

Efficiency of carbamazepine removal using adsorbent materials obtained from coffee processing waste

Eficiencia de remoción de CBZ usando materiales adsorbentes obtenidos de residuos de la cadena de beneficio del café

Edwin Sierra-Gaviria ^{1-2*} , César Fernández Morantes ² , Cristian Miranda ³ , Nasly Delgado ¹ 

Recibido: 08/10/2024

Aceptado: 31/10/2024

Fecha de Publicación: 27/11/2024

¹ Universidad del Cauca, Grupo de Ciencia e Ingeniería de Sistemas Ambientales - GCISA; edwinsierra@unicauca.edu.co, naslydelgado@unicauca.edu.co.

² Corporación Universitaria Autónoma del Cauca, Grupo de Investigación en Tecnologías y Ambiente - GITA; edwin.sierra.g@uniautonomo.edu.co, cesar.fernandez.m@uniautonomo.edu.co.

³ Universidad del Cauca, Grupo de Investigación en Catálisis; cdmiranda@unicauca.edu.co.

* Autor de correspondencia: edwinsierra@unicauca.edu.co, edwin.sierra.g@uniautonomo.edu.co



Derechos de autor: © 2024

Resumen: Los contaminantes emergentes farmacéuticos CEF en la actualidad han generado preocupación en la comunidad científica, debido a su potencial de afectar los ecosistemas acuáticos, uno de ellos es la Carbamazepina CBZ, considerado como contaminante de interés ambiental debido a que es recalcitrante y persistente a la degradación natural, razón por la cual, se han probado diferentes tecnologías para su remoción, donde la cascarilla de café se potencia como una alternativa de remediación ambiental a través de la generación de materiales adsorbentes. La presente investigación, se enfocó en evaluar la eficiencia de remoción de la carbamazepina utilizando materiales adsorbentes MA obtenidos de residuos de la cadena de beneficio de café. Se obtuvieron 20 MA mediante tratamientos físicos y químicos (en medio básico y ácido) y a diferentes temperaturas (600° y 900°C). Se realizaron perfiles de adsorción para determinar la capacidad del MA para remover CBZ y su eficiencia. Se caracterizó fisicoquímicamente el MA con mayor eficiencia en la eliminación del analito. Los resultados permitieron identificar que el material adsorbente en medio básico presentó capacidad de adsorción superior a 90 mg.g⁻¹, así mismo, la caracterización evidenció la existencia de porosidad superficial que puede estar favoreciendo la remoción del CEF.

Palabras clave: Contaminante emergente, Carbamazepina, Adsorción, Residuos de café.

Abstract: Currently, pharmaceutical emerging contaminants (PECs) have raised significant concern within the scientific community due to their potential impact on aquatic ecosystems. Among these, Carbamazepine (CBZ) stands out as a contaminant of environmental concern due to its recalcitrant and persistent nature, resisting natural degradation processes. Various technologies have been tested for its removal, highlighting coffee husk as a promising alternative for environmental remediation through the production of adsorbent materials. This study focused on evaluating the removal efficiency of Carbamazepine using adsorbent materials (AMs) derived from coffee processing residues. Twenty AMs were synthesized through physical and chemical treatments (under basic and acidic conditions) at different temperatures (600°C and 900°C). Adsorption profiles were conducted to assess the capacity of the AMs to remove CBZ and their overall efficiency. The most efficient AM was physicochemically characterized to analyze its removal mechanisms. Results demonstrated that adsorbent materials prepared under basic conditions exhibited adsorption capacities exceeding 90 mg.g⁻¹. Furthermore, characterization revealed the presence of surface porosity, which may enhance the removal efficiency of PECs.

Keywords: Emerging pollutant, Carbamazepine, Adsorption, Coffee waste

DOI: <https://doi.org/10.57173/ritc.v1n18a3>

1. Introducción

Los Contaminantes Emergentes (CE) son compuestos pseudo-persistentes que se presentan en bajas concentraciones en el ambiente, por lo cual, han pasado inadvertidos y no han sido sometidos a regulaciones normativas, sin embargo, en la actualidad, estos contaminantes han tomado bastante relevancia debido a que están siendo identificados con mayor frecuencia y además, poseen la capacidad de causar afecciones en los ecosistemas y la salud pública [1], [2]. El estudio sobre los CE ha ido tomando relevancia, debido a la necesidad y urgencia por comprender su incidencia en la salud, los mecanismos de permanencia, distribución y movilidad en el medio ambiente y el riesgo para los ecosistemas principalmente en el recurso hídrico [3], [4].

Dentro de la amplia gama de CE se encuentran los Compuestos Farmacéuticos CF, los cuales son medicamentos que contribuyen con el tratamiento y prevención de enfermedades, además de constituirse como la categoría más amplia de polución en los cuerpos de agua [5], [6]. Respecto a los CF con mayor prescripción se encuentran los anticonvulsivos, destacando la carbamazepina (CBZ), ampliamente utilizada en el tratamiento de epilepsia y trastornos mentales. Sin embargo, su presencia como contaminante ambiental de los cuerpos de agua ha generado preocupación en la comunidad científica ya que está asociado con afecciones en la salud, entre las que se reportan disrupción endocrina, carcinogenicidad, anomalías de desarrollo neurológico, muerte fetal, malformaciones congénitas y resistencia a los antibióticos patógenos [7], [8].

Dada la persistencia de la CBZ en las fuentes hídricas, diferentes autores han desarrollado investigaciones enfocadas en la eliminación de este CE, empleando técnicas como procesos de oxidación avanzada (POA), fotocátalisis y humedales construidos. Encontrando que, para los dos primeros enfoques, aunque son altamente eficientes, son tecnologías costosas y demandan alto gasto energético, así mismo se han reportado estudios que demuestran la generación de radicales, los cuales presentan un nivel de toxicidad mayor y, además, pueden ser constituyentes de la formación del compuesto original. En contraposición, los humedales construidos son tecnologías económicas y de bajo consumo energético, fácil operación y mantenimiento; sin embargo, se reportan eficiencias inferiores al 10% [6], [9], [10], [11].

Teniendo en cuenta que Colombia es uno de los principales países productores de café en el mundo, y en su cadena de beneficio se generan aproximadamente 193.460 toneladas de cisco al año, que, por lo general, no poseen un valor comercial representativo, surgen la necesidad de explorar alternativas para la transformación de estos residuos agroindustriales [14]. Una de ellas, es la obtención de materiales adsorbentes quienes juegan un papel fundamental en el desarrollo de tecnologías para la remediación ambiental, dado que, se han encontrado estudios enfocados en la remoción de metales pesados, colorantes y DQO, con eficiencias superiores al 85%, inclusive se reporta la remoción de CE como Bisfenol, Amoxicilina y Acetaminofén, sin embargo, no se presentan estudios para contaminantes recalcitrantes como la CBZ [15], [16], [17]. De acuerdo con lo anterior, esta investigación busca evaluar la eficiencia de remoción de la carbamazepina utilizando materiales adsorbentes MA obtenidos de residuos de la cadena de beneficio de café.

2. Materiales y métodos

El material adsorbente (MA) se obtuvo a partir de la cascarilla de café proveniente de La Unidad Productiva La Sultana de la Universidad del Cauca, este se sometió mediante la degradación térmica con flujo de nitrógeno y sin flujo de nitrógeno a dos temperaturas, 600 °C y 900 °C, con un tiempo de residencia de 1 h [15], [16], [17].

Los materiales obtenidos por tratamientos físicos se sometieron a activación química, utilizando soluciones a diferentes valores de pH (en medio básico y ácido). Para la preparación en medio básico se usó hidróxido de potasio, empleando dos relaciones de masa de material adsorbente: KOH de 1:1 y 1:3 (m/m). Para este tratamiento se mezcló el material adsorbente, agente de activación y agua destilada, posteriormente, se llevó a una

mufla elevando la temperatura hasta 600 °C en un tiempo de residencia de 1 hora, luego el MA se dejó en reposo hasta temperatura ambiente. Finalmente, el MA fue lavado con agua destilada y filtrado hasta alcanzar valores de pH ~7 [18], [19].

Por otro lado, para la preparación en medio ácido se utilizó ácido fosfórico H_3PO_4 al 40% y 80% (m/v). Para este tratamiento se impregnó el agente de activación con el material adsorbente y se secó en un horno con temperatura de 120°C en un lapso de 24 horas. Posteriormente, las muestras impregnadas se llevaron a una mufla elevando la temperatura hasta 600°C por 1 hora, luego el MA se dejó en reposo hasta temperatura ambiente. Finalmente, se realizó el proceso de lavado tal como se describe en el tratamiento en medio básico, finalizando el ajuste del pH ~7 [20], [21], [22].

Se realizaron pruebas de adsorción con cada uno de los materiales obtenidos. Los estudios se desarrollaron en Batch (por triplicado), a temperatura y agitación constante de 25 °C y 90 rpm, respectivamente, utilizando 5 mg de MA en contacto con 50 mL de solución de CBZ en una concentración de 10 mg.L⁻¹. Las concentraciones remanentes de CBZ en solución fueron medidas en diferentes intervalos de tiempos hasta alcanzar el equilibrio, mediante un espectrofotómetro NANOCOLOR® UV/VIS a una longitud de onda de 284 nm ($R^2=0,99$) [17], [23]. La determinación de la capacidad de adsorción se realizó utilizando concentración inicial y remanente de solución (Ec. 1).

$$q_t = \frac{(C_o - C_t)V}{W} \quad (\text{Ec. 1})$$

Donde q_t es la cantidad de CBZ adsorbida por el MA (mg.g⁻¹) en un tiempo t ; C_o es la concentración inicial de la solución (mg.L⁻¹); C_t es la concentración remanente en la solución (mg.L⁻¹) en un tiempo t ; V es el volumen de la solución (L); W es el peso del material adsorbente usado (g).

Finalmente, se hizo la caracterización fisicoquímica del material adsorbente. La identificación de las propiedades químicas del material adsorbente se realizó a través de Espectroscopía Infrarroja Transformada de Fourier (FTIR). Este método permitió la determinación de los grupos funcionales del MA mediante la frecuencia en las bandas de absorción del espectro infrarrojo resultantes [16], [25]. La Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) fue utilizada para obtener información del material adsorbente sobre tamaño, composición y morfología a través de imágenes de alta resolución espacial [26], [27].

3. Resultados y discusión

La figura 1, muestran los perfiles de adsorción para los MA obtenidos con flujo de nitrógeno (Fig. 1A) y sin flujo de nitrógeno (Fig. 1B), respectivamente. Los resultados reflejan que el 90% de los materiales obtenidos, presentan capacidad inferior a 40mg.g⁻¹, así mismo, se evidencia que el tratamiento más eficiente es en medio básico usando KOH en relación 1:3 (m/m) para ambos tratamientos de descomposición térmica evaluados, mostrando una máxima capacidad de adsorción de 90,40 mg.g⁻¹ para FN 600° KOH 1:3 (Fig. 3A) y 89,50 mg.g⁻¹ para FC 600° KOH 1:3 (Fig. 3B) después de las 72 horas de seguimiento de las concentraciones remanentes de CBZ en la solución .

Los MA obtenidos por tratamientos físicos, presentan una menor capacidad de adsorción y eficiencia de remoción, en comparación con los MA activados con medios químicos, posiblemente asociado a la generación de menos porosidad en la superficie, limitando la eficiencia en la adsorción. Por su parte, los MA activados químicamente en medio básico, muestran una mayor capacidad de adsorción y eficiencia de remoción, posiblemente asociado a la formación de mayor cantidad de poros en su estructura superficial, aumentando el área superficial disponible para adsorber carbamazepina.

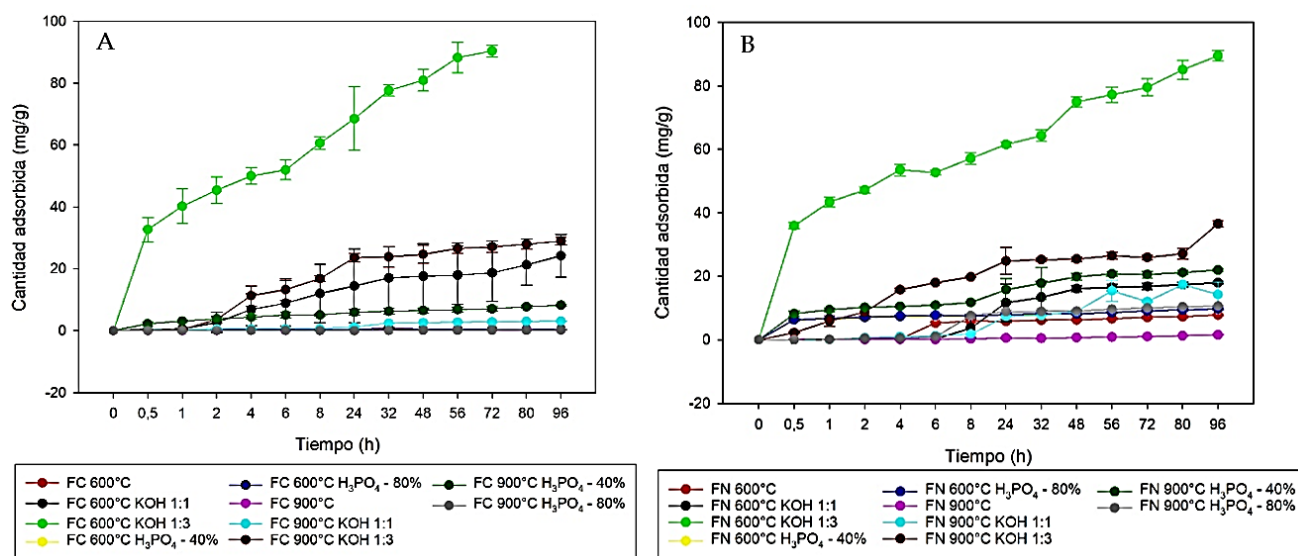


Figura 1. Perfiles de adsorción de los MA obtenidos en A) Flujo de nitrógeno y a B) Sin flujo de nitrógeno

La figura 2, presenta los resultados de la caracterización fisicoquímica del MA que presentó mayor capacidad de adsorción y eficiencia de remoción (FC 600°C KOH 1:3). Las fotomicrografías de la microscopía electrónica de barrido con marcador a 10 micrones (Fig. 2A), reflejan una estructura porosa en el MA, presentando poros de diferentes formas y tamaños, características generalmente de carbones activados, así mismo, la superficie del material es irregular, evidenciando bordes rugosos, posiblemente asociado a la deformación favorecida por la activación química.

La Fig. 2B presenta los resultados obtenidos del espectro infrarrojo, el cual muestra información relacionada con los grupos funcionales del MA. Cada estiramiento corresponde a una banda de vibración típica para un grupo funcional. El estiramiento más prolongado, ubicado a 1039,5 cm^{-1} , sugiere la presencia de compuestos orgánicos típicos de enlaces C=O, posiblemente asociado a grupos carboxílicos. Por su parte, la banda de vibración de 3442,5 cm^{-1} , característico de enlaces O-H, sugiriendo la presencia de grupos fenólicos y alcohólicos, asociados a la activación química del material (KOH).

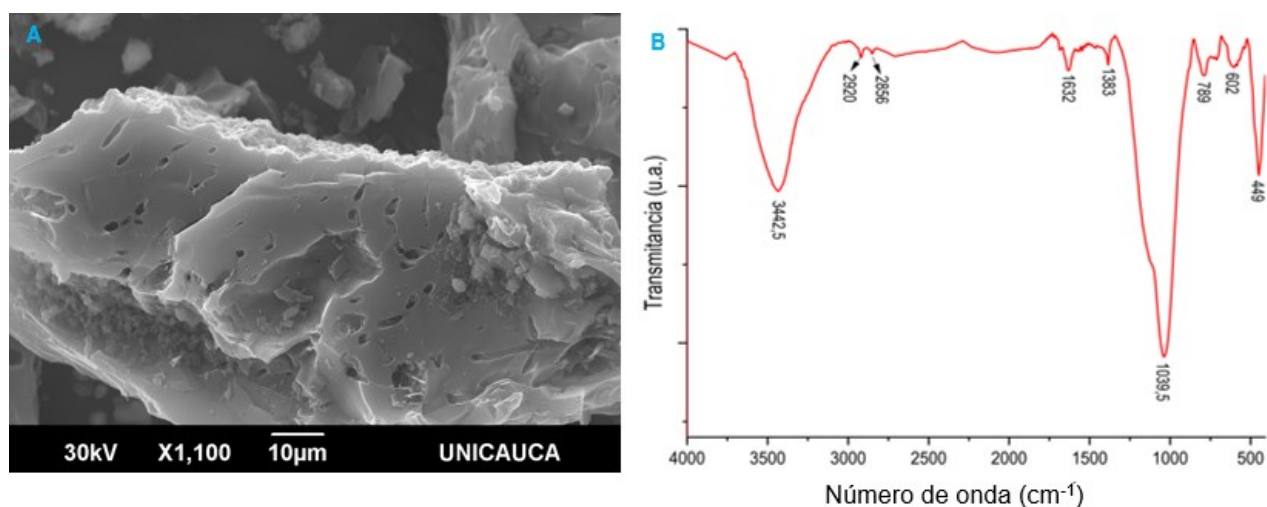


Figura 2. Caracterización fisicoquímica del MA. A) Microfotografía con marcador a 10 micrones. B) Espectro infrarrojo

4. Conclusiones

Los MA obtenidos a partir de cascarilla de café y activados químicamente en medio básico, mostraron ser altamente efectivos en la eliminación de CBZ, evidenciando capacidad de adsorción de 90,40 mg.g⁻¹ para FN 600° KOH 1:3 y eficiencia de remoción del 90%. Así mismo, la caracterización fisicoquímica refleja que el MA posee una estructura porosa y sugiere la presencia de grupos carboxílicos y fenólicos, lo cual puede estar favoreciendo el proceso de remoción de CBZ. En ese contexto, los residuos de la cadena de beneficio de café se potencian como una alternativa de interés para la remoción de contaminantes emergentes recalcitrantes.

Referencias

- [1] S. Dey, F. Bano, and A. Malik, "Pharmaceuticals and personal care product (PPCP) contamination-a global discharge inventory," in *Pharmaceuticals and Personal Care Products: Waste Management and Treatment Technology Emerging Contaminants and Micro Pollutants*, Elsevier, 2019, pp. 1–26. doi: 10.1016/B978-0-12-816189-0.00001-9.
- [2] Maria. Pachés-Giner, "Contaminantes emergentes," 2020, *Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos*. [Online]. Available: [https://m.riunet.upv.es/bitstream/handle/10251/142675/Pachés - Contaminantes emergentes.pdf?sequence=1&isAllowed=y](https://m.riunet.upv.es/bitstream/handle/10251/142675/Pachés-Contaminantes-emergentes.pdf?sequence=1&isAllowed=y)
- [3] M. E. Barocio *et al.*, "Portable microfluidic devices for in-field detection of pharmaceutical residues in water: Recent outcomes and current technological situation – A short review," *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, vol. 3, Jun. 2021, doi: 10.1016/j.csee.2020.100069.
- [4] Y. Qian *et al.*, "Screening priority indicator pollutants in full-scale wastewater treatment plants by non-target analysis," *J Hazard Mater*, vol. 414, no. October 2020, p. 125490, 2021, doi: 10.1016/j.jhazmat.2021.125490.
- [5] J. C. Leyva-Díaz, A. Batlles-Delafuente, V. Molina-Moreno, J. S. Molina, and L. J. Belmonte-Ureña, "Removal of pharmaceuticals from wastewater: Analysis of the past and present global research activities," *Water (Switzerland)*, vol. 13, no. 17, Sep. 2021, doi: 10.3390/w13172353.
- [6] E. H. Rdewi, K. K. Abbas, and A. M. H. AbdulkadhimAl-Ghaban, "Removal pharmaceutical carbamazepine from wastewater using ZnO-TiO₂-MXene heterostructural nanophotocatalyst under solar light irradiation," *Mater Today Proc*, vol. 60, pp. 1702–1711, 2022, doi: 10.1016/j.matpr.2021.12.229.
- [7] O. J. Ajala, J. O. Tijani, R. B. Salau, A. S. Abdulkareem, and O. S. Aremu, "A review of emerging micro-pollutants in hospital wastewater: Environmental fate and remediation options," *Results in Engineering*, vol. 16, no. July, p. 100671, 2022, doi: 10.1016/j.rineng.2022.100671.
- [8] P. K. Akao, A. Kaplan, D. Avisar, A. Dhir, A. Avni, and H. Mamane, "Removal of carbamazepine, venlafaxine and iohexol from wastewater effluent using coupled microalgal–bacterial biofilm," *Chemosphere*, vol. 308, no. August, 2022, doi: 10.1016/j.chemosphere.2022.136399.
- [9] A. Arredondo *et al.*, "Toxicity and removal of pharmaceutical and personal care products: a laboratory scale study with tropical plants for treatment wetlands," *Water Science and Technology*, vol. 85, no. 7, pp. 2240–2253, 2022, doi: 10.2166/wst.2022.099.
- [10] N. Delgado *et al.*, "Occurrence and removal of pharmaceutical and personal care products using subsurface horizontal flow constructed wetlands," *Water Res*, vol. 187, pp. 1–11, Dec. 2020, doi: 10.1016/j.watres.2020.116448.
- [11] S. Feijoo, M. Kamali, and R. Dewil, "A review of wastewater treatment technologies for the degradation of pharmaceutically active compounds: Carbamazepine as a case study," *Chemical Engineering Journal*, no. August, p. 140589, 2022, doi: 10.1016/j.cej.2022.140589.
- [12] M. Rigoletto, P. Calza, E. Gaggero, and E. Laurenti, "Hybrid materials for the removal of emerging pollutants in water: classification, synthesis, and properties," *Chemical Engineering Journal Advances*, vol. 10, p. 100252, May 2022, doi: 10.1016/j.cej.2022.100252.

- [13] M. P. Zhu, J. C. E. Yang, D. Delai Sun, B. Yuan, and M. L. Fu, "Deciphering the simultaneous removal of carbamazepine and metronidazole by monolithic $\text{Co}_2\text{AlO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ activated peroxymonosulfate," *Chemical Engineering Journal*, vol. 436, May 2022, doi: 10.1016/j.cej.2022.135201.
- [14] L. V. Peñaranda, S. P. Montenegro, and P. A. Giraldo, "Aprovechamiento de residuos agroindustriales en Colombia," *Revista de Investigación Agraria y Ambiental*, vol. 8, no. 2, pp. 141–150, 2017.
- [15] D. W. Cho, S. H. Cho, H. Song, and E. E. Kwon, "Carbon dioxide assisted sustainability enhancement of pyrolysis of waste biomass: A case study with spent coffee ground," *Bioresour Technol*, vol. 189, pp. 1–6, 2015, doi: 10.1016/j.biortech.2015.04.002.
- [16] S. F. Jiang, G. P. Sheng, and H. Jiang, "Advances in the characterization methods of biomass pyrolysis products," *ACS Sustain Chem Eng*, vol. 7, no. 15, pp. 12639–12655, 2019, doi: 10.1021/acssuschemeng.9b00868.
- [17] H. Laksaci, B. Belhamdi, O. Khelifi, A. Khelifi, and M. Trari, "Elimination of Amoxicillin by Adsorption on Coffee Waste Based Activated Carbon," *J Mol Struct*, vol. 1274, p. 134500, 2022, doi: 10.1016/j.molstruc.2022.134500.
- [18] E. Mejía, "Biocarbón a partir de cascarilla de café para purificación de biodiésel obtenido de aceite de fritura usado," Maestría, Universidad de La Amazonía, 2022.
- [19] S. Sun, Q. Yu, M. Li, H. Zhao, and C. Wu, "Preparation of coffee-shell activated carbon and its application for water vapor adsorption," *Renew Energy*, vol. 142, pp. 11–19, 2019, doi: 10.1016/j.renene.2019.04.097.
- [20] S. S. Choi, T. R. Choi, and H. J. Choi, "Surface Modification of Phosphoric Acid-activated Carbon in Spent Coffee Grounds to Enhance Cu(II) Adsorption from Aqueous Solutions," *Applied Chemistry for Engineering*, vol. 32, no. 5, pp. 589–598, 2021, doi: 10.14478/ace.2021.1074.
- [21] K. K. Naganathan, A. N. M. Faizal, M. A. A. Zaini, and A. Ali, "Adsorptive removal of Bisphenol a from aqueous solution using activated carbon from coffee residue," *Mater Today Proc*, vol. 47, pp. 1307–1312, 2021, doi: 10.1016/j.matpr.2021.02.802.
- [22] I. Neme, G. Gonfa, and C. Masi, "Preparation and characterization of activated carbon from castor seed hull by chemical activation with H_3PO_4 ," *Results in Materials*, vol. 15, no. June, p. 100304, 2022, doi: 10.1016/j.rinma.2022.100304.
- [23] N. Y. Delgado, A. L. Capparelli, D. J. Marino, A. F. Navarro, G. A. Peñuela, and A. E. Ronco, "Adsorption of Pharmaceuticals and Personal Care Products on Granular Activated Carbon," *J Surf Eng Mater Adv Technol*, vol. 06, no. 04, pp. 183–200, 2016, doi: 10.4236/jseamat.2016.64017.
- [24] F. R. Amin, Y. Huang, Y. He, R. Zhang, G. Liu, and C. Chen, "Biochar applications and modern techniques for characterization," *Clean Technol Environ Policy*, vol. 18, no. 5, pp. 1457–1473, 2016, doi: 10.1007/s10098-016-1218-8.
- [25] H. Laksaci, A. Khelifi, M. Trari, and A. Addoun, "Synthesis and characterization of microporous activated carbon from coffee grounds using potassium hydroxides," *J Clean Prod*, vol. 147, pp. 254–262, 2017, doi: 10.1016/j.jclepro.2017.01.102.
- [26] M. Liu *et al.*, "A critical review of biochar-based materials for the remediation of heavy metal contaminated environment: Applications and practical evaluations," *Science of the Total Environment*, vol. 806, 2022, doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.150531.
- [27] V. T. Nguyen, T. H. Nguyen, L. H. Dang, H. Vu-Quang, and N. Q. Tran, "Folate-Conjugated Chitosan-Pluronic P123 Nanogels: Synthesis and Characterizations towards Dual Drug Delivery," *J Nanomater*, vol. 2019, pp. 1–15, 2019, doi: 10.1155/2019/1067821.