

CAPÍTULO 4

Obtención de Carbón Activado a partir de Cáscaras de Mango y Evaluación de su Actividad Descontaminante de Ketoconazol en Aguas

Production of Activated Carbon from Mango Peels for the Assessment of Ketoconazol Decontamination in Aqueous Solutions

Kevin Andrés Orozco

Universidad Santiago de Cali, Colombia

✉ Kevin.orozco01@usc.edu.co

© <https://orcid.org/0009-0003-2703-8017>

Yhors Alexander Ciro Monsalve

Universidad Santiago de Cali, Colombia

© <https://orcid.org/0000-0003-4093-8696>

✉ yhors.ciro00@usc.edu.co

Alejandra Londoño Salamanca

Universidad Santiago de Cali, Colombia

✉ alejandra.londono00@usc.edu.co

© <https://orcid.org/0009-0001-1255-7274>

Resumen

La contaminación de aguas residuales con medicamentos, particularmente antimicóticos como ketoconazol desencadena una problemática global ya que diversos hongos aprovechan esto para mejorar sus mecanismos de adaptación a dichos medicamentos.

Cita este capítulo / Cite this chapter

Orozco, K. A.; Londoño Salamanca, A. y Ciro Monsalve, Y. A. (2026). Obtención de carbón activado a partir de cáscaras de mango y evaluación de su actividad descontaminante de ketoconazol en aguas. En: Ciro Monsalve, Y. A. (ed. científico). *Aprovechamiento de residuos agroindustriales para la biorremediación de fármacos en fuentes hídricas*. (pp. 89-115). Cali, Colombia: Universidad Santiago de Cali.

Por otro lado, otra problemática de relevancia es el alto grado de desaprovechamiento de residuos agroindustriales como las toneladas de cáscaras de frutas, particularmente de mango que hay en el país. Para abordar estas problemáticas se planteó la obtención de materiales adsorbentes de ketoconazol a partir de estos desechos de frutas, ricos en lignina y celulosa, mediante tratamiento térmico y químico, variando la concentración de ácido fosfórico entre el 32% al 48%. Se encontró que el tratamiento térmico disminuyó la capacidad de remoción de ketoconazol de los desechos, en tanto el tratamiento con ácido fosfórico mejoró la habilidad de interacción, ya que este reactivo permite la modificación de la superficie del material de partida, aunque no hubo una correlación entre la concentración del ácido fosfórico y los grupos superficiales del material, de acuerdo con la titulación de Boehm. Además, se encontró que los materiales pudieron remover entre el 70%-90% de ketoconazol, sirviendo como una herramienta promisoría para la remoción de fármacos en aguas a partir de desechos agroindustriales.

Palabras claves: carbón activo; remoción; cáscaras de frutas, descontaminante, carbonización.

Abstract

The contamination of wastewater with medications, particularly antifungals such as ketoconazole, triggers a global problem since various fungi take advantage of this to improve their adaptation mechanisms to said medications. On the other hand, another relevant problem is the high degree of waste of agro-industrial waste such as the tons of fruit peels, particularly mango, that exist in the country. To address these problems, it was proposed to obtain ketoconazole adsorbent materials from these fruit wastes, rich in lignin and cellulose, through thermal and chemical treatment, varying the concentration of phosphoric acid between 32% to 48%. It was found that thermal treatment decreased the removal capacity of ketoconazole from the waste, while treatment with phosphoric acid improved the interaction ability, since this reagent allows the modification of the surface of the starting material, although there was no correlation

between the concentration of phosphoric acid and the surface groups of the material, according to the Boehm titration. In addition, it was found that the materials were able to remove between 70%-90% of ketoconazole, serving as a promising tool for the removal of drugs in water from agro-industrial waste.

Keywords: active carbon; elimination; fruit peels, decontaminant, carbonization.

Introducción

Una de las mayores problemáticas a nivel mundial es el manejo de los residuos en la parte industrial, puesto que la contaminación de colorantes y otras sustancias químicas, se ve reflejada en las aguas, ya sean en algunos casos para fines potables o de desechos (Moreno-Barragán et al., 2016). Un informe de la Organización de Naciones Unidas presentó que los factores como la gran cantidad de contaminantes en las aguas, la falta de saneamiento de las mismas, ya sea por escasez de recursos para hacer los procedimientos por sus costos, hacen que se dificulte la erradicación de pobreza extrema alrededor del mundo, afectando particularmente a los países más pobres (Organización de las Naciones Unidas, 2019).

De la misma forma, se asocia la escasez de agua, saneamiento inadecuado y aguas contaminadas con diferentes sustancias, patógenos y falta de higiene, con la causa de muerte de hasta 1,5 millones de niños en el año (Organización de las Naciones Unidas, 2019). Además, desde las industrias farmacéuticas, la eliminación de medicamentos como los antimicóticos en aguas residuales, presenta un riesgo inminente a la resistencia sobre los mismos ya que, queda expuestos a los distintos patógenos del ambiente (Yang et al., 2002; Hossain et al., 2022). Es así, cómo se ha reportado que diferentes hongos utilizan mecanismos de adaptación y resistencia a antimicóticos, lo que los hace más difíciles de combatir (Organization for Economic Co-operation and Development, 2020).

Esta resistencia comúnmente se encuentra en hongos que se alojan en aguas residuales, en las cuales se ha podido comprobar que poseen residuos de fármacos antifúngicos, como el caso de ketoconazol a concentraciones entre 3 ng/L – 8,2 ng/L. Esto ha dado evidencia de resistencia a ketoconazol por hongos tras su exposición a largos periodos de tiempo (Hokken et al., 2019).

En este orden de ideas, al saber que el agua es un recurso no sólo valioso e indispensable, si no también limitado; es de vital importancia diseñar diferentes estrategias para la purificación y limpieza de estas, que sean costo-efectivas y novedosas (Rojas et al., 2019; Hokken et al., 2019). No obstante, se han obtenido métodos costosos, difíciles de operar o que muchos países no gozan de tener acceso a esas tecnologías (United Nations, s.f.), dificultando la descontaminación de cuerpos de agua. Sin embargo, el uso de materiales adsorbentes como carbones activados, es promisorio debido a que es una alternativa costo-eficiente, y para su producción se tienen diversas y abundantes fuentes en la naturaleza (Organización Panamericana de la Salud, s.f.).

Además, los carbones activados son materiales adsorbentes que permiten la remoción de diferentes fármacos debido a su estabilidad abrasiva y alta porosidad, a diferencia de otros métodos como la oxidación química, la fotocatalisis y la degradación que son más costosos y en ocasiones no tan eficientes (Mejía et al., 2007). También, el uso de carbón activo contribuye en gran medida al aprovechamiento de residuos orgánicos de diversas fuentes y tiene un mayor grado de efectividad en comparación a los métodos anteriormente mencionados. Adicional a esto, es realmente asequible y económico, incluso para poblaciones con escasez de recursos y es un material renovable (Lellis et al., 2019).

De esta forma, el uso de carbón activado se constituye como una herramienta barata y eficiente dado que, para su producción se pueden emplear diferentes residuos agroindustriales, como las cáscaras de diferentes frutas, entre las que se destacan las de mango (que representan entre el 13%-16% en peso del fruto de mango

[Serna & Torres, 2014]). Este un residuo abundante ya que, solo en el Valle del Cauca se llegan a producir hasta 193.32 toneladas por semana, de los cuales una buena parte terminan en vertederos de basura contribuyendo al cambio climático, puesto que durante su descomposición producen gases de efecto invernadero como el metano (Beisenova et al, 2020), y lixiviados que pueden infiltrarse en el suelo y contaminar el agua subterránea (Sharma et al., 2021).

Por otra parte, durante el proceso de descomposición se atraen plagas y vectores de enfermedades, como moscas y ratas, que pueden transmitir enfermedades a los humanos. Fuera de eso, la quema de cáscaras de frutas para su eliminación puede generar emisiones tóxicas que pueden ser perjudiciales para la salud de las personas que viven cerca de los vertederos (Moult et al., 2018).

Igualmente, las cáscaras de mango presentan un contenido de celulosa y lignina de aproximadamente el 25%, que es favorable para los procesos de adsorción de agua y/o sustancias en medio acuoso, sumado al hecho que es un material poroso y esto proporciona áreas de superficie específica donde las moléculas pueden adherirse (Pacheco-Jiménez et al., 2022).

Por otra parte, el desaprovechamiento de estas cáscaras significa una pérdida de recursos que podrían ser utilizados en otras aplicaciones como alimentos o en la obtención de productos químicos y biotecnológicos por su versatilidad de usos, convirtiéndolo en un material que podría aportar en muchos aspectos al sostenimiento de una región (Pai et al., 2018). Asimismo, este desaprovechamiento tiene un impacto negativo en la economía para los agricultores y su reutilización podría crear nuevas oportunidades de empleo y de negocio en la región (Londoño-Franco et al., 2016).

Porello la problemática de la resistencia a medicamentos antimicóticos y el desaprovechamiento de los residuos agroindustriales son un flagelo que ya lleva tiempo causando impactos negativos en diferentes sectores como el de la salud, el ambiental, el económico y el social (Bahri et al., 2012).

De esta forma, se ha reportado la producción de carbón activado a partir de mazorca de maíz con tratamiento químico con KOH, sirviendo como un material eficaz en la remoción de iones de mercurio en agua (Liu et al., 2020). En otro estudio, se produjeron carbones activados a partir de residuos de palma de aceite, activada químicamente con concentraciones de 50, 100 y 150 mg/L de $ZnCl_2$, resultando eficaz para la remoción de azul de metileno por la obtención de un material altamente poroso (Ramírez et al., 2017).

Estos ejemplos y muchos más reportados en la literatura permiten observar el potencial del carbón activado en la remoción de distintos agentes, incluyendo fármacos en aguas. Se eligió el Ketoconazol como fármaco de referencia porque se encontró poca evidencia de estudios en donde se hable de su adsorción como medida de descontaminación de cuerpos de agua. Sumado a esto, se ha evidenciado presencia de pequeñas cantidades de ketoconazol en aguas, como se observa en un estudio realizado en España en 2013 en donde se encontraron concentraciones en aguas residuales de entre 1,6 ng/L y 28,2 ng/L (Kahle et al, 2008). También, en Brasil en 2014 se encontraron concentraciones de ketoconazol en aguas residuales de entre 10 ng/L y 490 ng/L, las cuales pueden ser suficientes para promover el desarrollo de resistencia antifúngica en los microorganismos (Huang et al, 2010).

Adicionalmente, se sabe que la gran mayoría de antimicóticos se aplican directamente sobre la piel, por lo que los procesos de lavado de las zonas del cuerpo que llevan el tratamiento constituyen la fuente principal de contaminantes antimicóticos en el sistema de aguas residuales, este mismo comportamiento podría darse en el uso de shampoos con acción anticasca que se formulan principalmente de ketoconazol (Casado, 2015), por lo cual el estudio de remoción de este fármaco es útil para aportar en esta problemática.

Por lo anterior, se planteó la obtención de carbón activado a partir de cáscaras de mango mediante activación química con ácido fosfórico a distintas concentraciones (32%, 36%, 40% y 48%) y física. Fuera de eso, se activaron las cáscaras por tratamiento físico únicamente

y también se empleó cáscaras sin tratar, para la evaluación de su capacidad de remoción de ketoconazol en aguas.

Materiales y Métodos

El ketoconazol fue una donación de parte de la Universidad de Antioquia, el hidróxido de sodio y el ácido fosfórico al 85% se adquirieron de Protokímica. El etanol al 96% se adquirió de agenquímicos. El bromuro de potasio para análisis infrarrojo y el carbonato de sodio se adquirió de Panreac. El hidróxido de sodio, ácido clorhídrico, fenoltaleína y verde de bromocresol se adquirieron de Merck.

En primer lugar, se realizó el lavado y secado de las cáscaras de mango, luego se sometió a activación física y química con ácido fosfórico a diferentes concentraciones. Una vez obtenidos los materiales adsorbentes se caracterizaron por espectroscopía infrarroja y titulación e Boehm para obtener información de los grupos funcionales. Por último, se evaluó la capacidad de remoción *in-vitro* de ketoconazol en medio acuoso de cada material obtenido y de las cáscaras sin ningún tratamiento.

Pretratamiento de las Cáscaras de Mango

En primer lugar, las cáscaras de mango fueron recolectadas de diferentes establecimientos comerciales de la Universidad Santiago de Cali, se lavaron con agua y jabón neutro y se cortaron en tamaños pequeños de 2-4 cm de diámetro. Posteriormente, las cáscaras se secaron en estufa de bandejas (Binder, Tuttlingen, Alemania) a 105 °C por 48 h, luego se trituraron haciendo uso de licuadora hasta obtener tamaños pequeños, los cuales se pasaron por un tamiz # 40.

Obtención de Materiales Adsorbentes

Activación Física

Las cáscaras secas que se obtuvieron en el apartado 2.1 se carbonizaron bajo atmósfera oxidativa en una mufla (Maxtermo, MC5438, Taiwan) a 600°C por 3 h.

Activación Química y Física

Se pesaron 5g de las cáscaras obtenidas en el apartado 2.1 y se pusieron en contacto por 1 h bajo agitación constante a 240 rpm, con 50 mL de solución de ácido fosfórico a concentraciones de 32%, 36%, 40% y 48%. Después de ello, las suspensiones se centrifugaron a 4500 rpm por 15 minutos en una centrífuga de 8 puestos (SL8, Thermo Scientific, EE. UU.), se eliminó el sobrenadante y el precipitado se retiró y colocó en cápsulas de porcelana, las cuales se llevaron a una mufla (Maxtermo, MC5438, Taiwan) por 3 h a 600 °C.

Posteriormente, el material carbonizado se suspendió en agua purificada, se neutralizó con NaOH y se le realizaron lavados hasta conductividad constante, las cuales fueron 2,33 mS/Cm (Carbón de 48%), 0,39 mS/Cm (Carbón de 40%), 0,34 mS/Cm (Carbón de 36%) y 2,25 mS/Cm (Carbón de 32%) para garantizar la remoción de diferentes impurezas. En cada etapa de lavado, se centrifugó el material a 4500 rpm por 10 minutos. Finalmente, el material se secó en balanza termogravimétrica (Mettler Toledo, HE53, EE. UU.) a 120°C y se tamizó por un tamiz # 40 (Diao et al., 2002).

Caracterización del Carbón Activo

Titulación de Boehm

De cada muestra activada químicamente con ácido fosfórico a las diferentes concentraciones se tomaron aproximadamente 0,1g y se sumergieron, de forma independiente, en 10,0 mL de solución de bicarbonato de sodio al 0,1 M, carbonato de sodio al 0,1 M, hidróxido de sodio al 0,1 M y ácido clorhídrico al 0,1 M. Este procedimiento se realizó por triplicado en cada muestra. Estas mezclas se dejaron en contacto por 2.5 h, agitándose con regularidad (cada 15 minutos), con el fin de que el material entrara en contacto con las distintas soluciones. Posteriormente, se centrifugaron a 4500 rpm por 5 minutos y del sobrenadante se tomaron 5,0 mL para titularse.

Para la titulación de las muestras con NaOH, bicarbonato de sodio al 0,1 M y carbonato de sodio al 0,1 M se utilizó HCl al 0,1 M, en el caso de las muestras con HCl al 0,1 M, se titularon con NaOH

0,1M. Los indicadores utilizados fueron fenolftaleína para HCl y NaOH, y verde de bromocresol para el bicarbonato de sodio y para el carbonato de sodio.

Esta titulación permite conocer los grupos funcionales del material ya que el NaOH neutraliza grupos carboxílicos, lactónicos y fenólicos. En tanto, el carbonato de sodio neutraliza grupos carboxílicos y lactónicos y el bicarbonato de sodio solo neutraliza grupos carboxílicos. Además, el HCl neutraliza grupos básicos (Rojas et al., 2019).

Caracterización Infrarroja

Aproximadamente 15 mg de cada material se mezcló con 100 mg de bromuro de potasio en un mortero de ágata con ayuda de un pistilo de ágata. Posteriormente, esta mezcla se comprimió en un pellet y su espectro infrarrojo se registró en un espectrofotómetro (IRA-Affinity, Shimadzu, Japon) en el rango de 4000-400 cm^{-1} .

Evaluación de la Capacidad Descontaminante de los Materiales

Estudios de Remoción

Se pesaron aproximadamente 50 mg de los materiales adsorbentes (cáscaras de mango sin tratamiento, material con activación física, material activado de forma física y química) y se pusieron en contacto con 100 mL de solución acuosa de ketoconazol a 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ por 1 h en agitación magnética a 240 rpm. Posteriormente, la mezcla se centrifugó a 4500 rpm por 15 minutos y se leyó la absorbancia del sobrenadante a $\lambda = 226 \text{ nm}$. Este valor se interpoló en la curva de calibración obtenida a concentraciones de ketoconazol entre 0,8-6,5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ y se estableció la concentración sin remover de ketoconazol, que se restó a la concentración inicial para obtener el porcentaje de remoción, de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\text{Cantidad remoción de ketoconazol (\%)} = \frac{c_i - c_f}{c_i} * 100\%$$

Dónde C_i es la concentración inicial de la solución de ketoconazol y C_f la concentración de la solución de ketoconazol luego del proceso de remoción.

Adicionalmente, se realizó un ensayo empleando 100 mL de agua purificada y el material adsorbente como blanco para corregir el posible efecto que pudiera presentar el material en la cuantificación del ketoconazol.

Resultados y Discusión

Pretratamiento de las Cáscaras de Mango

La figura 4.1 presenta los resultados del proceso de pretratamiento de los residuos de mango. Inicialmente en el proceso de preparación las cáscaras de mango se pasaron por horno y se trituraron, generando pérdida de material por el proceso de evaporación y deshidratación de las cáscaras, que presentan un contenido considerable de agua. Al finalizar el proceso de pretratamiento, se recuperaron 287,3 g de desechos de mango los cuales se usaron para la producción de los diferentes materiales adsorbentes.

Figura 4.1.

Pretratamiento de las cáscaras de mango.



Obtención de Materiales Adsorbentes

En la tabla 4.1 se presentan los resultados del rendimiento del proceso de activación. Durante el tratamiento térmico, se produce la pirólisis de los mayores componentes de las cáscaras de mango como son la celulosa, hemicelulosa y lignina (Ghosh et al., 2019; Filippín et al., 2017).

En cada caso, se partió de una cantidad muy cercana a 5 g de la matriz de mango pretratado y se obtuvo un rendimiento promedio de 40,51%, el cual es bastante favorable, lo cual garantiza que el pretratamiento de la muestra es el idóneo ya que previamente se ha removido una suma significativa de humedad.

Tabla 4.1.

Rendimientos del proceso de activación física y química de las cáscaras de mango.

Material adsorbente	Cantidad inicial (g)	Cantidad obtenida (g)	% rendimiento
Cáscaras de mango secas y tamizadas	2109	287,3	13,61%
Carbón 32%	5,012	2,012	40,24%
Carbón 36%	5,059	2,128	42,56%
Carbón 40%	5,018	1,986	39,72%
Carbón 48%	5,023	1,976	39,52%

La activación haciendo uso del ácido fosfórico en las diferentes concentraciones actúa potencializando el efecto deshidratante y de descomposición térmica, lo que lleva a la generación de un material altamente poroso a nivel estructural, aumentando el área superficial y su capacidad de adsorción. Esto se puede evidenciar al comparar los resultados del mango sin tratar con los demás materiales obtenidos en los estudios de remoción que se presentan más adelante.

No obstante, el rendimiento de este proceso se podría mejorar con el uso de atmósfera inerte durante el tratamiento térmico, es decir, el empleo de nitrógeno durante el proceso de activación química (Ngueabou et al., 2022), aunque esto generaría costos adicionales en el proceso y, en este trabajo, se pretende obtener un producto a través de un proceso que se pueda realizar sin la necesidad de demasiada indumentaria y reactivos.

Caracterización de los Materiales Adsorbentes

Titulación de Boehm

La tabla 4.2 presenta los resultados de la titulación de Boehm. Se observa una mayor prevalencia de grupos básicos en los materiales, como en el caso del carbón 32% con un contenido de 9.5 mmol/g, el carbón 36% que presentó 11,8 mmol/g y el carbón 40% que presentó 7,6 mmol/g, aunque el carbón 48% presentó la menor cantidad de grupos básicos. Esto se puede deber a residuos de ácido fosfórico que pueden haber quedado en la superficie del material, los cuales no se eliminaron con los lavados posteriores a la activación.

Tabla 4.2.

Resultados de la titulación de Boehm.

Contenido (mmol/g)*				
Grupos	Carbón 32%	Carbón 36%	Carbón 40%	Carbón 48%
Grupos básicos	9,5	11,8	7,6	4,5
Grupos ácidos totales	6,9	7,3	6,1	8,5
Grupos carboxílicos	2,1	2,9	2,6	2,5
Grupos lactónicos	0	0	0	0,7
Grupos fenólicos	6,2	6,3	5,1	5,3

*Se presenta el valor promedio únicamente de los análisis realizados por triplicado.

Por otro lado, se obtuvieron grupos ácidos totales correspondientes a 6,9 mmol/g, 7,3 mmol/g, 6,1 mmol/g y 8,5 mmol/g para los carbones activados obtenidos a concentraciones de 32%, 36%, 40% y 48% respectivamente, demostrando una prevalencia constante de grupos carboxílicos y fenólicos. En el caso de los grupos lactónicos, pese a ser igual un compuesto ácido cíclico, solo estuvo presente en el carbón 48% en una proporción de 0,7 mmol/g. Esto puede deberse a que una mayor cantidad de ácido fosfórico puede potenciar diferentes reacciones en el material que propenden por la aparición de este grupo específico.

Se evidenciaron grupos carboxílicos equivalentes a 2,1 mmol/g, 2,9 mmol/g, 2,6 mmol/g y 2,5 mmol/g para el tratamiento con ácido fosfórico al 32%, 36%, 40% y 48% respectivamente. La presencia de estos grupos favorece el perfil de adsorción del carbón en sus diversas concentraciones ya que estas especies químicas permiten reacciones de ácido – base, permitiendo una mayor interacción con contaminantes en aguas.

También, se evidenció grupos fenólicos correspondientes a 6,166 mmol/g, 6,266 mmol/g, 5,1 mmol/g y 5,266 mmol/g, para el tratamiento con ácido fosfórico al 32%, 36%, 40% y 48% respectivamente. Estos grupos fenólicos favorecen reacciones ácido – base y se benefician en medios acuosos por medio de enlaces de hidrogeno y de intercambio iónico, por lo cual pueden mejorar la capacidad de adsorción del material carbonizado.

No obstante, se debe destacar que no hay una relación lineal entre el contenido de grupos ácidos y la concentración de ácido fosfórico empleada para la producción de los diferentes materiales adsorbentes, lo cual se ha reportado anteriormente en estudios.

Caracterización Infrarroja de los Diferentes Materiales Adsorbentes

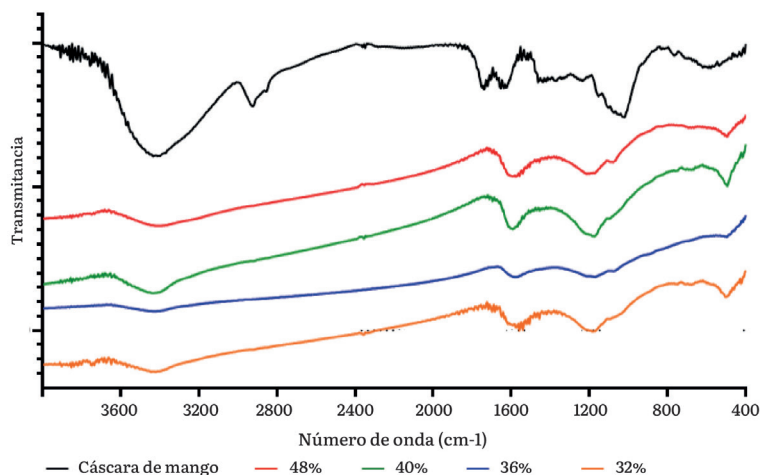
La figura 4.2 presenta los espectros infrarrojos de los diferentes materiales adsorbentes. En el espectro infrarrojo de las cáscaras de mango se pueden observar bandas de absorción a 3400 cm^{-1} debido a estiramientos del grupo OH y de agua posiblemente adsorbida por el material. No obstante, en esta región se presentan señales por la

interacción de puentes de hidrógeno de grupos OH de alcoholes que pueden estar presente en un rango de $3550 - 3200 \text{ cm}^{-1}$ (Al-Qodah & Shawabkiah, 2009). La señal de 2900 cm^{-1} se presenta por el estiramiento simétrico del CH. Las bandas presentes entre $1600 - 1750 \text{ cm}^{-1}$ se atribuyen a los estiramientos del C=O y C-O de esteres fenólicos, estructuras cetónicas conjugadas y ácidos carboxílicos (Cuhadaroglu & Uygun, 2008) También, en la banda de 1650 cm^{-1} se podría encontrar tensión de C=C y, por último, la señal entre $1190 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ puede asignarse a la tensión del grupo funcional éter alifático y alcohol primario.

Por otra parte, en el espectro infrarrojo de las cáscaras activadas con 32% de ácido fosfórico se observa una señal a 3400 cm^{-1} , la cual se puede atribuir a la tensión del OH del alcohol, además se presenta un ensanchamiento de la banda entre $3200 - 3600 \text{ cm}^{-1}$ debido a los puentes de hidrogeno generados entre grupos funcionales como carboxilos, los fenoles o alcoholes. Las señales en la región entre $1450 - 1650 \text{ cm}^{-1}$ son debidas a la flexión C-H, a la tensión de C=C y flexión de N-H. La señal comprendida entre $1300 - 1100 \text{ cm}^{-1}$ está gracias a la activación de carbones oxidados y ocurre por los estiramientos C-O en ácidos, alcoholes, fenoles, éteres o esteres y la banda que se encuentra en 1100 cm^{-1} se da por un enlace ionizado P-O en esteres del H_3PO_4 (Suárez, 2019).

Figura 4.2.

Espectros infrarrojos de los materiales adsorbentes evaluados.



En el espectro infrarrojo de las cáscaras activadas con 36% de ácido fosfórico, se observa una banda entre $3200 - 3700 \text{ cm}^{-1}$ por la tensión del grupo O-H y tensión de una amina alifática primaria, el ensanchamiento del pico puede deberse a los puentes de hidrogeno generados por grupos funcionales como carboxilos, los fenoles o alcoholes. Las señales presentes entre $1500 - 1700 \text{ cm}^{-1}$ es debido al estiramiento del enlace C=O de ácidos carboxílicos y ésteres, la señal de 1590 cm^{-1} corresponde al enlace de alquenos y la señal en 1190 cm^{-1} representa la flexión C-O-C de éteres y O-C de ésteres, también indica la presencia de N-H de aminas secundarias. Por último, la banda que se extiende desde $1300 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ puede deberse a tensión de enlaces P=O y P-O, indicativo de grupos fosfato en la estructura del material (Suárez, 2019).

En el espectro infrarrojo de las cáscaras activadas con 40% de ácido fosfórico se observa una señal en 3400 cm^{-1} atribuida a la tensión del OH. En esta zona de la banda hay un ensanchamiento desde $3200 - 3600 \text{ cm}^{-1}$, esto es debido a los puentes de hidrogeno fuertes provocados por grupos funcionales como carboxilos, fenoles o alcoholes. Las señales entre $1650 - 1500 \text{ cm}^{-1}$ es por la flexión C-H y tensión de C=C. Finalmente, la señal entre $1300 - 1100 \text{ cm}^{-1}$ indica el estiramiento de enlaces P=O y P-O, lo cual confirma la inserción de grupos fosfato en el material carbonizado activado.

En el espectro infrarrojo de las cáscaras activadas con 48% de ácido fosfórico se observa una señal en 3400 cm^{-1} , la cual se puede atribuir a la tensión del OH del alcohol, en esa zona del pico hay un ensanchamiento desde $3190 - 3600 \text{ cm}^{-1}$, esto es debido a los puentes de hidrogeno fuertes provocados por grupos funcionales, como lo son grupos carboxilos, los fenoles o alcoholes. La señal entre $1700 - 1450 \text{ cm}^{-1}$ se debe a la tensión C=C de alqueno cíclico y tensión de C=O de cetona conjugada. Además, el ensanchamiento de esta banda se debe a la presencia de estiramiento de enlace C=O de aldehídos, ésteres y ácidos carboxílicos, por la razón de que tienen rangos de vibración similar. Por último, la señal en 1200 cm^{-1} es atribuida al estiramiento del hidrogeno unido a P=O, o a vibraciones de estiramiento del O-C

en el enlace P=OOH y P-O-C (Suárez, 2019). La presencia de estos alquenos cíclicos y ésteres da cabida a corroborar la presencia de grupos lactónicos en el carbón activado producido con concentración del 48% de ácido fosfórico.

Comparando el espectro de las cáscaras de mango con el material activado al 32% de ácido fosfórico, se observó la desaparición de la señal de 2900 cm^{-1} indicando que la activación con H_3PO_4 puede haber generado la conversión de compuesto alifáticos a aromáticos (Yang et al., 2002), lo cual se aprecia en el espectro de los demás materiales activados. Adicionalmente, hubo cambios en las bandas entre 1300 – 1000 cm^{-1} debido a las vibraciones del enlace C-H, gracias a la pérdida de oxígeno en la superficie de los materiales. De la misma manera, el ensanchamiento de la banda entre 1300 – 1100 cm^{-1} está presente por la inserción de enlaces P=O y P-O en el material, aspecto que no muestra el material sin activar.

En tanto el espectro del material activado con 36% de ácido fosfórico presentó cambios respecto a las cáscaras de mango en el rango de 1750 – 1650 cm^{-1} por bandas más anchas a número de onda menores entre 1700 – 1500 cm^{-1} debido al estiramiento del C=O de las cetonas, aldehídos, lactonas o ácidos carboxílicos. La presencia de una banda en 1300 – 1050 cm^{-1} , señal representativa del estiramiento de los enlaces P=O y P-O (Suárez, 2019).

Además, al comparar el espectro de las cáscaras de mango con el de material activado con 40% de ácido fosfórico se observó la desaparición de la señal en 2900 cm^{-1} debida a la tensión C-H, y con ello se podría decir que con la presencia de una banda en 1600 cm^{-1} que es indicativo de tensión C=C, se dio la conversión de compuesto alifáticos a aromáticos por la adición de H_3PO_3 . Otra diferencia es la aparición de la banda entre 1300 – 1100 cm^{-1} , por la presencia de grupos fosfatos del ácido fosfórico, además que el hombro en 1136 cm^{-1} puede ser atribuido al enlace ionizado de P-O en ésteres de H_3PO_4 y a vibraciones simétricas del enlace P-O-P.

Comparando el espectro de las cáscaras de mango con el espectro de 48% de ácido fosfórico, la banda que antes estaba entre 1750 – 1650 cm^{-1} ahora está en el rango de 1700 -1450 cm^{-1} , en el cual está la vibración de C=O de cetonas, aldehídos, ácidos carboxílicos y amida. La banda que aparece en el espectro del material activado a 1598 cm^{-1} , no aparece en las cáscaras de mango, el cual pertenece a tensión de C=C de alquenos y aromáticos, indicando que pudo haber conversión de compuesto alifáticos a aromáticos, sumado a que la banda a 2900 cm^{-1} que corresponde a tensión C-H desaparece en el espectro del material activado con 48% de ácido fosfórico. Finalmente, la aparición de la banda entre 1350 – 1100 cm^{-1} es por el estiramiento de los enlaces P=O y P-O. En ese mismo rango aparece un hombro en 1200 cm^{-1} , que se observa por el estiramiento del hidrogeno unido a P=O, o a vibraciones de estiramiento del O-C en el enlace P-O-C (Suárez, 2019).

Evaluación de Capacidad Descontaminante del Material

La curva de calibración para el ketoconazol mostró una alta correlación entre la absorbancia y la concentración expresada en un valor de $R^2 = 0,9997$ y una ecuación de la recta de $y = 0,1533x + 0,0135$

En la tabla 4.3 y figura 4.3 se presentan los resultados de los ensayos de remoción. Se evidencia una diferencia significativa en la capacidad de remoción al comparar las muestras con activación química y la física, además de una mayor remoción de las cáscaras sin tratamiento en comparación a las que tienen un proceso de activación física.

Tabla 4.3.

Resultados de los ensayos de remoción de ketoconazol.

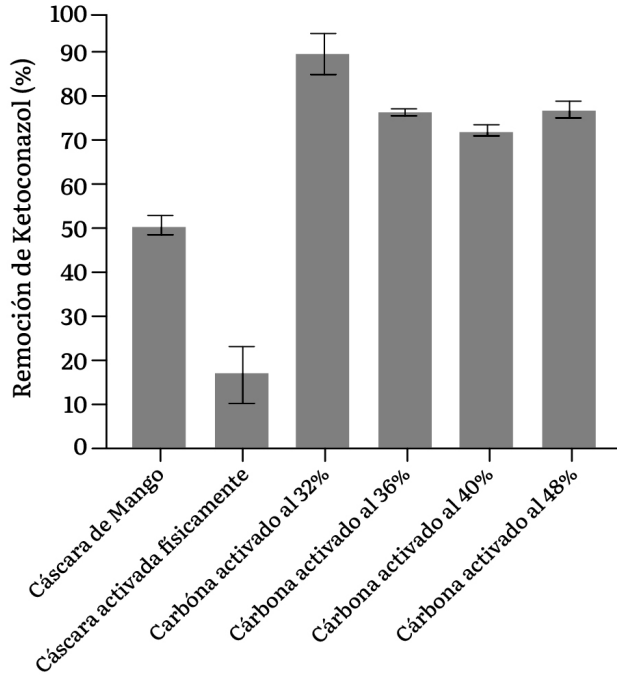
Material	Cantidad removida (%)*
Carbón 32%	91.16 ± 0.05a
Carbón 36%	77.81 ± 0.01b
Carbón 40%	73.29 ± 0.01b
Carbón 48%	78.23 ± 0.02b
Cáscaras de mango	51.44 ± 0.02c
Cáscaras de mango activadas físicamente	17.17 ± 0.06d

*Letras diferentes en los superíndices representan diferencias estadísticamente significativas (Valor $p < 0.05$) en los ensayos de remoción según el test de Tukey.

Las cáscaras de mango que se convierten en carbón activado por el tratamiento con ácido fosfórico a diferentes concentraciones presentan una mayor remoción que el material de partida, lo cual puede explicarse porque estos materiales tienen grupos ácidos y básicos que favorecen enormemente la adsorción de ketoconazol a través de interacciones ácido – base, puentes de hidrogeno y electrostáticas. Además, el ketoconazol tiene un comportamiento anfótero que aumenta la posibilidad de proporcionar estas interacciones con mayor facilidad, esto gracias a que al poderse comportar tanto como ácido y como base, puede interactuar con los grupos ácidos o básicos de los materiales activados, según sea el caso.

Figura 4.3.

Porcentajes de remoción de ketoconazol por parte de los materiales adsorbentes.

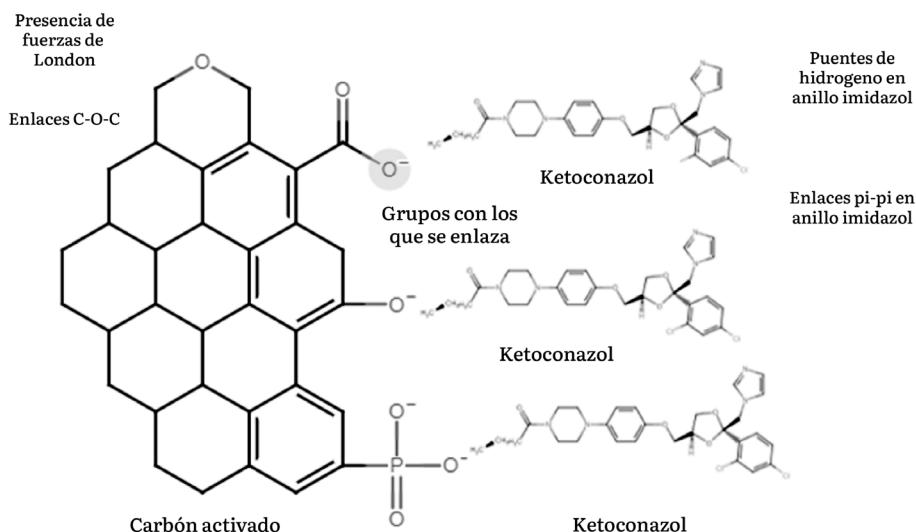


También, se deben considerar el perfil de adsorción físico que puede darse principalmente por fuerzas de Van Der Waals, además que los grupos fosfatos presentes en la superficie del carbón activado y que están cargados negativamente ($-PO_4$) pueden interactuar con los iones catiónicos en solución a través de interacciones electrostáticas. De esta forma, los cationes se acercan a los grupos fosfato debido a la atracción por cargas opuestas, con esto los iones catiónicos en la solución pueden reemplazar a los iones fosfato en la superficie del carbón activado en una reacción de intercambio. Esto resulta en la adsorción de los iones catiónicos en la superficie del carbón activado.

Lo anterior, se pudo presentar con el ketoconazol que es una base débil con valores de pKa de 6,51 y 2,94, y ya que los estudios se realizaron a pH de 6,61 se puede dar la ionización de unos de sus grupos, favoreciendo la interacción con el material adsorbente. En la Figura 4.4 se representan las posibles interacciones que pudieron generarse entre los materiales activados químicamente y el ketoconazol.

Figura 4.4.

Representación de las interacciones entre los materiales adsorbentes activados y el ketoconazol.



Además, de acuerdo con el tratamiento estadístico se encontró que la concentración del 32% de ácido fosfórico aumenta en mayor medida la remoción de ketoconazol, en tanto que con las demás concentraciones se obtienen resultados similares, lo que indicaría que no hay necesidad de un aumento de la concentración del ácido por encima del 32% para mejorar la capacidad de adsorción de las cáscaras de mango.

Por otra parte, la cáscara de mango presenta un porcentaje de adsorción de hasta el 51% de efectividad, esto se puede explicar por:

La adsorción física por parte de la cáscara de mango que es porosa, lo que significa que tiene una superficie interna con poros y grietas. Las impurezas pueden quedar atrapadas en estos poros debido a fuerzas de atracción Van Der Waals y otros procesos físicos. Esta adsorción se basa principalmente en interacciones físicas y no involucra reacciones químicas.

La adsorción química por parte de la cáscara de mango puede darse por interacciones como enlaces de hidrógeno debido a la prevalencia de grupos hidroxilo (-OH) presentes en la lignina, hemicelulosa y celulosa.

También, se puede presentar interacciones hidrofóbicas debido a núcleos apolares en la superficie de la cáscara de mango, que pueden interactuar con el esqueleto hidrocarbonado del ketoconazol. Asimismo, puede tener núcleos con carga superficial neta que atraerán especies químicas de carga opuesta a través de interacciones electrostáticas. Fuera de eso, la morfología de las partículas de cáscara de mango y su tamaño también pueden influir en la capacidad de adsorción ya que, superficies más rugosas o estructuras más finas pueden tener una mayor capacidad de adsorción debido a una mayor área superficial.

Por otra parte, el tratamiento físico disminuyó la capacidad de remoción de ketoconazol de las cáscaras de mango, lo cual se puede atribuir a la pérdida de sus componentes principales como celulosa, hemicelulosa y lignina que limita su capacidad de interacción con otros compuestos.

Finalmente, se evidenció una significativa respuesta de remoción por parte de aquellas muestras de carbón activo, lo cual comprueba que sigue siendo un material altamente efectivo para este fin, así como se ha evidenciado en otros estudios (He et al., 2023).

Conclusiones

Los desechos agroindustriales como las cáscaras de mango permitieron la producción de diferentes materiales adsorbentes favoreciendo la sostenibilidad y reduciendo el impacto ambiental de la contaminación de cuerpos de agua contaminados con ketoconazol.

La cáscara de mango resultó ser una matriz idónea para la remoción de ketoconazol en solución ya que removió el 51,44% del ketoconazol presente, lo cual es un porcentaje bastante alto. Sin embargo, su activación física redujo su capacidad de remoción por la pérdida de estructuras ricas en carbono y oxígeno.

La activación química de las cáscaras de mango aumentó la capacidad de remoción de ketoconazol, aunque se evidenció que con una concentración del 32% se obtienen los mejores resultados. En los ensayos se observó una eficacia de remoción del ketoconazol con resultados de hasta 90%, esto gracias a su alta lipofilidad representado en un Log P de 4,35, que puede contribuir a su adsorción, además de interacciones electrostáticas.

Finalmente, otros futuros estudios que se podrían aplicar a este material serían la optimización del proceso de activación, es decir, investigar el efecto de parámetros como: temperatura, tiempo, tipo de agente activador, etc para aumentar su capacidad de remoción. También, se podría hacer estudios cinéticos de adsorción del material y la evaluación del efecto de variables como pH, temperatura y concentración de los adsorbatos en la remoción. Además, se podrían emplear otros desechos agroindustriales distintos al mango como fuente de producción de diferentes materiales adsorbentes promisorios para la descontaminación de aguas, dándoles un segundo uso y generándoles valor agregado.

Referencias Bibliográficas

- Al-Qodah, Z., & Shawabkah, R. (2009). Production and characterization of granular activated carbon from activated sludge. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 26(1), 127–136. <https://doi.org/10.1590/s0104-66322009000100012>
- Bahri, M. A., Calvo, L., Gilarranz, M., & Rodriguez, J. (2012). Activated carbon from grape seeds upon chemical activation with phosphoric acid: Application to the adsorption of diuron from water. *Chemical Engineering Journal*, 203, 348–356. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.07.053>
- Beisenova, R., Tulegenova, S., Tazitdinova, R., Kovalenko, O., & Turlybekova, G. (2020). Purification by Ketoconazole Adsorption from Sewage. *Systematic Review Pharmacy*, 11(6): 550-554.
- Casado, J. (2015). Nuevas estrategias analíticas enfocadas a estudios de determinación y distribución de contaminantes emergentes azólicos en el medio ambiente. Tesis Doctoral. Universidad de Santiago de Compostela.
- Cuhadaroglu, D., & Uygun, O. A. (2008). Production and characterization of activated carbon from a bituminous coal by chemical activation. *African Journal of Biotechnology*, 7(20), 3703-3710
- Diao, Y., Walawender, W., & Fan, L. (2002). Activated carbons prepared from phosphoric acid activation of grain sorghum. *Bioresource Technology*, 81(1), 45–52. [https://doi.org/10.1016/s0960-8524\(01\)00100-6](https://doi.org/10.1016/s0960-8524(01)00100-6)
- Filippín J, Luna NT, Pozzi MT, Pérez JD (2017). Obtención y caracterización de carbón activado a partir de residuos olivícolas y oleícolas por activación física. *Avances en Ciencias e Ingeniería*, 8(3), 59-71.
- Hokken, M. W., Zwaan, B., Melchers, W., & Verweij, P. (2019). Facilitators of adaptation and antifungal resistance mechanisms in clinically relevant fungi. *Fungal Genetics and Biology*, 132, 103254. <https://doi.org/10.1016/j.fgb.2019.103254>

- Huang, Q., Yu, Y., Tang, C., & Peng, X. (2010). Determination of commonly used azole antifungals in various waters and sewage sludge using ultra-high performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1217(21), 3481–3488. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2010.03.022>
- Ghosh, A., Chakravorty, D., Rahaman, M., & Bose, S. (2019). Efficiency of Mango Peel Derived Activated Carbon Prepared via Different Routes as Adsorbent for Rhodamine B. In *Waste Water Recycling and Management* (pp. 111–122). https://doi.org/10.1007/978-981-13-2619-6_10
- He, S., Ling, L., Wu, Y., Yang, S., Hua, Z., Tang, K., Wang, M., Zhu, M., & Fang, J. (2023). Roles of activated carbon in UV/Chlorine/Activated Carbon–TIO₂ process for micropollutant abatement and DBP control. *Environmental Science & Technology*, 57(24), 9055–9063. <https://doi.org/10.1021/acs.est.3c01989>
- Hossain, C. M., Ryan, L. K., Gera, M., Choudhuri, S., Lyle, N., Ali, K. A., & Diamond, G. (2022). Antifungals and drug resistance. *Encyclopedia*, 2(4), 1722–1737. <https://doi.org/10.3390/encyclopedia2040118>
- Kahle, M., Buerge, I. J., Hauser, A., Müller, M. D., & Poiger, T. (2008). Azole fungicides: Occurrence and fate in wastewater and surface waters. *Environmental Science & Technology*, 42(19), 7193–7200. <https://doi.org/10.1021/es8009309>
- Lellis, B., Fávaro-Polonio, C. Z., Pamphile, J. A., & Polonio, J. C. (2019). Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potential of living organisms. *Biotechnology Research and Innovation*, 3(2), 275–290. <https://doi.org/10.1016/j.biori.2019.09.001>
- Liu, Z., Sun, Y., Xu, X., Meng, X., Qu, J., Wang, Z., Liu, C., & Qu, B. (2020). Preparation, characterization and application of activated carbon from corn cob by KOH activation for removal of Hg(II) from aqueous solution. *Bioresource Technology*, 306, 123154. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123154>

- Londoño-Franco, L.F., Londoño-Muñoz, P.T., & Muñoz-García, F.G. (2016). Los riesgos de los metales pesados en la salud humana y animal. *Bioteología en el Sector Agropecuario y Agroindustrial*, 14(2), 145-153. [https://doi.org/10.18684/BSAA\(14\)145-153](https://doi.org/10.18684/BSAA(14)145-153)
- Mejía-Giraldo, L.F., Martínez-Correa, H.A., Betancourt-Gutiérrez, J.E., & Castrillón-Castaño, C.E. (2007). Aprovechamiento del residuo agroindustrial del mango común (*Mangifera indica* L.) en la obtención de azúcares fermentables. *Ingeniería y Ciencia*, 3(6), 41-62.
- Moreno-Barragán, A.S., Benalcázar-Pozo, C.A., & Bermúdez-del-Sol, A. (2023). Contaminación ambiental por productos farmacéuticos y su impacto en la salud humana. *Revista de Ciencias Médicas de Pinar del Río*, 27(S1), e5855
- Moult, J., Allan, S., Hewitt, C., & Berners-Lee, M. (2018). Greenhouse gas emissions of food waste disposal options for UK retailers. *Food Policy*, 77, 50–58. <https://doi.org/10.1016/j.foodpol.2018.04.003>
- Ngueabouo, A. M. S., Tagne, R. F. T., Tchuifon, D. R. T., Fotsop, C. G., Tamo, A. K., & Anagho, S. G. (2022b). Strategy for optimizing the synthesis and characterization of activated carbons obtained by chemical activation of coffee husk. *Materials Advances*, 3(22), 8361–8374. <https://doi.org/10.1039/d2ma00591c>
- Organización de las Naciones Unidas. (2019). El agua y el saneamiento, una cuestión de pobreza extrema. <https://www.un.org/sustainabledevelopment/es/water-and-sanitation/>
- Organization for Economic Co-operation and Development (2020). Agua y saneamiento. En *Panorama de la Salud: Latinoamérica y el Caribe 2020*. https://www.oecd-ilibrary.org/social-issues-migration-health/panorama-de-la-salud-latinoamerica-y-el-caribe-2020_4a7e30c6-es
- Organización Panamericana de la Salud. (sf). Agua y saneamiento. <https://www.paho.org/es/temas/agua-saneamiento>.

- Pacheco-Jiménez, A. A., Heredia, J. B., Gutiérrez-Grijalva, E. P., Quintana-Obregón, E. A., & Muy-Rangel, M. D. (2022). Potencial industrial de la cáscara de mango (*Mangifera indica* L.) para la obtención de pectina en México. *TIP Revista Especializada En Ciencias Químico-Biológicas*, 25. <https://doi.org/10.22201/fesz.23958723e.2022.419>
- Pai, V., Ganavalli, A., & Kikkeri, N. (2018). Antifungal resistance in dermatology. *Indian Journal of Dermatology*, 63(5), 361. https://doi.org/10.4103/ijd.ijd_131_17
- Ramirez, A., Giraldo, S., Flores, E., Acelas, N. (2017). Preparación de carbón activo a partir de residuos de palma de aceite y su aplicación para la remoción de colorantes. *Revista colombiana de química*, 46(1), 33-41.
- Rojas, J., Suarez, D., Moreno, A., Silva-Agredo, J., & Torres-Palma, R. A. (2019). Kinetics, Isotherms and Thermodynamic Modeling of Liquid Phase Adsorption of Crystal Violet Dye onto Shrimp-Waste in Its Raw, Pyrolyzed Material and Activated Charcoals. *Applied Sciences*, 9(24), 5337. <https://doi.org/10.3390/app9245337>
- Serna L. Torres C (2014). Potencial agroindustrial de cáscaras de mango de las variedades Keitt, y Tommy Atkins (*Mangifera indica*). *Acta Agronómica*, 64(2), 110–115. <https://doi.org/10.15446/acag.v64n2.43579>
- Sharma, M., Usmani, Z., Gupta, V. K., & Bhat, R. (2021). Valorization of fruits and vegetable wastes and by-products to produce natural pigments. *Critical Reviews in Biotechnology*, 41(4), 535–563. <https://doi.org/10.1080/07388551.2021.1873240>
- Suarez, D. (2019). Evaluación de exoesqueletos de camarones y sus carbonizados como descontaminantes para reducir su impacto ambiental. Tesis de Maestría. Universidad de Antioquia.
- United Nations. (s/f). Agua | Naciones Unidas. <https://www.un.org/es/global-issues/water>

Yang, Y., Ji, Y., Gao, Y., Lin, Z., Lin, Y., Lu, Y., & Zhang, L. (2022). Antibiotics and antimycotics in waste water treatment plants: Concentrations, removal efficiency, spatial and temporal variations, prediction, and ecological risk assessment. *Environmental Research*, 215(Pt 1), 114135. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.114135>

