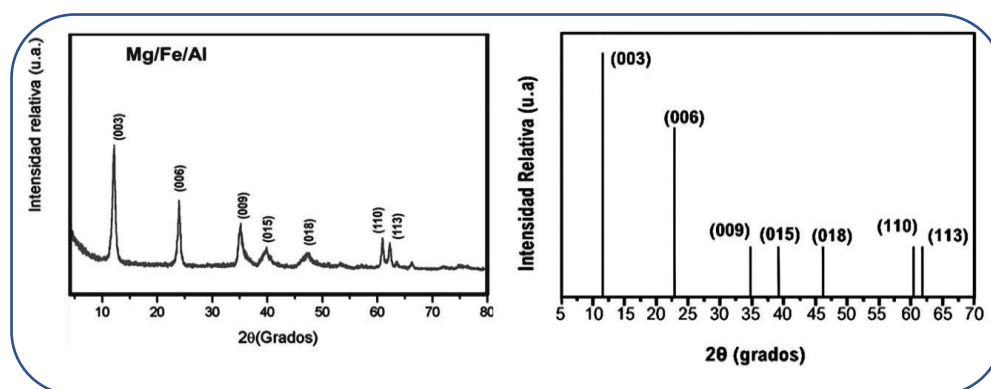


Figura 10. A) Representación de las estructuras de arcillas aniónicas (HDL) por el método de efecto de memoria de forma; B) Representación de la adsorción de $C_{12}H_{12}N_2O_3$ por rehidratación de los óxidos mixtos laminares.

Tabla 3. Parámetros de difracción de rayos x de HDL-Mg/Fe/Al

Parámetro d_{003} (Å)	Parámetro a (Å)	Parámetro c (Å)
7.64	3.10	21.97

PROCESO DE ADSORCIÓN POR LOTES

En la Figura 11 se observa que el material presenta su máxima capacidad de adsorción de la molécula bioactiva NAL a los 90 minutos, después de este tiempo se mantiene constante el porcentaje removido. A condiciones de $20^{\circ}C$

y un $\text{pH} \approx 6$ y 50 mg/L se removió aproximadamente un 50 % de la molécula NAL presente en la solución, en los primeros 15 minutos este material removió un 37 %.

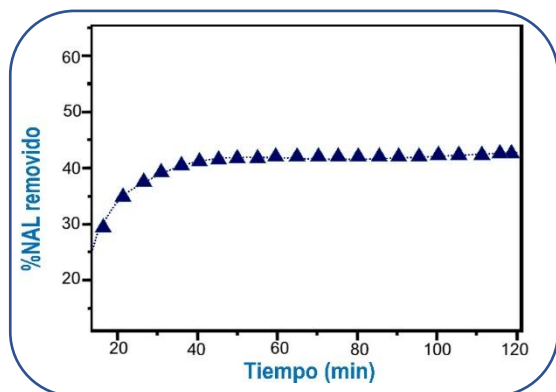


Figura 11. Porcentaje de remoción de NAL mediante arcillas aniónicas

CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES

Como resultado del proceso de adsorción, los patrones de difracción de rayos X (Figura 12), se puede observar en el difractograma del HDL-Mg/Fe/Al (A), no hay evidencia de reflexiones asociadas a la arcilla aniónica antes de la adsorción, lo que indica que la adsorción por el intercambio de aniones fue completa. Tampoco se presentan las reflexiones características pertenecientes al ácido nalidíxico (C), lo que indica que esta molécula no está presente como impureza, sino en la región interlamina. El Difractograma A) se muestra reflexiones asociadas al espacio basal se encuentran desplazadas a ángulos en 2θ , siendo de 8.17° en 2θ con un espacio basal de 10.85 \AA para (c) y un desplazamiento hacia ángulos menores. El aumento interlamina corresponde a 10.8 \AA para la arcilla aniónica.

Respecto a la caracterización por espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR) mostrada en la Figura 13. Después poner a prueba los materiales en la adsorción de ácido nalidíxico A), se observa que todas las bandas se mantienen, pero con una reducción de su intensidad. La disminución significativa de las intensidades espectrales observada durante la adsorción sugiere que este fenómeno está asociado a la interacción química entre los reactivos y los grupos funcionales activos del material, actuando estos como sitios principales de adsorción (Antolinez y col., 2020) para los óxidos mixtos laminares. Se mostraron cambios de las vibraciones características de los grupos funcionales donde se aprecia un incremento significativo

relacionado con las bandas de estiramiento de hidroxilo con enlaces de hidrógeno y H₂O en la superficie y en la capa intermedia.

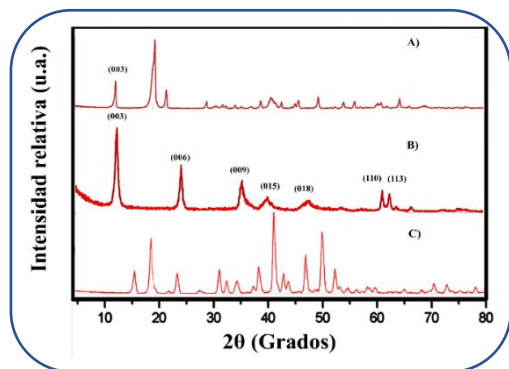
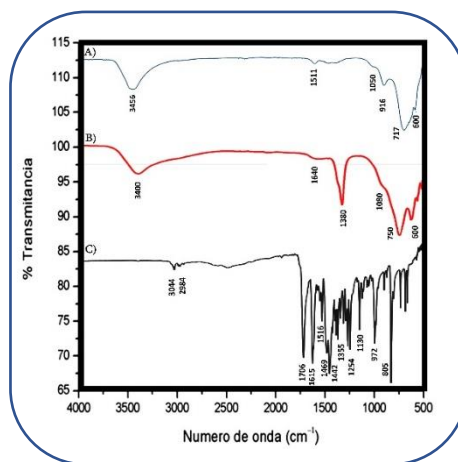


Figura 12. Difractograma de rayos X de materiales Mg/Fe/Al; A) Mg/Fe/Al después de la adsorción; B) Mg/Fe/Al antes de la adsorción; C) Molécula de ácido nalidíxico.

Figura 13. Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR) de materiales Mg/Fe/Al; A) Mg/Fe/Al después de la adsorción; B) Mg/Fe/Al antes de la adsorción; C) Molécula de ácido nalidíxico.



Al no mostrar cambios significativos en el estado de las bandas y grupos funcionales existentes se descarta una quimisorción, es decir que exista una interacción química donde las moléculas del adsorbato (NAL) se adhieren a la superficie del adsorbente llevando a cabo la formación de enlaces químicos tendrían presencia en el espectro FTIR (A). En el mismo material se muestra la ausencia de las pequeñas bandas de absorción asociadas a los iones de carbonato absorbidos. El espectro B) y A) se presenta la banda ancha correspondiente a las vibraciones de los enlaces O—H alrededor de los 3500 cm⁻¹, además de un visible ensanchamiento de ésta, lo que sugiere la formación de puentes de hidrógeno entre el ácido nalidíxico. La banda intensa en cercanía a los 1625 cm⁻¹ se asocia a la vibración de los enlaces COO⁻ que indica la presencia del fármaco.

CONCLUSIONES

La síntesis de los materiales mediante el método de Memoria de forma se llevó a cabo de manera funcional con un parámetro c de 21.97 Å (DRX), mostrando valores del espacio interlaminar aceptables para el hospedaje por adsorción de la molécula de interés (NAL) 7.3 Å (d_{003}). La caracterización de la molécula de ácido nalidíxico y de las arcillas aniónicas por DRX y FTIR previo y posterior a la adsorción brindó un panorama general sobre los posibles factores químicos y térmicos que tendrían intervención en el proceso de adsorción de NAL, así como la influencia del Fe^{2+} en la estructura las arcillas aniónicas de composición Mg/Fe/Al. El proceso de adsorción de la molécula bioactiva en este tipo de materiales presenta resultados de remoción de $\approx 50\%$ en solución sintética a nivel laboratorio con condiciones de temperatura y pH controladas. El camino para aplicaciones posteriores aún presenta desafíos, tales como el aumento en los rangos del pH. Una ventaja sobre otros métodos estudiados en la actualidad es que, los HDL requieren insumos de bajo costo para su síntesis incluso, pueden ser reutilizables como se ha documentado en estudios previos (Bruna-González, 2010) posicionándolos como materiales sostenibles a largo plazo. Si bien, los HDL son prometedores para tratar aguas con trazas de quinolonas, aún se requieren estudios de escalabilidad y ciclos de reutilización para ser candidatos a su uso práctico.

REFERENCIAS

- Alos, J. (2009). Quinolonas. *Enfermedades Infecciosas Y Microbiología Clínica*, 27(5): 290–297. <https://doi.org/10.1016/j.eimc.2009.03.001>
- Antolínez, L. L. P., Astudillo, I. C. P., Aldana, A. P. S., & Atuesta, G. C. P. (2020). Uso de cáscara de cacao (*Theobroma cacao*) para la remoción de cromo en solución acuosa. *Revista EIA*, 17(34): 1–13. <https://doi.org/10.24050/reia.v17i34.1393>

- Astasio de la Iglesia, C. (2019). Estudio del proceso de adsorción de fosfatos en hidróxidos dobles laminares. Trabajo Fin de Grado / Proyecto Fin de Carrera, *E.T.S.I. Industriales (UPM)*. <https://oa.upm.es/56318/>
- Baquero F. (1990). Resistance to quinolones in gram-negative microorganisms: mechanisms and prevention. *European urology*, 17 Suppl 1: 3–12. <https://doi.org/10.1159/000464084>
- Bruna-González, F. (2010). “Aplicación de hidrotalcitas como adsorbentes para la reducción De la contaminación por plaguicidas de aguas y suelos”. Tesis para obtener el grado de Doctora en Ciencias. Universidad de Córdoba, Facultad de Ciencias e Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla (csic). Córdoba.
- Carrillo-Alduenda, J. L., Flores-Murrieta, F. J., & Rodríguez-Alcocer, A. N. (2018). Uso racional de fluoroquinolonas. *Medicina Interna de México*, 34(1): 89–105. <https://doi.org/10.24245/mim.v34i1.1429>
- Cavani, F., Trifirò, F., & Vaccari, A. (1991). Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. *Catalysis Today*, 11(2): 173-301. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(91\)80068-K](https://doi.org/10.1016/0920-5861(91)80068-K)
- Chica Lara, A., Garrigas Soriano, P., Sayas Valero, S., Tarazona Díez, J. V., Ros Pérez, R., & Algarra Del Toro, M. (2016). *Obtención de lactulosa por isomerización de lactosa mediante el empleo de catalizadores heterogéneos basados en hidróxidos dobles laminares (HDL)* [Preparación de lactulosa mediante isomerización de lactosa usando catalizadores heterogéneos basados en hidróxidos dobles laminares (HDL)] (Patente No. ES2537822B1). Oficina Española de Patentes y Marcas. <https://patentimages.storage.googleapis.com/e0/5a/54/f8740e4ac735c0/ES2537822B1.pdf>
- Cuerda-Correa, E. M., Alexandre-Franco, M. F., & Fernández-González, C. (2019). Advanced Oxidation Processes for the Removal of Antibiotics from Water. An Overview. *Water*, 12(1): 102. <https://doi.org/10.3390/w12010102>
- Deblonde, T., Cossu-Leguille, C., & Hartemann, P. (2011). Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 214(6): 442–448. <https://doi.org/10.1016/j.ijheh.2011.08.002>
- Domagala, J. M., Hanna, L. D., Heifetz, C. L., Hutt, M. P., Mich, T. F., Sanchez, J. P., Solomon, M. (1986). New structure-activity relationships of the quinolone antibacterials using the target enzyme. The development and application of a dna gyrase assay. *Journal of medicinal chemistry*, 29(3): 394– 404.
- European Centre for Disease Prevention and Control (ECDC). (2023). Antimicrobial resistance surveillance in Europe. <https://www.ecdc.europa.eu/en/publications-data/antimicrobial-resistance-surveillance-europe-2023>

- European Environment Agency. (9 de octubre de 2019). *Urban waste water treatment for 21st century challenges*. European Environment Agency. <https://www.eea.europa.eu/publications/urban-waste-water-treatment-for/urban-waste-water-treatment>
- Gellert, M., Mizuuchi, K., O’Dea, M. H., & Nash, H. A. (1976). DNA gyrase: an enzyme that introduces superhelical turns into DNA. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 73(11): 3872–3876. <https://doi.org/10.1073/pnas.73.11.3872>
- Jackson, L. C., Machado, L. A. y Hamilton, M. L. (1998). Quinolonas y terapia antimicrobiana. *Acta médica*, 8(1): 58–65. <https://revactamedica.sld.cu/index.php/act/article/view/655>
- López-Pacheco, I. Y., Silva-Núñez, A., Salinas-Salazar, C., Arévalo-Gallegos, A., Lizarazo-Holguín, L. A., Barceló, D. y Parra-Saldívar, R. (2019). Anthropogenic contaminants of high concern: Existence in water resources and their adverse effects. *Science of the Total Environment*, 690(1): 1068-1088. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.06.459>
- Macías, A. E. (2018). Abuso en la prescripción de fluoroquinolonas para el tratamiento de infecciones urinarias. *Revista Mexicana de Urología*, 78(5): 345-346. <https://revistamexicanadeurologia.org.mx/index.php/rmu/article/view/641/847>
- Naber, K. G., & Adam, D. (1998). Classification of fluoroquinolones. *International journal of antimicrobial agents*, 10(4): 255–257. [https://doi.org/10.1016/s0924-8579\(98\)00059-4](https://doi.org/10.1016/s0924-8579(98)00059-4)
- Newman, S. P., & Jones, W. (1998). Synthesis, characterization and applications of layered double hydroxides containing organic guests. *New Journal of Chemistry*, 22(2): 105-115. <https://doi.org/10.1039/A708319J>
- Office of the Commissioner. (10 de julio de 2018). *FDA updates warnings for fluoroquinolone antibiotics on risks of mental health and low blood sugar adverse reactions*. U.S. Food and Drug Administration. <https://www.fda.gov/news-events/press-announcements/fda-updates-warnings-fluoroquinolone-antibiotics-risks-mental-health-and-low-blood-sugar-adverse>
- OneHealthTrust (2025). ResistanceMap: Antibiotic Use. OneHealthTrust. <https://resistancemap.onehealthtrust.org/AntibioticUse.php>
- OneHealthTrust. (2023). *ResistanceMap: Tracking Antimicrobial Resistance Worldwide*. ResistanceMap. <https://resistancemap.onehealthtrust.org/index.php>
- Organización Mundial de la Salud (2019, 29 de abril). Un nuevo informe insta a actuar con urgencia para prevenir una crisis causada por la resistencia a los antimicrobianos. Organización Mundial de la Salud. <https://www.who.int/es/news/item/29-04-2019-new-report-calls-for-urgent-action-to-avert-antimicrobial-resistance-crisis>

- Petrovic M., Barceló, D. y Gonzalez, S. (2003). Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 22: 685-696.
- Purohit, P. J., Wang, D., Wurm, A., Schick, C., & Schönhals, A. (2014). Comparison of thermal and dielectric spectroscopy for nanocomposites based on polypropylene and Layered Double Hydroxide – Proof of interfaces. *European Polymer Journal*, 55: 48–56. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2014.03.005>
- Rives, V., del Arco, M. y Martín. C. (2013). Layered double hydroxides as drug carriers and for controlled release of non-steroidal antiinflammatory drugs (NSAIDs): A review. *Journal of Controlled Release*;169: 28–39.
- Rodríguez-Martínez, J.M. (2005). Mecanismos de resistencia a quinolonas mediada por plásmidos. *Revista Enfermedades infecciosas y microbiología clínica*, 23(1): 25-31. Doi: 10.1157/13070406.
- Salomao, R., Milena, L., Wakamatsu, M., y Pandolfelli, V. C. (2011). Hydrotalcite synthesis via co-precipitation reactions using MgO and Al(OH)₃ precursors. *Ceramics International*, 37(8): 3063–3070. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.05.034>
- Sánchez-Belmont, M. (2020). Estudio comparativo de los sistemas de salud en América Latina. CISS. <https://ciss-bienestar.org/cuadernos/pdf/Estudio-comparativo-de-los-sistemas-de-salud-en-America-Latina.pdf>
- Spencer, A. C. y Panda, S. S. (2023). DNA Gyrase as a Target for Quinolones. *Biomedicines*, 11(2): pp. 371. <https://doi.org/10.3390/biomedicines11020371>
- Sturini, M., Speltini, A., Maraschi, F., Profumo, A., Pretali, L., Irastorza, E. A., Fasani, E. y Albini, A. (2012). Photolytic and photocatalytic degradation of fluoroquinolones in untreated river water under natural sunlight. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 119–120: 32–39. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.02.008>
- Van Doorslaer, X., Dewulf, J., Van Langenhove, H. y Demeestere, K. (2014). Fluoroquinolone antibiotics: An emerging class of environmental micropollutants. *The Science of the Total Environment*, 500–501: 250–269. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.08.075>
- Wolfson, J. S. y Hooper, D. C. (1989). Fluoroquinolone antimicrobial agents. *Clinical Microbiology Reviews*, 2(4): 378–424. <https://doi.org/10.1128/CMR.2.4.378>
- Yao, W., Yu, S., Wang, J., Zou, Y., Lu, S., Ai, Y., Alharbi, N. S., Alsaedi, A., Hayat, T. y Wang, X. (2017). Enhanced removal of methyl orange on calcined glycerol-modified nanocrystalline Mg/Al layered double hydroxides. *Chemical Engineering Journal*, 307: 476–486. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.08.117>