

## REMOCIÓN DE CONTAMINANTES EMERGENTES EMPLEANDO UN CARBÓN ACTIVADO DESARROLLADO A PARTIR DE CÁSCARAS DE NARANJA

Maria Emilia Fernandez<sup>a,b</sup>, Pablo Ricardo Bonelli<sup>a,b</sup>, Ana Lea Cukierman<sup>a,b,c</sup>

<sup>a</sup> *Universidad de Buenos Aires, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Departamento de Industrias, Programa de Investigación y Desarrollo de Fuentes Alternativas de Materias Primas y Energía–PINMATE, Intendente Güiraldes 2620, Ciudad Universitaria, (C1428BGA) Buenos Aires, Argentina.*

<sup>b</sup> *Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Godoy Cruz 2290 (C1425FQB), Buenos Aires, Argentina.*

<sup>c</sup> *Universidad de Buenos Aires, Facultad de Farmacia y Bioquímica, Departamento de Tecnología Farmacéutica, Cátedra de Farmacotecnia II, Junín 956, (C1113AAD) Buenos Aires, Argentina.*

e-mail: emiliaf@di.fcen.uba.ar

### Introducción

En años recientes se ha detectado un nuevo grupo de contaminantes en los cursos de agua denominados emergentes, que incluye fármacos, hormonas y productos cosméticos. Si bien aún se suelen encontrar en concentraciones muy bajas (ng/L o µg/L), la preocupación por su presencia en el ambiente y sus posibles efectos adversos es creciente. Estos compuestos pueden ingresar al medioambiente a través de distintas vías: durante su manufactura, por disposición a consecuencia de su vencimiento o, principalmente, por excreción humana y animal [1]. Se han propuesto distintos métodos de tratamiento, siendo los basados en la adsorción mediante carbones activados uno de los más utilizados. A su vez, la posibilidad de desarrollar carbones efectivos a partir de precursores alternativos a los convencionales, permite la revalorización de, por ejemplo, residuos y subproductos originados en actividades agro-industriales. Entre éstos, las cáscaras de cítricos han sido probadas como precursores exitosos [2; 3]. En el presente trabajo se aborda la aplicación de un carbón activado desarrollado a partir de cáscaras de naranjas (residuo agro-industrial),# generadas en la industrialización del jugo, para la remoción de dos contaminantes emergentes: diclofenac sódico (DFS), anti-inflamatorio no esteroideo de uso generalizado, y ácido salicílico (AS), metabolito de la aspirina.

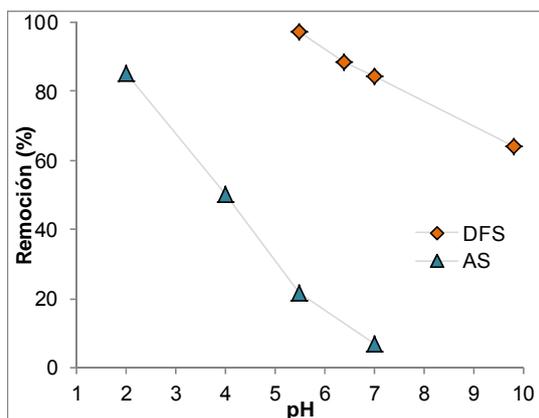
### Materiales y métodos

La preparación del carbón activado se llevó a cabo empleando cáscaras de naranja de la especie *Citrus sinensis* como precursor. Éstas se lavaron, secaron, molieron y tamizaron (tamaño promedio de partícula de 750 µm). El precursor se impregnó con una solución de ácido fosfórico (50 %p/p) por 2 h en estufa a 110°C (relación ácido/precursor de 2:1) y posteriormente se sometió a tratamiento térmico moderado (475°C, 30 min.) en atmósfera autogenerada. La caracterización química del carbón activado resultante (CACN) consistió en la determinación del pH en el punto de carga cero (pH<sub>zc</sub>) [2], la determinación volumétrica de grupos funcionales superficiales básicos (GFB) y oxigenados ácidos (GFOA) mediante una modificación del método de Boehm [2] y la identificación de funcionalidades superficiales mediante espectroscopía FT-IR. Se realizó la caracterización textural de CACN a partir de las isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> a -196 °C (sortómetro Micromeritics ASAP 2020). Se aplicó el modelo de Brunauer, Emmett y Teller (BET) para evaluar la superficie específica (S<sub>BET</sub>). Se estimó el volumen total de poros (V<sub>t</sub>) a la presión relativa (p/p<sub>0</sub>) = 0.95 y se obtuvo el diámetro medio de poros (W=4V<sub>t</sub>/S<sub>BET</sub>). La distribución de tamaños de poro se calculó a partir de

los datos de adsorción de N<sub>2</sub> mediante DFT Plus Software (Micromeritics Instrument Corp.). A fin de evaluar la performance de CACN en la remoción de los contaminantes emergentes (DFS y AS), se realizaron ensayos de adsorción en el equilibrio en modo batch, a 20 °C. Para determinar el pH óptimo de trabajo se obtuvieron las curvas de pH, en el rango de estabilidad de cada compuesto, contactando 0.03 g de CACN con 50mL de la solución de DFS ( $\lambda_{\max}$ = 275 nm) o AS ( $\lambda_{\max}$ = 297 nm). En base a estos resultados, se determinaron las isothermas de adsorción de ambos contaminantes, al pH óptimo para cada uno.

## Resultados

La caracterización química del carbón activado mostró que éste presentaba tanto grupos básicos (GB= 0.19 mequiv/g) como ácidos (GFOA= 1.46 mequiv/g), siendo los últimos los predominantes. Esto muestra la naturaleza levemente ácida del adsorbente, confirmada por el valor del punto de carga cero obtenido (pH<sub>zc</sub> =5.5). El espectro FT-IR de CACN mostró picos característicos asignados a grupos carboxilatos y enlaces C=C presentes en compuestos aromáticos, así como la posible presencia de ésteres fosfatos y polifosfatos, indicando la presencia de P residual combinado con la estructura orgánica o físicamente entrampado en el carbón. La caracterización textural mostró que CACN presentaba un S<sub>BET</sub> de 1090 m<sup>2</sup>/g, un volumen total de poros de 1.2 cm<sup>3</sup>/g y 80% de mesoporos. En relación a los ensayos de adsorción de DFS y AS, ambas curvas de pH (Figura) mostraron una disminución de la remoción de cada compuesto con el aumento del pH. A pH superiores al pH<sub>zc</sub>, la carga superficial de CACN es netamente negativa. En el rango de estabilidad del DFS, la molécula se encuentra desprotonada (pKa=4.15), por lo que a medida que incrementa el pH de la solución aumenta la repulsión electrostática. Esto también ocurre para el AS (pKa=2.97), registrándose la remoción máxima a pH 2, cuando la molécula se encuentra en su forma neutra y se minimizan las repulsiones. A partir de los resultados de las curvas de pH, se eligieron los valores de pH=2 (AS) y pH=5.5 (DFS) para la obtención de las isothermas de adsorción. Se aplicaron los modelos de Langmuir y Freundlich para la descripción de los datos experimentales, permitiendo el último un ajuste levemente mejor de los datos, indicando una posible adsorción multicapa de DFS y AS. Las máximas capacidades de adsorción obtenidas a partir de este modelo resultaron de 2.2 mmol/g (DFS) y 0.9 mmol/g (AS), siendo superiores a las de carbones activados comerciales [4].



## Referencias

- [1] Anumol T., Vijayanandan A., Park, M., Philip L., Snyder S.H. Environ. Inter. 92-93 (2016) 33-42.
- [2] Fernandez M.E., Nunell G.V., Bonelli P.R., Cukierman A.L. Ind. Crop. Prod. 62 (2014) 437-445.
- [3] Foo K.Y., Hameed B.H. Bioresour. Technol. 104 (2012) 679-686.
- [4] Rakic V., Rac V., Krmar M., Otman O., Auroux A.J. Hazard. Mater. 282 (2015) 141-149.