Validación de la remoción de azo compuestos con carbón activado de exoesqueleto de camarón

Validation of azo removal compounds with activated charcoal from shrimp exoskeleton

López-Hernández Verónica^{1✉}, Morales-Moguel Oscar Enrique¹, Sosa-Fomperosa Arsenio¹, Limón-Hernández Raúl Alejandro¹, Hernández-Martínez Iriana¹.

¹Ingeniería en Procesos Químicos. Universidad Tecnológica de Gutiérrez Zamora. Calle Prolongación Dr. Miguel Patiño s/n Colonia Centro. 93556. Gutiérrez Zamora, Veracruz, México

✉ Autor para correspondencia: vroniklh@gmail.com

Recibido: 09/09/2019

Aceptado: 15/11/2019

RESUMEN

El carbón activado (CA) es un material poroso, cuyos principales precursores son de origen vegetal, dichos precursores se componen de estructuras carbonosas, por ejemplo, la celulosa. Por otra parte, y derivado del uso del carbón activado en tratamientos de agua residual, se ha incursionado en usar precursores como el caucho y residuos de animales, aunque con algunas limitaciones. El exoesqueleto de camarón es un residuo generado en zonas costeras que no es reutilizado y que posee cantidades significativas de quitina, la cuál es el segundo polímero más abundante solo después de la celulosa. Por lo anterior, el objetivo del presente proyecto fue obtener carbón activado a partir de residuos de exoesqueleto de camarón para remover azo compuestos de muestras de agua. Se utilizó H_3PO_4 como agente activante al 20 %, 30 % y 40 %, además de evaluar la relación volumen-materia carbonosa. Las muestras a tratar fueron soluciones de azul de metileno a 1000 ppm, con ello se obtuvieron isotermas de adsorción, así como cinéticas de adsorción con respecto al tiempo y al efecto de la cantidad de CA utilizado. El mejor porcentaje de remoción de azul de metileno obtenido fue del 90.59 % con H_3PO_4 al 20 %, en tanto que en los parámetros fisicoquímicos evaluados en las muestras de agua a tratar no presentaron diferencias significativas.

Palabras clave: Residuos de camarón, material poroso, adsorción, colorantes.

ABSTRACT

Activated carbon (CA) is a porous material, whose main precursors are of vegetable origin. These precursors are composed of carbonaceous structures as cellulose. On the other hand, one of the elemental materials to wastewater treatments is activated carbon, due to, it has been dabbled to use precursors such as rubber and animal waste in order to produce activated carbon. The shrimp exoskeleton is a waste generated in coastal areas and it has significant amounts of chitin. Chitin is a compound considerate the most abundant polymer only after cellulose. Therefore, the objective of the present project was to obtain

activated carbon from shrimp exoskeleton residues to remove azo compounds from water samples. For the experimental part, H_3PO_4 was used as an activating agent at 20 %, 30 % and 40 %, of concentration, additionally the carbonaceous volume-matter ratio was evaluated. The samples to be treated were solutions of methylene blue at 1000 ppm, in this way adsorption isotherms and kinetics were obtained respect to time and the amount of CA used. The best methylene blue removal percentage obtained was 90.59 % with activated carbon at 20 % of H_3PO_4 , while the physicochemical parameters evaluated in the water samples to be treated showed no significant differences.

Keywords: Shrimp waste, porous material, adsorption, dyes.

INTRODUCCIÓN

El Carbón activado (CA) es un material poroso, microcristalino y de elevada área superficial que, por medio del proceso de adsorción, atrapan en su superficie una alta gama de moléculas. Industrialmente se producen a través de la reacción con gases, por activación física, o por medio de la adición de químicos en el proceso llamado activación química (Moreno, 2004; Mozia *et al.*, 2005; Nevskaja *et al.*, 2004). El proceso de activación tiene la finalidad de aumentar la superficie interna, el volumen de poro y de microporos del material carbonizado aumentando la capacidad de adsorción de este material. Se pueden distinguir dos tipos de activaciones: física y química (Youssef *et al.*, 2005; Azevedo *et al.*, 2007), en tanto que los agentes químicos que más se utilizan son: cloruro de cinc, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido fosfórico, ácido nítrico y otros. Además, pueden ser empleados hidróxidos alcalinos como hidróxido de potasio e hidróxido de sodio (Macia *et al.*, 2004; Tseng, 2006).

La acción y efecto de adsorber, se conoce como “Adsorción”, siendo este un término usado para describir la existencia de una alta concentración de sustancias en la interfase entre el fluido y el sólido. Esta puede ser dividida en adsorción física o fisisorción y adsorción química o quimisorción. En la adsorción física, las

impurezas se unen a la superficie del carbón mediante las débiles fuerzas de Van der Waals, mientras que, en la quimisorción, las fuerzas son relativamente grandes y aparecen en sitios específicos en la superficie llamados sitios activos. La eficiencia de la adsorción de los carbones dependerá, por lo tanto, de su área superficial accesible, pero también de estos sitios activos en la superficie, donde la quimisorción pueda ocurrir (Glasstone, 1968; Atkins, 2006).

La elección del precursor para la elaboración de CA es fundamentalmente una función de su disponibilidad, precio y pureza; sin embargo, el proceso de fabricación y su posible aplicación también deben ser considerados. Es por este motivo que los desechos de diferentes actividades económicas toman fuerza como posibles materias primas para la preparación de CA. Estos desechos se descartan de los procesos industriales, tienen bajo costo y su disponibilidad sólo depende de las alternativas de reutilización que tenga este residuo en la industria o región en la que se genere (Rodríguez *et al.*, 2009). El exoesqueleto de camarón es un ejemplo de ello. En el 2016, México fue denominado como el séptimo productor a nivel mundial de camarón, con una producción de 224 mil toneladas aproximadamente y con un estimado de 15 % al 20 % del peso neto

perteneciente a mermas potencialmente contaminantes.

Por lo anterior, el objetivo del presente proyecto es obtener un material poroso a partir de residuos de exoesqueleto de camarón que sea capaz de adsorber sustancias colorantes. El proceso de obtención utilizado fue activación química y los residuos para la experimentación fueron obtenidos de los municipios de Gutiérrez Zamora y Tecolutla, Veracruz. Al respecto, es importante mencionar que los residuos no tienen ningún fin específico, al contrario, llegan a ocasionar focos de contaminación por la escasa o nula deposición que se tiene para estos, por lo que establecer una alternativa de tratamiento para el exoesqueleto de camarón y que además permita generar un material para potabilización de agua es necesario para la región.

MATERIALES Y MÉTODOS

Recolección y caracterización de exoesqueleto de camarón

Se recolectó exoesqueleto de camarón directamente de restaurantes, obteniendo cantidades en masa considerables y se realizó un lavado con abundante agua destilada. Posterior a ello, se sometió a una deshidratación completa para la previa carbonización a 100 °C en horno de secado (ECOSHEL, Modelo 9023-A, México). La materia prima fue evaluada en densidad aparente, % de humedad (Belandria *et al.*, 2008) y cenizas totales (Filippín *et al.*, 2017).

Pre tratamiento para activación química

Previo a la activación química, la materia prima fue calcinada a una temperatura de 300 °C en mufla (Arsa, Modelo AR-340, México) hasta notar la ausencia del color del exoesqueleto de camarón y convertirlo a materia carbonosa.

Activación química

Para efectuar la activación en la materia carbonosa se utilizó como agente activante ácido fosfórico a tres concentraciones; 20 %, 40 % y 60 % v/v. Para lograr la modificación en la estructura del exoesqueleto de camarón carbonizado se colocó una muestra de 20 g en un crisol con 75 mL de cada una las soluciones activantes en un horno de secado a 150 °C por 2.5 horas, hasta evaporar el excedente de la solución de ácido fosfórico. Las muestras activadas obtenidas se neutralizaron con una solución de NaOH 0.2 M hasta alcanzar un pH de 7.0 ± 0.2 utilizando un potenciómetro (Hanna Instruments, Modelo HI2020-01, México). Finalmente, la muestra neutralizada, filtrada y húmeda se resguardo en un horno de secado a 105°C hasta eliminar los excedentes de humedad y obtener un producto con aspecto de polvo obscuro.

Cinética de adsorción

Efecto del tiempo de contacto

Para esta prueba se tomaron 100 mL de azul de metileno a 1000 ppm y se depositaron en un vaso de precipitado de 250 mL al cual se le añadieron 2 g de CA de cada experimento respectivamente y se sometieron en agitación constante a temperatura ambiente.

Durante este proceso se tomaron muestras de 10 mL en intervalos de 30 minutos a lo largo de 4 horas, a cada muestra se le midió el porcentaje de remoción expresado en la siguiente formula donde A1 es la absorbancia de la muestra inicial y Af la absorbancia de la muestra a determinados intervalos utilizando un espectrofotómetro UV-Visible a 665 nm (VELAB, Modelo VE-5100UV, México) (Castor, 2012).

$$\% \text{Remoción} = \frac{A1 - Af}{A1} * 100$$

Efecto de la cantidad de carbón activado

Para esta prueba los dos productos de los dos experimentos de activación química se sometieron a un análisis de remoción del colorante azul de metileno en una solución a 1000 ppm, donde la masa utilizada de CA difirió en 3 análisis, de 0.33 g, 0.66 g y 1 g cada uno (M), agregando dichas masas a 50 mL de la solución de azul de metileno en un vasos de precipitado de 100 mL sometidos a agitación constante y temperatura ambiente. Después de

40 minutos se tomó una muestra de 20 mL la cual se centrifugó durante 10 min (VELAB, Modelo VE-4000, México), finalizando la centrifugación las muestras fueron filtradas medidas en cuanto al porcentaje de remoción utilizando la siguiente ecuación donde q se expresa como miligramos de colorante removidos sobre gramos de CA utilizado, Co como la concentración inicial y Ct como la concentración final a un tiempo determinado (Castor, 2012).

$$q = \frac{(Co - Ct)}{M}$$

Isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción se obtuvieron a partir de datos experimentales en el equilibrio. 0.05 g de CA se agregaron a diferentes muestras de 50 mL de solución de azul de metileno con concentraciones desde 50 hasta 500 ppm, posteriormente los recipientes se mantuvieron en agitación durante 250 minutos. Experimentos previos revelaron tiempos de equilibrio de 30 minutos donde la temperatura empleada fue de 25 °C. Las muestras se centrifugaron durante 2 minutos y posterior a esto se midió el porcentaje de remoción.

El modelo de Langmuir se basa en la premisa de que la adsorción máxima de un material corresponde a una monocapa saturada de adsorbato en la superficie del adsorbente y por otro lado Freundlich que mediante una ecuación empírica supone una adsorción heterogénea debido a la diversidad de sitios de adsorción cada una con sus respectivas ecuaciones mostradas a continuación.

Modelo de Langmuir

Modelo de Freudlich

$$q = \frac{q_0 C_e}{K + C_e}$$

$$q = K_L C_e^{1/n}$$

En la ecuación de Freundlich, q es la capacidad de adsorción expresada en mg de colorante sobre gramos de CA, y C_e es la concentración de la solución expresada en miligramos de azul de metileno sobre litro, ambas en el equilibrio.

En el modelo de Langmuir K_L (Lmg^{-1}) y q_m (mgg^{-1}) son constantes relacionadas con la energía de adsorción y la capacidad de adsorción máxima respectivamente.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización del exoesqueleto de camarón.

La caracterización del exoesqueleto de camarón previo al tratamiento se encuentra en la Tabla 1.

De acuerdo a la información proporcionada se establece que las muestras de exoesqueleto de camarón representan la mitad de su peso neto compuesto de agua.

En tanto que, del 6 % al 8 % representan los sólidos que interactúan en la reestructuración del material.

Tabla 1. Características del exoesqueleto de camarón

<i>Muestras</i>	<i>% Humedad</i>	<i>% Cenizas</i>	<i>Densidad Aparente (gmL^{-1})</i>
1	50.8 ± 0.42	41.9 ± 0.12	1.2 ± 0.10
2	52.6 ± 1.03	41.2 ± 0.08	1.2 ± 0.10

*El valor de cada muestra representa el promedio de 3 experimentos individuales $\pm$ desviación estándar.

Efecto del rendimiento respecto a la concentración y volumen del agente activante.

El mejor rendimiento de carbón activado fue de

2.82 %, cuando la concentración del agente activante es del 20 % logrando un porcentaje de remoción del 96.39 ± 0.008 del colorante.

Tabla 2. Efecto de la concentración de H_3PO_4 en carbones activados

PARÁMETRO	% RENDIMIENTO	% REMOCIÓN
Carbon activado 20 %	2.82 ± 0.47^a	96.39 ± 0.008^a
Carbon activado 30 %	2.67 ± 1.58^a	96.79 ± 0.008^a
Carbon activado 40 %	2.20 ± 1.71^a	93.88 ± 0.036^a

*El valor de cada parámetro representa el promedio de 3 experimentos individuales $\pm$ desviación estándar. *Letras diferentes indican diferencias estadísticas significativas entre tratamientos ($p \geq 0.05$)

En la tabla 2 se visualiza que la concentración no es estadísticamente significativa para ninguna de las dos variables respuesta medidas obteniendo un valor p de 0.6286 y 0.2051 para el porcentaje de rendimiento y el porcentaje de remoción respectivamente. Por lo que, se establece que la concentración de ácido fosfórico al 20 % resulta mejor debido a que se utiliza una menor cantidad de reactivo.

Cinéticas de adsorción del CA

En relación al estudio de la absorbancia respecto al tiempo de contacto (figura 1), se encontró que las absorbancias que demuestran la capacidad de remoción de los carbones activados obtenidos con H_3PO_4 al 20 % con un volumen de 60 mL (CA1) y un volumen de 90 mL (CA2) tienen la misma tendencia solo resaltando el comportamiento simétrico de CA2 frente a un comportamiento mas errático de CA. Se determinó que el tiempo adecuado de adsorción en ambos carbones radica en las 3 horas, puesto que después de este lapso de tiempo se alcanza el equilibrio.

Figura 1.- Absorbancia de carbones obtenidos (CA1, CA2)

Para el análisis del efecto de la cantidad de adsorbente, en la Figura 2 se representa la

relación que tiene el porcentaje de remoción en relación a la masa del adsorbente para CA1 y el

CA2. Se puede apreciar que CA2 alcanza mejores rendimientos frente a CA1 siendo significativamente superior en la concentración

de 0.66 g y ligeramente superior en las concentraciones de 0.33 y un gramo de carbón activado.

Figura 2. Efecto de la cantidad de adsorbente en el porcentaje de remoción

Con el objetivo de obtener las condiciones adecuadas para la evaluación del carbón activado, los CA se sometieron a una prueba de remoción a diferentes tiempos (Figura 3), usando un gramo de muestra de carbón activado (obtenido de la Figura 2). Con los resultados se

apreció de mejor forma que en tiempos cortos el CA2 brinda mejores rendimientos de remoción, sin embargo se estableció que cuando se utiliza un gramo de muestra, el tiempo óptimo para ambos productos es a los 150 minutos alcanzando 81.08% de remoción.

Figura 3. Evaluación del tiempo en el proceso de remoción

Isotermas de adsorción

Los isotermas de adsorción se obtuvieron a 25°C siguiendo los modelos de Langmuir y de

Freundlich en relación a cada una de sus constantes y al equilibrio. Las pruebas experimentales con cada CA se muestran en la

Figura 4 para Langmuir y la Figura 5 para Freundlich.

Figura 4. Modelo de Langmuir

Figura 5.- Modelo de Freundlich

Las isothermas de adsorción que tienen una función de cuantificar la variación de adsorción con la concentración del adsorbato, de acuerdo a los resultados, la linealidad de ambos isothermas empleados indica la capacidad de adsorción para cada carbón y un ajuste al modelo de Freundlich

más adecuado (volumen de activación: 60 mL 20 % v/v) el cual representa la capacidad de adsorción de azul de metileno.

CONCLUSIONES

El exoesqueleto de camarón es un material que por la presencia de quitina en su estructura funciona como precursor en la obtención de Carbón activado. Cuando este se somete a un proceso de secado y activación con H_3PO_4 a diferentes concentraciones (20 %, 30 % y 40 %) se obtiene un porcentaje de remoción superior al 90 % en soluciones colorantes como el azul de metileno. Los resultados del estudio demostraron que utilizando CA obtenido a partir de la activación química con con 60 mL de H_3PO_4 al 20 % de acuerdo a las isothermas de Langmuir y Feundlich se obtiene 96.39% de remoción de azul de metileno con un tiempo óptimo de 240 minutos añadiéndose a concentraciones del 2 % p/v y de 81.08% de remoción en 150 minutos añadiéndose a concentraciones del 1% p/v. Lo anterior demuestra la viabilidad como una alternativa para el aprovechamiento de estos residuos y a su vez generar un producto de una naturaleza nueva.

LITERATURA CITADA

- Atkins, P., De Paula, J. 2006. Physical Chemistry. Octava edición. Univ. de Oxford.
- Azevedo, D. C. S., Araújo, J. C. S., Bastos-Neto, M., Torres, A. E. B., Jaguaribe, E. F., y Cavalcante, C. L. 2007. Microporous activated carbon prepared from coconut shells using chemical activation with zinc chloride. *Microporous Mesoporous Mater.* 100(1–3):361-364. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2006.11.024>
- Belandria, J., y Morillo de Montiel, N. 2008. Recuperación de quitina a partir de los residuos sólidos generados del procesamiento industrial de crustáceos. *Revista Cubana de Química.* 20(3):17-26.
- Castor, R. y Martín, J. 2012. Aplicación de residuos agrícolas para el tratamiento de agua contaminada con colorantes. Universidad Autónoma de Nuevo León. 97.
- Filippín, A., Luna, N., Pozzi, M. y Pérez, J. 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.
- Glasstone, S. 1968. Tratado de Química Física. (7th edition), Univ. Oklahoma.
- Macia-Agullo, J.A., Moore, B.C., Cazorla-Amoros, D., y Linares-Solano, A. 2004. Activation of coal tar pitch carbon fibres: physical activation vs. Chemical activation. *Carbon.* 42:1367-1370. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.01013>
- Moreno-Castilla, C. 2004. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon.* 42:83-94. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2003.09.022>
- Mozia, S., Tomaszewska, M., y Morawski, W. 2005. Studies on the effect of humic acids and phenols on adsorption-ultrafiltration process performance. *Water Research.* 39(1-2):501-509. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.10.012>
- Nevskaia, D.M., Castillejos-López, E., Guerrero-Ruiz, A., y Muñoz, A. 2004. Effects of the surface chemistry of carbons materials on the adsorption of phenol-aniline mixtures from water. *Carbon.* 42(3):653-665. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.01.007>
- Rodríguez, R., Linares, R., y Guadalupe, E. 2009. Adsorción y desorción de crom hexavalente en relaves mineros. *Revista del Instituto de Investigaciones FIGMMG. España.* 24(12):108-117.
- Tseng, R. L. 2006. Mesopore control of high surface area NaOH-activated carbon. *J. Coll. Sci. Imp. U. Tok.* 303:494-502. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.08.024>

Youssef, M., Radwan, N. R. E., Abdel-Gawad, I., y Singer, G. A. A. 2005. Textural properties of activated carbons from apricot

stones colloids surfaces a physicochem. Eng. Asp. 252 (2–3):143–151.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2004.09.008>

Copyright (c) 2019 Verónica López Hernández, Oscar Enrique Morales Moguel, Arsenio Sosa Fomperosa, Raúl Alejandro Hernández Limón e Iriana Hernández Martínez

Este texto está protegido por una licencia [Creative Commons 4.0](#).

Usted es libre para Compartir —copiar y redistribuir el material en cualquier medio o formato— y Adaptar el documento —remezclar, transformar y crear a partir del material— para cualquier propósito, , incluso para fines comerciales, siempre que cumpla la condición de:

Atribución: Usted debe dar crédito a la obra original de manera adecuada, proporcionar un enlace a la licencia, e indicar si se han realizado cambios. Puede hacerlo en cualquier forma razonable, pero no de forma tal que sugiera que tiene el apoyo del licenciante o lo recibe por el uso que hace de la obra.

[Resumen de licencia - Texto completo de la licencia](#)