

Universidad Autónoma de Querétaro

Facultad de Química

Remoción de tetraciclina ($C_{22}H_{24}N_2O_8$) presente en agua mediante membranas cerámicas de óxidos mixtos (ZrO_2/TiO_2) impregnadas con gelatina porcina.

Que como parte de los requisitos para obtener el Grado de

Maestra en Ciencia y Tecnología Ambiental

Presenta

I.A. Jeniffer Giovanna Estrada Pérez

Dirigido por:

Dr. Víctor Pérez Moreno

Secretario

Dr. Miguel Ángel Ramos López

Sinodales

Dr. Juan Campos Guillén

Dr. José Alberto Rodríguez Morales

Dr. Rufino Nava Mendoza

Centro Universitario,
Querétaro, Qro. febrero del 2023.



Dirección General de Bibliotecas y Servicios Digitales de
Información



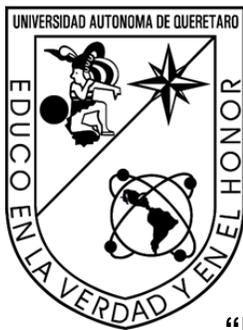
Remoción de tetraciclina ($C_{22}H_{24}N_2O_8$) presente en
agua mediante membranas cerámicas de óxidos mixtos
(ZrO_2/TiO_2) impregnadas con gelatina porcina.

por

Jeniffer Giovanna Estrada Pérez

se distribuye bajo una [Licencia Creative Commons
Atribución-NoComercial-SinDerivadas 4.0 Internacional](#).

Clave RI: FQMAC-300267-0323-1222



Universidad Autónoma de Querétaro

Facultad de Química

“Remoción de tetraciclina ($C_{22}H_{24}N_2O_8$) presente en agua mediante membranas cerámicas de óxidos mixtos (ZrO_2/TiO_2) impregnadas con gelatina porcina.”

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA AMBIENTAL

PRESENTA:

JENIFFER GIOVANNA ESTRADA PÉREZ

DIRIGIDA POR:

DR. VÍCTOR PÉREZ MORENO

Dr. Víctor Pérez Moreno
Director

Firma

Miguel Ángel Ramos López
Asesor

Firma

Juan Campos Guillén
Asesor

Firma

Rufino Nava Mendoza
Asesor

Firma

José Alberto Rodríguez Morales
Asesor

Firma

Agradecimientos

A mi amado esposo que me apoyo e impulso durante toda la maestría.

Al Dr. Víctor por el apoyo durante el desarrollo del proyecto.

Al Dr. Miguel Ángel Ramos López por su guía, apoyo y comprensión.

DECLARACIÓN DE RESPONSABILIDAD DE ESTUDIANTE:

Declaro que los datos propios obtenidos en esta investigación fueron generados durante el desarrollo de mi trabajo de tesis de forma ética y que reporto detalles necesarios para que los resultados de esta tesis sean reproducibles en eventuales investigaciones futuras.

Finalmente, este manuscrito de tesis es un trabajo original en el cual se declaró y dio reconocimiento a cualquier colaboración o cita textual presentados en el documento.



Resumen

En los últimos años, el uso de antibióticos ha aumentado a nivel mundial. Entre los antibióticos más usados, se encuentra la tetraciclina. Debido a su amplia actividad frente a diferentes microorganismos, es utilizada en seres humanos y en la industria agropecuaria. La tetraciclina llega al agua a través de las heces de los humanos y los animales y por medio de escorrentías afectando directamente el desarrollo de microalgas y cianobacterias comprometiendo la cadena trófica de ecosistemas acuáticos. La tetraciclina en cuerpos de agua también está relacionada con la aparición de genes y bacterias resistentes al antibiótico. Diferentes tecnologías se han implementado para eliminar o degradar este compuesto y dentro de las más eficientes y de bajo costo está el uso de membranas cerámicas. En este trabajo se caracterizó la superficie de las membranas antes y después de la impregnación por medio de microscopía electrónica de barrido (SEM) con el fin de observar el cambio en la estructura superficial. Se determinó la capacidad de remoción de tetraciclina con respecto al tiempo por medio de espectrometría UV Vis y se compararon los resultados de remoción obtenidos entre membranas sin tratamiento y membranas impregnadas con gelatina porcina. Se obtuvo un porcentaje de remoción del 84.81% en la membrana impregnada de 5 KD, lo cual fue superior al porcentaje de remoción más alto obtenido en las membranas sin el tratamiento.

Palabras clave: Tetraciclina, membranas cerámicas, gelatina porcina, remoción.

ABSTRACT

In recent years, the use of antibiotics has increased worldwide. Tetracycline is one of the most widely used antibiotics. Due to its wide activity against different microorganisms, it is used in humans and in the agricultural industry. Tetracycline reaches the water through the feces of humans and animals and through runoff, directly affecting the development of microalgae and cyanobacteria, compromising the trophic chain of aquatic ecosystems. Tetracycline in bodies of water is also related to the appearance of antibiotic-resistant genes and bacteria. Different technologies have been implemented to eliminate or degrade this compound and among the most efficient and low cost is the use of ceramic membranes. In this work, the surface of the membranes was characterized before and after impregnation by means of scanning electron microscopy (SEM) in order to observe the change in the surface structure. Tetracycline removal capacity was determined with respect to time by means of UV Vis spectrometry and the removal results obtained between membranes without treatment and membranes impregnated with porcine gelatin were compared. We achieved a removal of 84.81% in the 5 KD impregnated membrane, which was higher than the highest removal percentage obtained in the membranes without the treatment.

Keywords: Tetracycline, ceramic membranes, porcine gelatin, removal.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	10
2. ANTECEDENTES	12
2.2 Contaminantes emergentes	12
2.3. Antibióticos	13
2.3.2 Uso de antibióticos	15
2.4 Tetraciclina: características	16
2.4.1 Efectos de la tetraciclina en el ambiente	17
2.5. Técnicas de remoción de contaminantes emergentes	19
2.5.1 Procesos electroquímicos	19
2.5.2 Procesos de adsorción	19
2.6 Membranas cerámicas	20
3. OBJETIVOS	24
3.1 Objetivo general	24
3.2 Objetivos específicos	24
4. METODOLOGÍA	25
4.1 Montaje del sistema de flujo tangencial	25
4.1.1 Funcionamiento del sistema	26
4.1.2 Medición de flujos	26
4.2 Preparación de soluciones para la impregnación de la membrana	27
4.4 Preparación de las membranas y evaluación de la capacidad de remoción de tetraciclina	28
5. DISEÑO EXPERIMENTAL Y TRATAMIENTO DE DATOS	32
6.RESULTADOS Y DISCUSIÓN	33
7. CONCLUSIONES	41
8. REFERENCIAS	44

Índice de figuras

Figura 1 Estructura química de la tetraciclina (Aldrich, 2021).....	17
Figura 2 Activación de las membranas cerámicas (Cazes et al., 2015).....	22
Figura 3 Diagrama del sistema de flujo tangencial.	26
Figura 4 Montaje de sistema de flujo tangencial	27
Figura 9 Imágenes MEB de membranas cerámicas (a) antes de la impregnación de la gelatina y (b) después de la filtración de la solución con gelatina porcina 10 g/L).....	35
Figura 10 Tiempos de circulación del sistema	35
Figura 11 Imágenes SEM de artículo para comparación (Cazes et al., 2015).	36
Figura 13 Concentraciones obtenidas en el segundo ensayo de remoción con las membranas cerámicas comparado con las membranas cerámicas impregnadas.	38
Figura 14 Espectro FTIR del compuesto de la gelatina porcina	39
Figura 15 Espectro FTIR del compuesto de Tetraciclina.	39

Índice de tablas

Tabla 1 Clasificación de antibióticos de acuerdo con su peso molecular y concentración detectada (Meena et al., 2015).....	15
--	----

1. INTRODUCCIÓN

El consumo mundial de antibióticos ha crecido a un ritmo sostenido de 2000 al 2015 (Klein et al., 2018). En México en este mismo periodo el uso de antibióticos disminuyó de manera importante gracias a los cambios en las políticas públicas y al control de las prescripciones de estos medicamentos para tratamiento humano. Bien, en países como China y Egipto se han investigado las fuentes de origen de los antibióticos que se acumulan en los acuíferos, y se ha demostrado que una gran parte de ellos proviene de la producción de animales para distintos fines, principalmente en la producción de carne, huevo y leche (Han et al., 2018).

La acumulación de estos medicamentos en los cuerpos de agua podría tener efectos tóxicos sobre la salud humana como la creación de genes de resistencia bacteriana, lo cual representa un atraso en el avance de la medicina. Además, deja residuos en los animales por su baja degradación y esto compromete la calidad de los alimentos (Shan et al., 2020).

Entre las moléculas más estudiadas se encuentra la tetraciclina, ya que está presente en varios cuerpos de agua y es un antibiótico comercial usado para las unidades de producción animal. En la producción animal existen riesgos de enfermedades que pueden traducirse en pérdidas económicas, lo cual, promueve entre ganaderos el uso de dichos farmacéuticos (Che et al., 2017).

Desde el 2017, la FDA (Administración de Alimentos y Bebidas) prohibió el uso de los medicamentos importantes para la salud humana, lo que quiere decir que los obsoletos pueden seguir formando parte del proceso de producción animal. El uso de la tetraciclina en el proceso de producción animal se basa en tres diferentes niveles: tratamiento para animales enfermos, controlar un grupo de animales cuando algunos de ellos están enfermos y, por último, como promotores de crecimiento (Mahmoud & Abdel-Mohsein, 2019).

Existen distintos métodos para la remoción de antibióticos del agua como la adición de agentes microbiales que han demostrado la efectiva degradación de estos contaminantes emergentes. Existen otros estudios donde se demuestra que la bio transformación de la tetraciclina por medio de la producción de bio surfactantes permiten mayor remoción del antibiótico que la adsorción y la hidrolisis (Liu et al., 2019)

El objetivo de este proyecto es evaluar el uso de gelatina porcina como tratamiento para membranas cerámicas de óxidos mixtos y determinar su eficiencia para la adsorción de tetraciclina presente en agua respecto al tiempo de contacto, así como evaluar la interacción química de los grupos funcionales de ambos compuestos.

2. ANTECEDENTES

2.1 Contaminación del agua

La huella antropogénica ha alcanzado poco a poco los ecosistemas comprometiendo la calidad del agua. Debido al crecimiento de la población y por ende el aumento de actividades industriales y agropecuarias que involucran el uso del agua, la necesidad de incorporar nuevas técnicas y/o metodologías para el tratamiento de aguas ha sido de vital importancia para mantener la disponibilidad de este recurso. Más del 50% de aguas provenientes de diferentes procesos no reciben un tratamiento antes de ser descargada ocasionando que los cuerpos de agua sean afectados por diferentes compuestos (Zacarías et al., 2017).

2.2 Contaminantes emergentes

Los contaminantes emergentes reciben este nombre porque son compuestos que, si bien han estado presentes desde hace tiempo en diferentes medios, van surgiendo sus efectos de los cuales no hay investigación suficiente y aún no son regulados. En las últimas décadas la presencia de contaminantes emergentes (CE) ha sido de principal interés en muchos estudios debido a que se han encontrado en distintos cuerpos de agua, incluso en la potable. Estos contaminantes entran al ambiente a través de diferentes fuentes antropogénicas además de la contribución geogénica (Devi et al., 2020).

Los contaminantes emergentes (CE) son compuestos químicos de diferente origen y naturaleza química que representan un riesgo para la salud humana y para el ambiente. Entre las características de los CE se encuentra que además de ser persistentes, son solubles en agua, lo que indica que pueden estar presentes en todas las etapas del ciclo del agua. Entre los compuestos más investigados se encuentran los detergentes, productos de cuidado personal y los productos farmacéuticos y de estos últimos, los más estudiados en los últimos años son los antibióticos (Zacarías et al., 2017).

Estos compuestos han aumentado el interés de investigación, puesto que son difíciles de degradar en condiciones naturales, implica su acumulación en el ambiente. Esto representa un mayor reto para eliminarlos del medio donde se encuentran. A pesar de no ser persistentes en la mayoría de los casos, son solubles lo cual permite su presencia en cada etapa del ciclo del agua (Barrocas et al., 2020).

2.3. Antibióticos

Son sustancias orgánicas que se producen a partir de seres vivos y son capaces de eliminar o impedir el crecimiento de ciertos microorganismos. Actúan particularmente sobre bacterias y hongos encontrados en humanos y animales (Grenni et al., 2018). Son utilizados en la medicina general para la eliminación de bacterias (de ahí el nombre de antibióticos) y en los animales como medicamento profiláctico, para favorecer su desarrollo y crecimiento (Felman, 2019).

Los antibióticos llevan más de 60 años formando parte de la agricultura y la medicina (Meena et al., 2015). Estos compuestos han sido de principal preocupación en diversos estudios debido a su creación de genes asociados a la resistencia antibiótica. Estos genes están relacionados con la contaminación de aguas superficiales por escorrentías y la destrucción de redes tróficas (Choi et al., 2019). Estudios del agua realizados en Europa muestran que los antibióticos son los compuestos mayormente encontrados en aguas superficiales (Szekeres et al., 2018).

El uso anual de antibióticos en el mundo es de 100 a 200 mil toneladas, lo cual es considerado un volumen de consumo alto comparado con la dosis administrada por paciente (Quoc et al., 2020). Estos medicamentos ingresan al ambiente de muchas formas. Puesto que son compuestos difíciles de degradar, incluso después de su uso por el ser humano y los animales, son excretados por medio de la orina y heces (Saremi et al., 2020).

Debido a la baja concentración de antibióticos detectada en los cuerpos de agua y por la falta de información, otra de las cuestiones de reciente interés de los CE es

que, debido a su baja concentración detectada en los cuerpos de agua, sus posibles efectos en el ambiente han pasado desapercibidos a lo largo de los años (Gil et al., 2012).

2.3.1 Clasificación de antibióticos

Existen 5 diferentes clases de antibióticos y dentro de las más utilizadas se encuentra el grupo de las tetraciclinas. El grupo de los fluoroquinolonas, sulfonamidas, tetraciclinas y macrólidos son de los más detectados en aguas en cuerpos de agua. En la tabla 1 se puede observar que el grupo de las tetraciclinas se encuentra dentro de los de mayor peso molecular y a pesar de que las concentraciones detectadas no son tan altas, forman parte del grupo de los más utilizados comparado con los demás antibióticos (Meena et al., 2015).

Tabla 1 Clasificación de antibióticos de acuerdo con su peso molecular y concentración detectada en aguas residuales (Meena et al., 2015).

Nombre del antibiótico	Clase o subclase	Peso molecular	Concentración detectada
Roxitromicina	Macrólido	837	17 µg/L
Eritromicina	Macrólido	734	10.2 µg/L
Sulfadiazina	Sulfonamidas	250	5.1 µg/L
Tetraciclina	Diaminopirimidinas	444	117-1650 ng/L
Sulfapiridina	Sulfonamidas	249	12.4 µg/L
Oxitetraciclina	Diaminopirimidinas	460	238-1680 ng/L
Trimetoprima	Diaminopirimidinas	290	10.5 µg/L
Ofloxacino	Fluoroquinolonas	361	32 µg/L
Ciprofloxacina	Fluoroquinolonas	331	14 µg/L

La tetraciclina forma parte de los antibióticos con menor solubilidad en agua (231 mg/L) por lo que es importante remover el antibiótico desde cuerpos de agua para evitar que afecte a los microorganismos presentes en suelo (Quoc et al., 2020).

2.3.2 Uso de antibióticos

Las características de los antibióticos han permitido ampliar su uso en distintas áreas desde su descubrimiento. En los hospitales, para la producción de ganado y la industria de agricultura se ha detectado un aumento significativo en el abuso de estos compuestos (Choi et al., 2019).

China es uno de los mayores productores y consumidores de antibióticos en el mundo, con un total de 248 mil y 162 mil toneladas respectivamente. Este consumo aumenta significativamente el número de publicaciones relacionadas a la investigación de riesgos por antibióticos y la aparición de genes de resistencia bacteriana y bacterias resistentes a los antibióticos (Quoc et al., 2020).

A pesar de sus propiedades antibacterianas, son usados mayormente como promotores de crecimiento en la veterinaria, por ejemplo, en Estados Unidos más del 60% de los antibióticos se utilizan con fines no terapéuticos. La producción de estos antibióticos se da principalmente en China y la India y este último reporta una tasa de crecimiento del 10% (Meena et al., 2015).

En un estudio realizado en 76 países, se muestra un aumento de consumo de antibióticos del 37% en 71 países en un periodo de 17 años (2000-2017) y del 65% a nivel mundial en el mismo periodo que va desde 21.1 a 34.8 billones de DDD's (Dosis Diarias Definidas). El estudio a su vez muestra la comparativa del consumo entre países primermundistas y se demuestra que el mayor aumento se da por el incremento en el consumo de países de ingresos bajos-medianos grupo al cual México pertenece (Klein et al., 2018).

Residuos de antibióticos han sido encontrados en diferentes cuerpos de aguas, desde ríos y lagos hasta plantas de tratamiento de agua. Estos residuos llegan a microorganismos como las microalgas y cianobacterias. En bajas concentraciones resultan benéficos para su crecimiento, pero su acumulación en el ambiente puede afectar su desarrollo, su morfología, actividad fotosintética y volumen celular entre otras características además del efecto adverso en el ecosistema (Zhong et al., 2021).

Es un problema de salud mundial que ha llamado la atención de la Organización Mundial de la Salud que desde el 2015 ha propuesto campañas de concientización del uso de antibióticos. Existe también un compromiso por parte de la Alianza Mundial para la Investigación y el Desarrollo de Antibióticos para proporcionar nuevos antibióticos y mejorar los ya existentes (OMS, 2020).

2.4 Tetraciclina: características

La tetraciclina es un antibiótico de naftaceno de amplio espectro producido semisintéticamente a partir de *clortetraciclina*, un antibiótico aislado de la bacteria *Streptomyces aureofaciens* (Information, 2020).

Es producto de *Streptomyces aureofaciens* y se encuentra dentro de la clasificación de las tetraciclinas típicas; estas son bacteriostáticas, es decir, que detienen el crecimiento de las bacterias (Tariq et al., 2018).

Forma parte del segundo grupo más común de antibióticos producido y consumido en el mundo (Saremi et al., 2020). Es un agente bacteriostático de amplio espectro con actividad frente a un gran número de microorganismos, lo que ha suscitado su uso en seres humanos y en algunas áreas de la agricultura (Vicente & Trallero, 2010). Son derivados de la naftacenocarboxamida policíclica y cuentan con un núcleo tetracíclico (Figura 1).

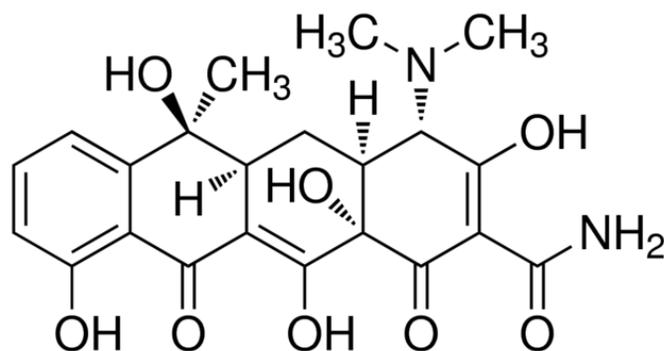


Figura 1 Estructura química de la tetraciclina (Aldrich, 2021).

En la figura 1 se muestra la estructura química de la tetraciclina comercial Sigma Aldrich. Se pueden observar grupos funcionales como alquilo, hidroxilo y amina (Tariq et al., 2018). El anillo de benceno que compone a la TC, lo hace un compuesto difícil de degradar por el metabolismo biológico (humanos y animales) y esto ocasiona que un 50% de lo administrado, se descargue directamente al agua y al suelo (Feng et al., 2020).

2.4.1 Efectos de la tetraciclina en el ambiente

La tetraciclina es el antibiótico más usado mundialmente (Hoslett et al., 2020). En varios estudios, se muestra que dicho compuesto, en muchos de los casos no es asimilado completamente por el organismo tanto de animales como de seres humanos, provocando que lo administrado sea desechado de manera directa y

llegue a cuerpos de agua y suelo (Feng et al., 2020). Los reportes de algunos estudios indican concentraciones a nivel mundial en lagos de 17 ng/L y en el caso de las aguas superficiales se han encontrado concentraciones de hasta 140 ng/L (Yang et al., 2018).

Existen diferentes estudios que resaltan la problemática que representa la presencia de tetraciclina en cuerpos de agua. La principal preocupación es su uso desmedido por los seres humanos y su constante aplicación en la producción pecuaria lo que hace que se acumule en el agua (Wang et al., 2020). Su presencia en el agua tiene diversos efectos; directos e indirectos.

De manera indirecta, la tetraciclina se relaciona con la aparición de bacterias resistentes al antibiótico que representan un atraso importante en la medicina actual, ya que los antibióticos pierden su impacto y funcionalidad (Roy et al., 2021).

También se ha estudiado el efecto en la salud de los niños después de una exposición prolongada ya que puede causar daños severos a la salud (Yang et al., 2018). El descontrol que hay en el consumo de la tetraciclina provoca su acumulación en cuerpos de agua comprometiendo la calidad de este recurso y poniendo en riesgo la salud humana (Li et al., 2020).

La tetraciclina es un antibiótico de amplio espectro que impacta a un gran número de microorganismos y los compuestos antimicrobianos (genes resistentes al antibiótico) pueden matar o inhibir el crecimiento de cianobacterias, protozoos, hongos, arqueas, virus, microalgas ocasionando daños a la cadena trófica marina y a los ecosistemas acuáticos (Grenni et al., 2018).

Los compuestos antimicrobianos se encuentran en el listado del Programa de Medio Ambiente de las Naciones Unidas (UNEP) como el primero de los 6 contaminantes de mayor preocupación de riesgo ambiental (Chen et al., 2021).

Sin embargo, no todos los organismos reaccionan igual ante un compuesto tóxico, se siguen estudiando a fondo los efectos que tiene la tetraciclina por acumulación

en ciertos organismos e incluso la posible toxicidad de ciertos compuestos que se crean al interactuar con otros contaminantes (Xiaohui et al., 2018).

2.5. Técnicas de remoción de contaminantes emergentes

2.5.1 Procesos electroquímicos

Un método para favorecer la degradación de la tetraciclina es por medio de procesos electroquímicos, en donde se aprovecha la energía de una reacción óxido-reducción para estimular la reacción de degradación del compuesto. Por ejemplo, en el Reino Unido se realizó un estudio con fieltro de carbono (FC) como parte de un proceso electro-fenton. Sin embargo, estas técnicas requieren de temperaturas hasta de 900 °C para ser efectivas y esto implica un alto consumo de energía y por lo tanto un alto costo de operación del sistema (Chen et al., 2019).

2.5.2 Procesos de adsorción

Los procesos de adsorción son uno de los tratamientos más efectivos que ha recibido la tetraciclina. Son considerados como tratamientos potentes debido a su eficiencia, su bajo costo y su fácil operación (Rizzi et al., 2020).

2.5.2.1 Uso de Carbón mesoporoso

En China, se realizó un estudio de adsorción de tres antibióticos (tetraciclina, ciprofloxacina y sulfadiazina) por medio de una base de glucosa con carbón mesoporoso (GMC). El GMC mostró una capacidad máxima de adsorción de tetraciclina de 297.91 mg/g y se determina que el pH y la temperatura influyen de manera positiva para la adsorción de los antibióticos (Wang et al., 2020).

Se han probado distintos compuestos para mejorar el uso de materiales mesoporosos. En China, se dopó carbón mesoporoso con nitrógeno derivado del estiércol de cerdo para promover la adsorción y oxidación catalítica de la tetraciclina obteniendo buenos resultados, sin embargo, este proceso también requiere de temperaturas por encima de los 600°C (Feng et al., 2020).

2.5.2.2 Uso de Biochar

Otro tratamiento para dicho compuesto es el uso de biochar que en los últimos 30 años ha recibido un interés de investigación significativo por las ventajas que presenta. El biochar se produce a través de la pirolisis de distintos materiales. La principal ventaja es que se obtiene también a través de restos de comida y plantas provenientes de la agricultura, sin embargo, muestra una adsorción de un poco menos de 50 % sobre la concentración inicial del compuesto (Hoslett et al., 2020).

Un estudio similar sobre dos biochar a diferente temperatura de pirolisis con la intervención de ácido cítrico se realizó en China. Los resultados demostraron que el ácido cítrico inhibe la adsorción de tetraciclina en el biochar por consecuencia del bloqueo de los poros y su lucha por ser absorbido en el biochar al igual que la tetraciclina. Aunque resultan ser de muy bajo costo, aún se está trabajando para mejorar la eficiencia incorporando diferentes activos al Biochar para aumentar la adsorción de Tetraciclina (Zhang et al., 2020).

2.6 Membranas cerámicas

Las membranas cerámicas son un tipo de material novedoso y ecológico de separación de alta eficiencia, de bajo costo por el ahorro de energía. Son ampliamente utilizadas para la adsorción de distintos compuestos por su amplia variedad de tamaños de poro. Recientemente han sido utilizadas para la adsorción de contaminantes pequeños de cuerpos de agua y dentro de sus aplicaciones está el tratamiento de aguas residuales con compuestos difíciles de eliminar (Dong & Yiqun, 2021).

Las membranas cerámicas muestran mayor ventaja frente a las poliméricas ya que cuentan con mayor estabilidad química, mecánica y térmica (Das et al., 2016). Además, estas características permiten realizar limpiezas a profundidad y someterlas a esterilización en autoclave por ejemplo lo que brinda la posibilidad de aumentar la vida útil de la membrana (Marzouk et al., 2021).

Esta tecnología sirve para separar los compuestos de interés por medio de una diferencia de presión (Merlet et al., 2020). De acuerdo con su tamaño de poro se pueden separar diferentes compuestos y cada separación recibe un nombre diferente; microfiltración (separación de partículas entre 0.1 y 10 μm), ultrafiltración (separación de partículas entre 0.01 y 0.1 μm) y la nanofiltración (separación de partículas entre 0.001 y 0.01 μm) (Qalyoubi et al., 2021).

Además de la selección del tamaño de poro, se ha probado su eficiencia con diferentes configuraciones que las hagan más afines al compuesto que se desea filtrar. Por ejemplo, para soluciones con solventes orgánicos, las membranas cerámicas no cuentan con el rendimiento que se requiere (Merlet et al., 2020).

La incorporación de ciertos materiales o elementos ha permitido mejorar las condiciones de las membranas, tal es el caso del uso de nanoestructuras que funcionan como relleno y permiten mejorar sus propiedades como la rugosidad, permeabilidad y resistencia a incrustaciones (Sheikh et al., 2020).

En el caso de las membranas de óxidos mixtos tales como el TiO_2 y el ZrO_2 , estos aumentan el carácter hidrofóbico de la superficie de la membrana, lo que permite, por ejemplo, eliminar o separar subproductos derivados del petróleo. Esta propiedad puede favorecer la separación de la tetraciclina puesto que es un compuesto hidrofóbico también (Marzouk et al., 2021).

Si bien las membranas cerámicas presentan ventajas importantes ante las poliméricas, éstas resultan tener costos más altos de fabricación por su estructura asimétrica que consiste en varias capas. Por tal motivo se ha estudiado el uso de recubrimientos en las membranas convirtiéndose en una forma más simple y económica de crear nuevas y mejores membranas. Tal es el uso de diferentes proteínas que son las esenciales para la depuración de aguas con contenido farmacéutico (Bullón et al., 2000).

Al incorporar una proteína como última capa en las membranas se combinan dos mecanismos: separación y reacción (Belleville et al., 2001).

2.7 Gelatina porcina

Las gelatinas provenientes de diferentes animales han sido recientemente utilizadas como películas biodegradables. Son proteínas derivadas del colágeno y se obtienen de los desperdicios de huesos y la piel resultantes del procesamiento de animales (Hanani et al., 2012). El tamaño de molécula de la gelatina se estima entre 95,000-10,000 Dalton. (TECNAL, 2022)

Dentro de los grupos funcionales que contiene la gelatina encontramos principalmente amino, carboxilo y guanidina (Liu et al., 2021). La estructura única de la proteína permite formar fuertes enlaces de hidrógeno, iónicos y covalentes y esto a su vez forma enlaces peptídicos (Hanani et al., 2013).

Los métodos de revestimiento o impregnación con gelatina en membranas cerámicas van acompañados del uso de glutaraldehído, compuesto químico de la familia de los aldehídos que se adhiere al grupo amino de la gelatina (NH_2). Este proceso activa la capa de la gelatina dejando disponible un grupo carboxilo que da la posibilidad de activarse con otro grupo amino para formar amidas con otros compuestos (Figura 2) (Cazes et al., 2015).

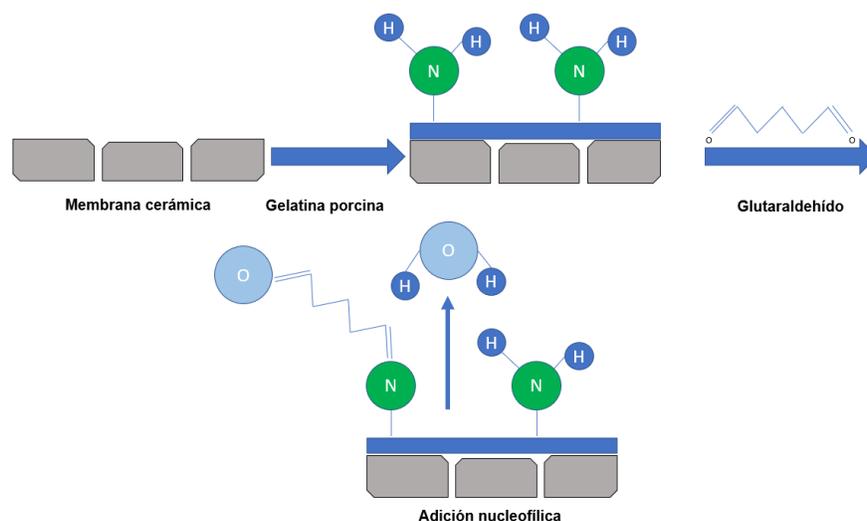


Figura 2 Activación de las membranas cerámicas (Cazes et al., 2015)

La figura 2 es una representación esquemática de la activación de la membrana cerámica impregnada con la gelatina. Se pueden observar el grupo amina (NH_2) de la gelatina que interactúa con el glutaraldehído dando lugar a la formación del grupo carboxilo.

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo general

Evaluar el uso de gelatina porcina como tratamiento de membranas cerámicas de óxidos mixtos y determinar su eficiencia para la adsorción de tetraciclina presente en agua respecto al tiempo de contacto.

3.2 Objetivos específicos

1. Determinar el cambio en la morfología superficial de las membranas cerámicas después de la impregnación con gelatina porcina.
2. Determinar la capacidad de remoción de tetraciclina de las membranas impregnadas con gelatina porcina con respecto al tiempo de contacto.

3. METODOLOGÍA

La metodología se divide en 8 pasos para lograr los objetivos establecidos:

1. Montaje del sistema: consistió en el armado y el acondicionamiento de las condiciones de funcionamiento necesarias para operar el sistema.
2. Preparación de las soluciones
3. Cuantificación de la tetraciclina: nos permitió establecer la concentración de tetraciclina deseada en el agua sintética mediante un análisis UV-Vis y una curva de calibración.
4. Preparación de las membranas: consistió en la impregnación de las membranas con la gelatina porcina.
5. Análisis de las membranas impregnadas
6. Ensayos de remoción de tetraciclina
7. Análisis de remoción de TC en agua sintética
8. Análisis de los grupos funcionales de la membrana impregnada con gelatina después de la remoción de TC.

4.1 Montaje del sistema de flujo tangencial

Para el montaje del sistema fue necesario realizar la selección y el acoplo de las mangueras que conectaron el sistema de flujo tangencial al recipiente de recirculación. Este recipiente es donde estuvo depositada el agua sintética. Se colocó una bomba que permitió el paso del flujo a través de la membrana trabajando a temperatura ambiente. A su vez, se instaló el sistema de manómetros y válvulas que nos permitió regular la presión del sistema. Por último, se colocó la membrana en el cartucho del flujo tangencial y se conectaron también las mangueras de salida para el permeado.

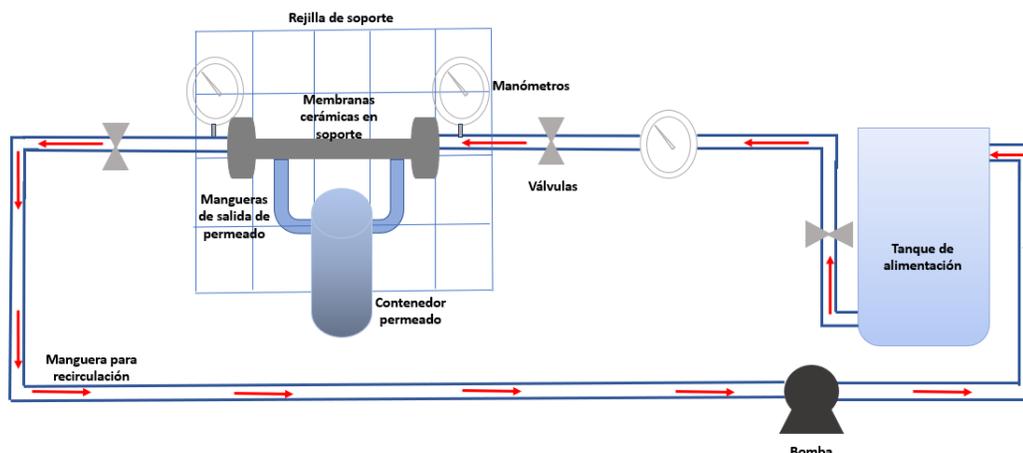


Figura 3 Diagrama del sistema de flujo tangencial (fuente propia)

Esto se llevó a cabo en el laboratorio de Tratamiento de Aguas de la Facultad de Química en la Universidad Autónoma de Querétaro Campus CU.

4.1.1 Funcionamiento del sistema

Para el funcionamiento del sistema se establecieron las siguientes condiciones de operación:

- Temperatura: 20 °C
- pH: 7
- Presión: 2 bares
- Potencia de bomba: 90 rpm

El objetivo fue monitorear cada una para su correcto funcionamiento durante el proyecto y a su vez se verificó que no existan fugas en el sistema.

4.1.2 Medición de flujos

Una vez asegurada la ausencia de fugas y estabilizada la presión del sistema, se realizaron las mediciones de flujo. La medición de flujos consistió en medir el tiempo en el que recirculaba un litro de agua por el sistema. Esta medición se realizó previo a la impregnación y nuevamente con la membrana impregnada con el objetivo de comparar el flujo por la membrana impregnada con la gelatina porcina. Las medidas de los flujos fueron expresadas en L/min.



Figura 4 Montaje de sistema de flujo tangencial

Para la preparación de las soluciones se empleó gelatina de piel de puerco tipo A (Sigma-Aldrich Co., St. Louis, MO), glutaraldehído grado II al 25% en H₂O (Sigma-Aldrich Co., St. Louis, MO) y Tetraciclina 98.0-102% (HPLC) (Sigma-Aldrich Co., St. Louis, MO).

- a) Preparación de la solución fosfatada: Se preparó una solución fosfato con agua desionizada y 5.43 g de fosfato de sodio dibásico dihidratado y 4.56 g de fosfato de sodio monobásico dihidratado. Esta solución nos sirvió para mantener el pH en la preparación de las otras soluciones.
- b) Preparación de solución de gelatina porcina para la impregnación: para este caso se agregó en un litro de solución fosfatada 10 g (1%) de gelatina de piel de puerco a una temperatura de 40 °C y se dejó bajo agitación durante 10 horas.
- c) Preparación de solución de tetraciclina: se agregaron 100 mg/L litro de agua desionizada y se dejó bajo agitación durante 20 min temperatura ambiente.

- d) Solución de glutaraldehído: se agregaron 2 mL de solución de glutaraldehído en 25 mL de agua desionizada.

4.3 Cuantificación de tetraciclina por UV Vis.

Se preparó una solución madre de 120 mg/L de la cual se prepararon diluciones en concentraciones desde 10 a 20 mg/L. El agua sintética fue evaluada por espectroscopia UV Vis para determinar la calibración de la tetraciclina. Esta técnica nos permitió obtener la absorbancia de la muestra previo al experimento de remoción.

Esta evaluación se realizó en el espectrofotómetro UV- vis-NIR Spectrophotometer 5000 de Varían Cary ubicado en el Campus Aeropuerto de la UAQ, iniciando con el barrido de frecuencias entre 200 y 600 nm. Se tomó una muestra sin tetraciclina (blanco) y se realizaron disoluciones de 1 mL a 0.1 mL. Esta evaluación nos permitió detectar las concentraciones donde se observaban cambios representativos en la curva y determinar la longitud de onda con la que se iban a leer las muestras.

4.4 Preparación de las membranas y evaluación de la capacidad de remoción de tetraciclina

Las membranas cerámicas utilizadas (TAMI industries, ZrO₂/TiO₂, 250 mm de largo, 6 mm Ø interno, 10 mm Ø externo, superficie de 0.0047 m² y 0,4 µm de diámetro de poro) se prepararon de acuerdo con el procedimiento propuesto por el Instituto Europeo de Membranas (Cazes et al., 2015).



Figura 5 Membrana cerámica TAMI Industries (*Industries, 2022*)

Una de las membranas fue sometida a caracterización morfológica por medio de Microscopia Electrónica de Barrido para ver la estructura superficial y poderla comparar con la membrana ya impregnada. Para esta técnica se trituró la membrana con el fin de poder analizarla en el equipo.

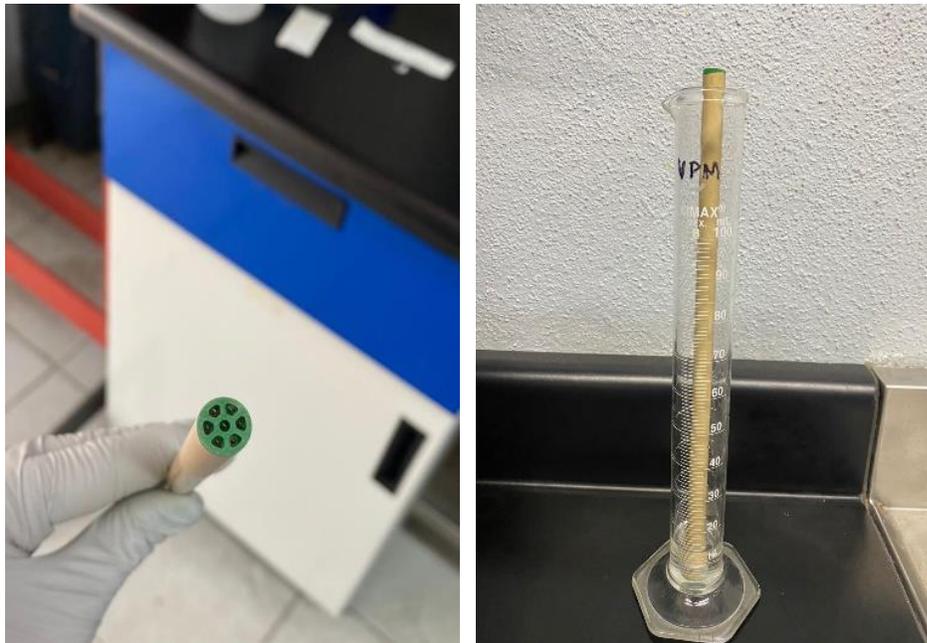
Se utilizaron 4 membranas para los experimentos, 2 membranas de 1KD una sin impregnar y otra impregnada y 2 membranas de 5 KD una sin impregnar y otra impregnada con la gelatina porcina. La impregnación se realizó con la solución fosfatada de gelatina preparada al 1% (10 g/L).

4.4.2 Impregnación de la membrana con solución de gelatina porcina

Para la preparación de la membrana primero se calentó la solución de gelatina a 40 °C durante 30 min. Se hizo pasar por la membrana agua desionizada durante 20 min para llenar los poros y saturarlos.

Posteriormente, se hizo pasar la solución de gelatina en la membrana durante 25 min a 20 °C y con una presión transmembrana de 2 MPa (2 bares) con una velocidad tangencial de 1m/s para dar lugar a la formación de la capa de gelatina.

Después, la membrana fue lavada con la solución tampón fosfato pH 7. Se preparó una solución de glutaraldehído al 2% (w/v) con solución fosfato pH 7. Se ubicó la membrana de manera vertical y se tapó un extremo con un tapón, enseguida se llenó el interior de la membrana con la solución de glutaraldehído preparada durante 30 min a 20°C. Este proceso fue el que permitió que se activara el grupo carboxilo en la membrana cerámica.



a)

b)

Figura 6 Incorporación del glutaraldehído a) poros de la membrana cubiertos, b) ubicación vertical de la membrana.

Se lavó la membrana con la solución fosfatada pH 7 para eliminar los restos de glutaraldehído. Por último, la membrana fue secada a 60° C durante 8 horas.

4.5 Análisis de membranas impregnadas

Una vez realizado el procedimiento de impregnación, la membrana fue triturada y sometida al análisis de Microscopía Electrónica de Barrido para confirmar el cambio en la superficie.

Además del análisis, se tomaron nuevamente los tiempos de circulación de 1 litro para confirmar. El resultado esperado es que disminuya el volumen tratado en 5 min por la obstrucción de poros con la gelatina porcina. Por otra parte, se realizó una revisión de la bibliografía donde hayan realizado el mismo procedimiento para comparar las imágenes SEM de las membranas impregnadas con las obtenidas y

así tener referencia del antes y después de la superficie de una membrana cerámica y poder confirmar exactamente el cambio.

4.6 Ensayos de remoción de tetraciclina

Previo a los ensayos de remoción, se realizó una solución madre de 80 mg/L y se realizaron diluciones para preparar la curva de calibración y poder obtener la ecuación para determinar las concentraciones.

Una vez preparada la membrana y la curva de calibración, se procedió a realizar ensayos de remoción de tetraciclina en agua sintética. Para ello, se agito durante 20 min a temperatura ambiente 1 litro de agua desionizada con 80 mg/L de Tetraciclina, una vez pasado el tiempo se llenó el tanque de alimentación con el agua sintética. La membrana fue colocada en el sistema de flujo tangencial, cada ensayo de remoción duró 60 min tomando muestras del retentado cada 10 min para cuantificar la disminución de la tetraciclina

Las muestras tomadas fueron analizadas mediante espectroscopia UV Vis a una longitud de onda de 234 para conocer la disminución en la concentración de la tetraciclina a través del tiempo. Se realizaron ensayos de remoción con membranas impregnadas de 1 KD y 5 KD y membranas sin impregnar de 1 KD y 5 KD para comprobar el mecanismo de adsorción en las membranas impregnadas y verificar si la eficiencia resulta mayor que en las membranas sin el tratamiento. Ambos ensayos se realizaron por duplicado.

4.7 Análisis infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) de gelatina porcina, Tetraciclina y membranas impregnadas

Una muestra de gelatina porcina y de Tetraciclina se colocaron en el porta muestras del equipo con una medición entre $600-4000\text{ cm}^{-1}$. Se impregnó una membrana con la metodología mencionada anteriormente y se trituró para poder someterla al mismo análisis, el objetivo de este paso fue confirmar la activación del grupo carboxilo con la adición del glutaraldehído. Así mismo, una membrana previamente

impregnada y sometida a un ensayo de remoción de tetraciclina se trituró y se sometió al mismo análisis. Las membranas fueron analizadas por medio de espectroscopia FTIR a una longitud de onda de (longitudes de onda del barrido), el objetivo de este análisis fue confirmar el mecanismo de reacción que se llevó a cabo entre la tetraciclina y la gelatina porcina a través de detección de grupos funcionales. Para estos análisis, se trituraron las membranas y el producto resultante se coloca en el lector del equipo. El análisis arrojó resultados en forma de gráfica con valores de transmitancia con una longitud de onda respectiva, estos valores o espectros se buscaron en la bibliografía para identificar los grupos funcionales a los que corresponde el espectro.

5. DISEÑO EXPERIMENTAL Y TRATAMIENTO DE DATOS

Para el análisis estadístico, se realizó un diseño factorial de 2^2 (2 factores con dos niveles representativos). Los factores evaluados fueron el tratamiento de impregnación y el tamaño de poro. Cada experimento se realizó por duplicado, es decir, con 2 membranas por tratamiento siendo un total de 8 corridas. El diseño de experimentos se muestra en la tabla 2.

Tabla 2 Diseño factorial 2^2

Experimento	Impregnación De Membrana	Tamaño de Poro	Nivel Impregnación de Membrana	Nivel Tamaño de Poro
1	CMI	5KD	+	+
2	CMI	1KD	+	-
3	CM	5KD	-	+
4	CM	1KD	-	-
5	CMI	5KD	+	+
6	CMI	1KD	+	-
7	CM	5KD	-	+
8	CM	1KD	-	-

Los resultados obtenidos fueron tratados a un análisis de varianza dos vías y las medias se compararon con la prueba de Fisher, se realizaron los análisis en el software Excel(tm) de Office 365.

6.RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1 Curva de cuantificación de tetraciclina por UV Vis.

Una vez realizado el barrido entre 200 y 600 nm se puede observar que la mayor absorbancia obtenida se encuentra en los 234 nm como se muestra en la figura 7. En las absorbancias obtenidas de la curva estándar realizada se observa que la linealidad se mantiene hasta 80 mg/L, esta concentración fue la seleccionada para realizar los ensayos de remoción.

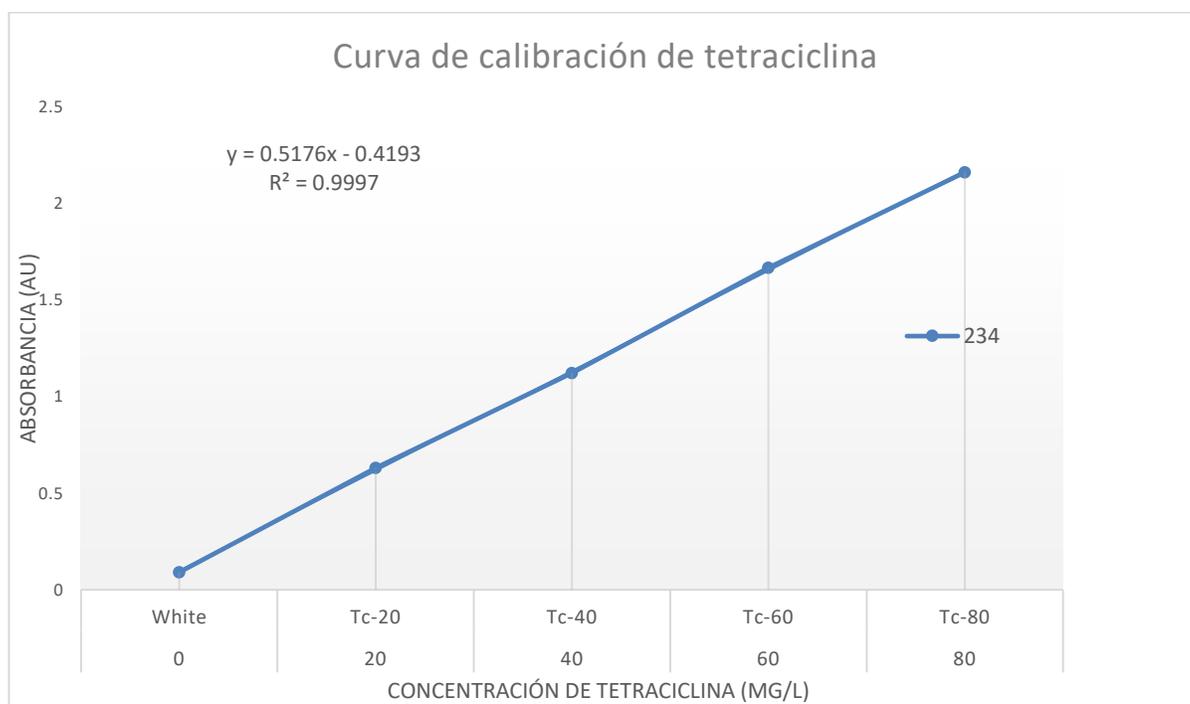


Figura 7 Curva de calibración de solución de Tetraciclina

6.2 Cambio en la morfología superficial de las membranas cerámicas después de la impregnación con gelatina porcina.

La figura 8 muestra la estructura inicial de la membrana y la composición química de la misma. En la figura 8 se hace presente el Titanio, el Aluminio, Carbono y Oxígeno. Esto nos confirma las características de la membrana compuesta de óxidos mixtos (Óxido de Aluminio y Óxido de Titanio).

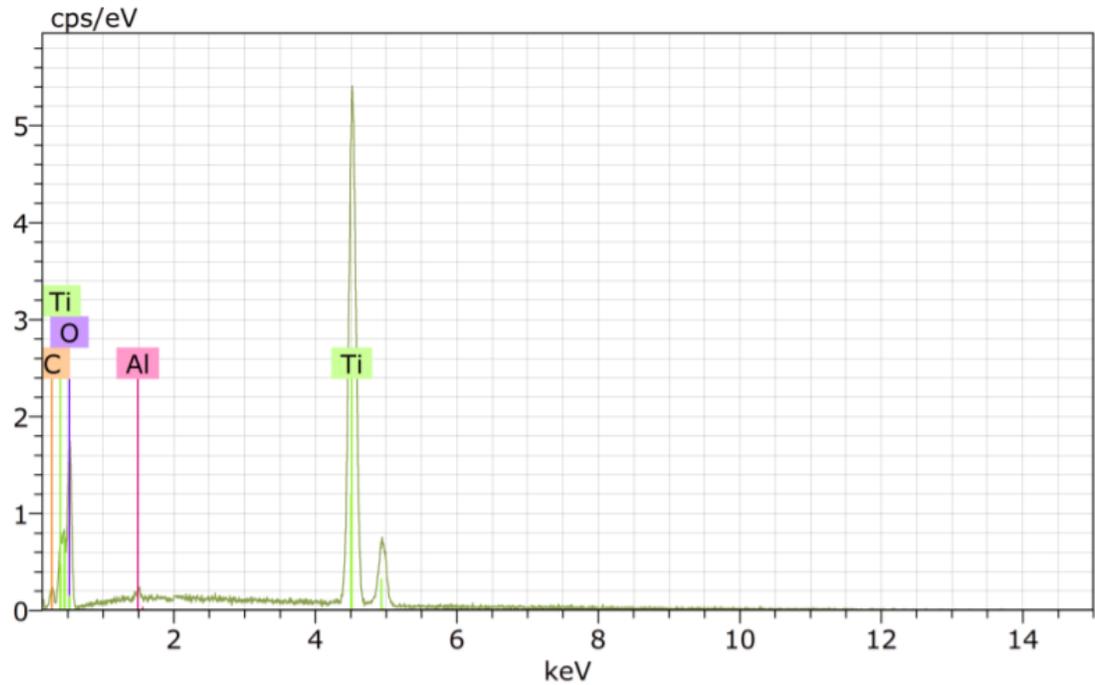
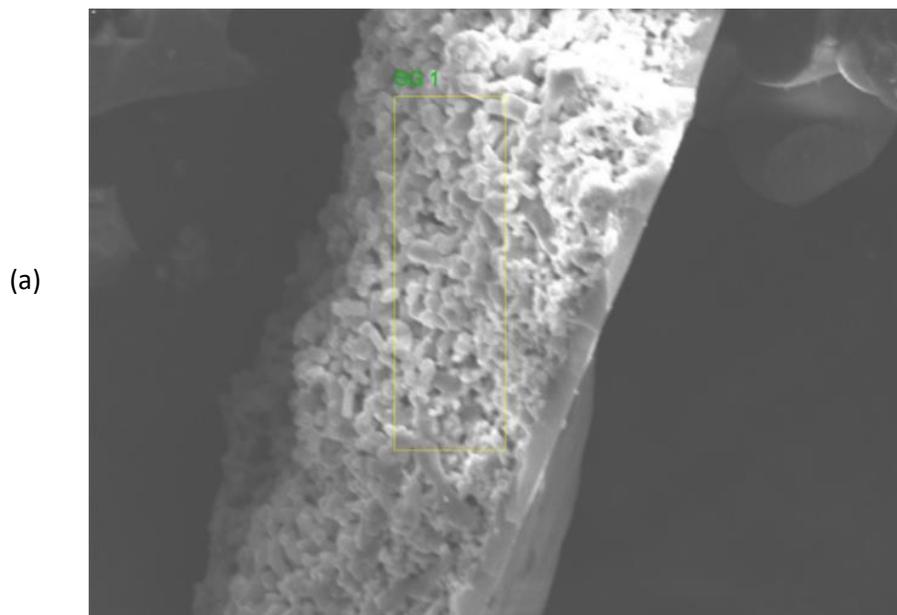


Figura 8 Análisis elemental de la membrana cerámica realizado por EDS.

Las imágenes MEB de las membranas antes (a) y después de la impregnación (b) con gelatina muestran que no existe una capa homogénea del polímero sobre la superficie del soporte. Sin embargo, una vez impregnada la membrana los aglomerados de la gelatina porcina parecen haber penetrado en la porosidad del soporte cerámico.



(b)

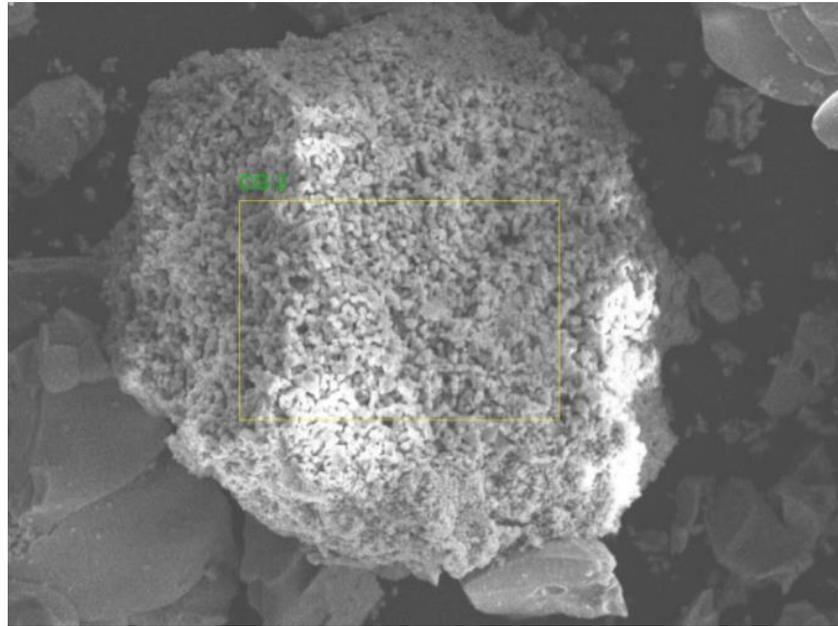


Figura 95 Imágenes MEB de membranas cerámicas (a) antes de la impregnación de la gelatina y (b) después de la filtración de la solución con gelatina porcina 10 g/L).

Los resultados de tiempos de circulación también nos confirman que los poros de las membranas se encuentran tapados ya que el volumen tratado disminuyó comparado con las membranas sin impregnación.

Antes de la impregnación		Después de la impregnación	
Tiempo (min)	Volumen (L)	Tiempo (min)	Volumen (min)
5	1.01	5	0.78

Figura 60 Tiempos de circulación del sistema

La comparación con las imágenes SEM encontradas son similares a las obtenidas con el análisis, esto de igual forma nos permiten confirmar la impregnación en nuestras membranas.

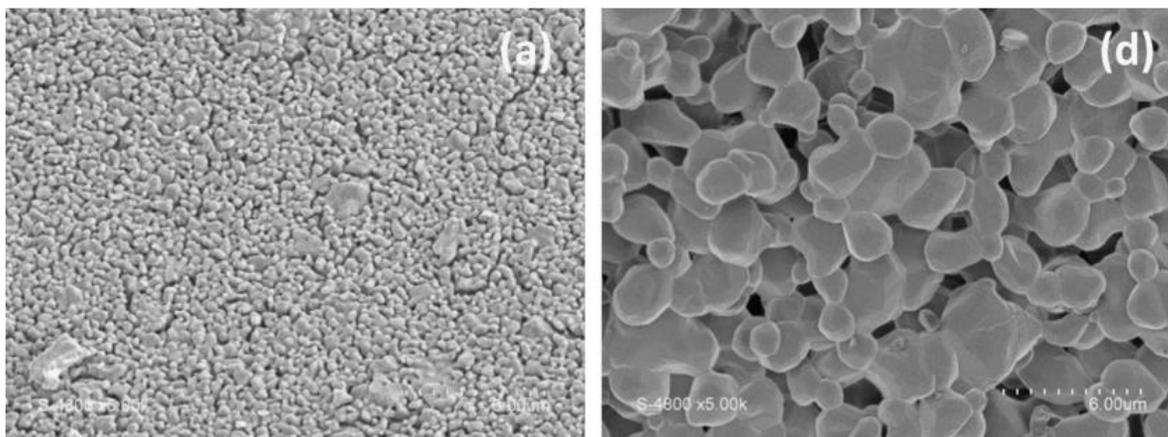


Figura 71 Imágenes SEM de artículo para comparación (Cazes *et al.*, 2015).

6.3 Capacidad de remoción de tetraciclina de las membranas impregnadas.

La gráfica de la figura 12 muestra las concentraciones obtenidas en el primer ensayo de remoción. Como se puede observar, en el experimento con las membranas no imp

La Fig. 12 muestra el comportamiento de las concentraciones obtenidas entre las muestras que pasan por el sistema con las membranas cerámicas impregnadas (CMI) en comparación con las que no reciben la impregnación de gelatina porcina (CM). Como se puede observar, la concentración parece disminuir significativamente después de los primeros 10 min en las membranas cerámicas sin tratamiento, pero a medida que transcurre el experimento, no hay disminución significativa.

Sin embargo, en los experimentos con membranas impregnadas, la disminución de la concentración se mantiene hasta 40 min en membranas de poro de ambos tamaños. Las membranas de 1 KD y 5 KD con la gelatina porcina muestran una mejor adsorción en el tiempo, La concentración más baja obtenida se logra en las membranas de 5 KD a los 40 min. Como se puede observar, la diferencia de concentraciones de las muestras obtenidas entre las membranas cerámicas de 1 KD y 5 KD que no están impregnadas puede indicar que el tamaño de poro afecta directamente la remoción de tetraciclina, siendo más eficiente la membrana cerámica con tamaño de poro más grande (5 KD) que recibió el tratamiento de la gelatina porcina. Esto puede ser debido a que la gelatina presenta un tamaño de

poro mayor al de ambos tamaños seleccionados, sin embargo, logra adherirse con mayor facilidad a un poro más grande.

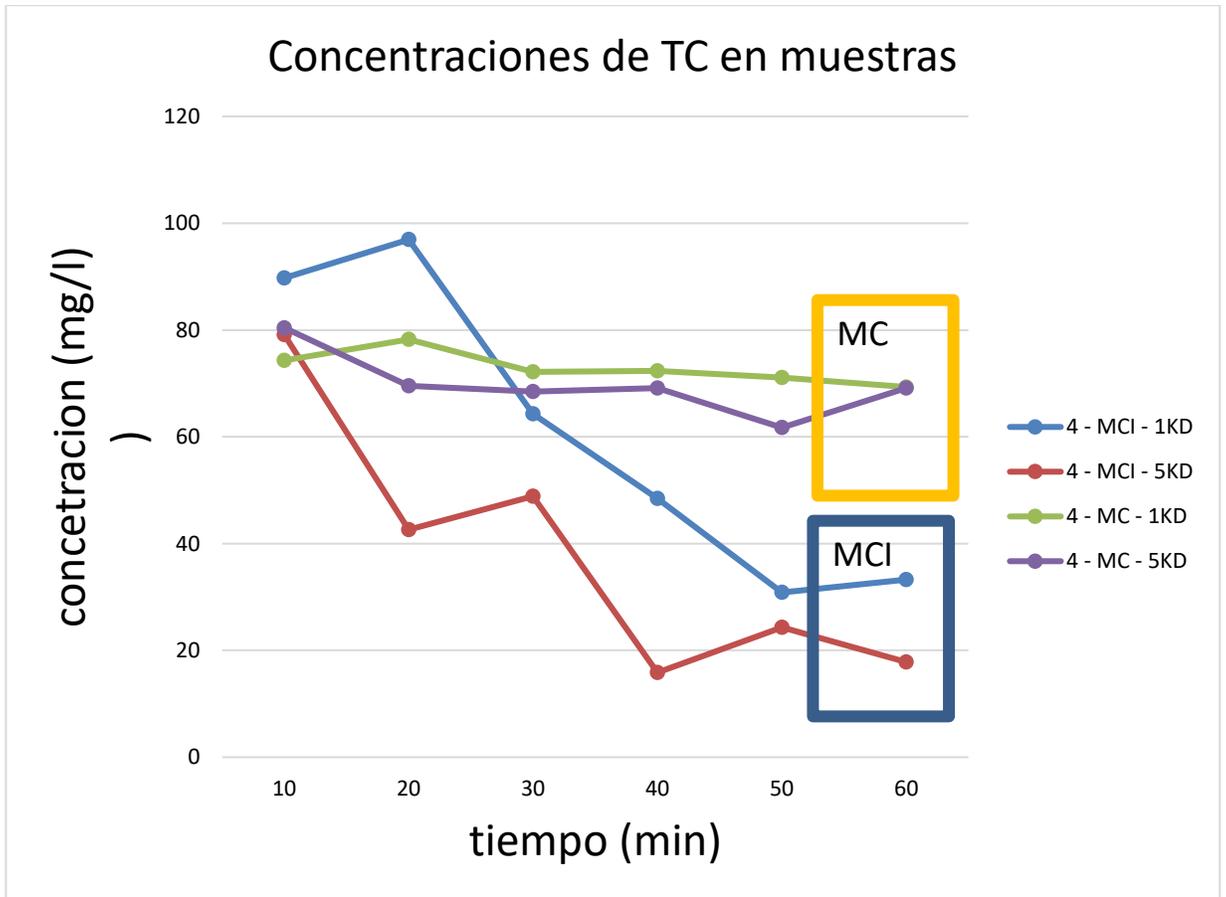


Figura 12 Concentraciones obtenidas en el primer ensayo de remoción con las membranas cerámicas comparado con las membranas cerámicas impregnadas.

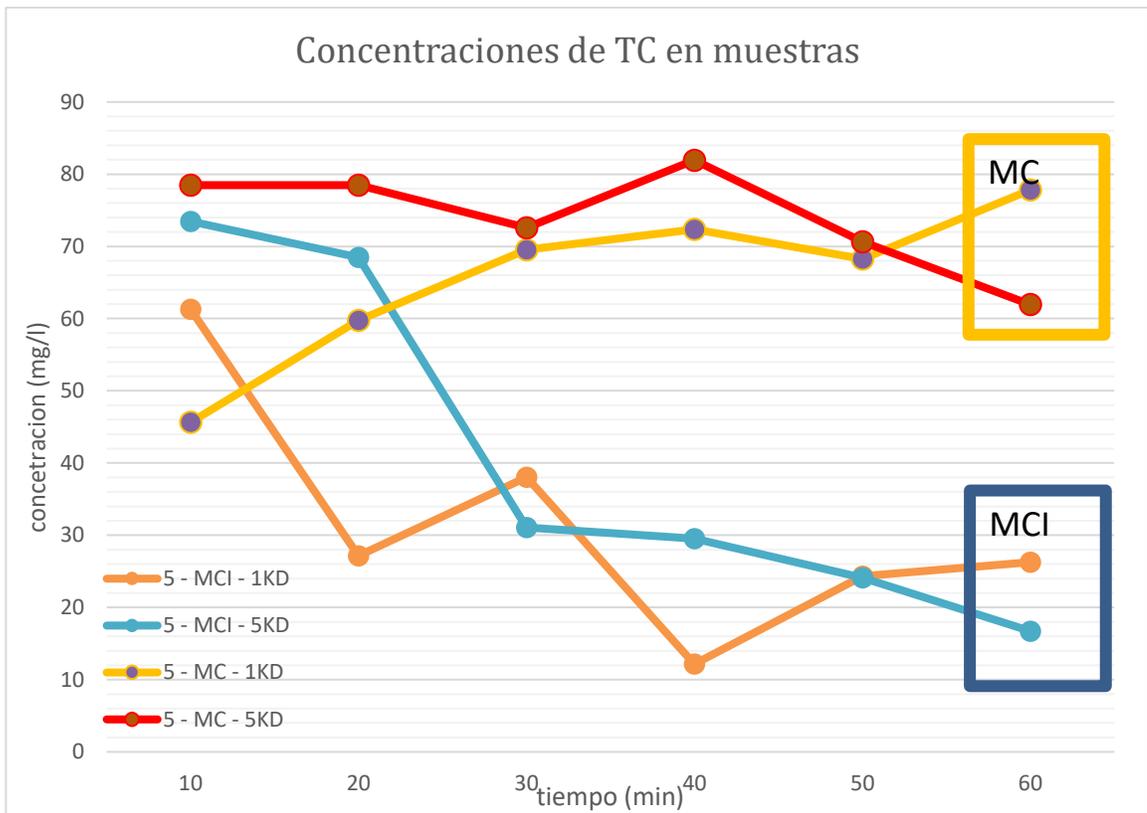


Figura 138 Concentraciones obtenidas en el segundo ensayo de remoción con las membranas cerámicas comparado con las membranas cerámicas impregnadas (80 mg/L)

6.4 Análisis de los grupos funcionales en las membranas cerámicas impregnadas con gelatina porcina en la remoción de tetraciclina.

Los resultados de los espectros FTIR en la muestra de la gelatina porcina nos arrojan diferentes transmitancias correspondientes a los grupos funcionales presentes. De acuerdo con la bibliografía, se detecta el grupo funcional amina que

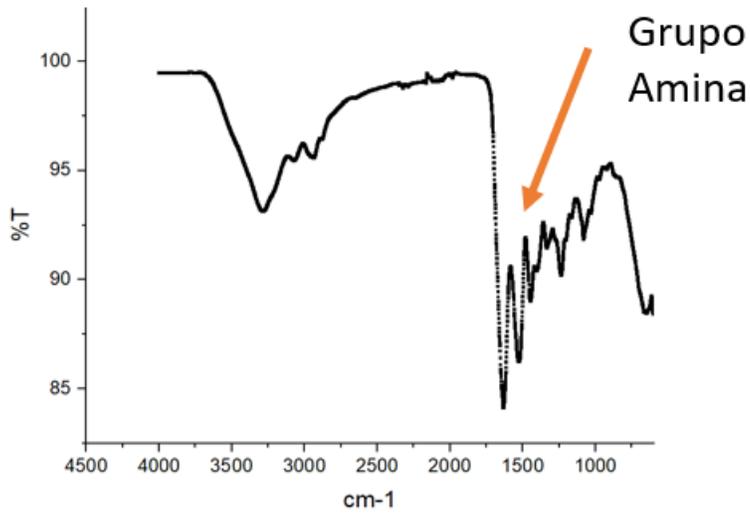


Figura 149 Espectro FTIR del compuesto de la gelatina porcina

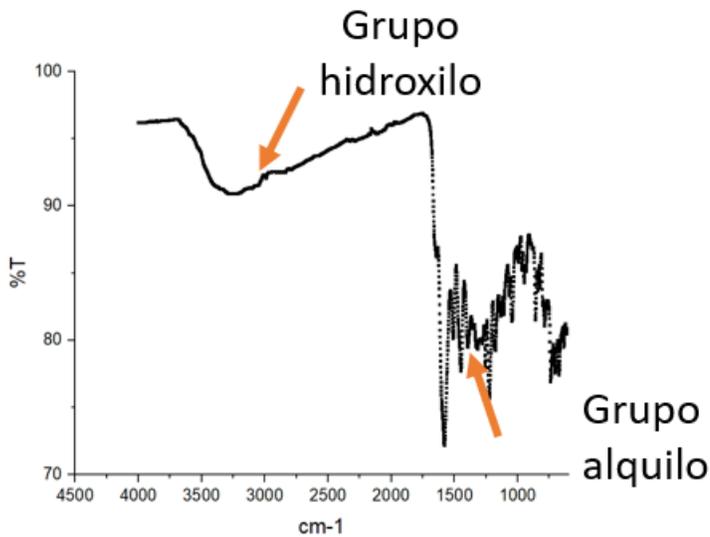


Figura 1510 Espectro FTIR del compuesto de Tetraciclina.

Los análisis FTIR obtenidos de la membrana impregnada no indican la presencia de un compuesto funcional orgánico, por lo que no fue posible realizar el análisis de la interacción de los diferentes compuestos.

6.2 Diseño experimental y análisis de datos

A continuación, se presentan los resultados sobre la concentración final de los 8 experimentos

Tabla 3 Concentraciones obtenidas en el minuto 60 de cada experimento

Experimento	Impregnación De Membrana	Tamaño de Poro	Nivel Impregnación de Membrana	Nivel Tamaño de Poro	Concentración del retentado al final del experimento (mg/L)
1	MCI	5KD	+	+	17.84
2	MCI	1KD	+	-	33.82
3	MC	5KD	-	+	69.15
4	MC	1KD	-	-	59.36
5	MCI	5KD	+	+	16.75
6	MCI	1KD	+	-	26.32
7	MC	5KD	-	+	61.97
8	MC	1KD	-	-	77.84

Se realizó un análisis de varianza sobre las concentraciones finales del retentado para verificar si había una diferencia significativa entre tratamientos, se usó el tamaño de poro como filas y el tratamiento de membrana como columnas. Usando el paquete estadístico de EXCEL con la función ANOVA de dos vías con repetición, se obtuvo la siguiente tabla:

Los valores p tanto de tamaño de poro y de tratamiento de membrana fueron significativos a un 95 % de confianza, obteniendo $p = 0.03537$ y $p = 0.0001$. Sin embargo, la interacción entre ambos factores resultó no significativa con una $p = 0.53$. La suma de los cuadrados en la varianza nos muestra que el tratamiento de la membrana explica una mayor parte de la varianza total.

Por lo que se concluye que el tratamiento de la membrana fue determinante sobre la concentración final de la tetraciclina. La razón de esto puede ser que a mayor tamaño de poro mayor cantidad de gelatina porcina activada puede depositarse sobre la pared de la membrana.

7. DISCUSIONES

En un estudio realizado por (Nguyen et al., 2020) en membranas distintas combinaciones de polímeros y materiales como: Fluoruro de polivinilideno, Polianilina, y Montmorillonita; donde se buscó midió la adsorción del compuesto TC, se obtuvo con el mejor tratamiento, compuesto por los tres materiales. Partiendo de una concentración inicial de 200 mg/L con condiciones experimentales de temperatura de 25°C y pH 6, obtuvieron una remoción del 55.7% de la concentración inicial después de 6 horas de adsorción que representa una eficiencia menor a la presentada con la gelatina porcina. Bien, una propiedad ventajosa de los tratamientos poliméricos es su capacidad de regenerar su nivel de adsorción a través de un tratamiento con una solución de NaOH al 0,05 Mol/l. En el experimento presentado, no se midió la efectividad subsecuente de las membranas tratadas con gelatina porcina más allá de un solo ciclo de uso. En el presente trabajo se realizaron experimentos de remoción con membranas comerciales sin la impregnación de TC para determinar la eficiencia de remoción. Estos experimentos demostraron una eficiencia de remoción del 25.81%. Esto nos indica que la remoción de TC en las membranas cerámicas comerciales es relativamente baja. Por otra parte, los experimentos de remoción realizados con las membranas cerámicas impregnadas con la gelatina porcina muestran una gran disminución en la concentración de TC en el agua sintética obteniendo 81% de remoción del compuesto, porcentaje mayor al reportado al autor anteriormente mencionado.

En otro estudio realizado por (Bing Wang, 2020) se utilizó una base de carbón mesoporoso con glucosa para la adsorción de tres antibióticos, tetraciclina, ciprofloxacina y sulfadiazina donde se obtuvieron capacidades de adsorción máxima de 297.91, 369.85 y 246.73 mg/g respectivamente. Se menciona que el pH influye como uno de los factores más significativos del proceso de adsorción al igual que la temperatura establecida de aproximadamente 35 °C. El tamaño de poro promedio obtenido en el material fue de 7.27 nm una alta superficie específica (SBET) de 1126,46 m^2/g , y un total volumen de poro de 2,05 cm^3/g . En comparación con este proyecto, las condiciones de operación establecidas en nuestro protocolo para la remoción de la tetraciclina ya que se realizaron los experimentos a temperatura ambiente y esto nos permite evitar el uso de algún equipo para elevar la temperatura de la solución a filtrar y minimizar costos obteniendo altos porcentajes de remoción.

Bien, una oportunidad detectada sobre los resultados de (Bing Wang, 2020) y otros estudios es la medición de la capacidad total de adsorción por métodos analíticos

que no estaban contemplados dentro del alcance de este proyecto de tesis. Igualmente, tampoco se evaluaron la reusabilidad de las membranas ni la renovación del sustrato, haciendo necesario desde nuestro enfoque tratar cada membrana nuevamente para mantener la reproducibilidad de nuestros resultados.

El presente trabajo se basa en la metodología establecida por (Bullón et al., 2000) donde se prepararon membranas macroporosas de α -alumina mediante un sistema de flujo tangencial con una solución de proteína. (Bullón et al., 2000) realiza una mejora en el tiempo que toma la impregnación de la membrana de 5 horas que tomaba inicialmente el procedimiento original establecido por (J.-L. Negrel et al., 1997) llevándolo a 2 horas, mismo que fue probado en el presente proyecto. Se evaluaron tres tipos de proteína, leche de vaca y dos tipos de gelatina y los experimentos indicaron que las proteínas mejoran el funcionamiento de las membranas y que la concentración utilizada no varía el resultado en el funcionamiento.

En otro estudio realizado por (Lozano et al., 2002) prepararon membranas cerámicas con una proteína de gelatina mediante flujo tangencial y utilizando además una capa adicional de la enzima lipasa B de *Candida antarctica*. Esta membrana enzimática fue utilizada para la síntesis de butirato de butilo mostrando que esta enzima puede aumentar el tiempo de vida útil de la membrana y mejorar la estabilidad operacional del sistema. Para el alcance de este proyecto no se considero la adición de ningún enzima, sin embargo, se propone incorporar más adelante este método para el sistema de membranas ya establecido en la remoción de tetraciclina y evaluar su efecto en los resultados.

Las membranas cerámicas han sido tratadas con diferentes compuestos para la remoción de varios contaminantes y han demostrado tener mayor eficiencia en todos los casos. En un estudio realizado por (Asif & Zhang, 2021) se realizó una revisión más a detalle la amplia variedad de aplicaciones que se le pueden dar a las membranas cerámicas bajo diferentes condiciones de operación, por ejemplo y como es el caso de este proyecto, son usadas a baja escala para pequeños sistemas para el tratamiento de compuestos orgánicos obteniendo remociones entre 80 y 95%. Las remociones obtenidas en el presente proyecto se encuentran en el rango mencionado anteriormente, por lo tanto, se pueden confirmar las ventajas del uso de las membranas cerámicas para la remoción de antibióticos.

8. CONCLUSIONES

Las membranas cerámicas se impregnaron con éxito con la gelatina porcina mediante flujo cruzado, esto lo comprobamos mediante el análisis SEM y con la comparación de las imágenes con los artículos de referencia.

Las condiciones óptimas del sistema para este trabajo fueron: 1) pH 7, 2) temperatura ambiente, 3) concentración inicial de TC de 80 mg/L, 4) flujo 1 mL min⁻¹.. Los análisis de EDS (Espectroscopía de Energía Dispersiva) muestran las características iniciales de las membranas comerciales marca TAMI Industries y se hace presente el Titanio y el Zirconio.

El tratamiento con gelatina porcina en las membranas cerámicas incrementó el porcentaje de remoción de TC en las muestras obtenidas. La concentración mínima obtenida al final del experimento (60 min) fue de 16.75 mg/L en la membrana impregnada de 5 KD lo cual representa un porcentaje de remoción del 79.06% y la concentración mínima obtenida fue de 12.15 mg/L en la membrana impregnada de 1 KD y esto representa un porcentaje de remoción del 85%.

Los ensayos de impregnación de gelatina porcina han demostrado ser un tratamiento eficaz para las membranas cerámicas y demuestra que mejora la eliminación de TC en agua. Estas membranas impregnadas tienen un potencial prometedor para la eliminación de peso molecular bajo o alto como Sulfadiazina, Ciprofloxacina, Eritromicina y otros o separación de mezclas de bajo y alto peso molecular.

8. REFERENCIAS

Aldrich, S., 2021. Merck. [En línea]

Available at: <https://www.sigmaaldrich.com/MX/es/product/sigma/87128>

[Último acceso: 08 10 2021].

Asif, M. B. & Zhang, Z., 2021. Ceramic membrane technology for water and wastewater treatment: a critical review of performance, full-scale applications, membrane fouling and prospects.. *Chemical Engineering Journal*, 418, p. 18.

Barrocas, B, Oliveira, M., Nogueira H., Fateixa S., Monteiro O., 2020. A comparative study on emergent pollutants photo-assisted degradation using ruthenium modified titanate nanotubes and nanowires as catalysts. *Journal of Environmental Science*, 92, pp. 38-51.

Belleville, M., Lozano, P., Iborra, J. & Rios, G., 2001. Preparation of hybrid membranes for enzymatic reaction.. *Separation and Purification Technology*, 25, p. 229–233.

Bing Wang, X. X. H. T. Y. M. H. C. F. J., 2020. Highly efficient adsorption of three antibiotics from aqueous solutions using glucose-based mesoporous carbon. *Applied Surface Science*, 528(147048), p. 10.

Bullón, J., Belleville, M. & Rios, G., 2000. Preparation of gelatin formed-in-place membranes: effect of working conditions and substrates. *Journal of Membrane Science*, 168, p. 159–165.

Cazes, M. d., Belleville, M.P., Mougél, M.; Kellner, H; Marcano, J. S., 2015. Characterization of laccase-grafted ceramic membranes for pharmaceuticals degradation. *Journal of Membrane Science*, 476, p. 384–393.

Chen, H., Liu, C., Teng, Y., Zhang,Z., Chen, Y., Yang, Y., 2021. Environmental risk characterization and ecological process determination of bacterial antibiotic resistome in lake sediments. *Environment International*, 147, p. 106345.

Chen, S., Tang, L., Feng, H., Zhou, Y., Zeng, G., Lu,Y., Yu, J., Ren, X., Peng,B., Liu,X., 2019. Carbon felt cathodes for electro-Fenton process to remove tetracycline via synergistic adsorption and degradation. *Science of the Total Environment*, 670, p. 921–931.

- Che, Q., Guo, X., Hua, G., Li, G., Feng, R., Liu, X., 2017. Migration and degradation of swine farm tetracyclines at the river catchment scale: Can the multi-pond system mitigate pollution risk to receiving rivers? *Environmental Pollution*, 220, pp. 1301-1310.
- Choi, Y.-K., Tae-Rimi, C., Gurav, R., Bathia, S.-K., Park, Y., Kim, H., Kan, E., Yang, Y.-H., 2019. Adsorption behavior of tetracycline onto *Spirulina* sp. (microalgae) derived biochars produced at different temperatures. *Science of the Total Environment*, 710, p. 136282.
- Das, B., Chakrabarty, B. & Barkakati, P., 2016. Preparation and characterization of novel ceramic membranes for micro filtration applications. *Ceramics International*, 42, p. 14326–14333.
- Devi, P., Singh, P. & Kansal, S., 2020. Chapter 3 - Priority and emerging pollutants in water. En: *Inorganic pollutants in water*. s.l.:Elsevier, pp. 33-49.
- Dong, Z. & Yiqun, F., 2021. State of art developments in fabricating ceramic membranes with low energy consumption. *Ceramics International*, 47, p. 14966–14987.
- Felman, A., 2019. *Medical News Today*. [Online]
Available at: <https://www.medicalnewstoday.com/articles/10278>
[Accessed 22 10 2020].
- Feng, L., Li, X., Chen, X., Huang, Y., Peng, K., Huang, Y., Yan, Y., Chen, Y., 2020. Pig manure-derived nitrogen-doped mesoporous carbon for adsorption and catalytic oxidation of tetracycline. *Science of the Total Environment*, 708, p. 135071.
- Gil, M. J., Soto, A. M., Usma, J. I. & Gutierrez, O. D., 2012. Contaminantes emergentes en aguas, efectos y posibles tratamientos. *Producción + limpia*, 7(2), pp. 52-73.
- Grenni, P., Ancona, V. & Caracciolo, A. B., 2018. Ecological effects of antibiotics on natural ecosystems: A review. *Microchemical Journal*, 136, pp. 25-39.
- Hanani, Z. A. N., Beatty, E., Ross, Y.H., Morris, M.A., Kerry, J.P., 2012. Manufacture and characterization of gelatin films derived from beef, pork and fish sources using twin screw extrusion. *Journal of food engineering*, 113, p. 606–614.

- Hanani, Z. A. N., Beatty, E., Ross, Y.H., Morris, M.A., Kerry, J.P., 2013. Development and characterization of biodegradable composite films based on gelatin derived from beef, pork and fish sources.. *Foods*, 2, pp. 1-17.
- Han, Y., Wang, J., Zhao, Z., Chen, J., Lu, H., Liu, G., 2018. Combined impact of fishmeal and tetracycline on resistomes in mariculture sediment. *Environmental Pollution*, 242, pp. 1711-1719.
- Hoslett, J., Ghazal, H., Katsou, E. & Jouhara, H., 2020. The removal of tetracycline from water using biochar produced from agricultural discarded material. *Science of the Total Environment*, 751, p. 141755.
- Industries, T., 2022. Tami Industries. [En línea]
Available at: <https://www.tami-industries.com/es/membranas-de-ceramica/>
[Último acceso: 17 abril 2022].
- Information, N. C. o. B., 2020. PubChem. [En línea]
Available at: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Tetracycline>
[Último acceso: 08 05 2021].
- J.-L. Negrel, M.-P. Belleville & Rios, G., 1997. Newly-designed proteinic membrane for low filtration. *Journal Of Membrane Science*, 134(2), pp. 163-170.
- Klein, E. Y., Thomas, P.V., Martínez, E.M., Pant, S., Gandra, S., Levin, S.A., Goossens, H., Laxminarayan, R., 2018. Global increase and geographic convergence in antibiotic consumption between 2000 and 2015. *PNAS*.
- Li, F., Chen, L., Chen, W., Bao, Y., Zheng, Y., Huang, B., Mu, Q., Wen, D., Feng, C., 2020. Antibiotics in coastal water and sediments of the East China Sea: Distribution, ecological risk assessment and indicator screening.. *Marine Pollution Bulletin*, p. 110810.
- Liu, C.-X., Xu, Q.M., Yu, S.-C., Cheng, J.-S., Yuan, Y.J., 2019. Bio-removal of tetracycline antibiotics under the consortium with probiotics *Bacillus clausii* T and *Bacillus amyloliquefaciens* producing biosurfactants. *Science of the Total Environment*, p. 136329.
- Liu, J., Zhang, L., Liu, C., Zheng, X., Tag, K., 2021. Tuning structure and properties of gelatin edible films through pullulan dialdehyde crosslinking. *LWT- Food Science and Technology*, 138, p. 110607.

- Lozano, P., Pérez, A.B., De Diego, T., Gómez, D., Paolucci, D., Belleville, M.P., Rios, G.M., Iborra, J.L., 2002. Active membranes coated with immobilized *Candida antarctica* lipase B: preparation and application for continuous butyl bytrate synthesis in organic media. *Journal of Membrane Science* 201, pp. 55-64.
- Mahmoud, M. A. & Abdel-Mohsein, H. S., 2019. Hysterical tetracycline in intensive poultry farms accountable for substantial gene resistance, health and ecological risk in Egypt manure and fish. *Environmental Pollution*, 255, p. 113039.
- Marzouk, S. S., Naddeo, V., Banat, F. & Hasan, S. W., 2021. Preparation of TiO₂/SiO₂ ceramic membranes via dip coating for the treatment of produced water. *Chemosphere*, 273, p. 129684.
- Meena, V. D., Dotaniya, M. L., Saha, J. K. & Patra, A. K., 2015. Antibiotics and antibiotic resistant bacteria in wastewater: Impact on environment, soil microbial activity and human health. *African Journal of Microbiology Research*, 9(14), pp. 965-978.
- Meena, V., Dotaniya, M., Saha, J. & Patra, A., 2015. Antibiotics and antibiotic resistance bacteria in wastewater: Impact on environment, soil microbial activity and human health. *African Journal of Microbiology Research*, 9, pp. 965-978.
- Merlet, R. B., Pizzoccaro-Zilamy, M.-A., Nijmeijer, A. & Winnubst, L., 2020. Hybrid ceramic membranes for organic solvent nanofiltration: State-of-the-art and challenges. *Journal of Membrane science*, p. 117839.
- Nguyen, C. H., Fu, C.C., Kao, D.-Y., Tran, T.T.V., Juang, R.-S., 2020. Adsorption removal of tetracycline from water using poly (vinylidene fluoride)/polyaniline-montmorillonite mixed matrix membranes. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, pp. 259-270.
- OMS, 2020. Organización Mundial de la Salud. [En línea]
Available at: <https://www.who.int/es/news-room/fact-sheets/detail/resistencia-a-los-antibi%C3%B3ticos> [Último acceso: 16 02 2021].
- Qalyoubi, L., Al-Othman, A. & Al-Asheh, S., 2021. Recent progress and challenges on adsorptive membranes for the removal of pollutants from wastewater. Part

- I: Fundamentals and classification of membranes. Case Studies in Chemical and Environmental Engineering, 3, p. 100086.
- Quoc, A. H., Quynh, L.T.P., Da, L.N., Lu, X.X., Duong, T.T., Garnier, J., Rochelle, E., Zhang, S., Oh, N.-H, Deurng,C., 2020. Antibiotics in surface water of East and Southeast Asian countries: A focused review on contamination status, pollution sources, potential risks, and future perspectives. Science of the Total Environment, 764, p. 142865.
- Rizzi, V., Gubitosa, J., Fini, P., Petrella, A., Romita, R., Agostiano, A., Cosma, P., 2020. A "classic" material for capture and detoxification of emergent contaminants for water purification: The case of tetracycline. Environmental Technology & Innovation, 19, p. 100812.
- Roy, N., Alex, S.A., Chandrasekaran, N., Mukherjee, A., Kannabiran, K., 2021. A comprehensive update on antibiotics as an emerging water pollutant and their removal using nano- structured photocatalysts. Journal of Environmental Chemical Engineering, 9, p. 104796.
- Saremi, F., Miroliaei, M. R., Nejad, M. S. & Sheibani, H., 2020. Adsorption of tetracycline antibiotic from aqueous solutions onto vitamin B6-upgraded biochar derived from date palm leaves. Journal of Molecular Liquids, 318, p. 114126.
- Shan, X., Pan, Y., Dai, F., Chen, X., Wang, W., Chen, Z., 2020. ZnO/CNT-COOHs based solid-state ECL sensor for tetracycline detection in fishpond water. Microchemical Journal, 155, p. 104708.
- Sheikh, M., Pazirofteh, M., Dehghani, M., Asghari, M., Rezakazemi, M., Valderrama, C., Cortina, J.-L., 2020. Application of ZnO nanostructures in ceramic and polymeric membranes for water and wastewater technologies: A review. Chemical Engineering Journal, 391, p. 123475.
- Szekeres, E., Chinac, C.M., Baricz, A., Szoke, T., Ildako, M.L.S., Rudi, K, Dragos, N., Coman, C., 2018. Investigating antibiotics, antibiotic resistance genes, and microbial contaminants in groundwater in relation to the proximity of urban areas. Environmental Pollution, 236, pp. 734-744.
- Tariq, S., Rizvi, S. F. A. & Anwar., U., 2018. Tetracycline: Classification, structure activity, elationship and mechanism of action as a theranostic agent for infectious lesions-a mini reviwe. Biomedical, 7(2), pp. 5786-5796.

TECNAL, 2022. TECNAL. [En línea]

Available at:
https://tecnal.com.br/es/blog/226_gelatina_y_su_fuerza_gelificante_bloom
Último acceso: 12 nov 2022].

Vicente, D. & Trallero, E. P., 2010. Tetraciclinas, sulfamidas y metronidazol. *Enfermedades Infecciosas y Microbiología Clínica*, 28(2), pp. 122-130.

Wang, B., Xu, X., Tang, H., Mao, Y., Chen, H., Ji, F., 2020. Highly efficient adsorption of three antibiotics from aqueous solutions using glucose-based mesoporous carbon. *Applied Surface Science*, 528, p. 147048.

Wang, L., Chen, Y., Zhao, Y., Du, M., Wang, Y., Fan, J., Ren, N., Lee, D.-J., 2020. Toxicity of two tetracycline antibiotics on *Stentor coeruleus* and *Stylonichia lemnae*: Potencial use as a toxicity indicator.. *Chemosphere*, 255, p. 127011.

Xiaohui, L., Shaoyong, L., Wei, M. & Weiliang, W., 2018. Occurrence, source, and ecological risk of antibiotics in Dongting Lake, China.. *Environmental Science and Pollution Research*, 25, pp. 11063-11073.

Yang, Y., Song, W., Lin, H., Wang, W., Du, L., Xing, W., 2018. Antibiotics and antibiotic resistance genes in global lakes: A review and meta-analysis. *Environmental International*, 116, pp. 60-73.3

Zacarías, V. H. R., Mahuca, M.A.V., Soto, J.L.M., Equihua, J.L.P., Cardona, A.A.V., Calvillo, M.D.L., González, J.V., 2017. Hidroquímica y contaminantes emergentes en aguas residuales urbano industriales de Morelia, Michoacán, México. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, pp. 221-235.

Zhang, H., Lu, T., Wang, M., Jin, R., Song, Y., Zhou, Y., Qi, Z., Chen W., 2020. Inhibitory role of citric acid in the adsorption of tetracycline onto biochars: Effects of solution pH and Cu²⁺. *Colloids and Surfaces A*, A(595), p. 124731.

Zhong, X., Zhu, Y., Wang, Y., Zhao, Q., Huang, H., 2021. Effects of three antibiotics on growth and antioxidant response of *Chlorella pyrenoidosa* and *Anabaena cylindrica*. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 211, p. 111954.