

Remoción de ciprofloxacina utilizando polímeros de impresión molecular en agua sintética

Yara Patricia Cabrera Sagrero*, Alessandra Cannata Cárdenas, Luis Ricardo Moreno Rojo, Judith María de Lourdes Cardoso Martínez

Laboratorio de Calidad del Agua, Departamento de Física, CBI, UAMI. Av. San Rafael Atlixco No. 186. Col. Vicentina, Alcaldía Iztapalapa C.P. 09340, Ciudad de México. Correo electrónico: yp.cabsag@gmail.com

Resumen:

En México, la ciprofloxacina se considera uno de los antibióticos más prescritos, ha favorecido el incremento de la resistencia antimicrobiana, considerada problema de salud pública de gran magnitud. Este fármaco, tras su uso masivo, se disuelve en cuerpos de agua mediante descargas domésticas, hospitalarias e industriales. Una vez presente en ambiente acuático, permanece como contaminante emergente [4], ya que las plantas de tratamiento convencionales no lo eliminan por completo, lo que favorece su persistencia y acumulación en ríos, lagos y sistemas de agua residual. Ante esta problemática, el proyecto se orienta al diseño y evaluación de materiales de impresión molecular capaces de remover ciprofloxacina de matrices acuosas, proponiendo alternativas más eficientes y sostenibles que contribuyan a la protección de los ecosistemas y salud humana. El objetivo de esta investigación es establecer una metodología integral para la eliminación de este contaminante mediante polímeros altamente porosos, diseñados para adsorber selectivamente ciprofloxacina de soluciones acuosas sintéticas. Posteriormente, el antibiótico retenido fue degradado mediante procesos avanzados de oxidación con ozono, transformando el fármaco en subproductos menos dañinos. El proyecto contempla la selección del fármaco, la síntesis y caracterización de los polímeros de impresión molecular (PIMs), así como la evaluación de parámetros fisicoquímicos como la eficiencia de remoción, cinética de adsorción, capacidad de regeneración y la estabilidad estructural. Finalmente, mediante un generador de ozono se degradó la ciprofloxacina adsorbida, ofreciendo una estrategia innovadora para el tratamiento de aguas residuales y la mitigación de riesgos ambientales, con un enfoque integral hacia la sostenibilidad y la salud pública. [1], [3]

Introducción.

Los contaminantes emergentes son compuestos químicos, entre los que destacan compuestos farmacéuticos como los antibióticos, los cuales podrían favorecer la resistencia bacteriana inducida por la exposición continua, lo que presenta una amenaza global para la salud pública, cuya presencia en el agua ha sido recientemente identificada [4]. A pesar de encontrarse en muy bajas concentraciones (ng/L a µg/L), suponen un riesgo significativo para los ecosistemas y la salud. Se ofrece una estrategia innovadora para mejorar la calidad del agua y reducir el impacto ambiental de los residuos farmacéuticos. La impresión molecular es una técnica que permite diseñar materiales poliméricos con sitios de reconocimiento específicos para una molécula plantilla. Durante la síntesis, la plantilla (ciprofloxacina) interactúa con el monómero funcional (ácido metacrílico), después de la

polimerización y extracción del fármaco quedan cavidades con afinidad por el compuesto objetivo. Esto confiere a los PIMS una alta selectividad y capacidad de adsorción. Los procesos de oxidación avanzada, como la ozonización que genera radicales altamente reactivos que degradan contaminantes orgánicos en dióxido de carbono, agua y otros productos de su degradación. La combinación de adsorción con los PIMS y oxidación avanzada permite no solo remover, sino también degradar los contaminantes, evitando su acumulación y toxicidad. [1], [3]

La ciprofloxacina (CPX) es un antibiótico perteneciente a la familia de las fluoroquinolonas, reconocida por su amplio espectro y su eficacia principalmente frente a bacterias Gram negativas, así como frente a algunas Gram positivas; se utiliza ampliamente en el tratamiento de infecciones

urinarias, gastrointestinales, respiratorias y diversos cuadros sistémicos de mayor complejidad. Este compuesto forma parte de los antibióticos más prescritos y consumidos, lo que favorece su presencia constante en aguas residuales y en cuerpos de agua. A pesar de su relevancia ambiental y sanitaria, estos compuestos no cuentan con una normativa específica que regule sus concentraciones en el agua, lo que subraya la importancia de desarrollar tecnologías eficientes para su detección, remoción y degradación. [1], [3], [4]

Parte experimental.

La metodología se basa en la interacción del compuesto plantilla con un monómero, como ácido metacrílico, estabilizado por la presencia de un porógeno (metanol/acetonitrilo), empleando dimetacrilato de etilenglicol (EGDMA) como agente reticulante y 4,4'-Azobis (4-ácido cianoaléxico) (ACVA) como iniciador.

- **Síntesis del MIP:** Complejo-plantilla-monomero-porógeno. [1], [3]
- **Polimerización:** Plantilla (ciprofloxacina) + MAA + EGDMA + ACVA + porógeno. [5]
- **Extracción de la plantilla:** Metanol acidificado (24 h) y metanol puro (24 h)
- **Caracterización:** Espectroscopia FTIR con ATR. *Perkin Elmer Spectrum GX FT-IR System*
- **Ensayos de adsorción:** Cinéticas e isotermas de adsorción, para evaluar la capacidad de adsorción del PIM y la comparación con la referencia del Polímero No Impreso (PNI). [2], [4]
- **Pruebas de funcionalidad del PIM:** Remoción que mide la capacidad del PIM para eliminar el antibiótico del agua y regeneración evalúa cuántas veces puede reutilizarse el PIM sin perder su funcionamiento. [2], [4]
- **Oxidación Avanzada:** Una vez concentrados los antibióticos, se utiliza ozono para oxidarlos y destruir contaminantes complejos, logrando una remoción más completa, mediante el cálculo del porcentaje de oxidación. [6]

Tabla 1. Materiales y reactivos.

Materiales	Reactivos
Matraz bola de 100 mL	Acetonitrilo RA
Condensador recto	Metanol RA
Vasos de precipitados	Ácido acético RA
Vidrio de reloj	Ácido metacrílico
	Ciprofloxacina
	Dimetacrilato de etilenglicol (EGDMA)
	4,4'-Azobis(4-ácido cianoaléxico).
	Agua Milli-Q

Tabla 2. Equipos e instrumentación.

Equipos	Instrumentos
Generador de ozono 1.2 g/h	<i>Agilent Infinity II HPLC</i> <i>Agilent Cary 60 UV-Vis Spectrophotometer</i> <i>Perkin Elmer Spectrum GX FT-IR System</i>

Resultados y discusión.

En la **Figura 1** se observa que el PIM se ajustó al modelo de pseudo-segundo orden ya que presentó el coeficiente de correlación más alto, lo que indica que este modelo describe el comportamiento del sistema; este ajuste indica que el mecanismo de adsorción está dominado por quimisorción, que involucra enlaces más fuertes entre adsorbato y adsorbente, el mecanismo de velocidad depende de los sitios activos disponibles

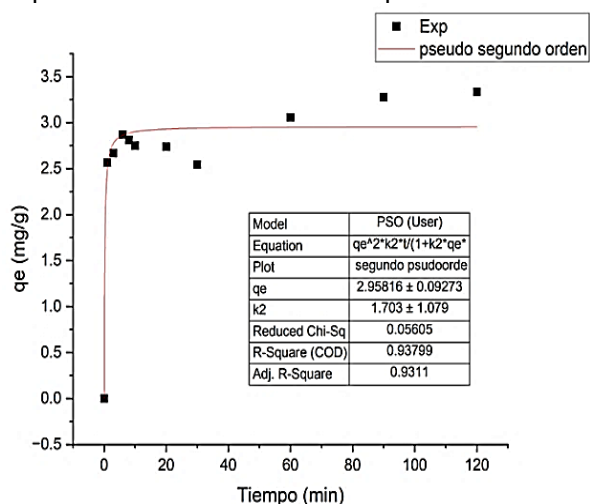


Figura 1. Cinética de adsorción del PIM.

En la **Figura 2** se observa que el PNI se ajustó al modelo de pseudo-segundo orden el coeficiente de correlación más alto; la capacidad de adsorción del PIM se obtuvo de

2.98 mg fármaco/g de PIM, mientras que en el PNI se obtuvo de 0.64 mg CPX /g de PNI, lo cual indica que existe una capacidad de adsorción específica y selectiva del PIM hacia la ciprofloxacina.

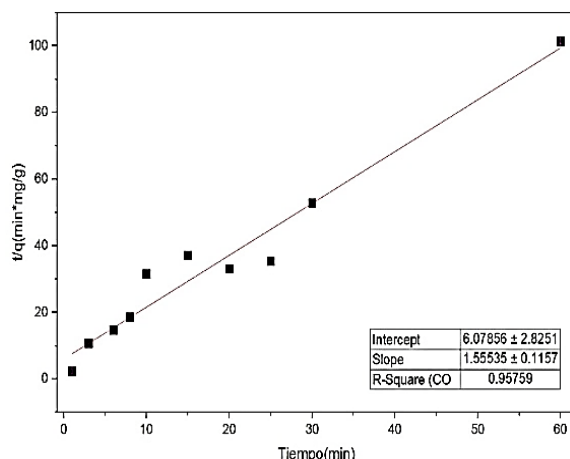


Figura 2. Cinética de adsorción del PNI

obtuvo un factor $1/n = 0.7872 < 1$ lo cual indica la adsorción favorable del PIM, mientras que en el PNI se obtuvo $1/n = 1.3202 > 1$ indicando que la adsorción es desfavorable.

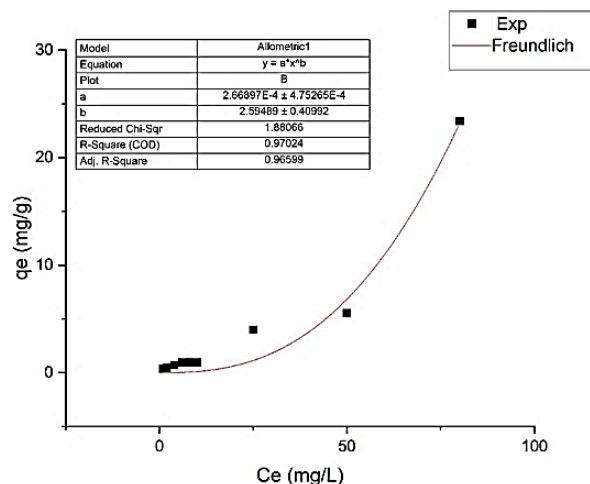


Figura 4. Isotherma de adsorción del PNI

En la **Figura 3** se observa que el PIM se ajustó al modelo de Freundlich, lo que indica que la adsorción ocurre sobre una superficie heterogénea, con sitios de diferente energía, característica típica de materiales poliméricos porosos. Se sugiere que la adsorción no se limita a una monocapa, sino que puede ocurrir en múltiples capas, y que la afinidad del adsorbato disminuye conforme aumenta su concentración en la solución.

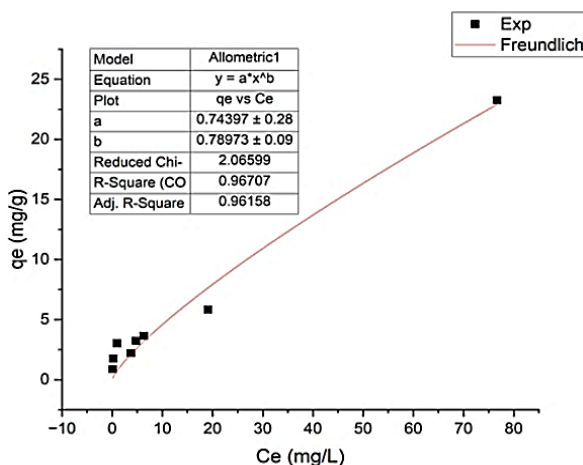


Figura 3. Isotherma de adsorción del PIM.

En la **Figura 4** se observa que el PNI se ajustó al modelo de Freundlich de igual manera, se

En la **Figura 5** se observa que la remoción inicial es de 92.3%. Se comprobó su reutilización en al menos 4 ciclos consecutivos, manteniendo una capacidad de regeneración constante en cada etapa. Tras múltiples usos, la eficiencia de remoción permaneció por encima del 65%, se obtuvo un porcentaje máximo de recuperación de 44.10%, lo que confirma su potencial como adsorbente estable y eficaz en aplicaciones de tratamiento de agua.

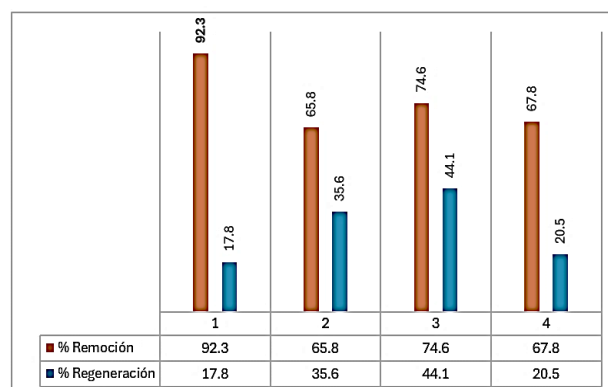


Figura 5. Pruebas de funcionalidad

En la **Figura 6** la oxidación de ciprofloxacina con un generador de ozono en agua sintética a concentración inicial de 5 mg/L mostró una eficiencia del 20% al minuto diez, mientras

que al añadir 50 μL de peróxido de hidrógeno al 30%, en el minuto diez mostró una eficiencia del 70% por lo que el porcentaje de oxidación tuvo mayor eficiencia al agregar un agente oxidante.

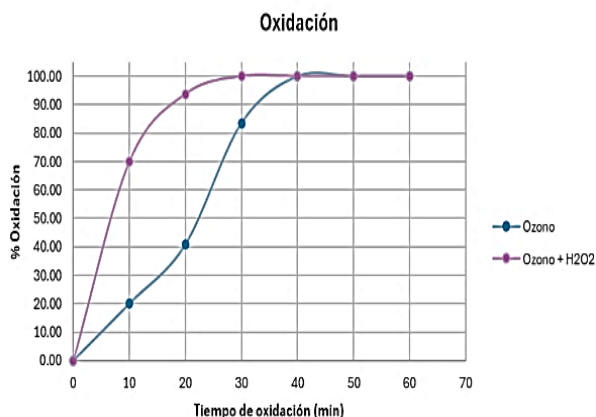


Figura 6. Pruebas de oxidación en agua sintética

En la **Figura 7** se muestra la prueba de remoción de CPX mediante el uso del PIM, con 10 mL de aguas grises, es decir, aguas residuales domésticas que provienen de actividades como el lavado de ropa, utensilios, duchas y lavabos. Se obtuvo un porcentaje máximo de remoción de 54.7 mg/g, que en comparación con las aguas sintéticas se pudo deber a que en aguas grises existen otros componentes, en particular detergentes, que pueden estar interactuando con el PIM.

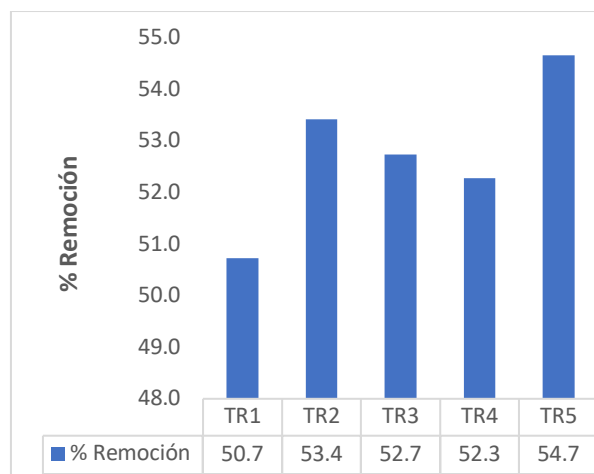


Figura 7. Prueba de remoción de CPX del agua residual.

• **Cinética de adsorción (PIM vs PNI):** El PIM se ajustó al modelo de pseudo-segundo orden, indicando un mecanismo dominado por quimisorción. La capacidad de adsorción fue de 2.98 mg/g para el PIM, significativamente mayor que la del PNI (0.64 mg/g).

• **Isotermas de adsorción:** El PIM se ajustó al modelo de Freundlich, lo que sugiere una superficie heterogénea y adsorción en múltiples capas. En contraste, el PNI mostró un comportamiento desfavorable ($1/n > 1$).

• **Pruebas de funcionalidad:** El PIM alcanzó una remoción inicial de 92.3% y mantuvo eficiencia superior al 65% tras cuatro ciclos de reutilización, confirmando su estabilidad y capacidad regenerativa.

• **Oxidación avanzada:** La ozonización sola logró una eficiencia de 20% en 10 minutos. Al añadir peróxido de hidrógeno (50 μL , 30%), la eficiencia aumentó al 70%, demostrando la sinergia entre ozono y el peróxido de hidrógeno.

• **Prueba en aguas residuales:** En aguas grises, la remoción máxima fue de 54.7 mg/g, menor que en agua sintética, probablemente por la interferencia de detergentes y otros compuestos

Conclusiones.

Se sintetizó un polímero de impresión molecular capaz de adsorber ciprofloxacina mediante un mecanismo de quimisorción, dominado por interacciones de puentes de hidrógeno.

El PIM mostró una capacidad de adsorción significativamente superior al PNI, ajustándose al modelo de Freundlich y confirmando la heterogeneidad de su superficie.

La eficiencia de remoción alcanzó 92.3% en soluciones acuosas sintéticas y 54.7% en aguas residuales, evidenciando su potencial como tecnología de tratamiento. Además, el PIM demostró estabilidad y capacidad de regeneración en múltiples ciclos.

La combinación con procesos de oxidación avanzada incrementó la degradación del antibiótico, ofreciendo una estrategia integral para la mitigación de contaminantes emergentes en agua.

Este trabajo aporta una alternativa innovadora y sostenible para el tratamiento de aguas residuales, con implicaciones directas en la protección ambiental y la salud pública.

Agradecimientos.

Los autores agradecen a la SECIHTI por el apoyo al proyecto titulado "*Utilización de materiales de impresión molecular para la biorremoción de microcontaminantes presentes en agua potable*" de la convocatoria Ciencia Básica y de Frontera 2025. Adicionalmente a la DCBI institucional de la Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa (UAM-I), por el apoyo económico a través del Programa Especial de Apoyo a Proyectos de Docencia e Investigación 2025.

Referencias.

1. Meléndez Marmolejo, J. G., & Díaz de León Martínez, L. (2020). Polímeros de impresión molecular. *Universitarios Potosinos*, (246), 16–21.
2. Cantarela, M., Carroccio, S. C., Dattilo, S., Avolio, R., Castaldo, R., Puglisi, C., & Privitera, V. (2019). Molecularly imprinted polymer for selective adsorption of diclofenac from contaminated water. *Chemical Engineering Journal*, 367, 180–188.
3. Haupt, K., & Mosbach, K. (2000). Molecularly imprinted polymers and their use in biomimetic sensors. *Chemical Reviews*, 100(7), 2495–2504.
4. Bagheri, H., Ayazi, Z., & Es'haghi, Z. (2012). Molecularly imprinted polymer for the selective extraction of fluoroquinolones from environmental and biological samples. *Analítica Chimica Acta*, 716, 79–85.
5. Li, J., Jiang, Y., Zhang, C., & Hu, Y. (2017). Preparation of molecularly imprinted polymers for selective adsorption of ciprofloxacin from aqueous solution. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(1), 1106–1114.
6. Wang, H., Wang, Y., & Dionysiou, D. D. (2023). Advanced Oxidation Processes for Removal of Emerging Contaminants in Water. *Water* (Switzerland).
<https://doi.org/10.3390/w15030398>