

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

Maria Emilia Fernandez^{a,b}, Pablo Ricardo Bonelli^{a,b}, Ana Lea Cukierman^{a,b,c}

^a *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.*

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

^c *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.

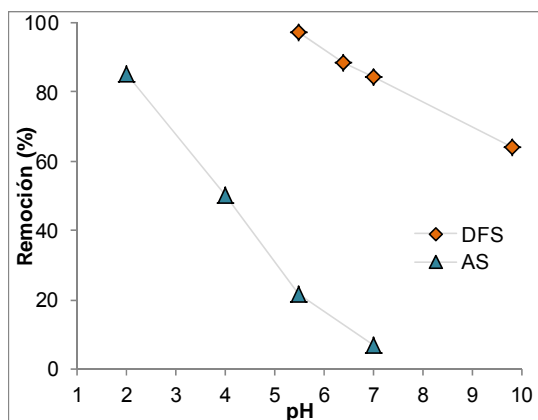
Materiales y métodos

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_{zc}) [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 N₂ a -196 °C (sortómetro Micromeritics ASAP 2020). Se aplicó el modelo de Brunauer, Emmett y Teller (BET) para evaluar la superficie específica (S_{BET}). Se estimó el volumen total de poros (V_t) a la presión relativa (p/p₀) = 0.95 y se obtuvo el diámetro medio de poros (W=4V_t/S_{BET}). La distribución de tamaños de poro se calculó a partir de

los datos de adsorción de N₂ 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 ($\lambda_{\text{max}} = 275 \text{ nm}$) o AS ($\lambda_{\text{max}} = 297 \text{ nm}$). 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 ($\text{pH}_{\text{zc}} = 5.5$). 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_{BET} de 1090 m²/g, un volumen total de poros de 1.2 cm³/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_{zc} , la carga superficial de CACN es netamente negativa. En el rango de estabilidad del DFS, la molécula se encuentra desprotonada ($\text{pK}_a = 4.15$), por lo que a medida que incrementa el pH de la solución aumenta la repulsión electrostática. Esto también ocurre para el AS ($\text{pK}_a = 2.97$), 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.