



**UNIVERSIDAD
DE ANTIOQUIA**

**EVALUACIÓN DE EXOESQUELETOS DE CAMARONES
Y SUS CARBONIZADOS COMO DESCONTAMINANTES
PARA REDUCIR SU IMPACTO AMBIENTAL**

David Andrés Suárez Ocampo

Universidad de Antioquia

Facultad de Ciencias Farmacéuticas y Alimentarias

Departamento de Farmacia

Medellín, Colombia

2019



Evaluación de Exoesqueletos de Camarones y sus Carbonizados como Descontaminantes
para Reducir su Impacto Ambiental

David Andrés Suárez Ocampo

Trabajo de investigación presentado como requisito parcial para optar al título de:
Magíster en Ciencias Farmacéuticas y Alimentarias

Asesores:

Jhon Jairo Rojas Camargo, químico farmacéutico y doctor en farmacia.

Ricardo Antonio Torres Palma, químico puro, magister en ciencias químicas y doctor en
ciencias químicas.

Línea de Investigación:

Medicamentos, Cosméticos y Afines

Grupo de Investigación:

Grupo de Diseño y Formulación de Medicamentos, Cosméticos y Afines (DYFOMEKO)

Universidad de Antioquia

Facultad de Ciencias Farmacéuticas y Alimentarias

Departamento de Farmacia

Medellín, Colombia

2019

“¡Actúa en vez de suplicar. Sacrificate sin esperanza de gloria ni recompensa! Si quieres conocer los milagros, hazlos tú antes. Sólo así podrá cumplirse tu peculiar destino.”

Ludwig van Beethoven

CONTENIDO

LISTA DE TABLAS.....	IX
LISTA DE FIGURAS.....	X
GLOSARIO.....	XII
RESUMEN.....	XIV
ABSTRACT.....	XV
1 INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 Contaminación Ambiental por Exoesqueletos de Camarones.....	1
1.2 Contaminación de afluentes por colorantes industriales.....	1
1.3 Contaminación acuática por Fármacos.....	2
1.4 Remoción en Medio Acuoso de Contaminantes Emergentes por Medio de Adsorbentes Naturales.....	3
1.5 Planteamiento del Problema.....	4
1.5.1 Contaminación por medicamentos.....	4
1.5.2 Contaminación por colorantes.....	9
2 JUSTIFICACIÓN.....	11
3 OBJETIVOS.....	12
3.1 Objetivo General.....	12
3.2 Objetivos Específicos.....	12
4 MARCO TEÓRICO.....	13
4.1 Composición Química de los Exoesqueletos de Camarones.....	13

4.2	Características del Carbón Activado.....	14
4.2.1	Cloruro de Zinc ($ZnCl_2$)	16
4.2.2	Ácido Fosfórico (H_3PO_4)	16
4.2.3	Hidróxido de Sodio e Hidróxido de Potasio.....	16
4.3	Carbón Activado y Relación de su Microestructura con el Poder Adsorbente.....	16
4.4	Precusores Vegetales del Carbón Activado.....	18
4.5	Posibles Mecanismos de Adsorción del Carbón Activado.....	19
4.6	Contaminantes Emergentes Seleccionados.....	20
4.6.1	Cristal Violeta.....	20
4.6.2	Acetaminofén (Paracetamol)	21
5	ESTADO DEL ARTE.....	23
6	MATERIALES Y MÉTODOS.....	25
6.1	Materiales.....	25
6.2	Métodos.....	25
6.2.1	Obtención y Tratamiento Preliminar de los Exoesqueletos.....	25
6.2.2	Carbonizado de Exoesqueletos de Camarones Puros Secos.....	26
6.2.3	Activación Química de exoesqueletos (EE) y carbonizados (CB) como materiales de partida.....	27
6.2.4	Activación Química con Ácido Fosfórico (H_3PO_4)	28
6.2.5	Activación Química con Hidróxido de Sodio ($NaOH$)	28
6.2.6	Activación Química con Cloruro de Zinc ($ZnCl_2$)	28
6.3	Caracterización Físicoquímica de los Materiales Adsorbentes.....	29
6.3.1	Contenido de Humedad.....	29

6.3.2	Densidad verdadera (ρ_{ver})	29
6.3.3	Densidad Aparente (ρ_{ap})	29
6.3.4	Porosidad (ϵ)	29
6.4	Área Superficial Específica (BET)	30
6.5	Barrido UV/Vis, Conductividad y pH de los Adsorbentes.....	30
6.6	Análisis Elemental y de Tamaño de Partícula por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	31
6.7	Determinación del tipo de Grupos Funcionales por Titulación Boehm.....	32
6.8	Determinación del Punto de Carga Cero (PZC)	32
6.9	Caracterización por Espectroscopia Infrarroja por Transformadas de Fourier (FT-IR)	33
6.10	Ensayos Preliminares de Adsorción.....	33
6.10.1	Remoción de Cristal Violeta en Medio Acuoso.....	33
6.11	Determinación de Cinéticas de Adsorción.....	34
6.12	Determinación de los Modelos de Adsorción.....	35
6.12.1	Langmuir.....	36
6.12.2	Langmuir Modificado.....	36
6.12.3	Freundlich.....	37
6.12.4	Temkin.....	38
6.13	Calculo de Energías de Activación.....	38
6.14	Análisis Estadístico de Resultados.....	38
7	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	39
7.1	Obtención de Materiales Adsorbentes por Diferentes Metodologías.....	39
7.2	Caracterización Física de los Adsorbentes.....	44

7.3	Ensayos Preliminares de Remoción de Cristal Violeta en Medio Acuoso.....	44
7.4	Medidas de Conductividad, pH y Barrido en UV/vis en Medio Acuoso de los Adsorbentes.....	47
7.5	Área Superficial Específica (BET), Volumen Específico y Porosidad.....	49
7.6	Determinación de Grupos Funcionales por el Método de Boehm y Determinación del Punto de Carga Cero (PZC)	50
7.7	Análisis de Microscopía Electrónica de Barrido SEM y Análisis Elemental.....	53
7.8	Relación entre los Grupos Funcionales del Absorbente y su Poder Descontaminante	56
7.8.1	Carbón Activado Comercial (CAC)	57
7.8.2	Exoesqueletos de Camarones Secos (EE)	57
7.8.3	Exoesqueletos Carbonizados (CB)	57
7.8.4	Exoesqueletos: Ácido Fosfórico (1:1) (CA6)	58
7.8.5	Exoesqueletos Carbonizados: Ácido Fosfórico (1:1) (CA5).....	58
7.8.6	Efecto de la activación química con H ₃ PO ₄ según material de partida.....	59
7.9	Posibles Mecanismos de Adsorción del CV.....	61
7.10	Cinéticas de Adsorción de Cristal Violeta.....	63
7.11	Isotermas de Adsorción de Cristal Violeta.....	66
7.12	Estudios de Adsorción de Acetaminofén	72
7.13	Cinéticas de Adsorción de Acetaminofén.....	73
7.14	Isotermas de Adsorción Acetaminofén	75
7.15	Parámetros Termodinámicos de Adsorción: Energía de Activación (E _a).....	78
7.16	Caracterización del proceso de adsorción mediante FT-IR	81
7.16.1	Espectros FT-IR adsorbatos puros.....	81

7.16.2	Pruebas FT-IR muestra CAC+CV.....	82
7.16.3	Pruebas FT-IR muestra EE+CV.....	84
7.16.4	Pruebas FT-IR muestra CA2+CV.....	85
7.16.5	Pruebas FT-IR muestra CAC+ACTMF.....	86
7.16.6	Pruebas FT-IR muestra EE+ACTMF.....	87
7.16.7	Pruebas FT-IR muestra CA2+ACTMF.....	88
8	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	90
9	REFERENCIAS.....	92

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Casos de intoxicaciones y muertes por sustancias químicas en Colombia en el año 2017.....	6
Tabla 2. Unidades vendidas de acetaminofén en Colombia.....	6
Tabla 3. Algunos precursores en la producción de carbón activado.....	19
Tabla 4. Características de los productos de la activación química con H_3PO_4	41
Tabla 5. Características de los productos de la activación química con NaOH.....	42
Tabla 6. Características de los productos de la activación química con $ZnCl_2$	43
Tabla 7. Consolidado de materiales obtenidos y rendimientos.....	43
Tabla 8. Propiedades Fisicoquímicas Adsorbentes vs % Remoción C.V.....	46
Tabla 9. pH y conductividad adsorbentes en medio acuoso.....	48
Tabla 10. Valores área superficial específica (BET).....	50
Tabla 11. Relación entre cantidad de grupos funcionales y valores de PZC.....	51
Tabla 12. Análisis elemental de los adsorbentes.....	54
Tabla 13. Parámetros cinéticos de adsorción de cristal violeta.....	66
Tabla 14. Parámetros obtenidos en las isotermas de adsorción de cristal violeta.....	72
Tabla 15. Parámetros de las cinéticas de adsorción acetaminofén.....	75
Tabla 16. Parámetros obtenidos de los modelos de adsorción acetaminofén.....	78
Tabla 17. Valores de energía de activación (E_a) en cada proceso de adsorción.....	80

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estructura química del cristal violeta.....	21
Figura 2. Estructura química del acetaminofén.....	22
Figura 3. Reactor para la carbonización (pirólisis) y activación química de los EE...	27
Figura 4. Porcentaje de remoción cristal violeta en medio acuoso.....	45
Figura 5. Espectros de absorción UV/Vis de soluciones acuosas de los adsorbentes.	48
Figura 6. Gráficos de pH vs potencial zeta (mV) cuya intersección corresponde al PZC.....	52
Figura 7. Imágenes SEM adsorbentes evaluados vs área superficial.....	55
Figura 8. Espectro carbón activado comercial.....	59
Figura 9. Espectro FT-IR adsorbentes EE, CB, CA5 y CA6.....	60
Figura 10. Comparativo espectros FT-IR según el material de partida.....	61
Figura 11. Esquema del posible mecanismo de remoción electrostática del CV a pH natural del medio (6,05 a 8,52).....	62
Figura 12. Esquema del posible mecanismo de remoción mediante enlaces de hidrógeno del CV con los EE a pH natural del medio (6,05 a 8,52).....	63
Figura 13. Cinéticas de pseudo-primer orden de adsorción de CV a $3,09 \times 10^{-5}$ M en medio acuoso.....	64
Figura 14. Cinéticas de pseudo-segundo orden de adsorción de CV al $3,09 \times 10^{-5}$ M en medio acuoso.....	65
Figura 15. Modelos de adsorción tipo Langmuir de cristal violeta.....	68
Figura 16. Modelos de adsorción tipo Langmuir Modificado de cristal violeta.....	69

Figura 17. Modelos de adsorción tipo Freundlich de cristal violeta.....	70
Figura 18. Modelos de adsorción tipo Temkin de cristal violeta.....	71
Figura 19. Porcentajes de remoción acetaminofén.....	73
Figura 20. Cinéticas de pseudo-primer orden de adsorción de acetaminofén al $9,92 \times 10^{-5}$ M en medio acuoso.....	74
Figura 21. Cinéticas de pseudo-segundo orden de adsorción de acetaminofén al $9,92 \times 10^{-5}$ M en medio acuoso.	74
Figura 22. Modelos de adsorción tipo Langmuir de acetaminofén.....	76
Figura 23. Modelos de adsorción tipo Langmuir modificado de acetaminofén.....	76
Figura 24. Modelos de adsorción tipo Freundlich de acetaminofén.....	77
Figura 25. Modelos de adsorción tipo Temkin de acetaminofén.....	77
Figura 26. Modelo de Arrhenius en la adsorción de CV en CA2 y EE y de acetaminofén en CA2.	79
Figura 27. Espectros FT-IR adsorbatos puros.	82
Figura 28. Espectro FT-IR CAC tras adsorción de cristal violeta.....	83
Figura 29. Espectro FT-IR EE tras adsorción de cristal violeta.....	84
Figura 30. Espectro FT-IR CA2 tras adsorción de cristal violeta.....	85
Figura 31. Espectro FT-IR CAC tras adsorción de acetaminofén.....	86
Figura 32. Espectro FT-IR EE tras adsorción de acetaminofén.....	87
Figura 33. Espectro FT-IR CA2 tras adsorción de acetaminofén.....	88
Figura 34. Posible mecanismo de remoción de acetaminofén por formación de enlaces de hidrógeno a pH neutro.	89

GLOSARIO

- CA1:** carbón activado a partir de Carbonizado activado con H_3PO_4 en proporción 1:2
- CA2:** carbón activado a partir de Exoesqueletos activado con H_3PO_4 en proporción 1:2
- CA3:** carbón activado a partir de Exoesqueletos activado con H_3PO_4 en proporción 1:3
- CA4:** carbón activado a partir de Carbonizado activado con H_3PO_4 en proporción 1:3
- CA5:** carbón activado a partir de Carbonizado activado con H_3PO_4 en proporción 1:1
- CA6:** carbón activado a partir de Exoesqueletos activado con H_3PO_4 en proporción 1:1
- CA7:** carbón activado a partir de Carbonizado activado con NaOH en proporción 1:1
- CA8:** carbón activado a partir de Exoesqueletos activado con NaOH en proporción 1:1
- CA9:** carbón activado a partir de Exoesqueletos activado con NaOH en proporción 3:1
- CA10:** carbón activado a partir de Carbonizado activado con NaOH en proporción 3:1
- CA11:** carbón activado a partir de Carbonizado activado con NaOH activado con 1:3
- CA12:** carbón activado a partir de Carbonizado activado con $ZnCl_2$ activado con 1:3
- CA13:** carbón activado a partir de Exoesqueletos activado con $ZnCl_2$ activado con 1:3
- CB:** carbonizado de exoesqueletos de camarones puros secos.
- EE:** exoesqueletos de camarones puros secos.
- CAC:** carbón activado comercial.
- H_3PO_4 :** ácido fosfórico al 85%.
- NaOH:** hidróxido de sodio.
- $ZnCl_2$:** cloruro de zinc.
- CV:** cristal violeta.

Ea: energía de activación.

PZC: punto de carga cero.

A_0 : constante de Arrhenius.

FTIR: espectroscopia infrarroja por transformadas de Fourier

EDS: espectrometría de energía dispersiva.

SEM: microscopía electrónica de barrido.

RESUMEN

En el presente trabajo se evaluó el poder adsorbente de los exoesqueletos de camarones secos pulverizados y sus carbonizados activados con diferentes agentes químicos. Estos se retaron con respecto a algunos contaminantes como el cristal violeta y el acetaminofén, este último por ser uno de los fármacos de mayor dispensación y consumo. Los exoesqueletos pulverizados se carbonizaron a 500°C y posteriormente se activaron con tres agentes químicos (H_3PO_4 , NaOH y $ZnCl_2$), obteniéndose trece derivados diferentes, más los materiales de partida, a los cuales se les evaluaron su capacidad descontaminante comparado con un carbón activado comercial. Se realizaron pruebas de densidad verdadera y aparente, porosidad y contenido de humedad, seguido de ensayos de remoción de cristal violeta en medio acuoso. Según los resultados de microscopía electrónica de barrido, los mejores adsorbentes como el CA2, CA4 y CAC, exhibieron partículas más fragmentadas y amorfas, lo cual es acorde a los resultados de área superficial específica, en los cuales dichos materiales también arrojaron los mejores valores. Por el contrario, el adsorbente con menor desempeño (CA3) reveló formas cristalinas, más enteras y sin observarse porosidad, siendo también uno de los materiales con menor valor de área superficial específica y menor porosidad. Pruebas de titulación de Boehm detectaron la presencia predominante de grupos funcionales ácidos, principalmente en los materiales activados con H_3PO_4 , lo cual, complementado con las pruebas de punto de carga cero, todos los materiales estudiados mostraron un valor de PZC en el rango ácido, por lo cual a los valores de pH en los que se desarrollaron las pruebas, su carga neta de ionización fue negativa, permitiendo su interacción electrostática con las cargas positivas del cristal violeta. Comparaciones entre los espectros FT-IR tomados a los analitos y a estos tras su adsorción con CAC, EE y CA2, sugieren la formación de enlaces de hidrógeno, principalmente en la remoción de acetaminofén. Igualmente, en el caso del cristal violeta se evidencia la formación de enlaces de hidrógeno como uno de los mecanismos de remoción por el CAC. Esta prueba también confirmó que los procesos de remoción fueron mediados por adsorción física.

Palabras claves: Exoesqueleto, adsorbente, carbón, isoterma, acetaminofén.

ABSTRACT

In the present work we test the adsorption capacity of pulverized dry shrimp shells exoskeletons and its carbonized activated with different chemical agents. These were challenged regarding to some considered emerging pollutants, such as crystal violet and acetaminophen, the latter for being one of the most dispensed and consumed medications. The pulverized exoskeletons were carbonized at 500°C and subsequently activated with three chemical agents (H₃PO₄, NaOH and ZnCl₂), obtaining thirteen different derivatives, plus the starting materials, which were evaluated for their decontaminating capacity in comparison with a commercial activated carbon. Tests of true and apparent density, porosity and humidity content were performed, followed by tests of crystal violet removal in aqueous medium. According to the results of scanning electron microscopy, the best adsorbents such as CA2, CA4 and CAC, exhibited more fragmented and amorphous particles, which is consistent with the results of specific surface area, in which these materials also showed the best values. In the opposite case, the adsorbent with lower performance (CA3) revealed crystalline forms, more complete particles and no observable porosity, being also one of the materials with lower value of specific surface area and lower porosity. Boehm's method detected the predominant presence of acid functional groups, mainly in the materials activated with H₃PO₄, which, according with the results of point of zero charge test, all the studied materials showed acid PZC values, thus, at the pH values in which the tests were performed, its net charge of ionization was negative, allowing its electrostatic interaction with the positive charges of the crystal violet. Comparisons between FT-IR spectra taken to pure analytes and after its adsorption with CAC, EE and CA2 suggest the formation of hydrogen bonds, particularly in the removal of acetaminophen. Likewise, in the case of crystal violet, the formation of hydrogen bonds is evidenced as one of the mechanisms of removal by the CAC. This test also confirmed that the removal processes were mediated by physical adsorption.

Keywords: Exoskeleton, adsorbent, carbon, isotherm, acetaminophen.

1 INTRODUCCIÓN

1.1 Contaminación Ambiental por Exoesqueletos de Camarones

Anualmente, la producción mundial de residuos de crustáceos está entre 6 y 8 millones de toneladas, siendo China, Indonesia, Tailandia y la India los países con mayor producción y a la vez son los que generan la mayor cantidad de residuos de camarones y cangrejos (Cheba, Zaghoul y EL-Mahdy, 2018), lo que plantea la necesidad de buscar alternativas para la adecuada disposición y aprovechamiento de estos materiales y con ello reducir su impacto ambiental, teniendo en cuenta que estos residuos contienen en su mayoría compuestos como la quitina, proteínas, saborizantes, pigmentos y minerales (Cheba et al., 2018), los cuales son de enorme interés en diferentes áreas del conocimiento como la agroquímica, farmacéutica, alimentos y la descontaminación de aguas, por lo cual se pretende aprovechar los residuos de exoesqueletos de camarones y derivados para la remoción de dos tipos diferentes de contaminantes emergentes y al mismo tiempo reducir el impacto ambiental que estos residuos generan.

1.2 Contaminación de afluentes por colorantes industriales

Diferentes tipos de colorantes son utilizados en diversos sectores de la industria, como lo son la textil, cerámica, imprenta y en la producción de papel (Fabryanty et al., 2017), las cuales son las que más emplean este tipo de compuestos y en cuyos procesos productivos una parte de estos se desechan sin ser tratados adecuadamente, corriendo el riesgo de ser arrojados al medio ambiente, generando amenazas para la salud pública y ambiental. Un caso especial, es el cristal violeta, el cual es altamente nocivo para la salud humana, pudiendo causar irritación ocular, la cual puede conllevar a un daño permanente en la córnea, además genera problemas de salud después de su inhalación reflejándose en náuseas, vómito, dificultad respiratoria, diarrea, dolor abdominal, entre otros (Otero, Rozada, Calvo, Gracia y Morán, 2003). Su alta persistencia en el agua se debe a su resistencia a la degradación física, química y biológica, convirtiéndolo en un compuesto

altamente nocivo para los organismos acuáticos, ya que tan solo una parte por millón (ppm) afecta la fotosíntesis de las plantas acuáticas (Adegoke y Bello, 2015).

1.3 Contaminación acuática por Fármacos

En el año 2012, el Gobierno Nacional, en cabeza del Consejo Nacional de Política Económica y Social (CONPES), adscrito al Departamento Nacional de Planeación, y con apoyo de otras entidades del nivel central, como son los Ministerios de Salud y Protección Social (MSPS), Comercio, Industria y Turismo (MCIT), Educación (ME), Ambiente y Desarrollo Social (MADS), expidieron el documento CONPES Social Número 155, en el cual se estableció la Política Farmacéutica Nacional (PFN) de Colombia. En dicha PFN se plantearon diez estrategias que buscaban mejorar el acceso, oportunidad de dispensación, calidad y uso adecuado en función de las necesidades de la población. Entre esas diez estrategias se incluye el “compromiso con la sostenibilidad ambiental y el aprovechamiento de la biodiversidad” (CONPES 155, 2012, p. 39), la cual se replica a continuación:

Las actividades correspondientes a esta estrategia se articulan a la normatividad vigente de la gestión post-consumo y a los procesos de producción sustentables de medicamentos basados en el aprovechamiento de la biodiversidad; y se orientan a:

- *Establecer, en cabeza del MSPS, una agenda de trabajo compartida con el MADS, COLCIENCIAS y MCIT que articule el desarrollo de las metas del CONPES de biodiversidad y de la Política Nacional para la Gestión Integrada de la Biodiversidad y los Servicios Ecosistémicos y de la PFN.*
- *El desarrollo conjunto, entre el MSPS y el MADS, de un estudio sobre la situación actual de gestión de residuos farmacéuticos de origen hospitalario y de manejo de sobrantes de hogares que reduzca los riesgos de contaminación ambiental y de adulteración de medicamentos. El estudio deberá contemplar la evaluación a futuro de contaminantes ambientales derivados de*

la eliminación y disposición final de residuos farmacéuticos e incorporar referentes internacionales.

- *Elaborar las normas técnicas para reglamentar un Sello Ambiental Colombiano de servicios farmacéuticos y de la industria farmacéutica.*

Por esta razón, se hace necesario el control y tratamiento de los residuos activos, los cuales muchas veces pueden ser inadecuadamente arrojados al medio ambiente, ya sea sin ninguna modificación o como productos metabolizados en las heces u orina de los individuos que los utilizan. En este último escenario, estos representan un riesgo potencial para las fuentes hídricas y la fauna que lo habita, donde muchas veces son descargadas en las aguas residuales sin ningún tipo de tratamiento. Los antibióticos, hormonas y citostáticos son especialmente los que más impacto generan en el medio ambiente y la salud pública, debido a la acción biológica que causan en los seres vivos. Un compuesto que ha llamado la mayor atención es el acetaminofén (N-acetil-p-aminofenol) debido a su consumo excesivo a nivel mundial de más de 100 toneladas al año (Álvarez et al., 2015) siendo de alta distribución en diferentes tipos de establecimientos, como son servicios farmacéuticos, hipermercados y tiendas de barrio.

1.4 Remoción en Medio Acuoso de Contaminantes Emergentes por Medio de Adsorbentes Naturales

Existe una gran cantidad de reportes científicos que muestran diferentes tipos de materiales como promisorios adsorbentes de colorantes, entre los cuales se destaca la remoción en medio acuoso de cristal violeta empleando el material compuesto de bentonita y alginato (Fabryanty et al., 2017) y otro compuesto por carbón activado de *Typha latifolia* (TLAC) y quitosano (Kumari, Krishnamoorthy, Arumugam, Radhakrishnan y Vasudevan, 2017) incluso también se ha empleado quitina obtenida de exoesqueletos de camarones para la remoción de dicho colorante (Gopi, Pius y Thomas, 2016), pero sin realizar ensayos con el material carbonizado o activado químicamente.

También existen reportes de extracción de fármacos en medio acuoso empleando diferentes tipos de compuestos adsorbentes de origen carbonoso (por ejemplo, carbón activado, carbón vegetal y grafito), arcillas, adsorbentes basados en sílica, adsorbentes poliméricos, entre otros (Akhtar, Saidina Amin y Shahzad, 2016). Uno de estos estudios trató sobre la remoción de acetaminofén con un carbón activado con NH_4Cl (Mashayekh y Moussavi, 2015). En otros estudios se describen otras formas de biorremediación como es su degradación en suelos (Li, Ye y Gan, 2014), degradación por oxidación catalizada por aire húmedo y subsecuente adsorción en carbón activado (Peñate, Julcour, Jauregui, Wilhelm y Delmas, 2012), y degradación por oxidación en agua contaminada empleando un fotoreactor cilíndrico de radiación UVC y $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (Moussavi, Momeninejad, Shekoohiyan y Baratpour, 2017).

1.5 Planteamiento del Problema

1.5.1 Contaminación por medicamentos

A nivel mundial, una de las principales causas de contaminación de las fuentes hídricas que más están afectando al medio ambiente y la salud pública es el elevado uso de productos químicos. La industria química, y en especial la farmacéutica, son los sectores productivos encargados de la investigación, desarrollo y comercialización de compuestos tanto para el consumo humano como animal y juegan un papel clave en la economía global. No obstante, desde la década de los noventa aparece el primer reporte de ácido clofíbrico presente en las aguas tratadas de una planta de tratamiento de Alemania. Con esto, la identificación de otros principios activos ha aumentado principalmente en Estados Unidos, Canadá y Europa (Bhaskar, Gangadhara, Madhavi y Madhavi, 2012). La presencia de estos compuestos en lechos de aguas obedece a dos causas primordiales, (i) el vertimiento de estos activos o sus metabolitos luego de la ingesta de estos por parte de pacientes, y (ii) por las aguas residuales de la industria farmacéutica contaminadas con estos agentes debido a los procesos productivos, el lavado de maquinaria y equipos y la limpieza de las zonas de producción, así como el vertimiento de medicamentos y materias primas vencidas (Harvard Health Publications, 2011).

Más aún, los productos farmacéuticos y veterinarios presentes en fuentes hídricas pueden tener efectos perjudiciales potenciales en los organismos acuáticos y, posiblemente, en la salud humana, aunque aún faltan más estudios concluyentes acerca de los daños reales que pueden estar causando (Silva, 2015). Otros estudios revelan que se han encontrado más de treinta fármacos y otros compuestos emergentes en aguas potables en todo el mundo y su presencia se atribuye a la fuente de agua abastecedora y a la incapacidad de los procesos de tratamientos en los sistemas de agua para su remoción (Fram y Belitz, 2011). Estos agentes activos pertenecen a grupos terapéuticos como son los analgésicos, antihipertensivos, antiinflamatorios, antibióticos, reguladores de lípidos, betabloqueantes, antiepilépticos y antidepresivos (Cartagena, 2011). Con esto, se ha encontrado que la presencia de estos compuestos, aún en escalas de ng/mL o mg/L, puede llegar a alterar las funciones endocrinas en humanos y mamíferos, aumentar la resistencia bacteriana, retardar la oxidación de nitritos y metanogénesis. También aumentan el potencial tóxico de combinaciones de estos insumos y sus metabolitos. Asimismo, se ha encontrado que algunos de estos compuestos son responsables por la feminización de peces y cocodrilos, además afectan el comportamiento migratorio del salmón y tienen al borde de la extinción a determinadas especies acuáticas (Aristizábal, 2017).

Según el Instituto Nacional de Salud de Colombia (INS), en el año 2017, las tres primeras causas de intoxicación más recurrentes en el país fueron por consumo de fármacos (33,7 %), sustancias psicoactivas (24,3 %) y plaguicidas (21,2 %), abarcando en conjunto un 79,2% de los eventos totales. El reporte también destacó que el 11,11% de muertes fue por causa de intoxicaciones por ingesta de fármacos (Tabla 1).

Por otra parte, los fármacos de alto consumo son fuente potencial de contaminación. Por ejemplo, entre los años 2012 al 2014 las ventas de acetaminofén ascendieron a casi dos billones de pesos, equivalentes a 137 millones de empaques (Tabla 2) (Silva, 2015), situación que pudo haber generado gran cantidad de desechos y productos parcialmente metabolizados debido al posible uso indebido e inadecuada disposición final, afectando al medio ambiente y la salud pública, teniendo en cuenta que aproximadamente entre el 1 al 2 % de la dosis suministrada de

acetaminofén se excreta sin cambio, principalmente por vía renal (Mancipe, Fernández y Fernández, 2010).

Tabla 1. Casos de intoxicaciones y muertes por sustancias químicas en Colombia en el año 2017
(Fuente: SIVIGILA, Instituto Nacional de Salud, 2017).

Grupo	Casos con Intoxicación	Porcentaje (%)	Casos con Muerte	Porcentaje (%)
Medicamentos	13372	33,70	29	11,11
Psicoactivos	9640	24,30	33	12,64
Plaguicidas	8423	21,20	150	57,47
Otras sustancias químicas	5320	13,40	27	10,34

Tabla 2. Unidades vendidas de acetaminofén en Colombia (en millones) (Silva, 2015).

Año	Producto Genérico	Producto de Marca	Total
2012	17456,2	20156,0	37612,2
2013	17480,6	24023,1	41503,7
2014	30399,9	26907,7	57307,6

Son pocos los estudios que tratan la presencia de fármacos en cuerpos de agua y su impacto en el medio ambiente. Estos son catalogados hoy en día como contaminantes emergentes. En 1976, en el estado de Kansas (EE.UU.) se divulgó el primer reporte de la presencia de fármacos en aguas residuales tratadas y su impacto negativo en el medio ambiente (Cartagena, 2011). En el año 2011 se publicó un estudio sobre el hallazgo de compuestos farmacéuticos en aguas subterráneas empleadas para el abastecimiento de diferentes acueductos públicos ubicados a lo largo del estado de California, donde se detectaron bajas concentraciones en el 2,3% de las 1231 muestras tomadas,

identificándose catorce fármacos. El acetaminofén estuvo presente en el 0,32 % de las muestras a una concentración máxima de 1,89 $\mu\text{g/L}$, siendo esta la más alta respecto al resto de fármacos detectados. Destaca el mismo reporte una alta presencia de pesticidas en las muestras analizadas, estando presentes en el 33% de estas (Fram y Belitz, 2011). En el año 2014, el Departamento de Salud de Minnesota (MDH) reportó la presencia de acetaminofén en el agua para consumo humano sin tratar a una concentración de 0,01 partes por millón (ppm), así como también se ha detectado a bajos niveles en aguas superficiales y residuales, tras lo cual el MDH, estableció un límite máximo de 200 ppm. También, en otros países como Alemania, España, Italia, Grecia, Francia, Canadá y Brasil se han realizado investigaciones sobre este tema el cual sólo a partir de los 90's despertó el interés de los investigadores (Cartagena, 2011).

En Colombia, algunos trabajos realizados reportan la presencia en cuerpos de agua de fármacos o sus metabolitos (por ejemplo, analgésicos, antihipertensivos, antibióticos), medios de contraste, citostáticos, hormonas y drogas ilícitas (Cartagena, 2011; Tejada, Quiñonez y Peña, 2014; Gil, Soto, Usma y Gutiérrez, 2012). En el año 2015, Hernández *et al.* detectaron más de 1000 compuestos farmacéuticos lícitos e ilícitos y sus metabolitos en muestras de aguas residuales tomadas de la planta de tratamiento de aguas El Salitre y superficiales del río Tunjuelo en Bogotá D.C. y en el distrito de irrigación la Ramada (Colombia), detectándose la presencia de acetaminofén, carbamazepina, claritromicina, diclofenaco, ibuprofeno, gemfibrozilo, lincomicina, losartán, valsartan, cocaína, entre otros. En otro trabajo, se evaluaron muestras tomadas de los embalses La Fe y Rio Grande, los cuales suplen dos plantas de tratamiento de agua potable para la ciudad de Medellín (Colombia), en las cuales se detectó la presencia de parabenos, filtros UV e ibuprofeno como los contaminantes más recurrentes, incluso en las muestras de agua tratadas en las plantas de tratamiento a concentraciones por debajo de los 80 ng/L , que aunque son concentraciones muy bajas, evidencian la ineficiencia de los métodos actuales en la remoción total de este tipo de contaminantes (Aristizábal, Botero, López y Peñuela, 2017). Botero-Coy *et al.*, en otra investigación publicada en el año 2018, en la cual tomaron muestras de aguas residuales tratadas en plantas de tratamiento en las ciudades de Bogotá y Medellín y en aguas residuales sin tratar del Hospital de Tumaco y del municipio de Florencia (Caquetá), se detectó la presencia de fármacos como azitromicina, ciprofloxacina y norfloxacina, siendo estos antibióticos de amplio

uso, también de antihipertensivos como losartán y valsartán, ello a concentraciones por encima de 1 µg/L, pero siendo el acetaminofén el principio activo que arrojó el mayor valor (> 50 µg/L).

En el año 2011, la Organización Mundial de la Salud (OMS), propone algunos parámetros de alerta con base en trabajos realizados en Australia, Reino Unido y Estados Unidos. Sin embargo, por los bajos niveles de concentración de fármacos reportados en agua para consumo humano hasta el momento, la OMS considera que esta problemática aún no llega a representar ningún riesgo para la salud humana. Sin embargo, actualmente la preocupación se centra en el daño al medio ambiente que estos contaminantes emergentes puedan estar causando, como son la presencia de antibióticos en el suelo y el agua, que pueden estar generando resistencia de algunos microorganismos y consecuentemente un desequilibrio en la flora natural (Cartagena, 2011), pero especialmente en los organismos acuáticos, en donde estudios han demostrado que el acetaminofén puede interferir en el normal desarrollo embrionario, afectando la reproducción, crecimiento, comportamiento, supervivencia y el funcionamiento normal del sistema endocrino de los peces, aunque estos se desarrollaron a niveles de concentración más elevados que los normalmente encontrados en el agua (The Minnesota Department of Health, 2014). También existe un riesgo asociado a otros tipos de fármacos como las hormonas, los cuales afectan a los peces debido a su efecto estrogénico o feminizantes sobre los machos, pudiendo alterar el equilibrio de géneros en estas especies acuáticas, reportándose una elevada presencia de peces hembras e intersexuados río arriba y río abajo de las plantas de tratamiento de aguas. También se ha reportado la presencia de antidepresivos de uso masivo en los tejidos cerebrales en peces río abajo de las plantas de tratamiento de aguas residuales (Harvard Health Publications, 2011).

Por esta razón, es necesario buscar alternativas cada vez más amigables con el medio ambiente, de reducir al máximo el impacto negativo que generan diferentes actividades humanas y de contar con fuentes simples que sirvan para combatir algunos problemas emergentes para el medio ambiente. Los exoesqueletos de camarones como material de partida para la preparación de carbón activado representan una opción interesante para tales fines, teniendo como principal ventaja el ser un material de desecho y que por ende se espera sea económico y disponible (Akhtar, 2015). Adicionalmente, los desechos de camarones representan entre el 40 al 50% de la biomasa total de estos (Rødde *et al.*, 2008).

1.5.2 Contaminación por colorantes

Uno de los colorantes más conocidos es el cristal violeta (violeta de genciana), el cual tiene un difícil tratamiento ya que, por ser un contaminante recalcitrante, es resistente a la digestión aeróbica y estable al exponerse a agentes oxidantes. El cristal violeta es un compuesto aromático soluble en agua, de naturaleza orgánica, ampliamente utilizado en la industria textil, de alimentos, curtiembres, producción de papel y pulpa, imprenta, elaboración de alfombras, etc. Se estima que alrededor de catorce mil toneladas de colorantes textiles son arrojadas cada año al medio ambiente (Fabbricino y Pontoni, 2016), acarreando graves consecuencias al medio ambiente (Daneshvar *et al.*, 2014).

Su presencia en los cuerpos de agua genera graves afectaciones a la vida acuática. Por ejemplo, los colorantes impiden la penetración de la luz solar al interior de la corriente del agua, reduciendo tanto la actividad fotosintética como la disolución de oxígeno al interior de esta. Algunos colorantes también pueden tener efectos cancerígenos y mutagénicos (Nelson e Hites, 1980).

La industria petroquímica también ha vertido gran cantidad de colorantes residuales utilizados en sus procesos. Así, la presencia de colorantes en cuerpos de agua ha aumentado con el tiempo debido a la constante descarga de estos agentes en las aguas naturales. La utilización de colorantes, particularmente de la industria textil, alimentos, cosméticos y papel, son una de las principales fuentes de contaminación de aguas. Los colorantes se caracterizan por tener una resistencia a la fotodegradación y a la oxidación (Fabbricino y Pontoni, 2016). Estos tipos de contaminantes se pueden acumular en los tejidos de animales acuáticos y, consecuentemente, entrar a la cadena alimenticia humana causando enfermedades mutagénicas y carcinogénicas al alterar la división mitótica. Además, la presencia de colorantes en las aguas efluentes disminuye la luminosidad de la biota acuática. Entre los colorantes contaminantes más comunes se encuentra, además del cristal violeta, el índigo carmina, debido a su alto uso en la industria textil (Kumari *et al.*, 2017). Los actuales tratamientos de aguas residuales emplean métodos convencionales que no

son del todo satisfactorios, al punto que se ha detectado que muchos compuestos persisten sin alteración alguna aún después de aplicar tratamientos terciarios (Renault, Sancey, Badot y Crini, 2009).

Debido a las razones anteriores, el desarrollo, evaluación y aplicación de técnicas que permitan la remoción de estos contaminantes emergentes o sus metabolitos, contribuiría a proteger el medio ambiente y a minimizar su efecto previniendo enfermedades y los efectos tóxicos en los humanos, animales y en el medio ambiente. Así, este estudio se enfocó en la carbonización y activación con diferentes agentes químicos de exoesqueletos de camarones que sirvieran en la eliminación y pérdida de la actividad funcional de dos contaminantes en aguas, esto con el fin de proponer alternativas descontaminantes que permitan minimizar la presencia de estos compuestos a un bajo costo ambiental, económico y energético.

2 JUSTIFICACIÓN

Teniendo en cuenta la necesidad de buscar alternativas cada vez más amigables con el medio ambiente, de reducir al máximo el impacto negativo que generan diferentes actividades humanas y de contar con fuentes simples que sirvan para combatir algunos problemas emergentes para el medio ambiente, se han seleccionado, en primera instancia, los exoesqueletos de camarones como material de partida para la preparación de adsorbentes, ello debido a que representa una opción interesante para tales fines, teniendo como ventajas el ser un material de desecho y que por ende se espera sea económico y disponible (Renault, Sancey, Badot y Crini, 2009; Bhalkaran y Wilson, 2016; Bina, Mehdinejad, Nikaeen y Attar, 2009), y en segunda instancia, seleccionándose como adsorbatos para este estudio los compuestos cristal violeta (violeta de genciana), compuesto orgánico catiónico alcalino (ChemAxon, 2018), el cual permite su cuantificación espectrofotométrica en la región del visible, facilitando el seguimiento al desempeño en la remoción en medio acuoso por todos los materiales adsorbentes estudiados, y el compuesto acetaminofén, ello por ser un fármaco representativo debido a su elevado consumo a nivel mundial y por ende de gran impacto en la salud pública en general, también por ser no ionizable a valores de pH neutro, presentar buena solubilidad en agua y absorbancia en la región del UV a 244 nm (ChemAxon, 2018), facilitando el desarrollo de los ensayos de remoción en medio acuoso.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo General

Determinar la capacidad descontaminante de los exoesqueletos de camarones y sus derivados en dos compuestos bioactivos de diferente naturaleza química.

3.2 Objetivos Específicos

- Mediante pruebas de caracterización, identificar los mejores materiales adsorbentes obtenidos por la activación de exoesqueletos con tres agentes químicos.
- Determinar las condiciones experimentales óptimas de adsorción de los adsorbentes estudiados en cristal violeta (catiónico) y acetaminofén (neutro).
- Evaluar la capacidad descontaminante de los mejores adsorbentes obtenidos.
- Comparar la capacidad descontaminante de los materiales obtenidos con un adsorbente comercial (carbón activado de origen mineral).
- Determinar los posibles mecanismos de adsorción de los materiales evaluados.

4 MARCO TEÓRICO

En la actualidad, los procesos convencionales de tratamientos de aguas como la cloración pueden eliminar alrededor del 50% de derivados químicos, en tanto que procesos como ozonización, oxidación avanzada, adsorción con carbón activado, nanofiltración y ósmosis inversa pueden lograr tasas mayores de eliminación. Por ejemplo, la ósmosis inversa puede alcanzar efectividades del 99% (Gil *et al.*, 2012).

Para los procesos de oxidación avanzada (fotooxidación, ozonización, oxidación húmeda, oxidación electroquímica u oxidación por ultrasonido) son necesarios, entre otros, una ventilación adecuada y oxígeno. En cada uno de estos métodos se deben supervisar y ajustar las condiciones necesarias para optimizar el proceso de descontaminación. Entre los procesos de descontaminación más costosos están la ósmosis inversa, intercambio iónico y la oxidación avanzada, mientras el método más eficaz y económico para la eliminación de contaminantes orgánicos de aguas residuales es el de adsorción (Gil *et al.*, 2012). Este proceso puede deberse a fisisorción caracterizado por enlaces de Van Der Waals, o adsorción química (quimisorción), donde netamente se forman enlaces covalentes. La adsorción química también puede ocurrir por atracciones electrostáticas (Markovitch y Agmon, 2007). Los distintos materiales adsorbentes se clasifican en naturales y sintéticos. Los naturales incluyen el carbón, arcillas, minerales, algas, musgos, zeolitas, y minerales. Éstos son muy económicos, abundantes y tienen potencial para la modificación y la mejora de su capacidad de adsorción. Cada adsorbente tiene su propia estructura porosa, superficie y área superficial. La capacidad adsorbente depende de las interacciones electrostáticas, área superficial, pH y temperatura del sistema (González, 2018).

4.1 Composición Química de los Exoesqueletos de Camarones

Según estudios, se estima que la materia seca de los exoesqueletos de camarones posee un contenido de proteína en el rango del 33 al 40%, quitina entre el 17 al 20% y cenizas (minerales) en un rango del $34 \pm 2\%$, siendo compuesto mayoritariamente por carbonato de calcio, seguido de

otros elementos como Na y Mg. También se ha reportado un contenido lipídico del 0,3 al 0,5% y de pigmentos como astaxantinas a una concentración entre 14 y 39 mg/kg (en base húmeda) (Rødde, Einbu y Vårum, 2008). Por otra parte, la hidrólisis enzimática realizada al material proteico de los exoesqueletos de camarones ha mostrado que la glicina es el aminoácido predominante, seguido de alanina, lisina, leucina, y asparagina. La presencia de proteínas es responsable de su desagradable olor al descomponerse (Ambigaipalan y Shahidi, 2017).

La quitina se destaca por su gran interés económico y científico, siendo este el segundo polímero de origen natural más abundante en la naturaleza después de la celulosa, siendo esta última de origen vegetal, mientras la quitina es en su gran mayoría de origen animal (principalmente de invertebrados) obtenida también de las paredes celulares de algunos microorganismos y hongos (*Mucoraceae*) (Aranaz *et al.*, 2009; Zargar, Asghari y Dashti, 2015). La quitina es un polisacárido lineal formado por los residuos N-acetil-2-amino-2-deoxy-D-glucosa unidos por un enlace β (1-4), lo que la hace insoluble en medio ácido (Aranaz *et al.*, 2009).

4.2 Características del Carbón Activado

El carbón activado es un compuesto químico cuyo componente principal es el carbono (C), considerado macroscópicamente un material amorfo el cual es una modificación alotrópica del grafito. Sin embargo, químicamente no está bien definido y aún se sigue buscando una correcta descripción de su estructura. También puede contener heteroátomos como son O, H, N, P y S, cuya presencia está condicionada al material precursor y al modo de activación (Plaza, 2015).

El carbón activado posee una elevada área superficial, estructura microporosa y una química en su superficie conformada en general por grupos carboxílicos, fenólicos, cetonas, quinonas, hidroquinonas y aldehídos que le confieren su poder adsorbente, y cuyas propiedades dependen del material precursor y del método de activación (Asimbaya, Rosas, Endara y Guerrero, 2015). También posee una estructura microcristalina, la cual difiere del grafito en que sus capas microcristalinas son mucho menos ordenadas, ello a causa de los heteroátomos presentes en su composición como el oxígeno y el hidrógeno, así como también a la presencia de sitios activos

disponibles en su estructura. Otra diferencia es la separación entre sus capas, donde en el carbón activado esta reportada entre los 0,34 a 0,35 nm, mientras que en el grafito es de 0,335 nm (Paredes, 2018).

Complementando lo anterior, la orientación de las capas microcristalinas también es diferente, y está menos ordenada en los carbonos activados y se conoce como "turboestrático". Tal desorden microcristalino de la lámina es causado por la presencia de heteroátomos tales como oxígeno e hidrógeno y por defectos de sitios disponibles en la red del carbón activo. De acuerdo con la capacidad de grafitación de los carbonos activados, se pueden clasificar en dos tipos, no grafitico y grafitico (Paredes, 2018; Plaza, 2015). El carbono no grafito activado muestra una fuerte reticulación entre los cristales vecinos orientados al azar durante la carbonización, formando una masa rígida inmóvil, con una estructura microporosa bien desarrollada, que se conserva incluso a altas temperaturas. La formación de estructura de estos carbonos activados con fuertes enlaces cruzados se promueve por la presencia de oxígeno o por una insuficiencia de hidrógeno en la materia prima original. En cuanto al carbono de grafito, el carbono grafito activado está formado por cristales elementales, que son móviles y tienen una reticulación débil desde el comienzo del proceso de carbonización (Plaza, 2015). El carbón activado obtenido tiene una estructura porosa menos desarrollada, que se promueve por el contenido de hidrógeno en el material original. Los cristales tienen una gran cantidad de capas de grafito orientadas paralelamente entre sí, donde después de la eliminación del carbono no organizado, el crecimiento de los cristales continúa, probablemente mediante la adición de láminas o incluso de grupos láminas (Plaza, 2015).

La activación física o térmica se puede hacer con vapor de agua, CO₂ o aire. Se puede realizar primero la carbonización del precursor (pirólisis), seguido de su activación, o ambos procesos a la vez (Plaza, 2015; González, 2018). La pirólisis demanda un mayor gasto energético, además la activación física se desarrolla a temperaturas mayores que la activación química. Así, un mayor tiempo de pirólisis da un menor rendimiento. La activación química permite el desarrollo de áreas superficiales y microporosidades iguales o superiores con respecto a la activación física (Asimbaya, Rosas, Endara y Guerrero, 2015; Plaza, 2015). Además, en la activación química se deben realizar lavados y neutralización de los productos obtenidos a fin de remover los agentes activadores, haciendo que este proceso sea menos amigable con el medio ambiente (Plaza, 2015).

Actualmente, se dispone de varios activadores químicos entre los que se encuentran sales, ácidos y bases, siendo los más comunes el H_2SO_4 , ZnCl_2 , H_3PO_4 , KOH y NaOH , los cuales pueden actuar ya sea como agentes deshidratantes u oxidantes, y cuya función principal es favorecer la deshidratación de la estructura macromolecular carbonosa, así como también penetrar al interior de la estructura del precursor y provocar su hinchamiento, desarrollando una estructura más porosa en el material, por lo cual el grado de impregnación del precursor es también un factor determinante en el resultado final (Plaza, 2015). Por lo tanto, desde el punto de vista estructural y de tamaño de poro, cada agente activador otorga propiedades particulares al producto final. De dichos activadores químicos, se destacan las siguientes características (González, 2018; Ambigaipalan y Shahidi, 2017):

4.2.1 Cloruro de Zinc (ZnCl_2)

Induce la formación uniforme de microporos (<2 nm), aumentando el tamaño del poro con el aumento en la concentración del ZnCl_2 .

4.2.2 Ácido Fosfórico (H_3PO_4)

La concentración de este ácido afecta el volumen final de microporos. Altas cantidades inhiben el desarrollo de los microporos en el carbón activado, promoviendo a cambio la formación de mesoporos (2 a 50 nm) y macroporos (>50 nm).

4.2.3 Hidróxido de Sodio e Hidróxido de Potasio

Estos dos álcalis no promueven el desarrollo de mesoporos y macroporos, en cambio producen una amplia cantidad de microporos estrechos en el carbón activado. Adicionalmente, se debe tener en cuenta la relación entre el álcali y el material de partida, además altas concentraciones causan la desintegración del precursor (González, 2018).

4.3 Carbón Activado y Relación de su Microestructura con el Poder Adsorbente

El carbón activado es definido como el carbón que ha sido tratado con oxígeno para aumentar la microporosidad y el área superficial. El término "activado" es comúnmente utilizado para describir el área de superficie mejorada. El carbón activado es considerado como un adsorbente universal (Plaza, 2015). Por otra parte, la materia orgánica carbonizada también es llamada biocarbón y es capaz de secuestrar carbón en los suelos. Este biocarbón se obtiene de la carbonización de la biomasa donde el hidrógeno y el oxígeno permanecen en su estructura junto con la ceniza producida de la biomasa, sin embargo, la composición exacta depende de su fuente y el proceso de activación (González, 2018).

Existen estudios en los cuales se ha investigado la eliminación de amoxicilina usando carbón activado como adsorbente. Asimismo, ha sido efectivo para la adsorción de benceno y tolueno en baja concentración (200 ppm) a través de los estrechos microporos (<0,7 nm) formados por su activación con álcalis. Esto genera capacidades de adsorción de 34 g benceno/100 g y 64 g tolueno/100 g (Peñate, 2016). Los adsorbentes de carbón activado más ampliamente utilizados tienen un área específica del orden de 200 a 500 m²/g, pero los "carbones super-activados" tienen superficies de hasta 3000 m²/g, y el volumen de poro va del orden de 0,20 a 60 cm³/g. Además, el área superficial en carbonos activados contiene poros, que se clasifican en tres grupos de acuerdo con la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC): microporos (diámetro <2 nm), mesoporos (2- 50 nm), y macroporos (diámetro > 50 nm) (Plaza, 2015). Los microporos son los más importantes debido a su gran área superficial que les da una mayor capacidad de adsorción, mientras que los mesoporos y los macroporos sirven como una forma de acceso de las moléculas hacia los microporos (Plaza, 2015; González, 2018). El volumen total de poro depende no solo del aumento de la temperatura, sino también del aumento del tiempo de remojo cuando la temperatura es constante durante su producción. Al hacer una comparación entre varios carbonos activados producidos a partir de desechos, aquellos obtenidos de biomásas agrícolas son mucho mejores que los producidos por otros residuos abundantes como llantas usadas, produciendo áreas hasta de 1260 m²/g. Tanto el tamaño como la distribución de microporos, mesoporos y macroporos determinan las propiedades adsorbentes de los carbonos activados. Por ejemplo, el tamaño de poro pequeño no atrapará gran cantidad de contaminante y los poros dilatados pueden no ser capaces de retener pequeños adsorbatos, ya sean moléculas polares cargadas o compuestos apolares sin

carga (López, 2004). Usualmente, los materiales con mayor contenido de lignina (por ejemplo, semillas de uva) desarrollan carbones activados con estructura macroporosa, mientras que las materias primas con mayor contenido de celulosa (albaricoque, cáscaras de almendras) producen carbones activados con una estructura predominantemente microporosa (González, 2018).

Los grupos funcionales de superficie tienen efectos significativos en las propiedades de superficie del carbón activado en el intercambio de iones y otras propiedades. El carbón activado muestra grupos funcionales tales como carboxilo, carbonilo, fenoles, lactonas y otros en su estructura química. La naturaleza y cantidad de los grupos de oxígeno de superficie que se encuentran en el carbón activado depende del precursor y del tratamiento de activación (Plaza, 2015). Estas funcionalidades de grupos carbono-oxígeno de ácido (carboxílico, lactónico) y no ácido (carbonilo, éter, quinona) evolucionan como CO_2 y CO , respectivamente, después de la descomposición térmica. La basicidad de la superficie está asociada con la presencia de carbonilos, cromolina, pirona y estructuras tipo Lewis libres de oxígeno, mientras que el comportamiento ácido está relacionado con grupos que tienen oxígeno (ácidos carboxílicos, anhídridos, lactonas y fenoles). Las superficies básicas son favorables para la adsorción de líquidos ácidos y gases (SO_2), y las superficies ácidas son adecuadas para la adsorción de líquidos y gases básicos (amoníaco). Los grupos funcionales que contienen oxígeno son uno de los grupos más comunes. Los grupos fenólicos también evolucionan como CO , similar a los no ácidos, mientras que el anhídrido da lugar a CO y CO_2 . El carbón activado en su superficie puede estar protonado (COH^{2+}), neutro (COH) o ionizado (CO^-). Aquellos con superficies protonadas se conocen como carbones tipo H, mientras que las superficies ionizadas se conocen como carbones tipo L (Liu *et al.*, 2018; Hesas, Arami – Niya, Wan Daud y Sahu, 2013; Plaza, 2015).

4.4 Precursores Vegetales del Carbón Activado

El carbón activado se produce a partir de precursores orgánicos que contengan un elevado contenido de carbono y baja cantidad de cenizas (Bastidas, Buelvas, Márquez y Rodríguez, 2010; Plaza, 2015), destacándose el origen vegetal de muchos de estos, incluyendo maderas, vástagos, cáscaras y semillas (Tabla 3).

Tabla 3. Algunos precursores en la producción de carbón activado (González, 2018).

Vástagos	Maderas	Semillas	Residuos	Cáscaras	Otros
Palma	Eucalipto	Algodón	Tabaco	Coco	Arroz
Algodón	Pino	Guayaba	Té	Maní	Agar
Uva	Manzano	Uva	Café	Pistachos	Maicena
Ciruela	Naranja	Acacia	Piña	Nueces	Gelatina
Arveja	Tamarindo	<i>Albizia lebbek</i>	Vid	Albaricoque	Corcho

De los anteriores, la madera y la cáscara de coco son los precursores vegetales más empleados para la elaboración de carbón activado a gran escala (González, 2018).

También existen precursores de origen mineral, entre los que se encuentran el carbón mineral y lignitos, cuyo método de activación principal es el físico. Estos tienen la ventaja de contar con un contenido elevado de carbono, permitiéndoles desarrollar de manera más fácil una estructura porosa. Sin embargo, tienen la desventaja de ser precursores costosos y de difícil acceso (Plaza, 2015).

4.5 Posibles Mecanismos de Adsorción del Carbón Activado

Existen diversos mecanismos involucrados en la adsorción de carbones activados, incluyendo intercambio iónico y enlace hidrofóbico, ya que muchos contaminantes poseen grupos funcionales hidrofílicos e hidrofóbicos. Las partes polares de la molécula interactúan con los grupos funcionales polares vía enlaces de hidrógeno, fuerzas de Van der Waals, fuerzas de Debye o interacciones ion-ion. Sin embargo, las porciones hidrofóbicas de la molécula interactúan con la superficie basal vía enlace hidrofóbico el cual es un proceso netamente entrópico (VanDer Kamp, Qiang, Aburub y Wurster, 2005). También existen mecanismos de adsorción mediados por atracciones electrostáticas entre grupos funcionales presentes tanto en el adsorbato como en el adsorbente, y cuyo estado de ionización dependerá del pH del medio, del punto de carga cero

(PZC) y del tipo de grupos funcionales que posea el adsorbente (ácidos o básicos), así como de la naturaleza química del adsorbato (Liu *et al.*, 2018), que al final favorecerá la unión de adsorbatos y adsorbentes en el evento de poseer cargas opuestas.

Sin embargo, el poder adsorbente de los carbones activados está atribuido principalmente a sus superficies complejas, estando compuestas por regiones hidrofóbicas (superficie de carbón basal) y una gran variedad de regiones polares conteniendo grupos funcionales con conteniendo de oxígeno. Así, el contaminante puede adsorberse específicamente con un grupo funcional particular en la superficie o no específicamente sobre la superficie del carbón basal. También interacciones no específicas pueden ocurrir por pérdida de la estructuración del agua después de la adsorción alrededor de los sitios de absorción no polares por enlaces hidrofóbicos (VanDer Kamp, Qiang, Aburub y Wurster, 2005).

4.6 Contaminantes Emergentes Seleccionados

En términos generales, los contaminantes emergentes se pueden definir como aquellos agentes que tradicionalmente no habían sido de gran impacto negativo al medio ambiente, y por ende, no fueron preocupación por parte de las autoridades ambientales, principalmente porque había sido escasa la presencia de estos compuestos en el medio ambiente. Sin embargo, debido a su presencia cada vez más significativa en, por ejemplo, cuerpos de aguas, y a que la comunidad científica ha hecho un llamado para mirar hacia esta silenciosa problemática, se le ha denominado de dicha manera a estos compuestos, ya que emergen como una nueva clase de contaminantes que amenazan la salud pública y ambiental (Cartagena, 2011; Ariztizábal, 2017). Como ejemplo de estos contaminantes emergentes tenemos a los colorantes y medicamentos, de los cuales se han seleccionado para el presente trabajo los siguientes:

4.6.1 Cristal Violeta

El cristal violeta (Figura 1), también conocido como violeta de metilo o violeta de genciana, es un colorante orgánico catiónico empleado en la industria textil, pinturas, tintas de impresión,

como indicador de pH y en tinción de Gram. También se usa en el tratamiento de infecciones por hongos en la boca (candidiasis), en los pezones de madres lactantes, pliegues de la piel o en la vulva o vagina. También es útil contra algunas infecciones bacterianas de la piel (Hesperian Health Guides, 2018). Este es un compuesto irritante, que provoca lesiones oculares graves, es nocivo en caso de ingestión, muy tóxico para los organismos acuáticos y con efectos nocivos duraderos (Winkler, 2018). Su masa molecular es de 407,75 g/mol, fórmula $C_{25}H_{30}ClN_3$, pKa de 4,83 fuertemente básico y es soluble en agua (4,0 g/L a 25°C) (ChemAxon, 2018; Winkler, 2018).

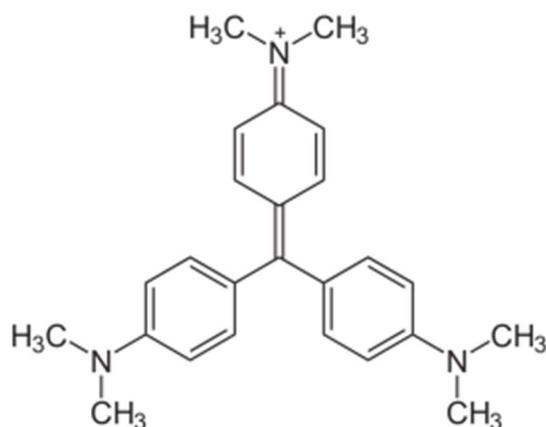


Figura 1. Estructura química del cristal violeta (ChemAxon, 2018)

4.6.2 Acetaminofén (Paracetamol)

El acetaminofén (Figura 2) es un fármaco antiinflamatorio no esteroideo muy soluble en agua (11,1 mg/mL), sin valor de PZC, con un valor de pKa ácido de 9,46 (ChemAxon, 2018) (por ende, no ionizable a valores de pH neutros y ácidos) y con un peso molecular de 151,163 g/mol (Moussavi, Momeninejad, Shekoohiyan y Baratpour, 2017; ChemAxon, 2018; Farmacopea de los Estados Unidos de América (USP), 2016)

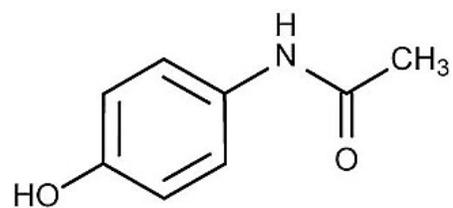


Figura 2. Estructura química del acetaminofén (ChemAxon, 2018).

5 ESTADO DEL ARTE

Existen pocos estudios donde se emplean exoesqueletos de camarones para la adsorción de colorantes. Por ejemplo, en el 2014, Daneshvar *et al.* empleó exoesqueletos extraídos de *Penaeus indicus*, los cuales fueron capaces de adsorber el colorante aniónico Azul Ácido 25, siendo mayor la adsorción a pH de 2 cuando el colorante está cargado negativamente con el grupo N-acetilo del adsorbente protonado. La cantidad adsorbida también estuvo influenciada por la disponibilidad de sitios de unión sobre la superficie del adsorbente, así como por el gradiente de concentración y la fuerza de interacción entre las moléculas del adsorbato y el adsorbente, tiempo de contacto, salinidad, tamaño de partícula y fuerza iónica.

En otro estudio, se evaluó la remoción de mezclas de dos colorantes (Rojo Directo 80 y Azul Directo 71) empleando como adsorbente, residuos de conchas de dos especies diferentes de camarones (*Aristaeomorpha foliacea* y *Aristeus antennatus*), obteniéndose una remoción superior al 90% en un tiempo de contacto de dos horas a una concentración de adsorbente de 2,1 mg/mL (Fabbricino y Pontoni, 2016).

En el 2016, Gopi *et al.* emplearon quitina extraída de exoesqueletos de camarones para la remoción de cristal violeta, obteniendo porcentajes de remoción del 79,13 % y una capacidad de adsorción de 39,6 mg/g.

En otro trabajo, se realizó la carbonización de exoesqueletos de camarones y su posterior activación empleando ácido fosfórico (H_3PO_4), obteniéndose un tamaño promedio de poro de 4,5 nm y un área superficial de 560,6 m^2/g . Este material mostró mejor adsorción de azul de metileno a pH superior a 8, debido a la desprotonación de los grupos fosfato, hidroxilo y carboxilo del adsorbente, creando una carga negativa, atrayendo las cargas positivas del colorante. Caso contrario acontece en condiciones ácidas, donde los grupos funcionales del adsorbente se encuentran protonados, generando repulsión entre estos y el adsorbato reduciendo su adsorción. También, mostró una disminución de la velocidad de adsorción con el tiempo debido a la saturación gradual de sitios de adsorción y repulsión entre las moléculas adsorbidas sobre la

superficie y las moléculas del adsorbato. El mecanismo de adsorción resultó ser Langmuiriano, endotérmico y espontáneo (Liu *et al.*, 2018). En el caso de estudios en los cuales se haya empleado exoesqueletos de camarones y sus carbones activados en la remoción de acetaminofén, estos no fueron hallados hasta la fecha de finalización del presente trabajo. En otro estudio para la producción de carbón activado, se empleó cascarilla de arroz y café como materiales precursores, los cuales ya se han aplicado en la adsorción de norfloxacin y cristal violeta (Paredes, 2018).

Así que este estudio pretende realizar un análisis meticuloso de los resultados de la activación química de exoesqueletos de camarones con tres agentes diferentes, sometiendo este precursor a un proceso de carbonización a 500°C y luego su activación química con ácido fosfórico (H₃PO₄), hidróxido de sodio (NaOH) y cloruro de zinc (ZnCl₂).

6 MATERIALES Y MÉTODOS

6.1 Materiales

Como material adsorbente de referencia se empleó un carbón activado comercial en polvo de origen mineral (litinio) (Bell Chem Internacional S.A, Rionegro, Colombia) activado con vapor a alta temperatura (activación física), y un volumen de poro entre 0,35 a 0,36 cm³/g, al cual se le denominó como **CAC**. Para el proceso de activación química de los exoesqueletos de camarones, se empleó una solución de H₃PO₄ al 85 % (Carlo Erba, Milán, Italia). El NaOH y el ZnCl₂ empleados fueron marca Merck (Darmstadt, Alemania). El reactivo cristal violeta empleado fue marca Sigma Aldrich, San Luis, Misuri, USA. El acetaminofén fue donado por Laboratorios Laproff S.A, Sabaneta, Colombia.

6.2 Métodos

6.2.1 Obtención y Tratamiento Preliminar de los Exoesqueletos

Los exoesqueletos de camarones empleados son originarios del municipio de Tumaco, departamento de Nariño, siendo previamente secados bajo el sol para hacerlos más manipulables y poder realizar su transporte y molienda. Luego fueron transportados por vía aérea hasta la ciudad de Medellín. Posteriormente, se secaron en horno a 150°C durante 30 minutos para evitar su descomposición bacteriana. Seguidamente, fueron molidos en un molino de cuchillas (Willey Arthur Thomas Co, Filadelfia, Estados Unidos) y despigmentados con hipoclorito de sodio (NaClO) al 15% por 5 días, para luego ser neutralizados con HCl 1,0 M, filtrados al vacío, secados a 100°C en estufa de bandejas (Mettler, Alemania) y pasados por malla número 100 (150 µm). Con este proceso, se buscó que los compuestos aminados solubles y volátiles de bajo peso molecular hayan sido eliminados.

Seguidamente, se pasaron 243 g de exoesqueletos por malla 200 (75 µm), y se sometió a lavados sucesivos con agua destilada en un beaker de 1,0 L, seguido de sonicación a 40°C por 30

minutos (ELMA, Ref. Elmasonic E 15H, Alemania) agitando ocasionalmente. Este proceso se repitió varias veces con el fin de remover posibles impurezas presentes en el material, realizando mediciones en un pH metro digital (Radiometer Copenhagen, Ref. PHM 93 pH meter, Francia) hasta un valor de pH constante $\sim 9,05$. Seguidamente, los exoesqueletos se sometieron a secado en estufa de bandejas (Diseños Electrónicos Especiales, Medellín, Colombia) a 70°C por 24 h y luego a 100°C por 38 h para la total eliminación de la humedad. Luego se tamizó en malla 200 a fin de eliminar los aglomerados formados, obteniéndose un rendimiento del 81,70%. A este material se le denominó **EE**.

6.2.2 Carbonizado de Exoesqueletos de Camarones Puros Secos

Se agregaron 187,04 g de EE en una cápsula de porcelana y se ubicó en un reactor conformado por una mufla eléctrica (KSY-6D-16B, Electric Furnace Factory, Francia). conectada a un cilindro de Nitrógeno (N_2) al 99,995% de pureza (Cryogas, Medellín, Colombia) a través de un tubo de cuarzo ubicado en la parte posterior de la mufla (Figura 3), siendo este sistema el mismo que se empleó en todos los procesos de pirólisis y activación química.

Se ubicó la cápsula con el material a carbonizar al interior del reactor y se inició el flujo de N_2 a 60 mL/min, con el fin de desplazar el O_2 presente e iniciar la formación de la atmósfera inerte al interior de la cámara de carbonización y evitar la oxidación de los materiales de partida. Seguidamente, se inició calentamiento a un gradiente inicial de $5,7^{\circ}\text{C}/\text{min}$ finalizando a $2,9^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta alcanzar los 500°C , manteniendo estas condiciones por dos horas. Finalizado el tiempo, se apagó la mufla a fin de enfriar el sistema, manteniendo el flujo de nitrógeno hasta una hora después para impedir el ingreso de O_2 y la oxidación del material. Posteriormente, se tamizó el material carbonizado en malla número 200 obteniéndose un rendimiento del 53,56%. Este adsorbente se denominó **CB**, siendo a la vez uno de los materiales de partida para su activación química con diferentes agentes.



Figura 3. Reactor para la carbonización (pirólisis) y activación química de los EE.

6.2.3 Activación Química de exoesqueletos (EE) y carbonizados (CB) como materiales de partida

Se emplearon las mismas condiciones descritas en el proceso de pirólisis, pero a un tiempo de permanencia de una hora. Para la obtención de los carbones activados, se emplearon los exoesqueletos de camarones (EE) y los carbonizados (CB) como materiales de partida, usando hidróxido de sodio (NaOH), cloruro de zinc ($ZnCl_2$) y ácido fosfórico (H_3PO_4) al 85% como los activadores químicos seleccionados. Se advierte que, debido a la escasa disponibilidad de exoesqueletos de camarones y su difícil consecución en la ciudad de Medellín, no fue posible la elaboración por duplicado de cada uno de los materiales acá estudiados. También cabe resaltar que se realizaron los procesos de activación a diferente proporción de precursor : agente activador con el fin de detectar la mejor relación entre estos dos componentes y así obtener el mejor material, toda vez que la proporción de agente activador es determinante en el tamaño de poro del material adsorbente obtenido (González, 2018).

6.2.4 Activación Química con Ácido Fosfórico (H_3PO_4).

Se empleó una solución de H_3PO_4 al 85 % impregnando con este 6,0 g de cada precursor directamente en crisoles separados, homogenizando muy bien empleando una varilla de vidrio. Las proporciones sólido: líquido y condiciones experimentales se muestran en la Tabla 4. Seguidamente, se introdujeron los materiales a la mufla y se continuó con el proceso de activación química a las condiciones ya descritas. Finalizado cada proceso, se realizó neutralización de los carbones con KOH 0,1 N con el fin de eliminar el H_3PO_4 residual, empleando el pH metro digital hasta la obtención de un valor de pH cercano a 7, seguido de tres lavados con agua destilada caliente y filtraciones al vacío secuenciales. Posteriormente, el material se secó en estufa de bandejas a $100^\circ C$ por 48 horas y se pasó por malla 200 (Tabla 4).

6.2.5 Activación Química con Hidróxido de Sodio (NaOH).

Se llevó a cabo a varias proporciones de material de partida: agente activador según se describe en la Tabla 5, empleando NaOH en cristales y mezclando directamente con el precursor, ello debido a que en ensayos previos se mezclaron en fase líquida, obteniéndose materiales sólidos, lejos de tener un aspecto carbonoso, por lo cual se procedió a realizar la mezcla en fase sólida a la espera de obtener mejores resultados. Para ello, fue necesario el uso de un mortero y un pistilo a fin de lograr la maceración de los cristales de NaOH y su homogenización con el material de partida. Seguidamente, se introdujeron los materiales a la mufla y se continuó con el proceso de activación química a las mismas condiciones anteriormente descritas. Finalizados los procesos térmicos en la mufla, se realizó la neutralización de los carbones obtenidos con HCl 0,1 N a fin de eliminar el NaOH residual, empleando el pH metro digital hasta un valor cercano a 7, seguido de tres lavados con agua destilada caliente, intercalado con filtración al vacío. La fase sólida obtenida se secó en estufa a $100^\circ C$ por 48 horas. Luego se pasó el material por malla número 200.

6.2.6 Activación Química con Cloruro de Zinc ($ZnCl_2$).

Se emplearon las mismas condiciones descritas en la activación con ácido fosfórico. Las características de los productos obtenidos se listan en la Tabla 6.

6.3 Caracterización Fisicoquímica de los Materiales Adsorbentes

6.3.1 Contenido de Humedad

Se determinó mediante el uso de una balanza de humedad (OHAUS, MB200, U.S.A.), la cual mide constantemente la pérdida de peso a medida que el material es calentado hasta los 100°C durante 5 minutos.

6.3.2 Densidad verdadera (ρ_{ver})

Esta fue determinada mediante picnometría de gases, la cual se basa en el desplazamiento al volumen de un gas ideal causado por un material sólido, y cuya diferencia es el volumen real del sólido, que, junto con el peso exacto del respectivo material medido en balanza analítica, se calcula la densidad real del sólido en g/cm^3 . Este método se basa en la ley de Boyle-Mariotte aplicada al comportamiento de gases ideales. Se empleó un picnómetro de helio (Micromeritics, referencia AccuPyC II 1340, Norcross, U.S.A), introduciendo una cantidad de cada material adsorbente en el picnómetro pesada en balanza analítica (OHAUS, Pioneer PA 214, N.J., U.S.A.).

6.3.3 Densidad Aparente (ρ_{ap})

Es la relación de la masa y el volumen aparente (en el espacio) de un material. Se llevó a cabo empleando una probeta de vidrio graduada de 10 mL con escala de 0,1 mL para la medición del volumen y una balanza electrónica (BrecKnell Modelo MBS-300, Fairmont, U.S.A.) para el pesaje del adsorbente, agregando en la probeta una cantidad determinada de cada adsorbente para luego obtener su volumen.

6.3.4 Porosidad (ε)

Se define como la medida de espacios vacíos en un material, siendo la fracción del volumen de espacios vacíos sobre el volumen total con valores entre 0 a 1 o expresado como porcentajes entre 0 y 100 % (Benoît, 1982). Se obtuvo al aplicar la *Ecuación 1*:

$$\% \varepsilon = [1 - (\rho_{ap} / \rho_{ver})] \times 100 \% \quad (Ec. 1)$$

6.4 Área Superficial Específica (BET)

Se empleó nitrógeno como adsorbato en un sortómetro marca Micrometrics, (modelo ASAP 2020 PLUS, Norcross, U.S.A.). Las muestras fueron pretratadas por 240 minutos a 10°C/min hasta llegar a 350°C bajo condiciones de vacío para desgasificación. Igualmente, cada muestra fue puesta en estufa a 80°C por mínimo de 24 horas antes de su análisis a fin de eliminar la humedad residual del material. El cálculo se realizó por la isoterma de BET según la *Ecuación 2*:

$$1/(X*(P_o/P)-1) = C-1/X_m C*(P/P_o) + 1/X_m C \quad (Ec. 2)$$

Donde, P es la presión parcial del absorbido, P_o es la presión de vapor saturado, X es la masa de contaminante absorbido, X_m es la masa del contaminante absorbido en la monocapa y C es la constante relacionada con el calor de adsorción (Plaza, 2015). El área superficial se obtiene al aplicar la *Ecuación 3*:

$$S = X_m * N_a * A / (M * w) \quad (Ec. 3)$$

Donde, S es el área superficial específica, A es el área de la molécula de nitrógeno (16,2 x 10⁻²⁰ m²), N_a es el número de Avogadro, M es 28,0 g/mol y w es el peso de muestra.

6.5 Barrido UV/Vis, Conductividad y pH de los Adsorbentes

Las medidas de conductividad, pH y barrido en UV/vis en medio acuoso de los adsorbentes se llevaron a cabo con el fin de determinar la presencia de compuestos solubles orgánicos e inorgánicos en medio acuoso después de los procesos de neutralización y lavado de cada adsorbente que pudieran interferir en las cuantificaciones espectrofotométricas, especialmente en la región del UV, además de determinar su efecto en el pH y la conductividad de cada material adsorbente.

Para ello, se pesaron 20,0 mg de cada adsorbente en una balanza analítica (OHAUS, Mod. Pioneer, Ref PA214, U.S.A.), dispersándose en 20 mL de agua destilada en vasos de precipitados de 50 mL, para obtener una concentración de 1,0 mg/mL. Luego, empleando agitadores magnéticos, se mezclaron durante 20 min a una velocidad de 100 rpm. Finalizado el tiempo de agitación, se procedió a iniciar cada una de las pruebas.

El barrido en UV/Vis se realizó empleando el espectrofotómetro UV/Vis con arreglo de diodos (Mettler Toledo UV5 LabX[®] ready, Suiza). Se realizaron las mediciones por triplicado tomando alícuotas de cada solución de adsorbente de aproximadamente 1,5 mL, filtrando en filtro de tamaño de poro 0,45 μm , empleando para ello una jeringa de 5,0 mL y una cánula metálica, antes de depositar la solución en la celda. Como blanco se utilizó agua destilada. Las mediciones se realizaron en el rango de longitud de onda entre los 190,0 nm hasta los 1100,0 nm. Luego, estos valores se ajustaron a un factor de dilución de 1/25.

Las mediciones de pH y conductividad se realizaron empleando un conductímetro y pH metro digital (EC600, Extech Instruments, Massachusetts, U.S.A.) a temperatura ambiente. Se introdujo la sonda directamente en cada vaso de precipitados que contenía cada mezcla de agua y adsorbente.

6.6 Análisis Elemental y de Tamaño de Partícula por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Se realizaron a temperatura ambiente utilizando un microscopio electrónico SEM (Joel 6490LV, Peabody, MA, U.S.A.) a un voltaje acelerado de 20 kV. El polvo se fijó en porta muestras de aluminio con cinta adhesiva y se recubrió con una capa de 5 nm de oro usando una cámara de vacío (Desk IV, Denton Vacuum, Moorestown, N.J., U.S.A.) operado a un vacío de 50 mm de Hg por 10 minutos, 300 W y atmósfera de argón. Los rayos X se detectaron por escaneo lineal de superficie por 90 segundos empleando una aceleración de 15 kV y 10 mm de profundidad de campo y 50 μm de penetración.

6.7 Determinación del tipo de Grupos Funcionales por Titulación Boehm

Se pesaron por cuadruplicado y por separado 0,1 g de cada adsorbente en beakers de 25 mL. Luego, a cada uno se adicionó 10 mL de las siguientes soluciones, según el tipo de grupo funcional a determinar. Así, para grupos ácidos se agregó NaOH 0,1 M; Na_2CO_3 0,05 M y NaHCO_3 0,05 M. Para titular sitios básicos se usó HCl 0,1 M. Las soluciones se sometieron a agitación por 24 h. Luego se tomaron alícuotas de 5 mL filtrando cada una con un filtro de 0,45 μm . Posteriormente, se tituló el NaOH y los carbonatos con HCl 0,1 M usando como indicador fenolftaleína y verde bromocresol, respectivamente, mientras que el HCl 0,1M se tituló con NaOH 0,05 M empleando como indicador fenolftaleína. La magnitud de grupos se determinó mediante cálculos estequiométricos, sabiendo que para los ácidos el NaOH neutraliza los grupos carboxílicos, lactónicos y fenólicos, mientras que el Na_2CO_3 neutraliza a los grupos carboxílicos y lactónicos. Además, el NaHCO_3 solo neutraliza a los grupos carboxílicos. El carácter básico superficial se determinó a partir de la cantidad de HCl que neutralizó a cada adsorbente (Boehm, 2002).

6.8 Determinación del Punto de Carga Cero (PZC)

Se determinó dispersándose por separado 10,0 mg de cada adsorbente en 10 mL de diferentes soluciones acuosas conteniendo diferentes valores de pH (1, 2, 3, 5, 6, 8, 10 y 12). Las lecturas se hicieron en un equipo medidor de potencial zeta (ZetaSizer, Nano-ZS90 nano Series, Malvern Instruments Ltd., UK,) dotado de un láser estándar de 633 nm, acoplado al programa Zetasizer, Versión 7.10. Las cuantificaciones se realizaron por triplicado a 25°C con un tiempo de

equilibrio de 2 minutos. El potencial zeta se determinó de acuerdo al principio de velocimetría de láser doppler usando celdas de poliestireno y las muestras se analizaron entre 12 a 16 ciclos con un voltaje de 4 mV.

6.9 Caracterización por Espectroscopia Infrarroja por Transformadas de Fourier (FT-IR)

Se llevaron a cabo en un espectrofotómetro FT-IR (IRAffinity-1, Shimadzu Corporation, Kioto, Japón), en un rango entre 4000 a 400 cm^{-1} , a 16 barridos con una resolución de 4 cm^{-1} . Las muestras se mezclaron con KBr en un mortero de ágata y se comprimieron en forma de pellets empleando una tableteadora monopunzón (060804 Compac, Idemec, Itagüí, Colombia).

6.10 Ensayos Preliminares de Adsorción

Por ser un compuesto medible espectrofotométricamente en el rango del visible (máxima absorbancia a 590 nm), lo que hace fácil su detección y cuantificación, se seleccionó cristal violeta como adsorbato para llevar a cabo ensayos de remoción preliminares y elegir los mejores materiales adsorbentes, comparando estos con el producto comercial (CAC), los exoesqueletos primarios (EE) y los carbonizados (CB).

6.10.1 Remoción de Cristal Violeta en Medio Acuoso

Se pesaron 3,056 mg de cristal violeta (CV) en una balanza analítica (OHAUS, Mod. Pioneer, Ref PA214, USA) y se disolvieron en 250,0 mL de agua destilada en un balón volumétrico, obteniéndose una concentración de $3,0 \times 10^{-5}$ M. A partir de esta solución stock se preparó una curva de calibración formada por cinco concentraciones sucesivas ($1,5 \times 10^{-6}$; $3,0 \times 10^{-6}$; $7,5 \times 10^{-6}$; $1,5 \times 10^{-5}$ y $3,0 \times 10^{-5}$ M), a las cuales se les midió su absorbancia por cuadruplicado en un espectrofotómetro UV/Vis con arreglo de diodos (Mettler Toledo UV5 LabX[®] ready, Suiza)

a una longitud de onda de 590 nm, empleando agua destilada como blanco, obteniéndose un valor de $r^2 = 0,9978$.

A partir de la solución stock se preparó 500,0 mL de CV al $1,5 \times 10^{-5}$ M. Luego se pesaron 20,0 mg de cada adsorbente en su respectivo beaker y se adicionó 50 mL de la solución de CV a cada uno, empleando agitación magnética durante 20 minutos a 30 rpm (bajas velocidades facilitan la interacción entre adsorbato y adsorbente), para obtener una concentración de adsorbente de 0,4 mg/mL, la cual es la cantidad de partida reportada en la literatura (Liu *et al.*, 2018).

Finalizado el tiempo de agitación, las muestras fueron centrifugadas a 1550 rpm durante 30 minutos (Precision Scientific C.O. Ref. 10-T-5, Chicago, USA) empleando tubos falcón con el fin de promover la precipitación de las partículas de los materiales adsorbentes, complementado con filtración a $0,45 \mu\text{m}$ empleando una cánula con jeringa. Luego, a los sobrenadantes se les realizó lectura espectrofotométrica a 590 nm. Todas las mediciones se realizaron por triplicado.

6.11 Determinación de Cinéticas de Adsorción

Estas se determinaron empleando volúmenes de 50 mL de cada solución, tanto para las pruebas con CV a una concentración de $3,09 \times 10^{-5}$ M y con acetaminofén a una concentración de $9,92 \times 10^{-5}$ M, y empleando 10,0 mg de cada material adsorbente, realizando mediciones espectrofotométricas a una longitud de onda fija de 590 nm para el CV y de 244 nm para el acetaminofén (Mettler Toledo UV5 LabX[®] ready, Suiza) muestreados a los 0, 1, 2, 4, 7, 10, 15, 20, 30 y 60 minutos a 30 rpm. Se realizó un control negativo solo con el adsorbente y agua destilada a las mismas concentraciones de adsorbente sometido a las mismas condiciones experimentales. Todos los ensayos se realizaron al mismo pH del medio y a temperatura ambiente. El porcentaje de adsorción (%) se calculó usando *Ecuación 4*:

$$\% \text{ adsorción} = 100 * (C_o - C_e) / C_o \quad (\text{Ec. 4})$$

Donde, C_0 es la concentración de contaminante inicial (mg/L) y C_e es la concentración de contaminante en equilibrio (mg/L).

Los datos de adsorción se ajustaron a los modelos de pseudo-primer y pseudo-segundo orden. La cinética de pseudo-primer orden (Lagergren) es de uso tradicional y amplio que describe un equilibrio reversible entre el adsorbente y el adsorbato. Este modelo postula que la velocidad de ocupación de los sitios de adsorción es proporcional al número de sitios desocupados (Paredes, 2018). Su expresión se describe en la *Ecuación 5*:

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (\text{Ec. 5})$$

En donde, q_e es la cantidad de adsorbato removido en el equilibrio (mg/g), q_t la cantidad de adsorbato removido (mg/g) a un tiempo t (min) y k_1 es la constante de equilibrio de pseudo-primer orden de adsorción (1/min).

Por el contrario, la cinética de adsorción de pseudo-segundo orden asume que la velocidad de ocupación de los sitios de adsorción es proporcional al cuadrado del número de sitios de adsorción activos desocupados, según la *Ecuación 6* (Paredes, 2018):

$$t / q_t = 1 / (k_2 q_e^2) + t / q_e \quad (\text{Ec. 6})$$

En donde, k_2 es la constante de adsorción de pseudo-segundo orden (mg/g/min). Para la determinación de cada uno de los parámetros en cada modelo, además del coeficiente de determinación r^2 , se empleó la función Solver del programa Microsoft Excel® y regresiones no lineales en el programa Statgraphics Centurión XVI®.

6.12 Determinación de los Modelos de Adsorción

Estos se determinaron empleando volúmenes de 25 mL de solución a seis concentraciones diferentes, tanto para las pruebas con CV ($3,34 \times 10^{-5}$; $1,67 \times 10^{-5}$; $8,34 \times 10^{-6}$; $3,34 \times 10^{-6}$; $1,67 \times 10^{-6}$ y $6,68 \times 10^{-7}$ M) como de acetaminofén ($1,98 \times 10^{-5}$; $3,00 \times 10^{-5}$; $4,00 \times 10^{-5}$; $5,00 \times 10^{-5}$; $7,00$

$\times 10^{-5}$ y $9,92 \times 10^{-5}$ M), y empleando 20,0 mg de cada material adsorbente para el caso del cristal violeta y 10,0 mg para el caso del acetaminofén. Las mediciones espectrofotométricas se realizaron a una longitud de onda de 590 nm para el cristal violeta y de 244 nm para el acetaminofén (Mettler Toledo UV5 LabX[®] ready, Suiza), después de 60 minutos de agitación a aproximadamente 30 rpm y otros 60 minutos de reposo con el fin de favorecer la sedimentación del adsorbente y reducir interferencias en la lectura. Luego se centrifugó a 1550 rpm por 15 minutos y filtró a 0,45 μm antes de su lectura espectrofotométrica. Todos los ensayos se realizaron a pH del medio (5,8 a 8,7) y a temperatura ambiente. Los datos de adsorción se ajustaron a los modelos de Langmuir, Langmuir modificado, Freundlich y Tempkin, cuyos postulados son los siguientes:

6.12.1 Langmuir:

Este modelo plantea que los sitios de adsorción sobre la superficie del adsorbente son energéticamente homogéneos, no hay interacción entre estos y que la unión de estos al adsorbato es independiente de si hay o no otros sitios disponibles. Adicionalmente, postula que el proceso de adsorción acontece con la formación de una sola capa del adsorbato sobre la superficie del adsorbente sin interacciones laterales entre las moléculas de estas (Aburub y Wurster, 2006; Foo y Hameed, 2010). Este modelo tiene la siguiente expresión (*Ecuación 7*):

$$n^s_2/m = K_1K_2C_{eq}/1+K_1C_{eq} \quad (\text{Ec. 7})$$

Donde, n^s_2 (mg) es la cantidad de adsorbato adsorbido sobre la superficie del adsorbente, m es la cantidad de adsorbente (g), C_{eq} (mg/mL) es la concentración del adsorbato en el equilibrio, K_1 (mL/mg) y K_2 (mg/g) son constantes de afinidad y de capacidad de los sitios de adsorción, respectivamente (Aburub y Wurster, 2006). Este modelo plantea, que las uniones entre el adsorbato y el adsorbente se dan por interacciones polares.

6.12.2 Langmuir Modificado:

Este modelo tiene los mismos supuestos del anterior y también plantea la formación de interacciones no específicas entre los sitios no polares del adsorbato y la superficie de adsorbente, ello como consecuencia de la pérdida de agua en la estructura del adsorbato durante el proceso de adsorción alrededor de los sitios no polares del adsorbato, generando uniones hidrofóbicas con el adsorbente. Este modelo se expresa en la *Ecuación 8*:

$$n^s/m = (K_1K_2C_{eq}/1+K_1C_{eq}) + K_{HB} \quad (Ec. 8)$$

Donde, K_{HB} (mg/g) es la constante de unión hidrofóbica, la cual representa enlaces hidrofóbicos entre los sitios no polares del adsorbato y la superficie del adsorbente (Aburub y Wurster, 2006).

6.12.3 Freundlich:

A diferencia del modelo de Langmuir, este modelo plantea que los sitios de adsorción en la superficie del adsorbente son energéticamente heterogéneos, siendo ocupados primero aquellos con mayor energía, además plantea la posible formación de multicapas del adsorbato adsorbidas sobre la superficie del adsorbente (Foo y Hameed, 2010). Este modelo se expresa en la *Ecuación 9*:

$$q_e = K_f + C_{eq}^p \quad (Ec. 9)$$

Donde, q_e es la cantidad de adsorbato adsorbido por cantidad de adsorbente (mg/g), K_f es la constante de capacidad máxima de adsorción (mg/g), C_{eq} (mg/mL) es la concentración del adsorbato en el equilibrio y p es la constante de afinidad del adsorbente (Pérez *et al.*, 2014).

6.12.4 Temkin:

Este modelo asume que la energía de adsorción decrece linealmente al aumentar la superficie cubierta por el adsorbato. Además, el modelo incluye las entalpías de adsorción dentro del proceso, las cuales no son consideradas en el modelo de Langmuir, como se demuestra en la *Ecuación 10*:

$$q_e = B \ln A + B \ln C_{eq} \quad (\text{Ec. 10})$$

Donde, A es la constante de Temkin (L/g) y B es el calor de adsorción (J/mol), siendo estas constantes empíricas (Cabrera, 1975; Foo y Hameed, 2010).

6.13 Cálculo de Energías de Activación

Se empleó la misma metodología descrita en los ensayos de cinética de remoción, pero a tres temperaturas diferentes (25, 40 y 70 °C), empleando una plancha de calentamiento con termostato para el control de la temperatura (Gehaka, MS7-H550-S, São Paulo, Brasil) y un termómetro de mercurio para el seguimiento de esta.

6.14 Análisis Estadístico de Resultados

Los modelos matemáticos describen la capacidad adsorbente de los materiales estudiados. Las comparaciones de la aplicabilidad de cada modelo se realizaron con base del coeficiente de correlación del lineal (r^2) utilizando la función Solver del programa Microsoft Excel® y regresiones no lineales en el programa Statgraphics Centurión XVI®.

7 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

7.1 Obtención de Materiales Adsorbentes por Diferentes Metodologías

Los materiales obtenidos se describen en las Tablas 4, 5, 6 y 7. Los exoesqueletos de camarones (EE) tuvieron un rendimiento con respecto al material de partida (exoesqueletos sin lavar) del 81,70%, pudiendo explicar la presencia de residuos orgánicos residuales en el material inicial como proteínas desnaturalizadas producto del lavado de los exoesqueletos de camarones, también la presencia de minerales y otros componentes solubles propios de los exoesqueletos de camarones (Rødde, Einbu y Vårum, 2008). Además, en los decantados de los lavados realizados conservados por semana y media, mostraron una escasa precipitación de material sólido en el fondo del envase y un desagradable olor de los lixiviados, debido al material orgánico descompuesto. Los carbonizados de exoesqueletos (CB) tuvieron un rendimiento con respecto al material de partida (EE) del 53,56% debido a una significativa presencia de material orgánico, el cual, tras el proceso de carbonización, se volatilizó en su gran mayoría probablemente en forma de CO, CO₂, H₂O, H₂ y CH₄ (Bastidas, Buelvas, Márquez y Rodríguez, 2010; Plaza, 2015) y que gracias a la atmósfera inerte se evitaron procesos oxidativos, obteniéndose un producto carbonoso.

La activación química con NaOH a altas concentraciones degradó a los precursores, arrojando rendimientos inferiores al 50%, por lo cual debe ser empleado a bajas cantidades (González, 2018), debido a que la estructura polimérica de la quitina y las proteínas presentes son hidrolizadas por el NaOH, seguido de volatilización de los productos de descomposición. Por lo tanto, la activación química con NaOH no fue apropiada para los materiales de partida, resultando este agente muy agresivo, especialmente en el caso de la proporción 1:3, donde el material obtenido debió ser descartado para las fases posteriores por su dureza, haciéndolo de difícil manejo. Las siguientes, podrían ser algunas de las reacciones químicas que pudieron acontecer en los procesos anteriormente descritos (González, 2018):

✓ *Pirolisis de exoesqueletos de camarones:*

- $C + O_2 \rightarrow CO_2$
- $2C + O_2 \rightarrow 2CO$
- $C + H_2O \rightleftharpoons H_2 + CO$
- $C + CO_2 \rightleftharpoons 2CO$

✓ *Activación con NaOH:*

- $6NaOH + 2C \rightarrow 2Na + 3H_2 + 2Na_2CO_3$

Por otra parte, la activación con $ZnCl_2$ también resultó agresiva para los precursores, dando rendimientos menores al 55% con respecto al peso inicial de los materiales de partida. Tanto en la activación química con NaOH y $ZnCl_2$ se determinó que dichos agentes producían materiales microporosos, y cenizosos, siendo aquellos producidos con $ZnCl_2$ de un color gris metálico, similar al de una lámina de zinc, y poseían una textura higroscópica causando apelmazamiento (González, 2018). El $ZnCl_2$ puede generar una serie de reacciones de óxido-reducción con los precursores, terminando en la degradación de los primeros, descartando la participación del oxígeno por realizarse bajo atmosfera de N_2 .

Por el contrario, la activación química con H_3PO_4 otorgó un gran volumen a los carbones activados, generando rendimientos superiores al 88% con respecto al material de partida empleado. Esto se explica por la alta producción de macroporos (>50 nm) y mesoporos (de 2 nm a 50 nm) e inhibiendo la formación de microporos (González, 2018). Además, el H_3PO_4 probablemente no degradó significativamente la estructura polimérica de los exoesqueletos, ni la estructura carbonosa del CB, formándose iones fosfato (PO_4^{3-}) en el material carbonizado, otorgándole grupos funcionales que posteriormente le permitieron reaccionar con los adsorbatos del medio (González, 2018).

Tabla 4. Características de los productos de la activación química con H_3PO_4 .

Proporción Precursor - Activador	Tipo de Precursor	Codificación	Material Obtenido	Descripción del Material Obtenido
1:2	CB	CA1		Materiales voluminosos de textura esponjosa y con un fuerte color negro.
1:2	EE	CA2		
1:3	EE	CA3		Materiales mucho más voluminosos y de fuerte color negro respecto a los activados en proporción 1:2.
1:3	CB	CA4		
1:1	CB	CA5		Carbones activados con un menor volumen respecto a los otros activados con H_3PO_4 .
1:1	EE	CA6		

Tabla 5. Características de los productos de la activación química con NaOH.

Proporción Precursor - Activador	Tipo de Precursor	Codificación	Material Obtenido	Descripción del Material Obtenido
1:1	CB	CA7		Aspecto reducido, textura arenosa, bajo rendimiento, color negro y con presencia de cristales (posiblemente sales de NaOH o cenizas del precursor)
1:1	EE	CA8		
3:1	EE	CA9		Aspecto más carbonizado, bajo rendimiento, similar al material de partida, ello debido a la menor proporción de NaOH.
3:1	CB	CA10		
1:3	CB	CA11		Bajo rendimiento, aspecto cenizo.
1:3	EE	Se descarta material.		Material sólido, no se dispersó en medio ácido para neutralización.

Tabla 6. Características de los productos de la activación química con ZnCl₂.

Proporción Precursor - Activador	Tipo de Precursor	Codificación	Material Obtenido	Descripción del Material Obtenido
1:3	CB	CA12		Aspecto cenizo
1:3	EE	CA13		Aspecto cenizo y escaso rendimiento.

Tabla 7. Consolidado de materiales obtenidos y rendimientos.

Nomenclatura	Material	Relación Precursor – Activador	Rendimiento (%)
CA1	Carbonizado : H ₃ PO ₄ al 85%	1:2	94,17
CA2	Exoesqueletos : H ₃ PO ₄ al 85%	1:2	73,33
CA3	Exoesqueletos : H ₃ PO ₄ al 85%	1:3	68,18
CA4	Carbonizado : H ₃ PO ₄ al 85%	1:3	73,25
CA5	Carbonizado : H ₃ PO ₄ al 85%	1:1	90,91
CA6	Exoesqueletos : H ₃ PO ₄ al 85%	1:1	86,67
CA7	Carbonizado : NaOH	1:1	25,19
CA8	Exoesqueletos : NaOH	1:1	19,34
CA9	Exoesqueletos : NaOH	3:1	28,61
CA10	Carbonizado : NaOH	3:1	22,06
CA11	Carbonizado : NaOH	1:3	31,46
CA12	Carbonizado : ZnCl ₂	1:3	40,81
CA13	Exoesqueletos : ZnCl ₂	1:3	37,27
CB	Carbonizado	N/A	53,56
EE	Exoesqueletos	N/A	81,69
CAC	Carbón Activado Comercial	N/A	N/A

7.2 Caracterización Física de los Adsorbentes

Las propiedades físicas de los adsorbentes se listan en la Tabla 8. Para la determinación de la densidad real se empleó el gas ideal Helio (He). Este tipo de gas tiene la característica de que sus moléculas se encuentran totalmente libres, sin ninguna interacción entre ellas, con movimientos rectilíneos, chocando entre sí y con las paredes del recipiente con choques elásticos, y son poco reactivos (Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino, Ministerio de Fomento, Centro de Estudios y Experimentación de Obras Públicas, 2008). Luego, se determinó la porosidad empleando los valores de densidad real y densidad aparente (*Ec. 1*). En general, los materiales activados con NaOH mostraron los valores más altos de porosidad total, encabezados por el CA7 y el CA8, con valores de 88,07 % y 88,00 %, respectivamente, ambos activados en proporciones de 1:1. Por el contrario, los materiales activados con ZnCl₂ mostraron una porosidad muy baja. En cuanto al resto de materiales, los que arrojaron los mejores valores de porosidad fueron el CA2, seguidos muy de cerca por el CB, CAC y CA6. Ya que el CAC no mostró la mayor porosidad, sus conocidas propiedades adsorbentes podrían estar más bien atribuidas al tamaño de partícula, área superficial o tipo de sitios activos, pudiendo explicar esto los resultados que se obtengan más adelante con este material. Por otra parte, los materiales activados en proporciones altas de H₃PO₄ (1:3) tuvieron valores de porosidad bajos, probablemente por la formación de mesoporos y macroporos en detrimento de la formación de microporos. Además, el CA1 también mostró valores de porosidad bajos, teniendo en cuenta que el material de partida de este fue el carbonizado de exoesqueletos (CB), contrario al CA2, que, a la misma proporción, arrojó mejores resultados, siendo su material de partida (EE), ello debido tal vez a que, durante el proceso de pirólisis, los gases producidos por los EE junto con la reacción con el activador favorecieron la formación de poros en el CA2. Respecto a los valores de densidad y volumen verdadero, estos no tendrán relación directa con los resultados preliminares de remoción de cristal violeta que se muestran en la Tabla 8, siendo estos resultados un dato a partir del cual, junto con la densidad aparente, se obtuvieron los valores de porosidad de cada material.

7.3 Ensayos Preliminares de Remoción de Cristal Violeta en Medio Acuoso

La capacidad de adsorción de los materiales obtenidos mediante activación química con NaOH y ZnCl₂ fue inferior al resto de adsorbentes, incluyendo los precursores, demostrando que los carbones activados con H₃PO₄ fueron los mejores materiales adsorbentes, pudiendo explicarse ello más a la posible escasa formación de grupos funcionales ácidos sobre la superficie de los materiales adsorbentes activados con NaOH y ZnCl₂, principalmente en aquellos activados con este último, cuyos resultados fueron más deficientes, teniendo en cuenta que el adsorbato empleado es un compuesto alcalino de naturaleza catiónica (ChemAxon, 2018; Winkler, 2018), y que por ende, su unión al adsorbente se favorecerá por los grupos funcionales ácidos otorgados por un agente activador ácido, en este caso, el H₃PO₄ (Liu *et al.*, 2018).

Por lo anterior, los materiales activados con H₃PO₄, junto con los EE, el CB y el CAC fueron los adsorbentes seleccionados para las fases posteriores de este proyecto (Figura 4), descartando los materiales activados con NaOH y ZnCl₂, tanto por su bajo desempeño en la remoción preliminar de cristal violeta como por su escaso rendimiento en el producto final.

Adicionalmente, los adsorbentes CAC, CA4 y CA2 presentaron los mejores porcentajes de remoción, con valores alrededor del 100%, seguido de los EE con un porcentaje de remoción del 95,32% y el CA1 con un 89,61% (Tabla 8). Acorde a lo expuesto anteriormente, en adelante, se seguirán discutiendo los resultados de los adsorbentes CA1, CA2, CA3, CA4, CA5, CA6, CB, EE y CAC.

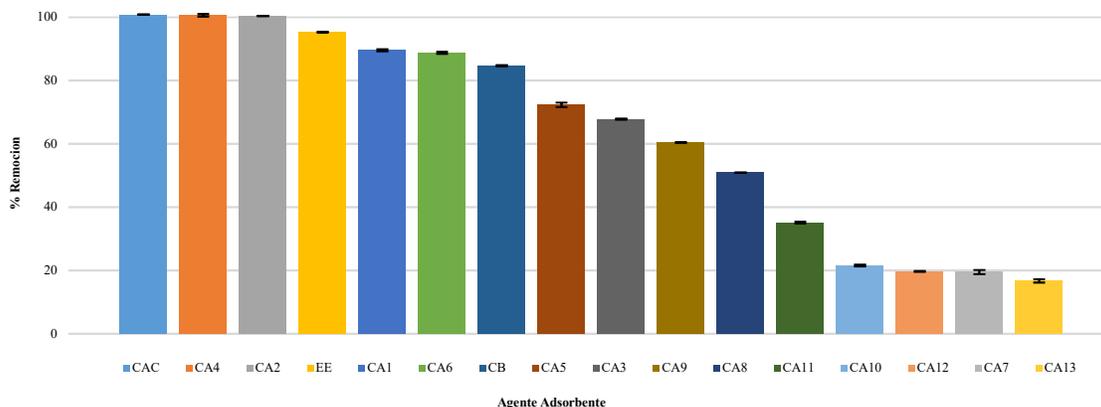


Figura 4. Porcentaje de remoción cristal violeta en medio acuoso.

Estos ensayos se realizaron a temperatura ambiente, a un rango de pH entre 5,98 y 8,87 (Radiometer Copenhagen, Ref. PHM 93 pH meter, Francia) midiendo este valor en cada beaker después de finalizado el proceso de agitación.

Tabla 8. Propiedades Fisicoquímicas Adsorbentes vs % Remoción C.V.

Material	Humedad %	ρ_{ver} (g/cm ³) n = 3	ρ_{ap} (g/cm ³) n = 3	Porosidad (%)	Vol. Verdadero (cm ³)	Remoción C.V. (%) n = 3	pH Muestra
CAC	15,70	1,59 ^L ± 0,03	0,32 ^F ± 0,02	79,97 ^{CD}	1,07 ± 0,02	100,88 ^A ± 0,00	6,93
CA4	8,80	2,13 ^I ± 0,01	0,49 ^{CD} ± 0,01	76,98 ^{DE}	1,21 ± 0,00	100,64 ^A ± 0,40	7,18
CA2	8,20	2,32 ^H ± 0,00	0,42 ^{DE} ± 0,02	81,94 ^{BC}	0,96 ± 0,00	100,46 ^A ± 0,00	5,98
EE	8,00	1,79 ^K ± 0,00	0,43 ^{DE} ± 0,02	75,89 ^{EF}	1,14 ± 0,00	95,32 ^B ± 0,00	7,95
CA1	2,50	2,68 ^D ± 0,00	0,74 ^B ± 0,02	72,34 ^G	1,76 ± 0,00	89,61 ^C ± 0,31	6,55
CA6	3,00	2,52 ^F ± 0,00	0,51 ^{CD} ± 0,02	79,72 ^{CD}	1,28 ± 0,00	88,80 ^C ± 0,33	6,99
CB	3,20	2,58 ^E ± 0,00	0,47 ^{CD} ± 0,02	81,82 ^{BC}	1,04 ± 0,00	84,75 ^D ± 0,18	8,44
CA5	4,00	2,58 ^E ± 0,00	0,54 ^C ± 0,03	79,22 ^{CDE}	1,23 ± 0,00	72,36 ^E ± 0,71	7,09
CA3	1,40	2,77 ^C ± 0,00	0,79 ^B ± 0,03	71,43 ^G	1,93 ± 0,00	67,84 ^F ± 0,17	6,99
CA9	18,20	2,04 ^J ± 0,03	0,34 ^{EF} ± 0,01	83,49 ^B	0,18 ± 0,00	60,46 ^G ± 0,07	8,45
CA8	N/D*	2,32 ^H ± 0,01	0,28 ^F ± 0,00	88,00 ^A	0,10 ± 0,00	50,94 ^H ± 0,12	8,21
CA11	16,10	2,34 ^H ± 0,02	0,36 ^{EF} ± 0,06	84,76 ^{AB}	0,33 ± 0,00	35,11 ^I ± 0,27	7,60
CA10	4,70	2,59 ^E ± 0,00	0,54 ^C ± 0,01	79,26 ^{CDE}	0,22 ± 0,00	21,57 ^J ± 0,25	8,37
CA12	7,40	3,50 ^H ± 0,00	0,95 ^A ± 0,08	72,90 ^{FG}	1,17 ± 0,00	19,66 ^K ± 0,14	7,26
CA7	13,80	2,44 ^G ± 0,01	0,29 ^F ± 0,01	88,07 ^A	0,28 ± 0,00	19,49 ^K ± 0,66	8,87
CA13	14,60	3,72 ^B ± 0,01	0,77 ^A ± 0,06	79,31 ^{CDE}	0,58 ± 0,00	16,69 ^L ± 0,52	7,07

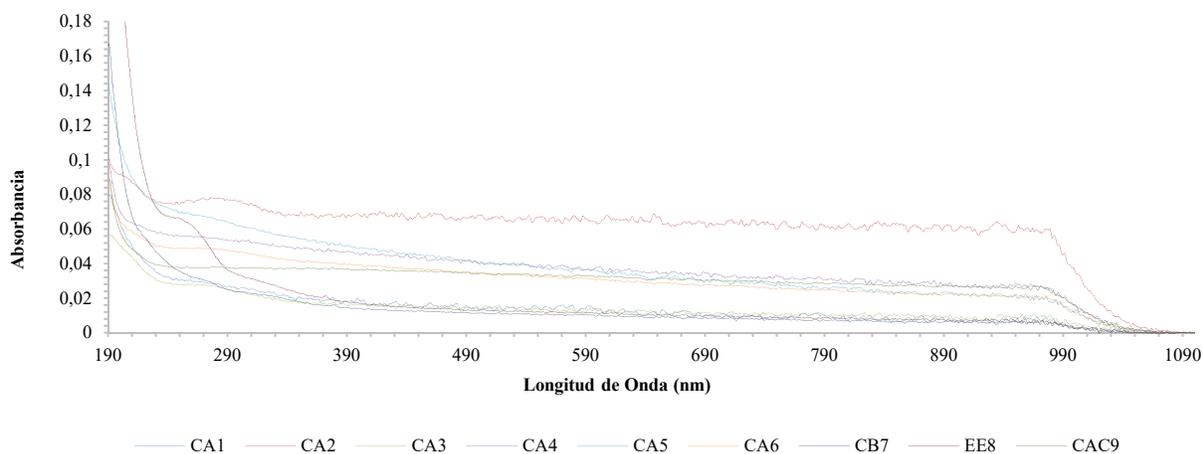
* Debido al bajo rendimiento del material en su elaboración, la cantidad de adsorbente obtenida fue insuficiente para su medición por el equipo.

7.4 Medidas de Conductividad, pH y Barrido en UV/vis en Medio Acuoso de los Adsorbentes

La Figura 5 muestra que en la región UV los materiales presentan una significativa absorbancia, especialmente los EE. Sin embargo, en la región visible la absorbancia fue mucho menor. Se resalta el CA2, el cual mostró los mayores valores de absorbancia. En cambio, los adsorbentes CA3, CB y CA1 presentaron los menores valores de absorción en el visible. Los valores bajos de absorbancia indican una cierta liberación de sustancias residuales que no lograron ser removidas durante el proceso de neutralización y lavados, pudiendo ser estos compuestos tipo aminoácidos o carbohidratos. Por ejemplo, en los EE, los grupos aromáticos de los aminoácidos absorben la luz ultravioleta con una absorbancia máxima a 280 nm. La capacidad de las proteínas de absorber la luz ultravioleta es predominante debido a la presencia del triptófano (King, 2015).

Por otra parte, los valores más altos de conductividad que 0,055 $\mu\text{S}/\text{cm}$ de las dispersiones de los adsorbentes del agua desionizada confirman que efectivamente hay presencia de sales residuales ya sea como producto de la neutralización de los materiales o como en el caso de los EE, su origen puede ser a causa del proceso de lavado de los exoesqueletos o propias del material crudo, posiblemente debidas al CaCO_3 el cual esta embebido a la quitina. Se destaca que el CA1, que presentó el menor valor de conductividad (Tabla 9), fue uno de los materiales con menor absorbancia en UV, mientras que el CA2, tuvo la mayor absorbancia en la prueba en UV, y el segundo valor de conductividad más alto, detrás del CA4 que en la prueba de absorbancia en UV presentó valores de absorbancia intermedios en comparación con el resto de adsorbentes.

El valor de conductividad, junto con el valor de absorbancia UV/Vis, ayudaron a confirmar que en los adsorbentes persistían algunas impurezas o elementos que podrían interferir en los ensayos de remoción, debido probablemente a que el proceso de lavado de estos tal vez no fue eficiente, ante ello, se utilizaron factores de corrección con los controles negativos para hacer los cálculos de remoción o blancos en dichos ensayos, y así obtener resultados más reales.



* Las leyendas CB7, EE8 y CAC9 corresponden a los adsorbentes CB, EE y CAC, respectivamente.

Figura 5. Espectros de absorción UV/Vis de soluciones acuosas de los adsorbentes

En cuanto al valor de pH de cada uno de los adsorbentes en medio acuoso, estos no fluctuaron hacia valores extremos ácidos o básicos que pudiesen modificar en gran medida el grado de ionización del cristal violeta (6,05 a 8,52). Así que el rango de pH resultante se puede considerar adecuado, teniendo en cuenta que el cristal violeta tiene un pKa de 4,83 fuertemente básico (ChemAxon, 2018), por lo que, a valores de pH por debajo de este, su grado de ionización será el mayor, mientras que a valores de pH superiores grado de ionización catiónica es predominantemente el menor (Figura 1).

Tabla 9. pH y conductividad adsorbentes en medio acuoso.

Parámetro	CA1	CA2	CA3	CA4	CA5	CA6	CB	EE	CAC
pH	6,15	6,05	6,32	7,11	7,32	7,11	8,74	8,52	7,48
Conductividad (μS/cm)	10,79	80,30	10,56	85,50	48,80	47,70	68,80	69,50	44,50

7.5 Área Superficial Específica (BET), Volumen Específico y Porosidad

El CAC y el CA2 mostraron el mayor porcentaje de remoción, junto con el valor más alto de área superficial (Tabla 10). Sin embargo, en los adsorbentes CB, CA1, CA3, CA5 y CA6 el mecanismo de adsorción se puede explicar mayoritariamente por los grupos funcionales posiblemente presentes en su superficie, como son grupos -OH, -COOH o $-\text{PO}_4^{3-}$. Además, no hubo correlación entre la porosidad total o volumen verdadero con el porcentaje de remoción ya que valores altos de porosidad total no necesariamente se reflejaban en altas adsorciones.

El EE presentó el tercer valor más alto de área superficial, por encima de otros adsorbentes como lo es el CA5, el cual presentó el menor valor. De hecho, los adsorbentes de mayor valor provinieron de los EE, mientras que los de valores bajos provinieron de los carbonizados de exoesqueletos (CB). Unas excepciones son el CA3 con una baja área superficial ($39,04 \text{ m}^2/\text{g}$) y cuyo material de partida fue EE, y por el CA4 que presentó un valor de área de ($83,30 \text{ m}^2/\text{g}$) y una buena remoción de CV, a pesar de ser elaborado a partir de CB, obteniendo incluso un área superficial mayor que este ($44,36 \text{ m}^2/\text{g}$). También se observa que no hubo relación alguna entre las proporciones del tratamiento de carbonización y/o activación con el poder adsorbente, ello al observarse como los materiales CA2 y CA4, que obtuvieron los porcentajes de remoción más elevados, fueron preparados en proporciones de H_3PO_4 diferentes, y el CA3, preparado en la misma proporción del CA2, arrojó valores de remoción inferiores.

Se sugiere que la pirólisis de los EE en presencia de H_3PO_4 , indujo la formación de gases y contribuyó a la formación de poros y al incremento del área superficial, pudiendo ser estos gases vapor de agua, óxidos de carbono, CH_4 e H_2 , mientras que la menor porosidad y área superficial de aquellos preparados a partir de CB se explican por la menor presencia de heteroátomos en su estructura como O e H, necesarios para la formación de gases (González, 2018).

Tabla 10. Valores área superficial específica (BET).

Material	Área Superficial (m²/g)
CA1	35,00
CA2	146,85
CA3	39,04
CA4	83,30
CA5	19,11
CA6	76,78
CB	44,36
EE	97,60
CAC	597,90

7.6 Determinación de Grupos Funcionales por el Método de Boehm y Determinación del Punto de Carga Cero (PZC)

El método de titulación de Boehm permite determinar el tipo y la cantidad de grupos funcionales sobre la superficie de cada adsorbente con base en una neutralización selectiva usando una serie de bases y ácidos. La neutralización de los grupos funcionales en la superficie de cada adsorbente se dio acorde a la fuerza de cada ácido, teniendo en cuenta que un grupo funcional con un determinado valor de pKa sólo puede ser neutralizado por una base con un mayor valor de pKa (Boehm, 2002). Para la determinación de los grupos ácidos las bases empleadas fueron NaHCO₃ (pKa de 6,37); Na₂CO₃ (pKa de 10,25) y NaOH (pKa de 15,74). Para la determinación de los grupos básicos se empleó ácido clorhídrico (HCl). Se asume que el bicarbonato neutraliza a los ácidos carboxílicos, el carbonato de sodio a los ácidos carboxílicos y lactonas, y el hidróxido de sodio a los ácidos carboxílicos, lactonas y fenoles (Boehm, H. P., 2002). Se determinó que hay predominancia de grupos ácidos en la superficie de todos los carbones activados con H₃PO₄, incluyendo el CAC, representados principalmente por grupos fenólicos, mientras que en el EE y el CB predominaron los grupos básicos, ello debido a que estos adsorbentes no fueron sometidos a activación química con H₃PO₄ (Tabla 11). Esto implica que la activación otorgó cierto grado de acidez en los adsorbentes.

Tabla 11. Relación entre cantidad de grupos funcionales y valores de PZC.

Material Adsorbente	Concentración de Grupos Funcionales ($\mu\text{mol/g}$)					Valores PZC (mV)
	Acidez Total (carboxílicos, lactonas y fenoles)	Fenoles	Lactonas.	Ácidos carboxílicos.	Basicidad Total	
CA1	4520	4520	0	0	0	NR
CA2	4760	4600	0	160	0	1,30
CA3	4200	4200	0	0	0	0,80
CA4	4880	4880	0	0	0	1,10
CA5	2320	2190	130	0	1250	NR
CA6	3440	3400	0	40	0	NR
CAC	4320	4320	0	0	950	3,75
CB	2040	2040	0	0	9350	2,00
EE	3960	3960	0	0	5850	2,50

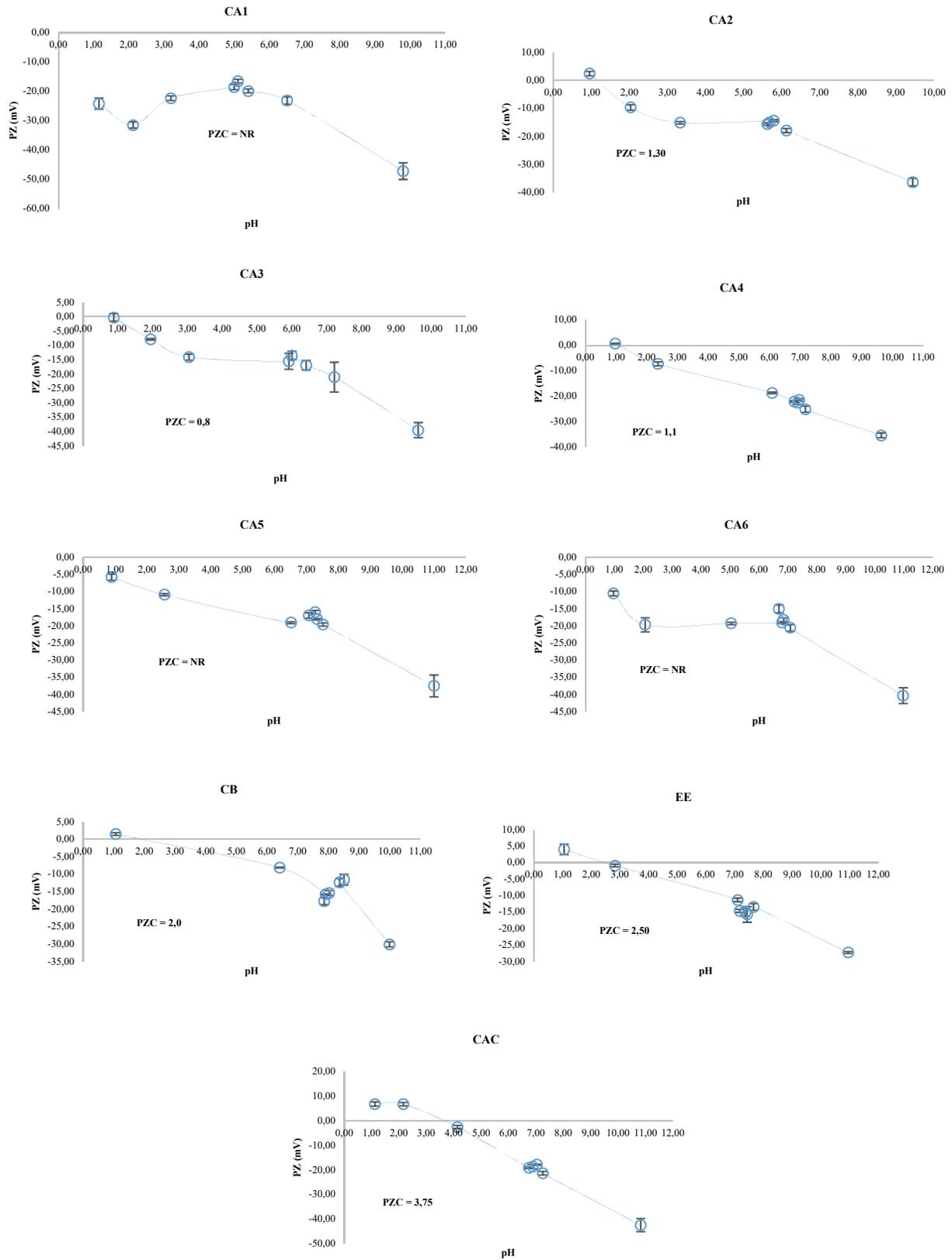


Figura 6. Gráficos de pH vs potencial zeta (mV) cuya intersección corresponde al PZC

Por otro lado, el punto de carga cero (PZC) es el valor del pH donde la carga neta superficial en la partícula del adsorbente es neutra. Ello permite conocer cuál es el rango de pH óptimo para la interacción entre el adsorbente y el adsorbato.

Por ejemplo, entre más bajo sea el valor de PZC, más amplio será el rango de pH para la remoción de un adsorbato catiónico como el CV, ya que el adsorbente, desde medios muy ácidos, tendrá una carga negativa superficial que por atracciones electrostáticas se unirá a través de las cargas positivas del CV. En la Figura 6 se muestran los gráficos de valores de pH vs potencial zeta (mv), en las que la intersección en el eje X corresponde al valor de PZC.

Como se puede observar, todos los materiales presentan valores de PZC ácidos, lo cual los hace apropiados para la remoción de compuestos catiónicos como el cristal violeta, ello por interacciones electrostáticas con las cargas superficiales negativas de los adsorbentes. Los materiales CA1, CA5 y CA6 presentaron un estado de acidez tan fuerte que a ningún valor de pH estos lograron ser neutralizados, por lo cual no se encontró ningún valor de PZC para estos. Estos resultados son coherentes con los arrojados por el método de titulación de Boehm, los cuales demostraron la predominancia de grupos funcionales ácidos en la superficie de los adsorbentes, principalmente en aquellos activados con H_3PO_4 , mientras que aquellos que no fueron sometidos a activación química, su valor de PZC fue ligeramente más alto (Tabla 11).

7.7 Análisis de Microscopía Electrónica de Barrido SEM y Análisis Elemental

El análisis elemental por EDS encontró la presencia de microelementos como el calcio, el silicio y potasio en el CAC (Tabla 12), que pueden deber su origen al material de partida del que está elaborado (Litio mineral, según ficha técnica del producto).

Por el contrario, el EE contiene mayoritariamente carbono seguido del oxígeno, nitrógeno y el calcio como elementos predominantes. Otros elementos como el fósforo y el magnesio están presentes en menor medida. Esta presencia se puede explicar por la naturaleza orgánica de los EE, en los cuales prevalece la quitina y proteínas cuya composición porcentual es esencialmente C, N,

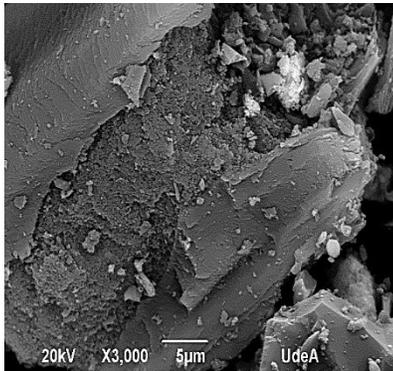
y O. Otros componentes, como el Mg y el Ca son representantes de los minerales presentes en los exoesqueletos de camarones que incluyen el CaCO_3 y $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (Rødde, Einbu y Vårum, 2008).

Tabla 12. Análisis elemental de los adsorbentes

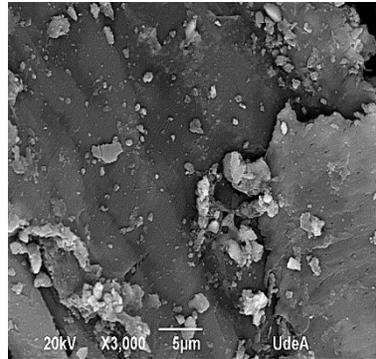
Elemento	Cantidad Porcentual								
	CAC	EE	CB	CA1	CA2	CA3	CA4	CA5	CA6
C	84,03	59,64	53,07	61,33	59,35	67,03	69,76	69,81	67,69
O	15,32	32,69	34,61	29,20	29,67	24,71	23,54	22,89	25,02
P	0,77	1,54	1,90	6,30	7,30	5,05	3,25	4,69	3,53
Si	0,22	0,00	0,48	0,00	0,10	0,32	0,00	0,00	0,00
K	0,05	0,00	0,00	0,00	0,94	0,12	1,03	0,21	0,20
Ca	0,29	16,66	19,90	9,50	10,35	10,22	10,31	13,04	10,95
Cl	0,04	0,23	0,20	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,06
Sn	0,00	0,99	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
N	0,00	15,90	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mg	0,00	0,35	0,56	0,14	0,12	0,18	0,09	0,07	0,20
Al	0,06	0,00	0,32	0,05	0,06	0,04	0,04	0,05	0,03
Na	0,00	0,00	0,26	0,09	0,00	0,06	0,00	0,00	0,06

En cuanto al Cl, este puede ser tal vez un residuo del proceso de lavado de los exoesqueletos crudos, durante el cual se empleó hipoclorito de sodio para dicho fin.

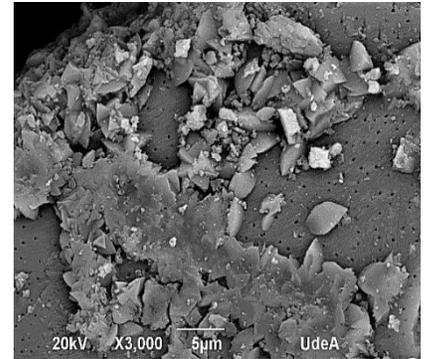
Los materiales activados con H_3PO_4 muestran la presencia significativa del fósforo en mayor porcentaje con respecto a los adsorbentes EE, CAC y CB, debido al proceso de activación con dicho ácido, lo cual podría confirmar la formación de grupos $-\text{PO}_4^{3-}$. Éstos actúan en el proceso de remoción, especialmente de CV mediante atracciones electrostáticas. También en estos materiales se observa la significativa presencia de Ca, cuyo origen se debe a su precursor EE. También se encuentra el O, tal vez representado en grupos funcionales ácidos como $-\text{OH}$ y $-\text{PO}_4^{3-}$, entre otros.



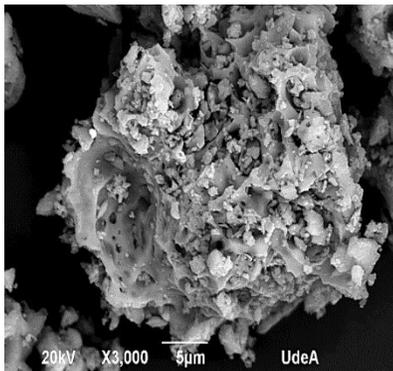
CAC (597,90 m²/g)



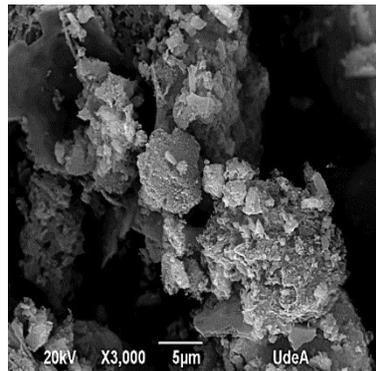
EE (97,60 m²/g)



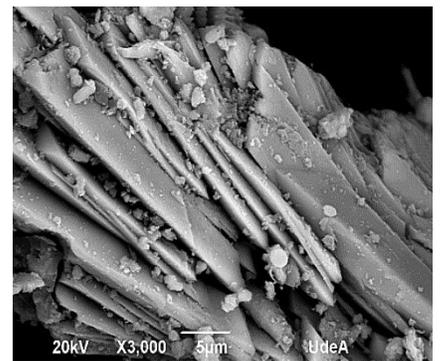
CB (44,36 m²/g)



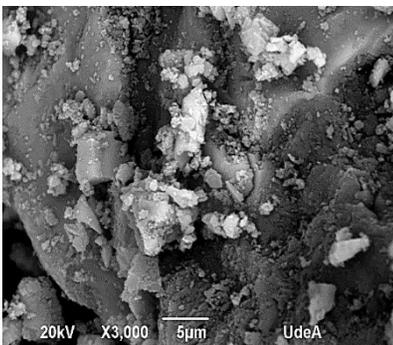
CA1 (35,00 m²/g)



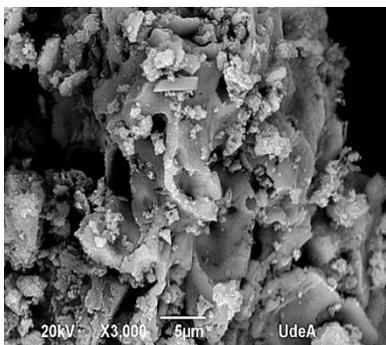
CA2 (146,85 m²/g)



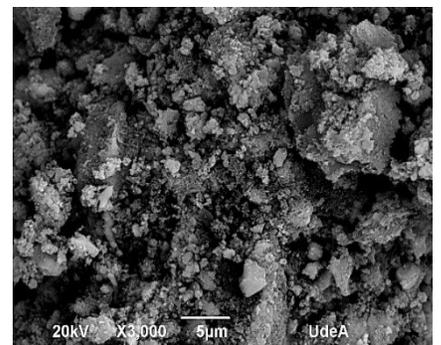
CA3 (39,04 m²/g)



CA4 (83,30 m²/g)



CA5 (19,11 m²/g)



CA6 (76,78 m²/g)

Figura 7. Imágenes SEM adsorbentes evaluados vs área superficial.

La morfología de las partículas se muestra en la Figura 7. Se observa en el CA2 la formación de una buena porosidad, corroborando los resultados anteriores (81,94%), además muestra un alto número de partículas fragmentadas y amorfas, lo que explica su alta remoción de CV. Por el contrario, el CA4 muestra un menor desarrollo de porosidad respecto al CA2 (76,98%), así como una menor amorficidad. Mientras que el CA3, que había mostrado la menor remoción de CV, muestra formas cristalinas muy ordenadas, sin alta porosidad (71,43%), con presencia de partículas más enteras. Interesantemente, el CAC muestra superficies rugosas, porosas y amorfas, con presencia de grumos de pequeño tamaño, pudiendo explicar su gran desempeño.

Por otra parte, el EE, sin tener la mejor porosidad ni fragmentación, tuvo las formas menos cristalinas, pero tuvo una buena remoción de CV. El CB, aunque mostró una alta porosidad (81,82%), exhibía partículas cristalinas que se oponían a la buena adsorción de CV. Otros materiales, como el CA1 y CA6, mostraron remociones del 89,61% y 88,80%, respectivamente, mostrando un elevado nivel de amorfismo y porosidades intermedias (72,74% y 79,72% y respectivamente). En cuanto al CA5, el cual fue, después del CA3, el material con más bajo desempeño de remoción se observa en este una formación menos amorfa con escasa presencia de partículas pequeñas, y alta porosidad (79,22%). Se debe resaltar que todos los adsorbentes estudiados fueron pasados por malla de acero inoxidable número 200 que cumple con la norma ASTM-E11. Esto garantizó la obtención de tamaños de partícula por debajo de 75 μm .

7.8 Relación entre los Grupos Funcionales del Adsorbente y su Poder Descontaminante

Para complementar los resultados de Boehm y PZC, se realizó la caracterización de los grupos funcionales por FT-IR a los adsorbentes evaluados con el fin de confirmar la presencia de grupos funcionales ácidos tipo -COOH, así como determinar los cambios sufridos por los precursores tras su activación con H_3PO_4 y confirmar la formación de grupos funcionales tipo fosfatos. La asignación de las bandas vibraciones se describe a continuación:

7.8.1 Carbón Activado Comercial (CAC)

El espectro infrarrojo del carbón activado comercial presenta bandas de absorción a 3417 cm^{-1} debido a estiramientos del OH de los grupos hidroxilo y del agua adsorbida, aunque en esta región también se presentan señales por la interacción de puentes de hidrógeno de grupos OH de alcoholes y fenoles (Al-Qodah y Shawabkah, 2009). Las señales a 2918 cm^{-1} y 2848 cm^{-1} son atribuidas a estiramientos simétricos del CH. Las bandas entre $1600\text{-}1700$ se pueden atribuir a estiramientos de C=O y C-O de esteres fenólicos, ácidos carboxílicos y estructuras cetónicas conjugadas (Figura 8) (Cuhadaroglu y Uygun, 2008).

7.8.2 Exoesqueletos de Camarones Secos (EE)

Se puede observar en este material una banda por encima de 3000 cm^{-1} la cual presenta dos picos a 3439 cm^{-1} y 3271 cm^{-1} atribuidos a estiramientos de los grupos OH y NH_2 , respectivamente (Figura 9). Asimismo, las bandas a 2939 cm^{-1} , 2929 cm^{-1} y 2866 cm^{-1} son debidas a estiramientos simétricos del CH. Por otra parte, la señal a 1654 cm^{-1} es atribuida al estiramiento del C=O presente en las subunidades de N-acetilglucosamina de la quitina. En tanto, la señal a 1544 cm^{-1} se atribuyó a la deformación en el plano de la amida secundaria del grupo acetilamina (Hesas, Arami – Niya, Wan Daud y Sahu, 2013). Otras bandas a 1413 cm^{-1} son debidas a la deformación del CH y flexión de CH_2 , a 1315 cm^{-1} a torsiones del CH_2 y de la amida secundaria, a 1235 cm^{-1} al estiramiento del enlace C-O, a 1066 cm^{-1} al estiramiento del enlace C-O-C en el anillo de la estructura de la quitina, a 871 cm^{-1} al estiramiento del enlace glicosídico C-O-C, a 748 cm^{-1} al -OH fuera del plano. Las bandas entre $400\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ son debidas a estiramientos C-C (Rojas, Hernández y Trujillo, 2014).

7.8.3 Exoesqueletos Carbonizados (CB)

Para este caso se confirma que con el proceso de carbonización se pierden componentes del material original como proteínas, debido al tratamiento térmico, evidenciado por la desaparición de la señal a 1544 cm^{-1} . Asimismo, aparece una pequeña señal a 1793 cm^{-1} debido al

estiramiento del C=O de las cetonas, aldehídos, lactonas o ácidos carboxílicos formados durante la combustión (Yakout y Sharaf El-Deen, 2016). También, las bandas a 1419 cm^{-1} y 1056 cm^{-1} prevalecen debido a las vibraciones de CH y C-O-C. Por último, se encuentra un pico a 3433 cm^{-1} debida al estiramiento del grupo -OH (Figura 9).

7.8.4 Exoesqueletos: Ácido Fosfórico (1:1) (CA6)

Se observa como la activación con H_3PO_4 promueve la deshidratación y redistribución de biopolímeros y favorece la conversión de compuestos alifáticos a aromáticos (Olawale, Ajayi, Olakunle, Ityokumbul y Adefila, 2015). De esta forma, el espectro infrarrojo de los exoesqueletos puros, luego del tratamiento con H_3PO_4 presenta señales a 3392 cm^{-1} debido al estiramiento del -OH y su forma asimétrica a número de ondas menores indica la presencia de puentes de hidrógeno fuertes probablemente debido a grupos carboxilos, fenoles o alcoholes (Yakout y Sharaf El-Deen, 2016). Las señales a 1627 cm^{-1} y a 1240 cm^{-1} se pueden atribuir a estiramientos del C=O y del C-O, respectivamente. Además, la banda a 1207 cm^{-1} puede atribuirse al estiramiento del hidrógeno unido a P=O, o a vibraciones de estiramiento del O-C en el enlace P-O-C y P=OOH. Asimismo, la banda a 1112 cm^{-1} puede ser atribuida al enlace ionizado P-O en esteres del H_3PO_4 y a vibraciones simétricas en la cadena del enlace P-O-P. Más aún, la aparición de una banda a 742 cm^{-1} indica estiramientos C-O-C de éster, éter o fenol (Figura 9).

7.8.5 Exoesqueletos Carbonizados: Ácido Fosfórico (1:1) (CA5)

La adición de H_3PO_4 a los exoesqueletos carbonizados (CB) causó la desaparición de señales entre $2850\text{-}2950\text{ cm}^{-1}$ indicando la descomposición de grupos funcionales presentes en cadenas carbonadas oxigenadas presentes en la estructura de quitina. La señal a 1419 cm^{-1} y el hombro a 1440 cm^{-1} son debidos a los estiramientos C-C en el anillo aromático. Fuera de eso, las señales entre $1000\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ se encuentran en carbones activados oxidados y son asignadas a estiramientos C-O en ácidos, alcoholes, fenoles, éteres y/o ésteres. Las bandas a 873 cm^{-1} , 804 cm^{-1} y 756 cm^{-1} son debidas a deformaciones fuera del plano del enlace C-H para las diferentes

sustituciones del anillo aromático. Asimismo, la banda a 1136 cm^{-1} puede ser atribuida al enlace ionizado P-O en esteres de H_3PO_4 y a vibraciones simétricas en la cadena del enlace P-O-P (Figura 9) (Yakout y Sharaf El-Deen, 2016).

7.8.6 Efecto de la activación química con H_3PO_4 según material de partida

En general, se puede observar que con el aumento en la proporción de ácido fosfórico como agente activante en el material carbonizado, se pueden evidenciar cambios en las bandas entre $1000\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ debido a las vibraciones del enlace C-H, posiblemente a causa de la pérdida de oxígeno en la superficie de los materiales, además del incremento del contenido de grupos fosfatos como se denota por la banda aproximadamente a 1100 cm^{-1} (Figura 10).

Lo anterior evidencia que la activación con H_3PO_4 efectivamente generó la formación de grupos fosfato en los materiales CA1, CA2, CA3, CA4 CA5 y CA6, además de propiciar la formación de otros grupos ácidos que fueron detectados en las pruebas de titulación de Boehm y que demostraron, mediante las pruebas de PZC, la naturaleza fuertemente ácida de dichos materiales, lo cual los hace muy apropiados para la remoción de contaminantes de naturaleza catiónica, como el cristal violeta.

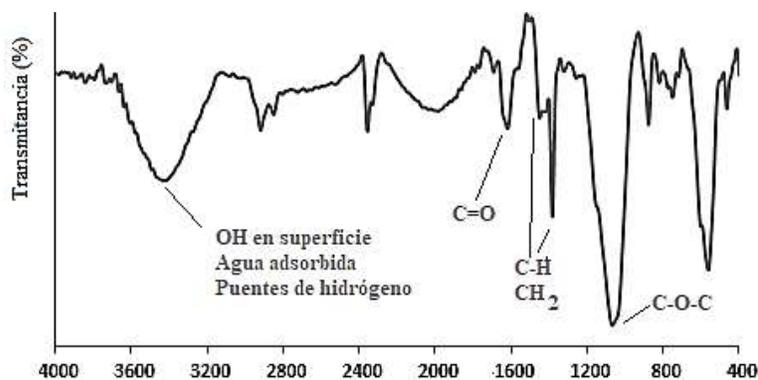


Figura 8. Espectro carbón activado comercial.

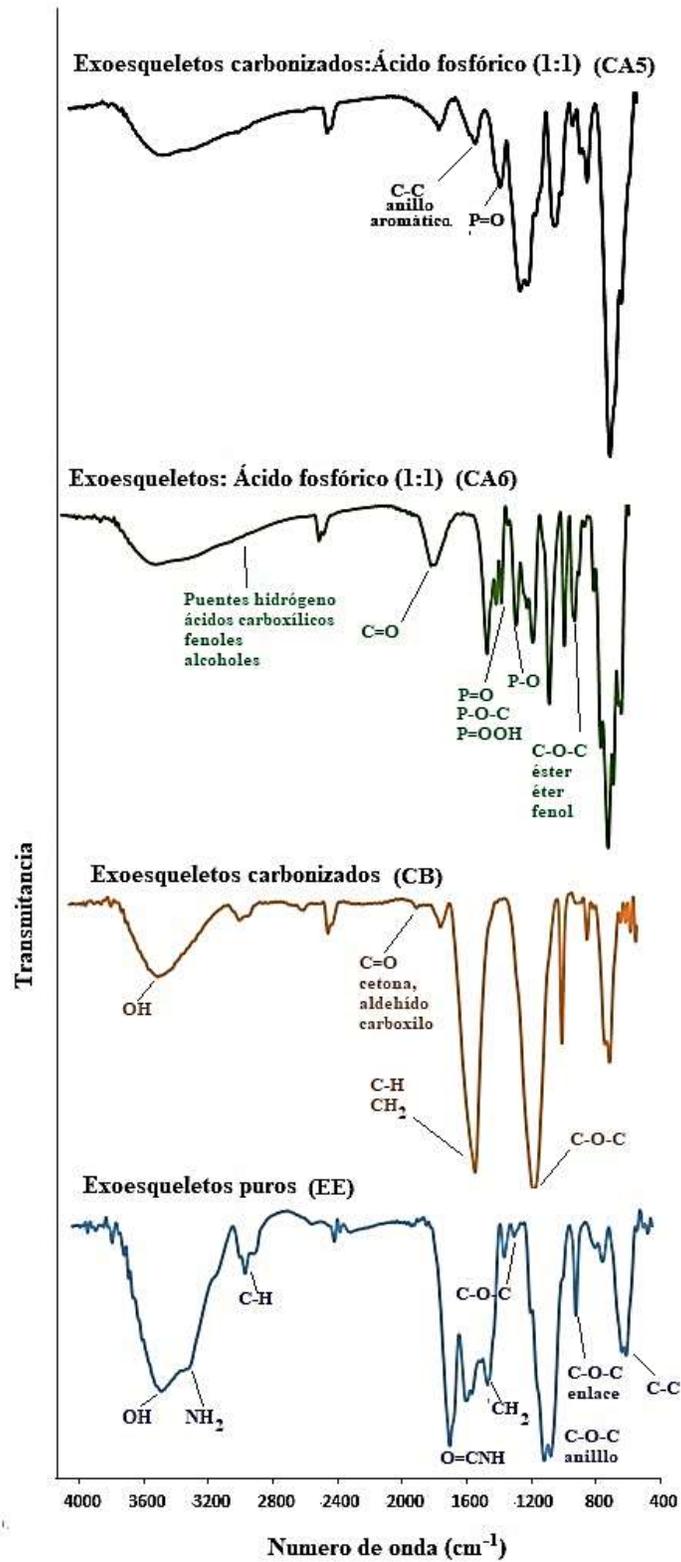


Figura 9. Espectro FT-IR adsorbentes EE, CB, CA5 y CA6.

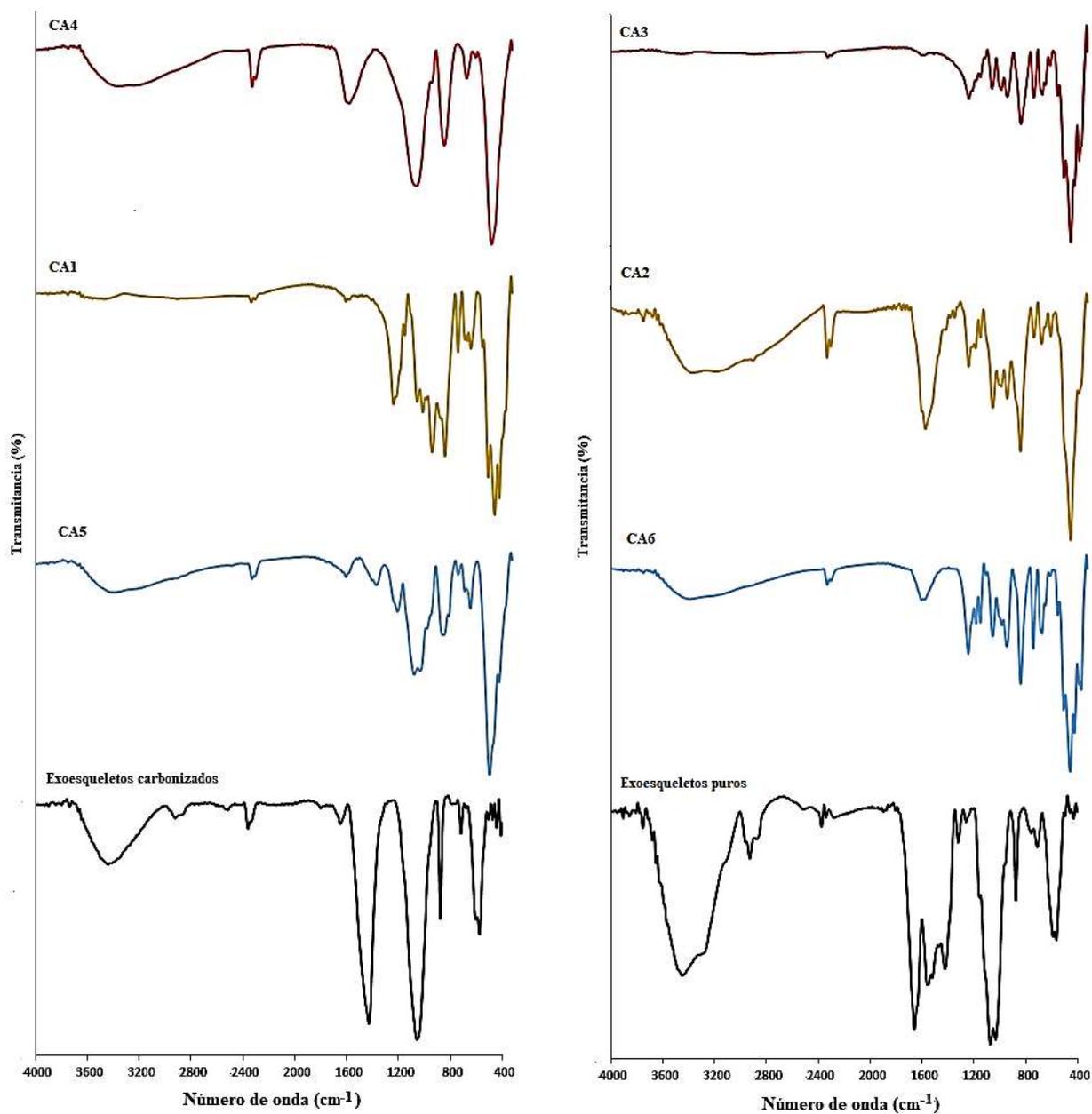


Figura 10. Comparativo espectros FT-IR según el material de partida

7.9 Posibles Mecanismos de Adsorción del CV

Los resultados anteriores apoyan la hipótesis de que estos adsorbentes poseen grupos funcionales, principalmente ácidos (por ejemplo -OH y -COOH) que serían los responsables de la

remoción del CV ya sea mediante interacciones electrostáticas o por enlaces de hidrógeno (Figuras 11 y 12). Dichos grupos funcionales podrían también estar representados en grupos fosfato ($-\text{PO}_4^{3-}$) altamente electronegativos producto de la activación química con el H_3PO_4 (Liu *et al.*, 2018). También pueden poseer grupos carboxilo e hidroxilo desprotonados y por ende cargados negativamente ($-\text{COO}^-$ y $-\text{O}^-$) a valores de pH superiores a su PZC o en medios neutros y alcalinos, generando atracción con las cargas positivas del CV, los cuales también pudieron estar presentes en los materiales activados con NaOH.

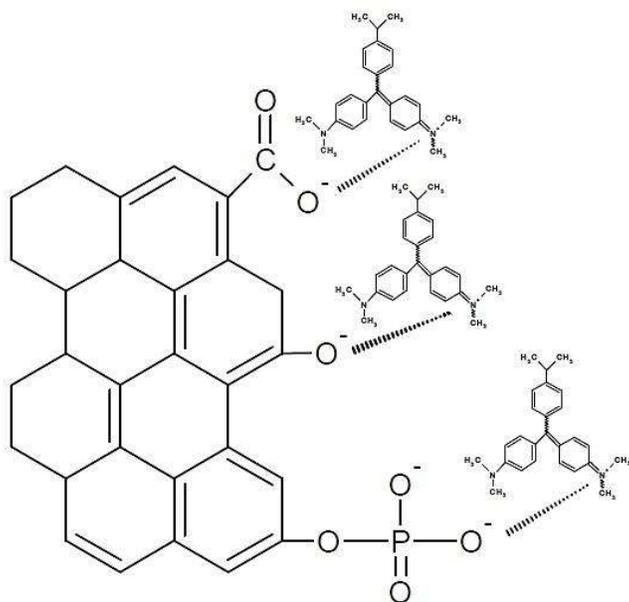


Figura 11. Esquema del posible mecanismo de remoción electrostática del CV a pH natural del medio (6,05 a 8,52).

También, para el caso de los EE, posibles cargas electrostáticas de los grupos acetamida presentes en la quitina pueden explicar la remoción del CV (Daneshvar *et al.*, 2014). Otro posible mecanismo de remoción en los EE es la formación de enlaces de hidrógeno entre un átomo de hidrógeno unido a un átomo electronegativo pequeño, como lo son los H de los grupos $-\text{OH}$ de la quitina y un átomo electronegativo pequeño presente en el CV, como el nitrógeno (N) (Figura 12) (Felix *et al.*, 1998).

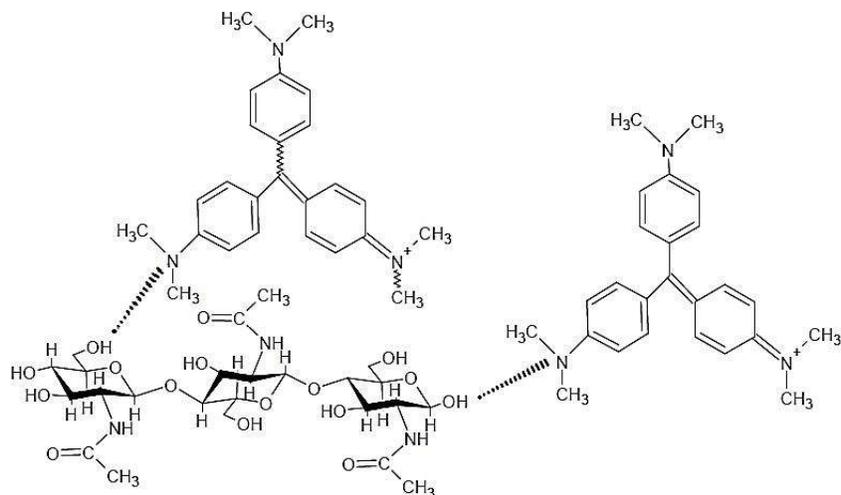


Figura 12. Esquema del posible mecanismo de remoción mediante enlaces de hidrógeno del CV con los EE a pH natural del medio (6,05 a 8,52).

7.10 Cinéticas de Adsorción de Cristal Violeta

En las Figuras 13 y 14, se muestran las cinéticas de adsorción ajustadas de pseudo-primer y pseudo-segundo orden, respectivamente. En general, hubo un mejor ajuste a la cinética de pseudo-segundo orden ($r^2 > 0,99$). Los parámetros resultantes de estos modelos se muestran en la Tabla 13, donde los resultados teóricos de q_e calculados mediante el modelo de pseudo-segundo orden son más cercanos a los valores experimentales. Por el contrario, los valores del modelo de pseudo-primer orden estuvieron muy alejados de los valores experimentales de todos los adsorbentes, por lo cual, se concluye que la velocidad de adsorción del CV dependerá del cuadrado del número de sitios activos de adsorción disponibles sobre la superficie de los adsorbentes. Los ensayos se realizaron a valores de pH del medio (6,0 a 9,2) y a temperatura ambiente.

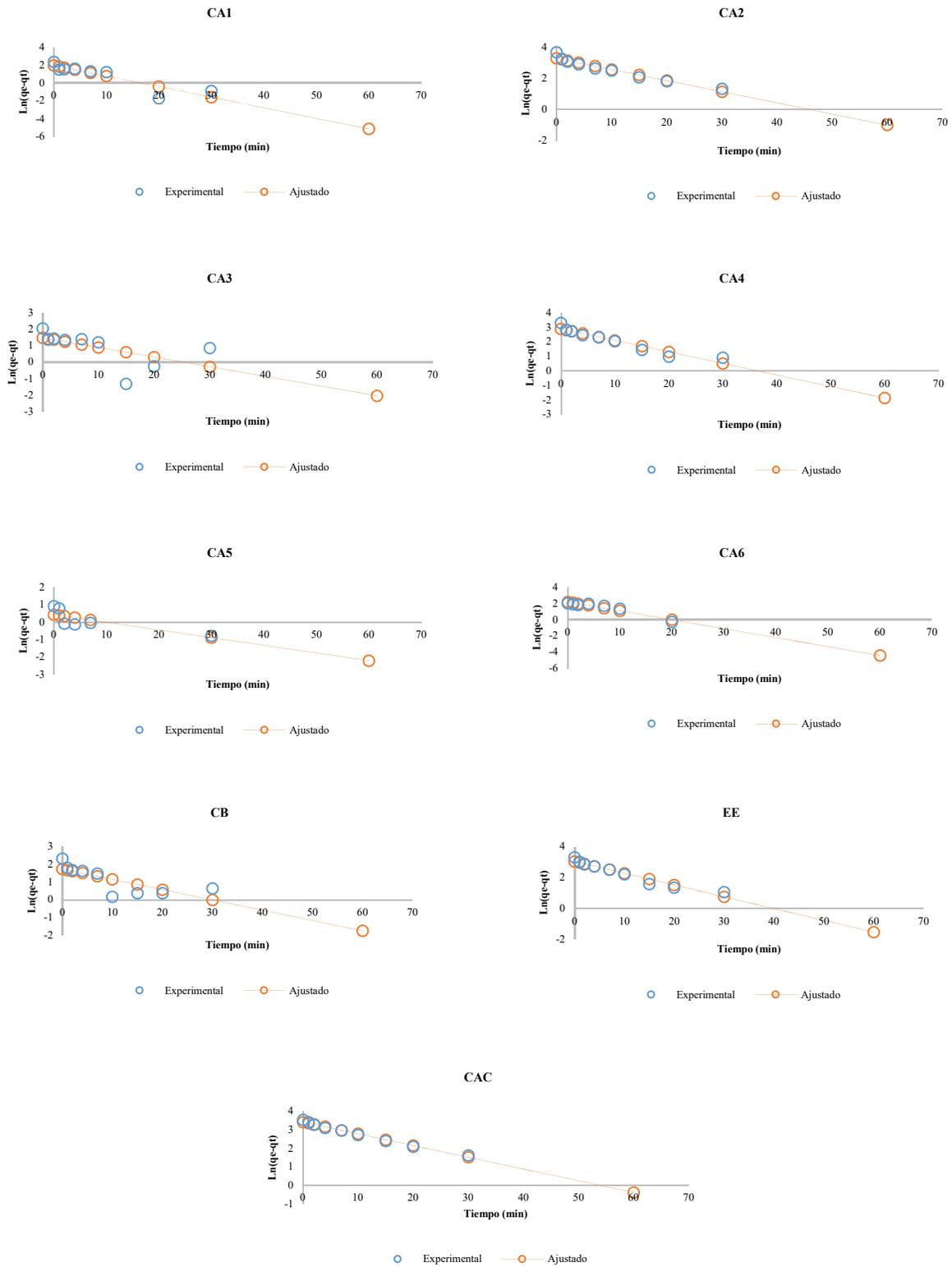


Figura 13. Cinéticas de pseudo-primer orden de adsorción de CV a $3,09 \times 10^{-5} \text{ M}$ en medio acuoso.

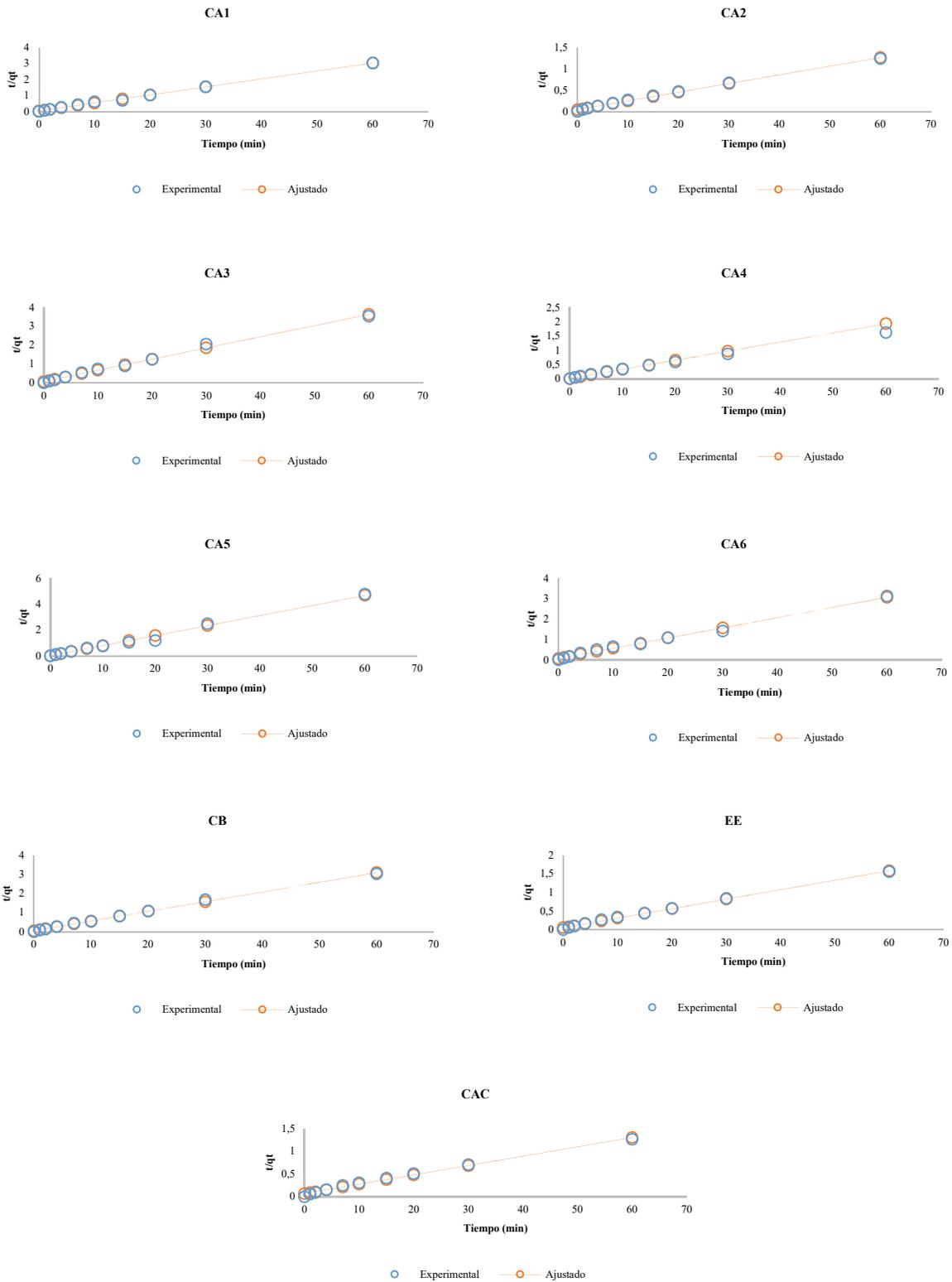


Figura 14. Cinéticas de pseudo-segundo orden de adsorción de CV al $3,09 \times 10^{-5} \text{ M}$ en medio acuoso.

Tabla 13. Parámetros cinéticos de adsorción de cristal violeta.

Adsorbente	Parámetro	CA1	CA2	CA3	CA4	CA5	CA6	CB	EE	CAC
	q_e (exp) (mg/g)	19,77	48,42	16,94	36,98	12,57	19,17	19,76	38,41	47,37
Pseudo 1er Orden	q_e (teor) (mg/g)	6,98	26,52	4,40	18,13	1,54	8,97	5,69	21,05	30,60
	k_1 (1/min)	0,12	0,07	0,06	0,08	0,04	0,11	0,06	0,08	0,06
	r^2	0,80	0,94	0,32	0,91	0,62	0,91	0,57	0,94	0,99
	q_e (exp) (mg/g)	19,77	48,42	16,94	36,98	12,57	19,17	19,76	38,41	47,37
Pseudo 2do Orden	q_e (teor) (mg/g)	20,02	49,18	16,82	35,76	12,81	19,96	19,72	39,16	48,67
	k_2 (mg/g/min)	1,08 x 10 ⁴	5,39 x 10 ⁴	4,08 x 10 ³	-9,20 x 10 ¹⁹	3,41 x 10 ¹⁰	6,03 x 10 ³	7,07 x 10 ³	2,74 x 10 ⁴	3,33 x 10 ⁴
	r^2	1,00	1,00	0,99	0,99	0,99	0,99	1,00	1,00	0,99

7.11 Isotermas de Adsorción de Cristal Violeta

Acorde a la Figura 15 y a los valores de las constantes descritas en la Tabla 14, se observa como la mayoría de los materiales adsorbentes obtuvieron un muy buen grado de ajuste al modelo de Langmuir, ello al arrojar volares de r^2 cercanos a la unidad, además de observarse como al graficar los valores experimentales y teóricos, estos se acercan bastante. Solo los adsorbentes CAC, CA4 y CA6 no obtuvieron un buen grado de ajuste a este modelo.

Por otra parte, el modelo de Langmuir modificado fue el de mayor grado de ajuste por la mayoría de los materiales evaluados (Figura 16), incluyendo el CA6 a pesar de presentar pobres resultados de r^2 . Solo por diferencias muy pequeñas, el grado de ajuste r^2 fue superior con respecto al modelo de Langmuir básico para aquellos adsorbentes que se ajustaron mejor a estos dos modelos (Tabla 14), siendo muy similares, lo cual implica que en la remoción del CV en dichos adsorbentes se cumplen principalmente los siguientes preceptos: (i) los sitios activos de adsorción

son energéticamente homogéneos, (ii) no hay interacción de los adsorbatos adheridos a los sitios de adsorción contiguos (iii) existe la formación de monocapa del adsorbato sobre la superficie del adsorbente y (iv) la formación de interacciones no específicas entre los sitios no polares del adsorbato y la superficie del adsorbente como consecuencia de la pérdida de agua en la estructura del adsorbato durante la adsorción alrededor de los sitios no polares del adsorbato, generando uniones hidrofóbicas (VanDer Kamp, Qiang, Aburub y Wurster, 2005). Solo en los adsorbentes CAC y CA4 el grado de ajuste a este modelo no fue el mejor con respecto a los demás modelos aplicados.

Interesantemente, éstos dos últimos presentaron mejor ajuste al modelo de Freundlich (Figura 17 y Tabla 14), al igual que los EE, quien también se ajustó en alto grado al modelo de Langmuir modificado. Lo anterior indica que los sitios de adsorción en el CA4 y CAC son energéticamente heterogéneos con formación de varias capas de adsorbato sobre su superficie, mientras que en los demás adsorbentes sus sitios de adsorción son energéticamente homogéneos con formación de monocapa de adsorbato. Para el caso de los EE, se puede decir que su ajuste es más cercano al modelo de Freundlich, ello debido a que como se observará más adelante, en la adsorción de acetaminofén su ajuste fue mayor a este último modelo (Tabla 16).

También se debe resaltar que, para ningún material, el modelo de Temkin fue el de mejor ajuste (Figura 18) e inclusive, este se rompió para el CAC (Tabla 14), lo cual indica que la energía de adsorción no decrece linealmente al aumentar la superficie cubierta por el adsorbato. Acorde a ello, se concluye entonces que, a excepción de los adsorbentes CA4, CAC y EE, todos los adsorbentes estudiados en el presente trabajo cumplen el supuesto de que sus sitios de adsorción son energéticamente iguales, no hay interacción entre las partículas del adsorbato adheridas a la superficie de estos, hay formación de monocapa del adsorbato sobre su superficie y, a su vez, hay formación de interacciones no específicas entre los sitios no polares del adsorbato y la superficie del adsorbente, mientras en el caso de los adsorbentes CA4, CAC y EE, dichos sitios activos son energéticamente heterogéneos y hay formación de más de una capa de adsorbato retenido sobre su superficie.

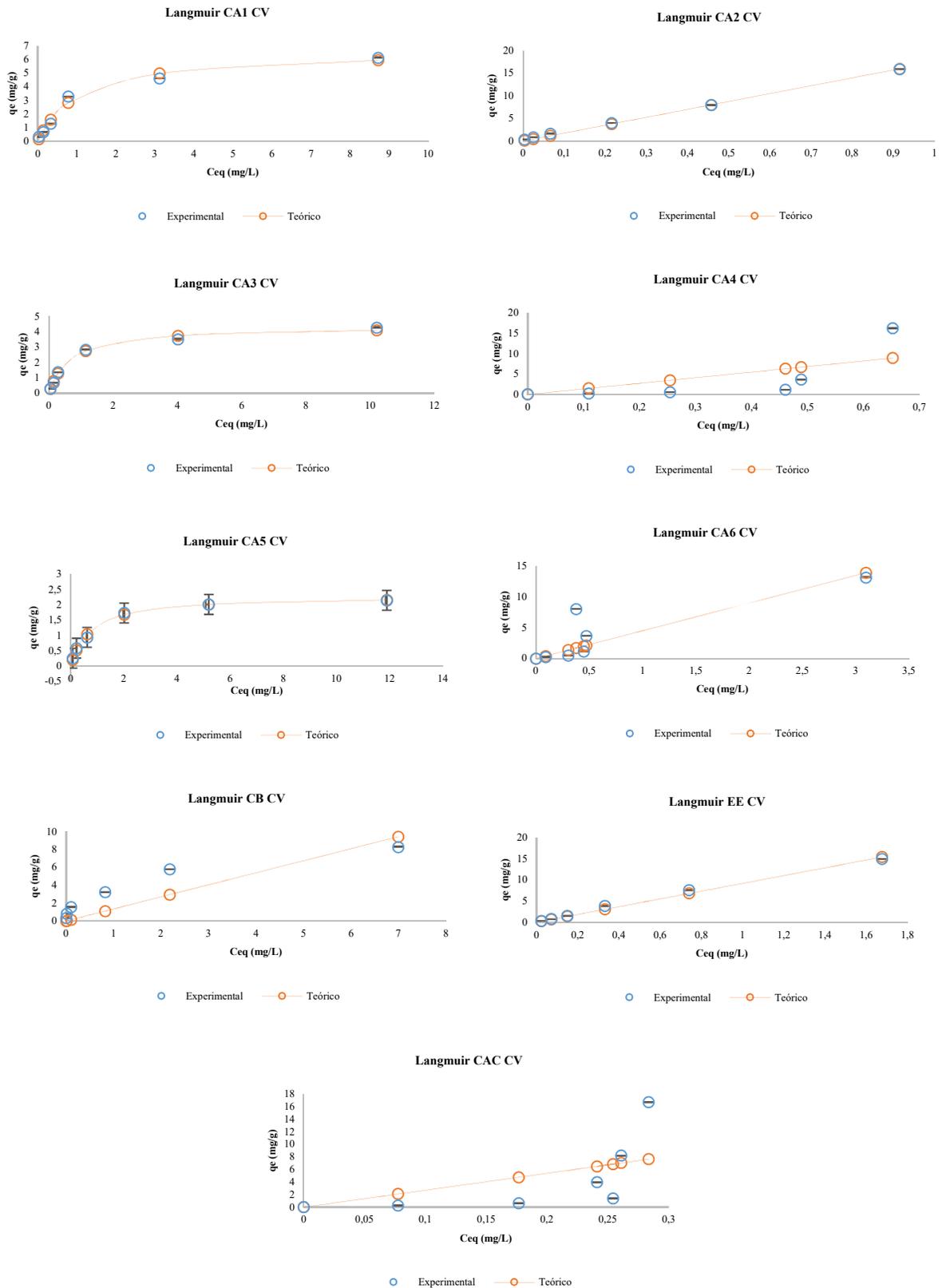


Figura 15. Modelos de adsorción tipo Langmuir de cristal violeta.

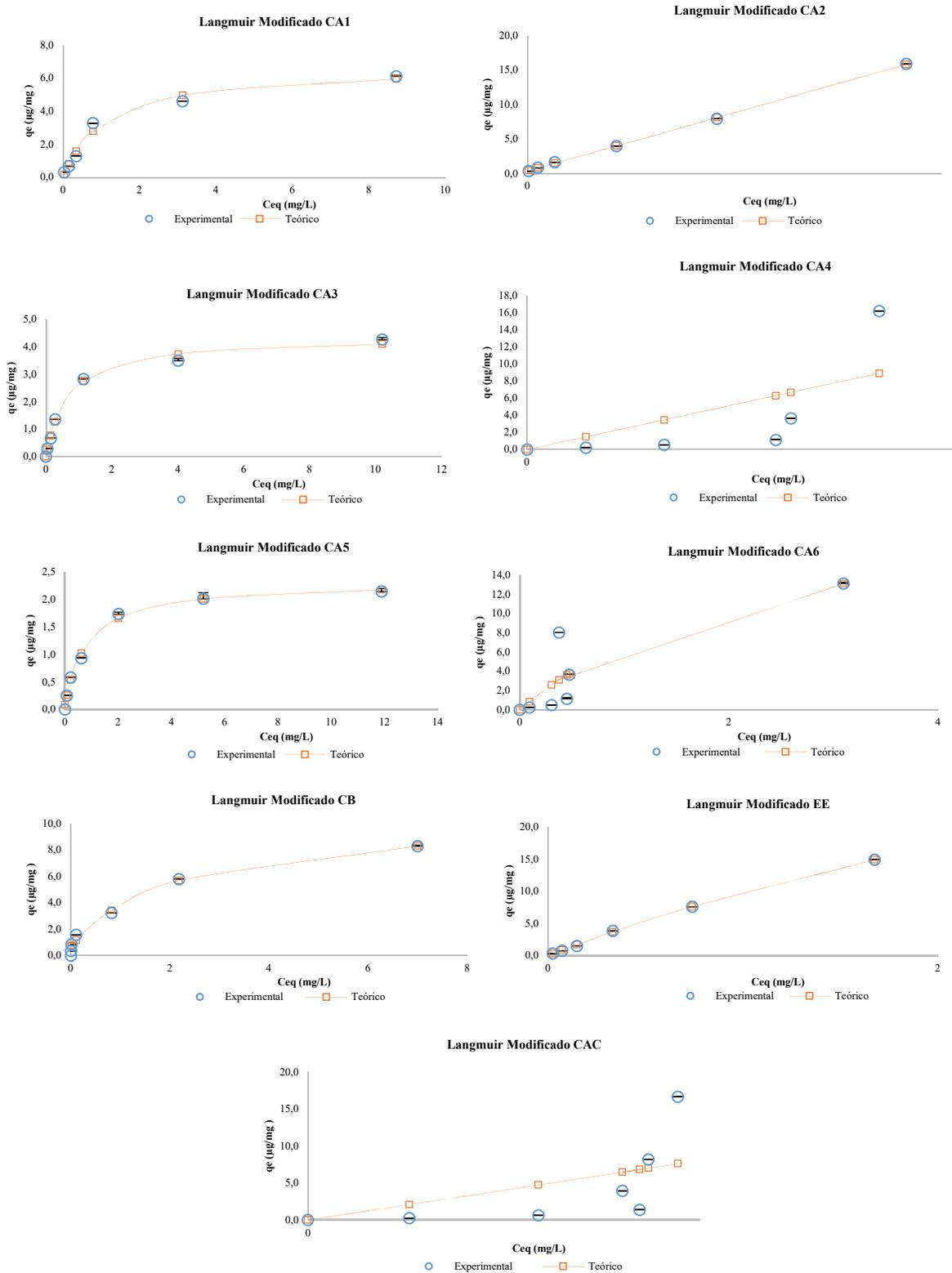


Figura 16. Modelos de adsorción tipo Langmuir Modificado de cristal violeta

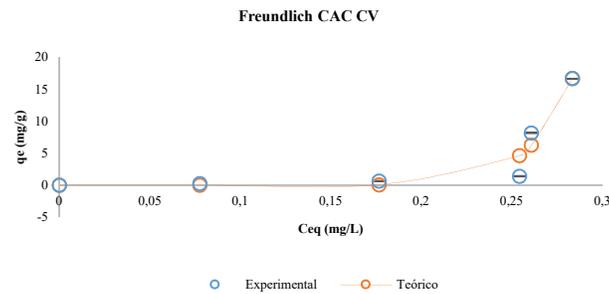
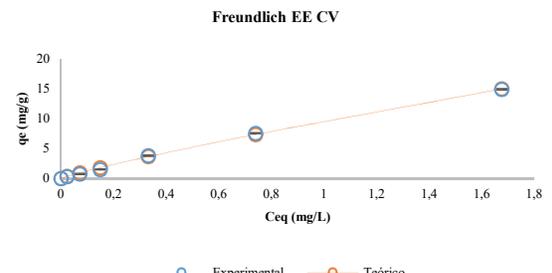
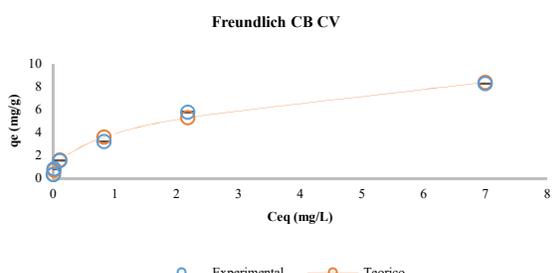
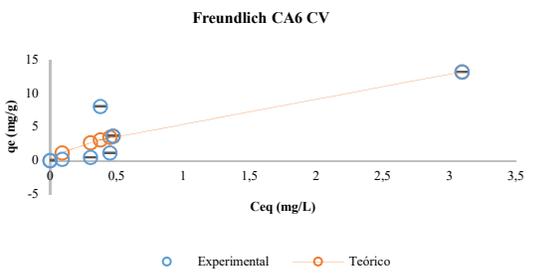
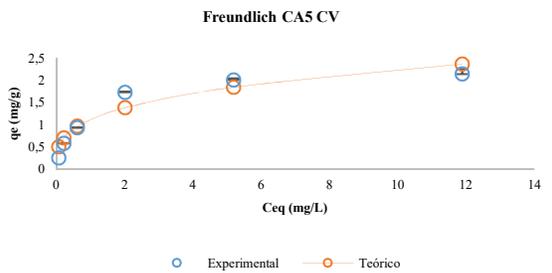
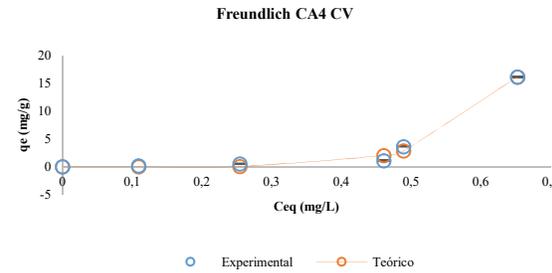
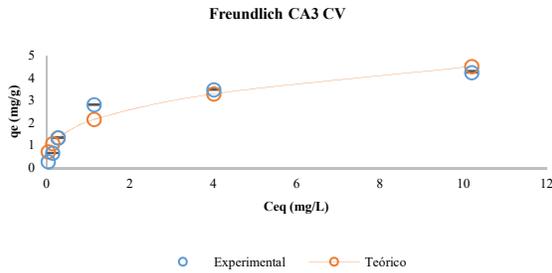
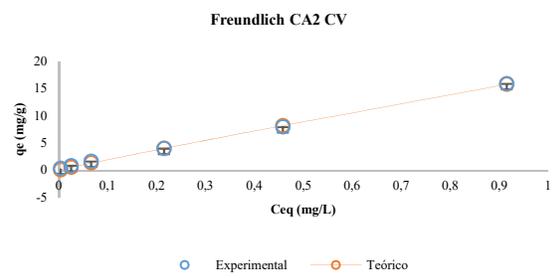
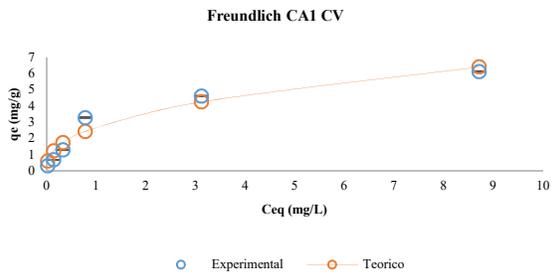


Figura 17. Modelos de adsorción tipo Freundlich de cristal violeta

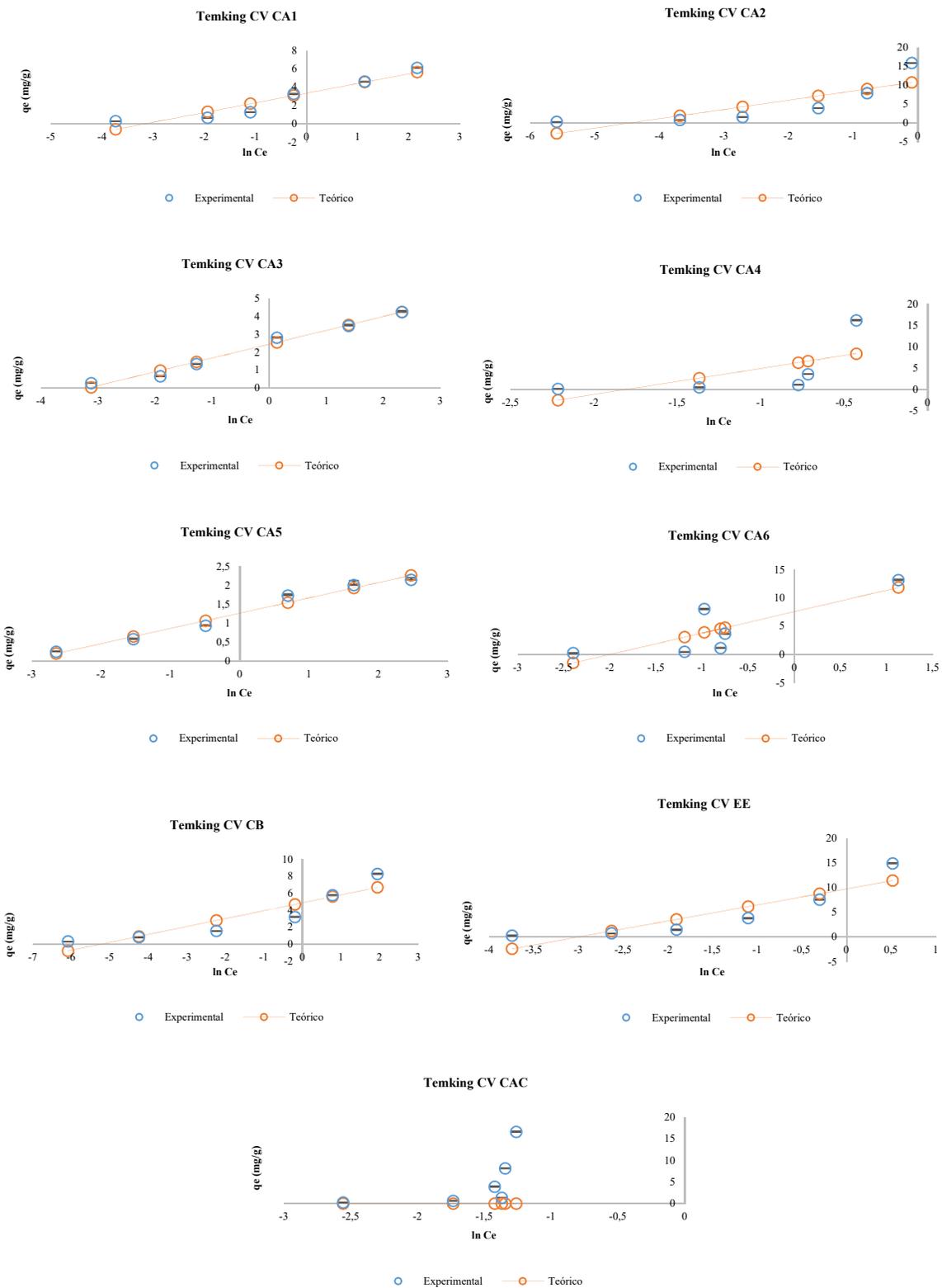


Figura 18. Modelos de adsorción tipo Temkin de cristal violeta

Tabla 14. Parámetros obtenidos en las isotermas de adsorción de cristal violeta.

Modelo	Constante	Material Adsorbente								
		CA1	CA2	CA3	CA4	CA5	CA6	CB	EE	CAC
Langmuir	K1 (mL/mg)	0,93	0,00	1,46	0,00	1,34	0,00	0,65	0,00	0,00
	K2 (mg/g)	6,68	1,17 x 10 ⁵	4,37	1,21 x 10 ⁵	2,30	2,32 x 10 ⁴	10,00	5,57 x 10 ⁴	1,95 x 10 ⁵
	r ²	0,98	1,00	0,99	0,45	0,99	0,67	0,97	0,99	0,31
	Dif cuadrados	0,51	0,49	0,11	1,06 x 10 ²	0,02	44,77	16,65	1,48	1,39 x 10 ²
Langmuir Modificado	K1 (mL/mg)	0,91	0,00	1,49	0,00	1,16	0,60	0,46	0,20	0,00
	K2 (mg/g)	6,67	4,43 x 10 ⁴	4,38	1,92 x 10 ⁴	2,24	21,46	9,96	59,34	1,29 x 10 ⁴
	Khb (mg/g)	0,03	0,36	-0,02	-4,72	0,09	-0,81	0,69	-0,05	-6,55
	r ²	0,98	1,00	0,99	0,57	0,99	0,74	0,99	1,00	0,43
Dif cuadrados	0,51	0,05	0,11	1,06 x 10 ²	0,02	35,21	0,36	0,07	1,39 x 10 ²	
Freundlich	K (mg/g)	2,69	17,13	2,07	81,84	1,12	6,03	3,90	9,57	5,07 x 10 ⁷
	P	0,40	0,94	0,34	3,86	0,30	0,69	0,39	0,87	11,84
	r ²	0,94	1,00	0,93	0,76	0,91	0,73	0,99	1,00	0,92
	Dif cuadrados	1,53	0,31	0,91	47,20	0,28	35,67	0,41	0,23	16,77
Temkin	A (L/g)	24,21	88,95	24,05	6,48	22,97	7,44	1,93 x 10 ²	20,35	NO HAY
	B (J/mol)	1,05	2,44	0,77	6,25	0,40	3,78	0,93	3,24	AJUSTE A
	r ²	0,92	0,69	0,98	0,41	0,97	0,69	0,85	0,80	ESTE
	Dif cuadrados	2,31	55,84	0,24	1,15 x 10 ²	0,08	41,42	7,49	30,88	MODELO

7.12 Estudios de Adsorción de Acetaminofén

Después de los ensayos de remoción de CV desarrollados con todos los adsorbentes, y debido no solo a los buenos resultados de remoción de CV, sino también a los buenos ajustes obtenidos en los modelos de cinéticas de adsorción y a las isotermas de Langmuir básico y modificado, se seleccionó el CA2 entre los carbones activados con H₃PO₄ preparados a partir de EE para evaluarlo como adsorbente de acetaminofén y comparar estos resultados con EE y CAC, adicionalmente, por ser un material más conveniente al ser preparado directamente de EE, lo cual evita el proceso de pirólisis, como lo es el caso del CA4, el cual fue preparado a partir de EE carbonizados (CB). En la Figura 19 Se observa los porcentajes de remoción de acetaminofén a

diferentes concentraciones, observándose como, para este caso, el material con mejor desempeño es el CAC, seguido por el CA2, mientras que los EE tuvieron el desempeño más bajo.

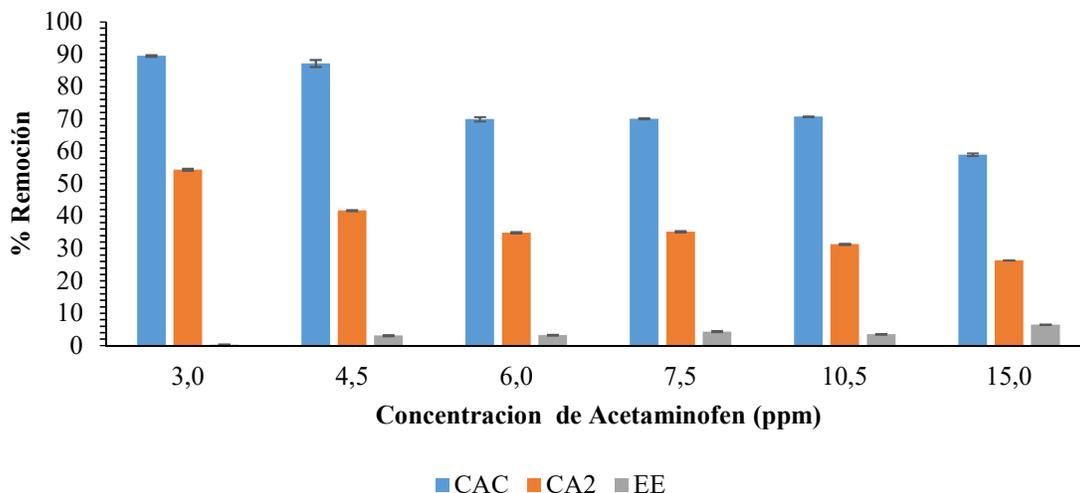


Figura 19. Porcentajes de remoción acetaminofén

La cantidad removida de acetaminofén por el CAC y CA2 es menor a medida que aumenta su concentración en medio acuoso. Este fenómeno se podría explicar por la posible saturación de los sitios de adsorción de cada adsorbente, lo que impediría la captación de más adsorbato. Por el contrario, el efecto con los EE es inverso, pudiendo deberse ello tal vez al aumento de la presión osmótica ejercida por las moléculas de acetaminofén sobre la superficie de los EE a medida que la concentración del adsorbato aumentaba, lo que originaría un leve incremento en la adsorción por el adsorbente, aunque como se puede observar en los resultados de la Figura 19, dicha adsorción es deficiente, demostrando un bajo desempeño de los EE en la remoción de acetaminofén, indicando con ello que no es un material apropiado para tal fin.

7.13 Cinéticas de Adsorción de Acetaminofén

Acorde con las Figuras 20 y 21, y a los valores de las constantes descritos en la Tabla 15, se concluye que, al igual que en el caso del CV, las cinéticas de remoción de acetaminofén en los adsorbentes evaluados también se ajustan al modelo de pseudo- segundo orden de adsorción, ello por mostrar no solo un mayor grado de ajuste a dicho modelo, sino también por ser muy cercanos

los valores teóricos de concentración en el equilibrio calculados por este modelo a los valores experimentales obtenidos para el mismo parámetro.

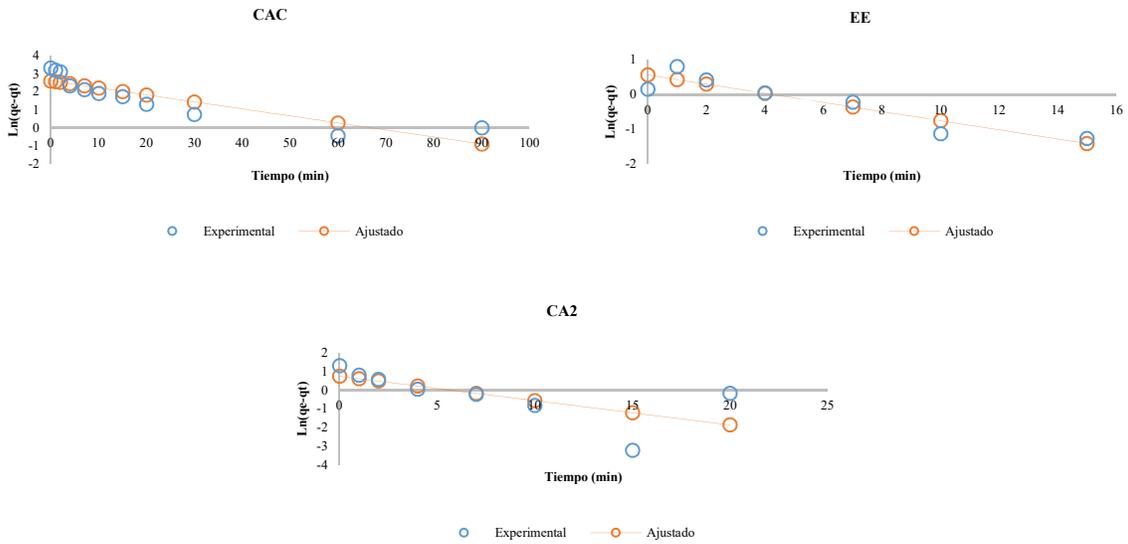


Figura 20. Cinéticas de pseudo-primero orden de adsorción de acetaminofén al $9,92 \times 10^{-5}$ M en medio acuoso.

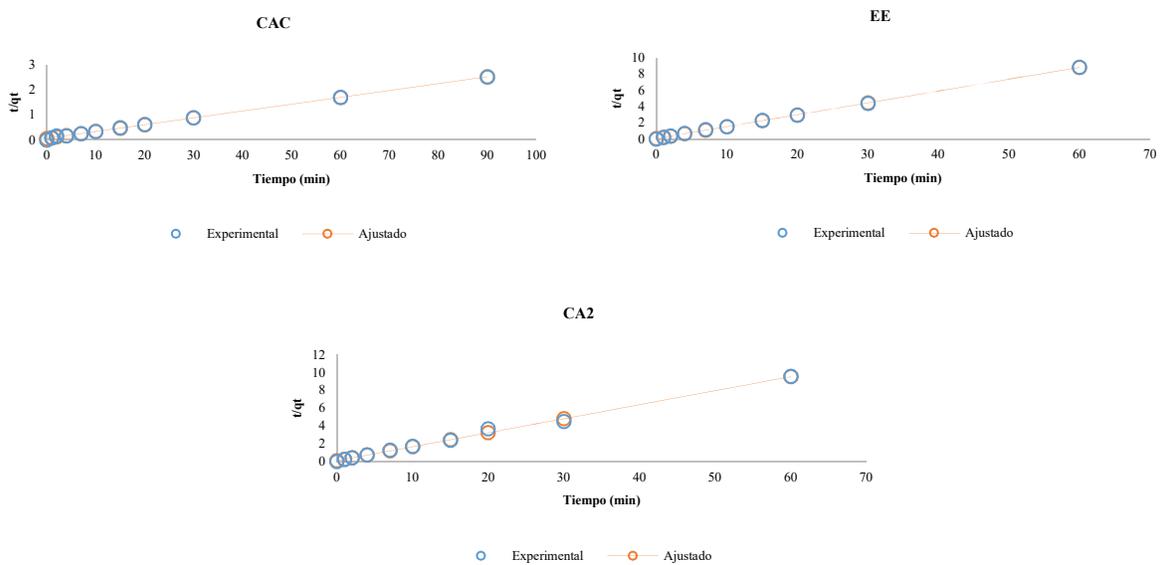


Figura 21. Cinéticas de pseudo-segundo orden de adsorción de acetaminofén al $9,92 \times 10^{-5}$ M en medio acuoso.

Tabla 15. Parámetros de las cinéticas de adsorción acetaminofén.

Adsorbente	Parámetro	CA2	EE	CAC
	q_e (exp) (mg/g)	6,27	6,75	35,73
Pseudo 1er Orden	q_e (teor) (mg/g)	2,10	1,76	13,68
	k_1 (1/min)	0,13	0,13	0,04
	r^2	0,45	0,86	0,78
	q_e (exp) (mg/g)	6,27	6,75	35,73
Pseudo 2do Orden	q_e (teor) (mg/g)	6,37	6,84	36,49
	k_2 (mg/g/min)	$3,27 \times 10^2$	$5,86 \times 10^2$	$2,09 \times 10^4$
	r^2	1,00	1,00	1,00

7.14 Isotermas de Adsorción Acetaminofén

Acorde a las Figuras 22, 23, 24 y 25 y a los valores de las constantes descritas en la Tabla 16, se observa que el modelo de Langmuir modificado es el que mejor explica el mecanismo de adsorción de acetaminofén en el CAC y CA2. Por otra parte, los EE mostraron un mejor ajuste al modelo de Freundlich. Aunque los valores del grado de ajuste de Temkin fueron mejores a los obtenidos con CV, no llegaron a ser superiores en comparación a los demás modelos empleados.

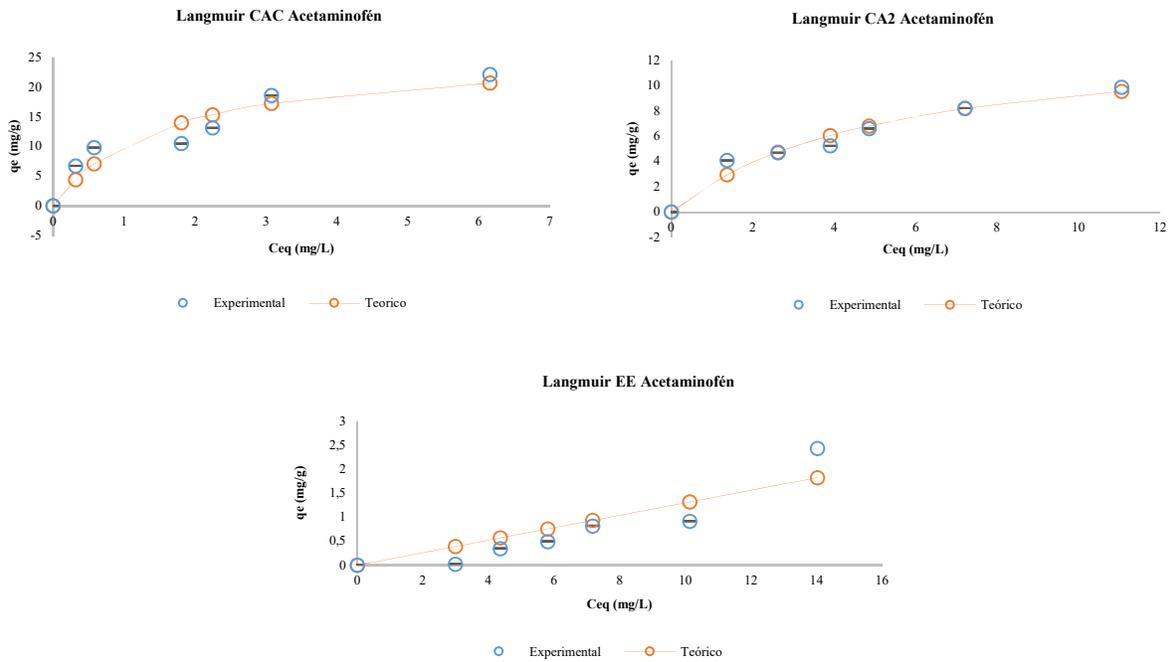


Figura 22. Modelos de adsorción tipo Langmuir de acetaminofén

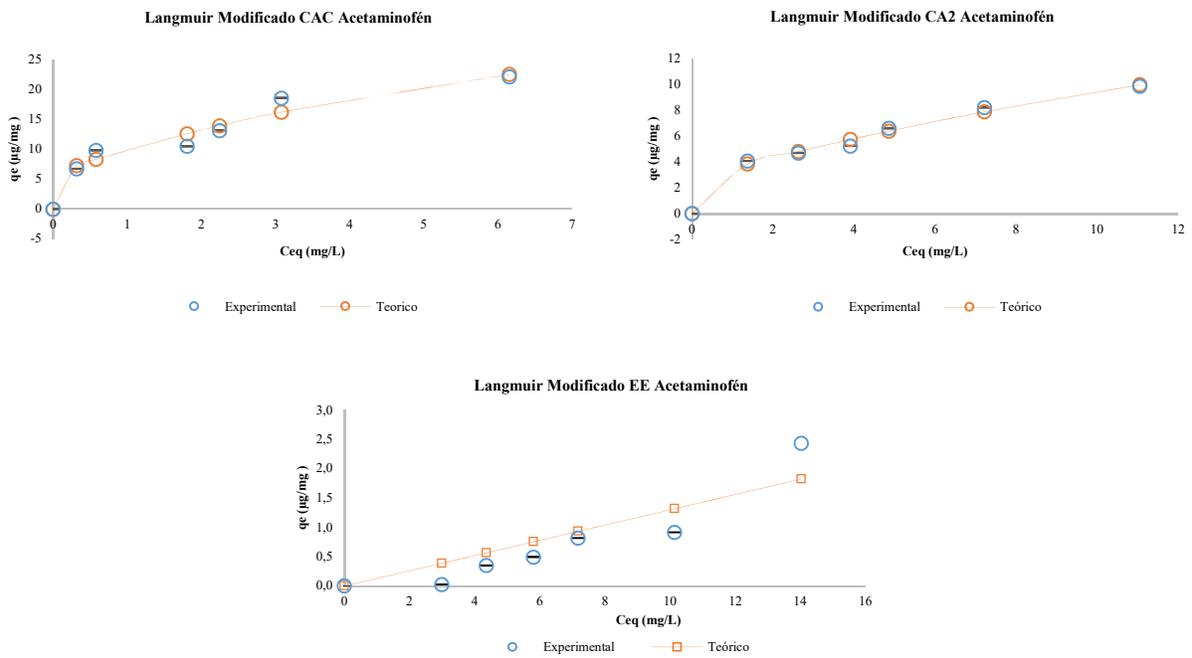


Figura 23. Modelos de adsorción tipo Langmuir modificado de acetaminofén

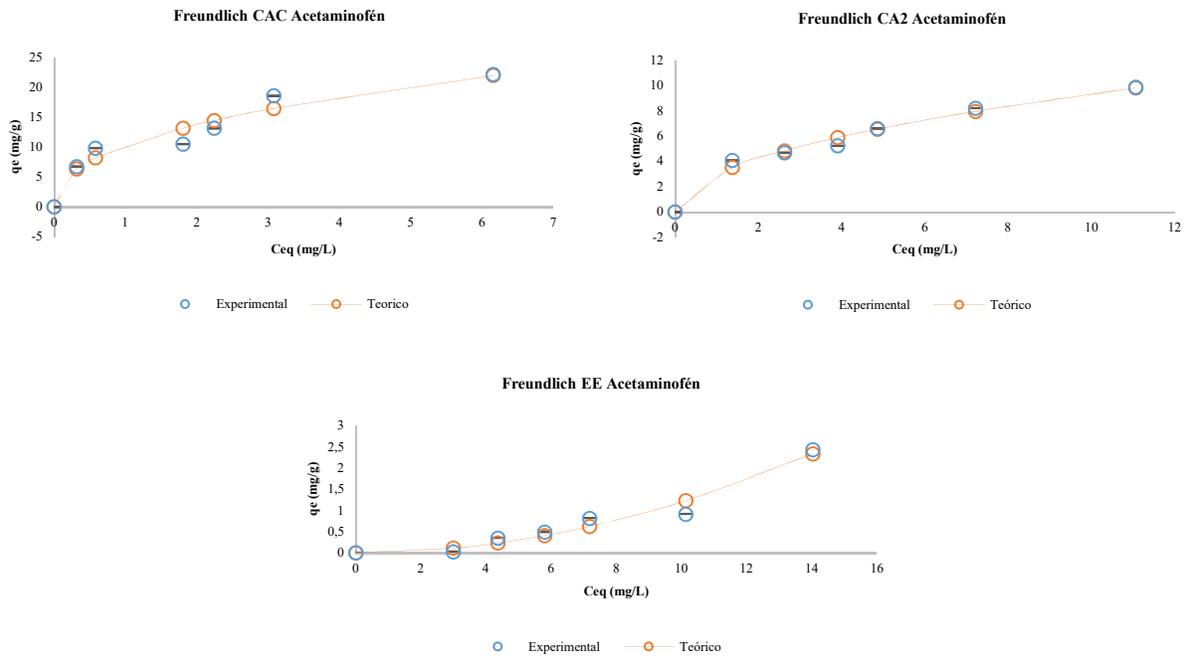


Figura 24. Modelos de adsorción tipo Freundlich de acetaminofén

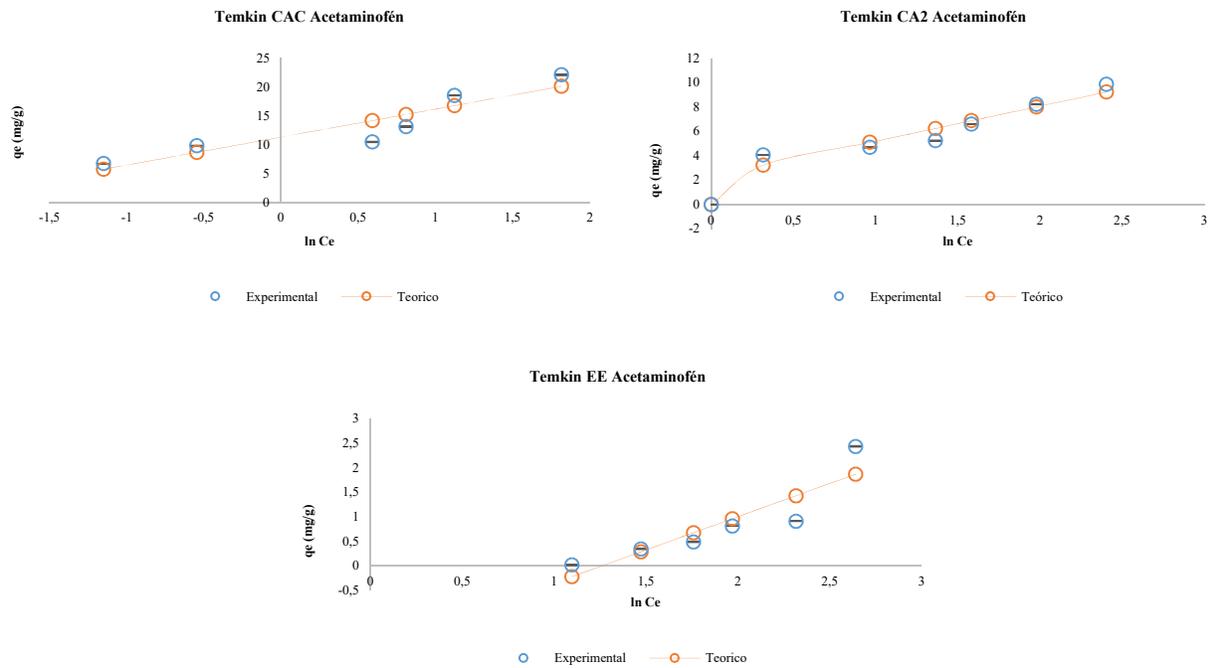


Figura 25. Modelos de adsorción tipo Temkin de acetaminofén

Tabla 16. Parámetros obtenidos de los modelos de adsorción acetaminofén.

Modelo	Parámetro	Material Adsorbente		
		CA2	EE	CAC
Langmuir	K1 (mL/mg)	0,20	0,00	0,65
	K2 (mg/g)	13,96	1,23 x 10 ⁴	25,80
	r ²	0,92	0,78	0,80
	Dif cuadrados	2,07	0,80	33,55
Langmuir modificado	K1 (mL/mg)	0,03	0,00	0,10
	K2 (mg/g)	31,31	1,03 x 10 ⁴	43,62
	Khb (mg/g)	2,72	-0,64	5,93
	r ²	0,98	0,91	0,92
	Dif cuadrados	0,50	0,80	13,42
Freundlich	K (mg/g)	3,02	0,01	10,29
	P	0,49	1,98	0,42
	r ²	0,97	0,95	0,90
	Dif cuadrados	0,83	0,17	16,07
Temkin	A (L/g)	2,24	0,28	10,39
	B (J/mol)	2,87	1,35	4,84
	r ²	0,90	0,80	0,84
	Dif cuadrados	2,41	0,70	27,54

7.15 Parámetros Termodinámicos de Adsorción: Energía de Activación (E_a)

Para conocer el grado de espontaneidad de los procesos de adsorción estudiados y si estos acontecían por quimisorción o fisorción, se determinó la energía de activación (E_a , kJ/mol) para la remoción de CV por los adsorbentes CA2 y EE, y de acetaminofén por el CA2 a tres temperaturas diferentes (25, 40 y 70 °C). La E_a se define como la energía mínima necesaria para que se produzca la adsorción, generándose un proceso de fisorción cuando el valor es menor a 17,57 kJ/mol y de quimisorción cuando es superior a este (Paredes, 2018). Teniendo en cuenta que, tanto para los dos contaminantes emergentes estudiados las cinéticas de adsorción fueron

apropiadamente descritas por el modelo del pseudo-segundo orden, se empleó la constante K_2 para el cálculo de E_a mediante la ecuación de Arrhenius linealizada (Ecuación 11):

$$\ln K_2 = \ln A_0 - (E_a/RT) \quad (\text{Ec. 11})$$

Donde, A_0 es la constante de Arrhenius, R la constante universal de los gases (8,314 J/mol/K) y T la temperatura en °K (Paredes, 2018). En cada caso, se graficaron los valores de $\ln K_2$ vs $1/T$, y a partir de los valores de las pendientes se determinó el valor de E_a (Figura 26 y Tabla 17), empleando para ello la función Solver del programa Microsoft Excel®.

Los valores de E_a arrojados en los procesos de adsorción tanto de CV como de acetaminofén se ubican por debajo del valor de referencia de 17,57 kJ/mol, lo cual indica que estos procesos de remoción se llevaron a cabo por fisisorción para ambos adsorbatos en los adsorbentes evaluados, sugiriendo también que estos son prácticamente espontáneos, más aún en el caso del acetaminofén, donde el valor de E_a fue de 0,00 kJ/mol. Para el caso del ensayo de remoción de acetaminofén por los EE, debido a que los resultados obtenidos son prácticamente despreciables, no se determinó el valor de E_a .

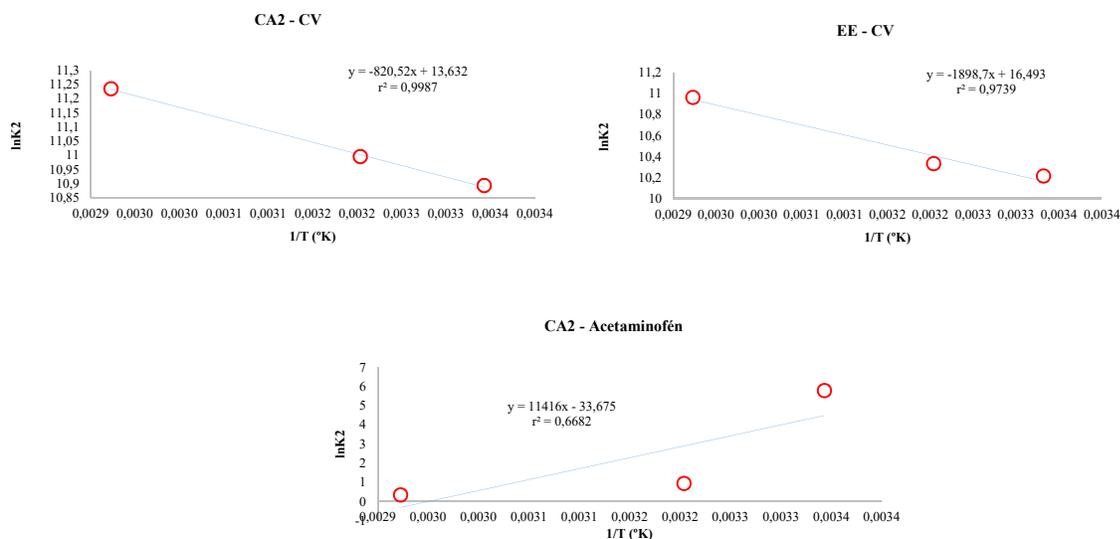


Figura 26. Modelo de Arrhenius en la adsorción de CV en CA2 y EE y de acetaminofén en CA2.

Tabla 17. Valores de energía de activación (E_a) en cada proceso de adsorción.

Proceso	E_a (kJ/mol)
CA2 – CV	6,82
EE – CV	15,78
CA2 – Acetaminofén	0,00

Adicionalmente, estos resultados sugieren que el proceso de adsorción del cristal violeta es endotérmico, ello debido al aumento del valor de la constante de velocidad (K_2) a medida que la temperatura incrementaba, pudiendo ello deberse al aumento de las fuerzas de interacción entre los grupos funcionales tanto del adsorbato como del adsorbente, o al aumento de la difusión intraparticular del cristal violeta al interior de los poros del adsorbente a altas temperaturas, toda vez que la difusión es un proceso endotérmico (Paredes, 2018), también porque al aumentar la temperatura, también aumenta la velocidad a la que se mueven las partículas, aumentando con ello el número de colisiones y, por lo tanto, favoreciendo los procesos de adsorción.

Se observa que en los ensayos de adsorción de cristal violeta con EE, el valor de la E_a en este es mayor con respecto a los ensayos con CA2, pudiendo ello estar relacionado a su valor de PZC, ya que al poseer el CA2 un PZC inferior con respecto a los EE, el primero contaría con un mayor grado de ionización al mismo valor de pH con respecto al segundo material, por lo cual el CA2 requeriría una menor E_a para iniciar su proceso de adsorción, mientras que los EE, al estar menos ionizados, requerirían una mayor energía.

Por otro lado, en el proceso de adsorción de acetaminofén el valor de K_2 disminuía a medida que aumentaba la temperatura, lo cual sugiere un posible proceso exotérmico, en el cual, al aumentar la temperatura, y por ende el aumento de la velocidad o energía cinética a la que se mueven las partículas, no favorecería la interacción entre el adsorbato (acetaminofén) y el adsorbente (CA2), el cual requeriría movimientos lentos de ambos para favorecer el proceso de adsorción. Sin embargo, siendo los enlaces de hidrógeno los posibles mecanismos de adsorción

del acetaminofén con los adsorbentes, este, a medida que aumenta la energía aplicada al sistema, se rompería la estructuración de los enlaces de hidrógeno formados, aconteciendo un fenómeno similar cuando aumentamos la temperatura del agua, cuyas moléculas están unidas mediante enlaces de hidrógeno que se rompen por el aumento de la temperatura, logrando la separación de estas y con ello su paso al estado gaseoso debido al incremento en el movimiento molecular (Jorgensen y Madura, 1985). Además, la energía de los enlaces de hidrógeno es significativamente menor (aproximadamente de 1 a 2 kJ/mol para enlaces de hidrógeno débiles) con respecto a otros tipos de enlaces, como los covalentes débiles (155 kJ/mol) (Markovitch y Agmon, 2007), explicando ello la reducción del valor de K_2 en la remoción de acetaminofén por el CA2 a altas temperaturas.

7.16 Caracterización del proceso de adsorción mediante FT-IR

Con el fin de confirmar si el proceso de adsorción, tanto de cristal violeta como de acetaminofén, fue física o química, y que tipos de enlaces pudieron haberse dado, se realizaron pruebas de FT-IR a los adsorbatos puros y a muestras de los adsorbentes CAC, EE y CA2 tras la adsorción de los analitos, siendo estos, para el caso del cristal violeta (CV) las muestras de CAC+CV, EE+CV y CA2+CV, y para el caso del acetaminofén (ACTMF) las muestras CAC+ACTMF, EE+ACTMF y CA2+ACTMF, comparándose los espectros FT-IR de los adsorbatos y los adsorbentes puros con los FT-IR de las muestras a fin de detectar los posibles cambios sufridos en sus señales. Acorde a los resultados obtenidos en las pruebas de E_a , se concluye que en todos los casos la remoción de los adsorbatos aconteció mediante fisisorción, además de detectarse la formación de enlaces de hidrógeno en algunas muestras.

7.16.1 Espectros FT-IR adsorbatos puros

Al revisar los espectros FT-IR de los adsorbatos puros evaluados (Figura 27), se observa, para el caso del acetaminofén, que en la banda amplia entre la región de 3200 a 3400 cm^{-1} hay presencia de un pico a 3327 cm^{-1} el cual se atribuye a los estiramientos de la amida II y el grupo OH del fenol. Más aún, en la región entre 2800 a 3000 cm^{-1} se encuentran las vibraciones del CH del anillo aromático. Además, a 1666 cm^{-1} se observa el estiramiento del grupo carbonilo de la

amida. Entre 2000 a 2200 cm^{-1} se encuentran los sobretonos del anillo aromático y a 1504 cm^{-1} el estiramiento del C=C del anillo aromático (Guma, 2012; Chanda, Vikash, Dey, Gupta, Yuvraj, Rathnam, 2015).

Para el caso del CV, las señales alrededor de los 1600 cm^{-1} confirman la presencia de enlaces C=C correspondientes al anillo aromático, y en la zona alrededor de los 1200 cm^{-1} corresponden a los enlaces C-N y entre los 1300 a 1500 cm^{-1} al enlace C-N de la amina terciaria aromática (Cheriaa, Khaireddine, Rouabhia y Bakhrouf, 2012).

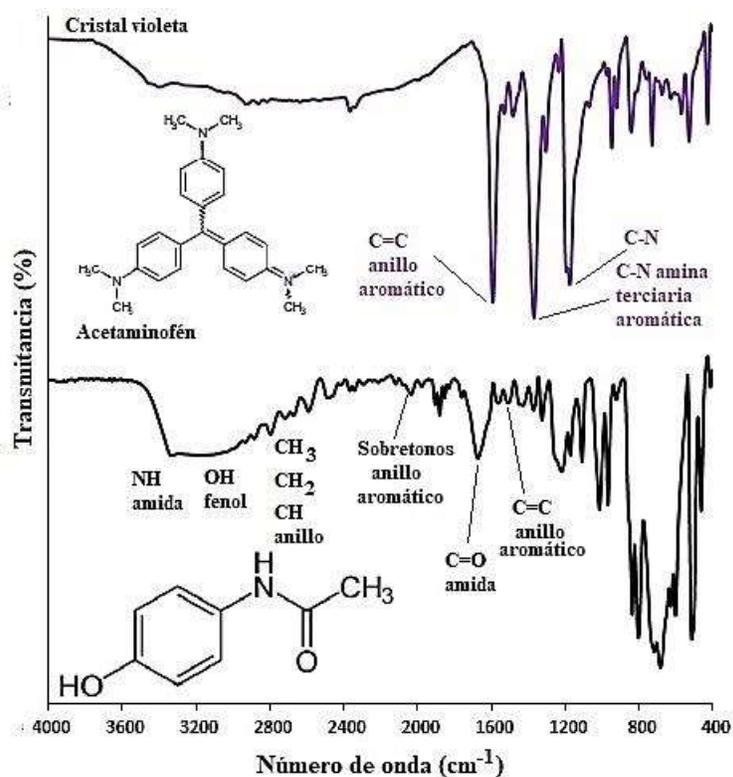


Figura 27. Espectros FT-IR adsorbatos puros.

7.16.2 Pruebas FT-IR muestra CAC+CV

En la adsorción del cristal violeta (CV) por el CAC se evidencia, según FT-IR, que la banda por encima de 3000 cm^{-1} se vuelve más ancha a números de onda mayores debido a la formación de enlaces de hidrógeno (Figura 28), el cual también se planteó como uno de los posibles

mecanismos de adsorción del CV, tal vez siendo este el más predominante para este caso. Además, las otras señales características del adsorbato y del adsorbente permanecen en las posiciones iniciales o hay un solapamiento de ellas, sugiriendo que ambos no sufrieron ningún tipo de alteración química en sus estructuras y con ello la formación de un proceso de fisisorción para este caso.

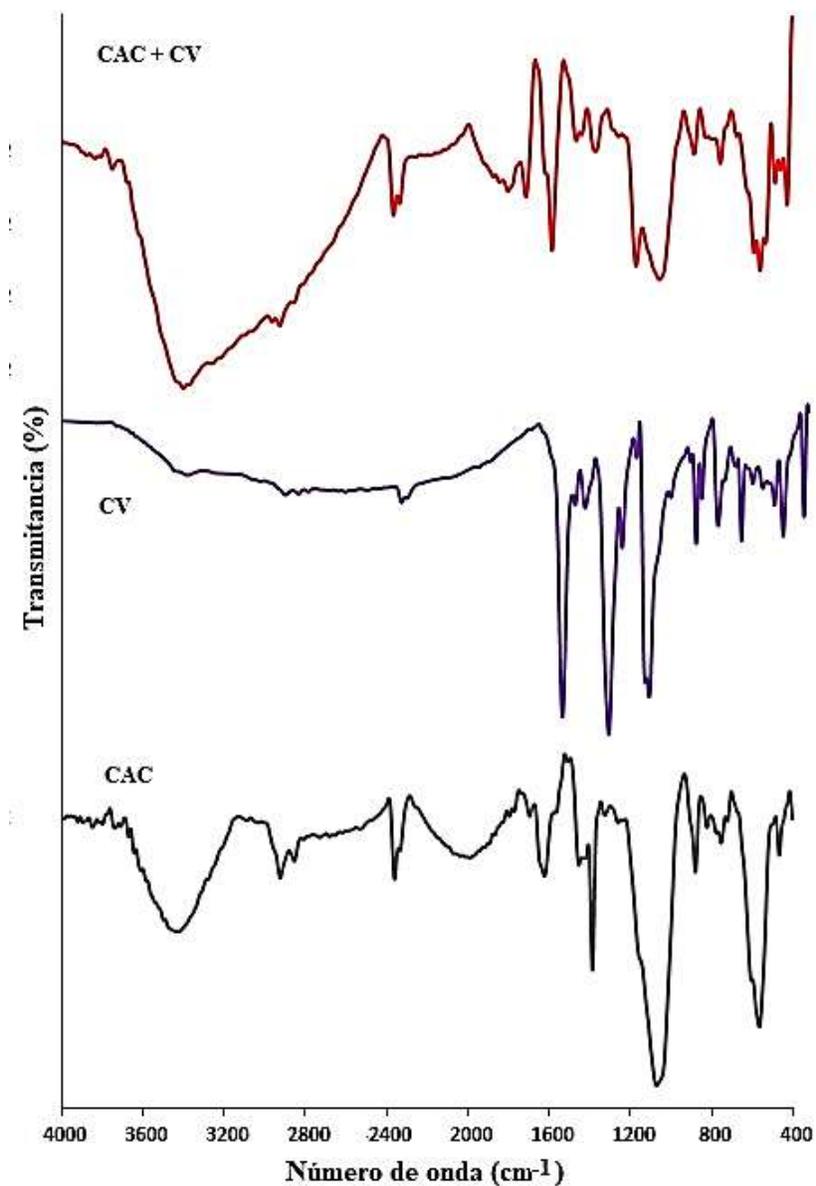


Figura 28. Espectro FT-IR CAC tras adsorción de cristal violeta.

7.16.3 Pruebas FT-IR muestra EE+CV

En el espectro infrarrojo de la muestra de EE+CV (Figura 29) posterior al ensayo de adsorción, se observa que las señales características del CV y de los EE permanecen en números de onda muy similares. No obstante, las señales del CV a 1583 y 1359 cm^{-1} se pudieron solapar con las de los EE, por lo cual no se observan claramente en el espectro. Acorde a lo anterior, estos resultados también siguen una adsorción física del CV por los EE, ello al no haber cambios en los espectros del adsorbato y del adsorbente, debido a que no hubo cambios químicos en sus estructuras.

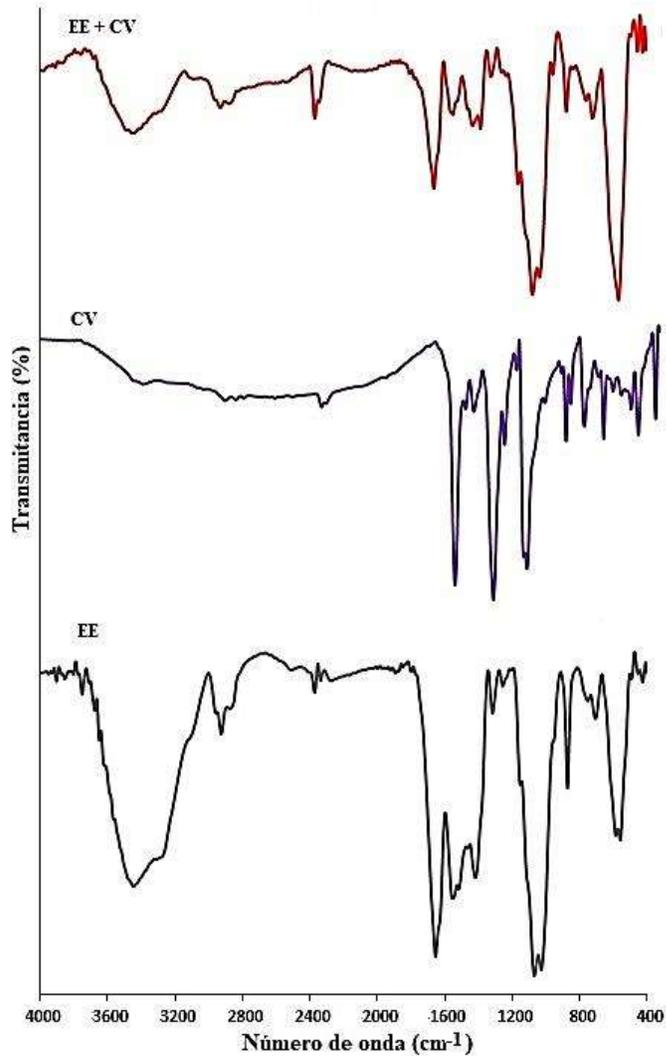


Figura 29. Espectro FT-IR EE tras adsorción de cristal violeta.

7.16.4 Pruebas FT-IR muestra CA2+CV

En el espectro FT-IR de la muestra CA2+CV (Figura 30) se observa una señal bifurcada con máximos a 1616 y 1585 cm^{-1} producto del solapamiento de las señales a 1620 y 1583 cm^{-1} del CA2 y el CV, respectivamente. Adicionalmente, la banda intensa del CV a 1359 cm^{-1} aparece como un hombro de la señal con un máximo a 1294 cm^{-1} , por lo que se puede sugerir un mecanismo de fisisorción involucrado en la interacción de estos dos componentes de la muestra.

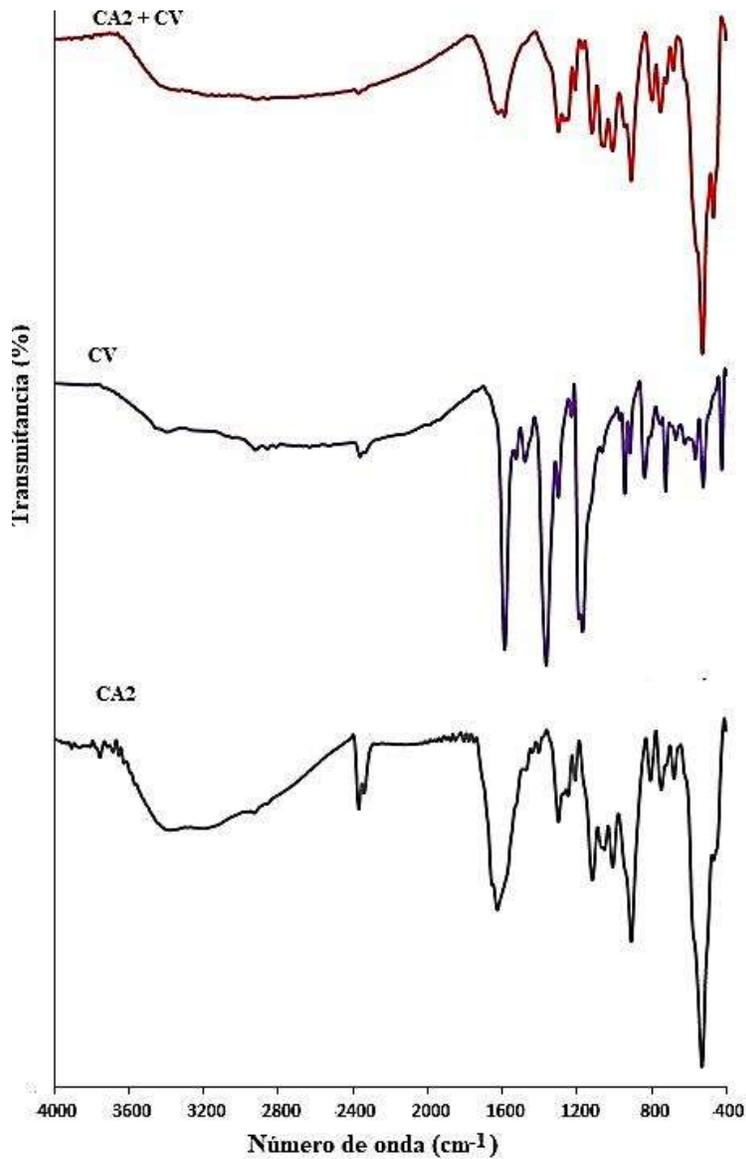


Figura 30. Espectro FT-IR CA2 tras adsorción de cristal violeta.

7.16.5 Pruebas FT-IR muestra CAC+ACTMF

En el espectro FT-IR del adsorbente CAC tras la adsorción de acetaminofén (Figura 31), se evidencia en este que la banda por encima de 3000 cm^{-1} se vuelve más ancha a números de onda mayores debido a la formación de enlaces de hidrógeno, lo cual confirmaría que este sería el mecanismo de remoción predominante para este caso, tal como se postuló anteriormente. También aparece una banda aguda a 1618 cm^{-1} en la muestra y un pequeño hombro a 1681 cm^{-1} , indicando un leve movimiento en la señal de estiramiento del grupo carbonilo a comparación de los compuestos solos, sin querer indicar ello que la adsorción se haya dado químicamente, siendo más probable la fisorción por el aparente solapamiento de varias señales de ambos componentes en la muestra.

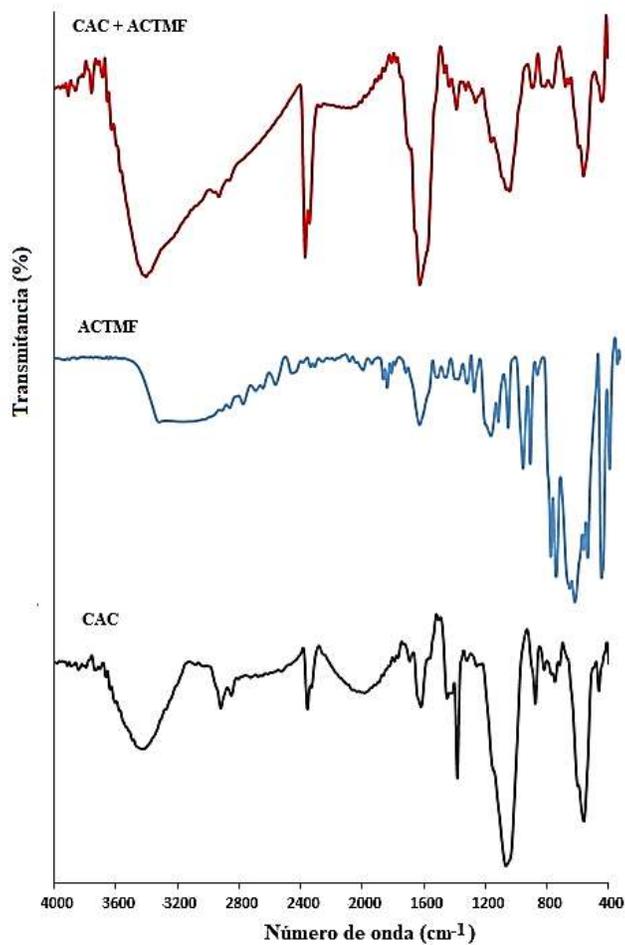


Figura 31. Espectro FT-IR CAC tras adsorción de acetaminofén.

7.16.6 Pruebas FT-IR muestra EE+ACTMF

En el espectro infrarrojo de la muestra de EE+ACTMF (Figura 32) se evidencian señales a 3259 cm^{-1} y 3088 cm^{-1} , producto del solapamiento de las señales del OH del aldehído y del fenol de los precursores. Además, las señales en la región entre 1700 a 1000 cm^{-1} permanecen en el mismo número de onda, probablemente debido a que no hubo cambios en las estructuras químicas de ambos componentes de la muestra, indicando que hay una interacción física entre el adsorbato y el adsorbente.

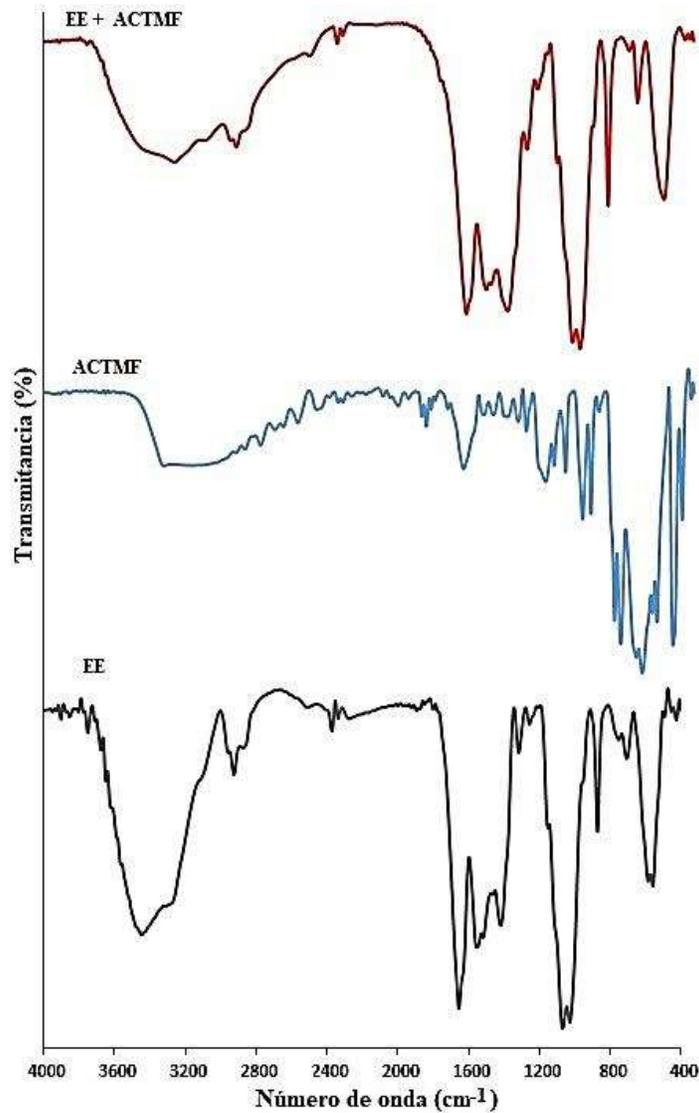


Figura 32. Espectro FT-IR EE tras adsorción de acetaminofén.

7.16.7 Pruebas FT-IR muestra CA2+ACTMF

En el espectro infrarrojo de la muestra CA2+ACTMF (Figura 33) se evidencia la ampliación a números de onda menores de las señales alrededor de los 3200 cm^{-1} , debido a la formación de puentes de hidrógeno, principal mecanismo de remoción planteado en la adsorción de acetaminofén. Asimismo, se observa una señal con un máximo a 1612 cm^{-1} , la cual solapa los estiramientos de los grupos carbonilos tanto del CA2 como del acetaminofén. Asimismo, las demás señales no varían mucho en su desplazamiento, indicando que no hubo modificación química de ambos componentes de la muestra, sugiriendo también un proceso de fisisorción.

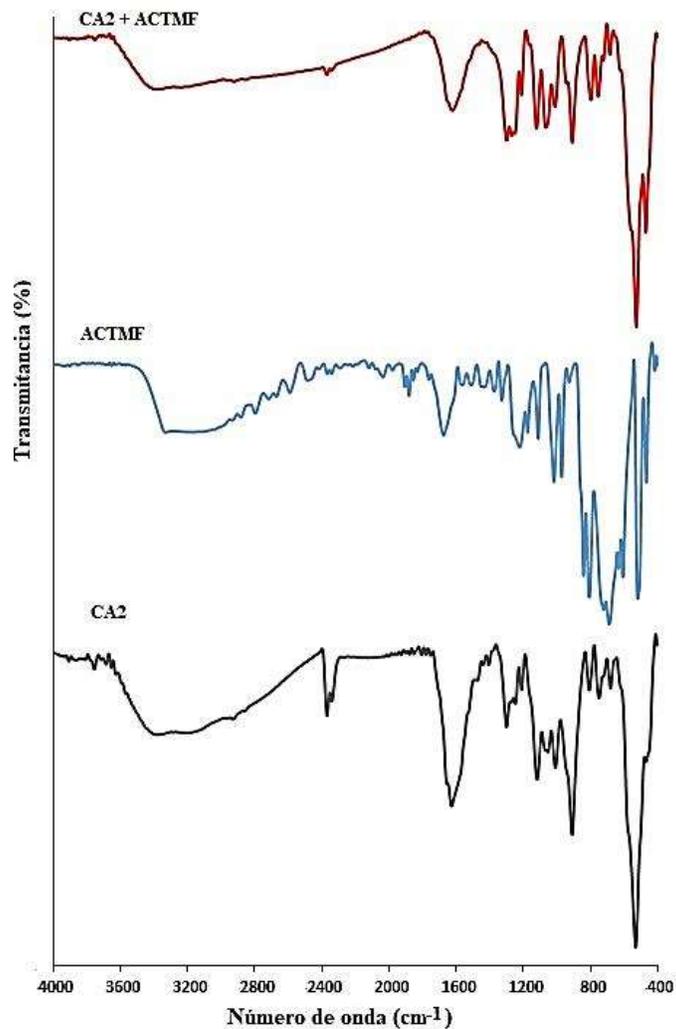


Figura 33. Espectro FT-IR CA2 tras adsorción de acetaminofén.

Además, el acetaminofén, siendo un compuesto neutro, el posible mecanismo de adsorción puede darse por la formación de enlaces de hidrógeno entre un átomo electronegativo presente en el adsorbente, como el oxígeno, y un átomo de hidrógeno unido a otro átomo electronegativo pequeño (O o N) presente en el acetaminofén (Figura 34), siendo los enlaces de hidrógeno un tipo de fuerza electrostática dipolo-dipolo muy presente en la unión entre diferentes tipos de moléculas.

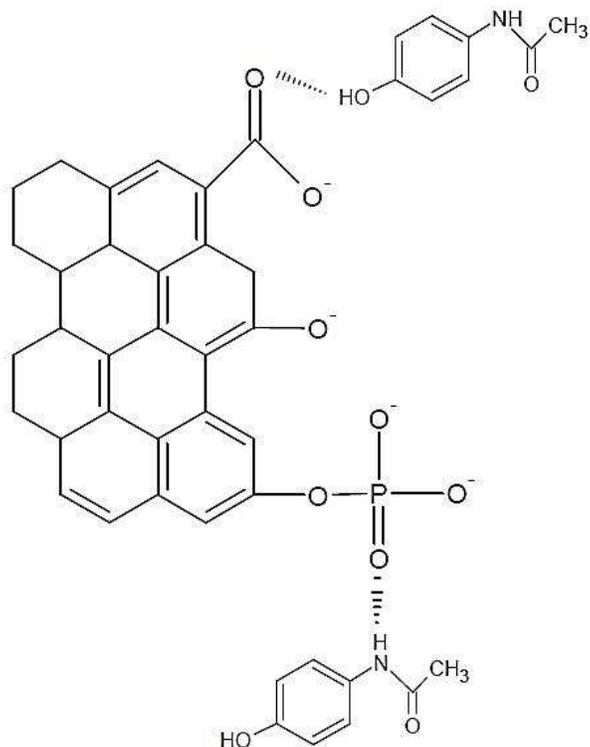


Figura 34. Posible mecanismo de remoción de acetaminofén por formación de enlaces de hidrógeno a pH neutro.

8 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Los exoesqueletos de camarones, que son un material de desecho al cual en el presente estudio se pretendió encontrar una utilidad, demostraron ser un material de partida idóneo para la preparación de adsorbentes, ya sea como material sin tratar o activado químicamente con H_3PO_4 , el cual fue el agente químico activante indicado para la obtención de los carbones activados, con ello lográndose adsorbentes idóneos para la remoción de compuestos, especialmente catiónicos como el cristal violeta, mientras que agentes alcalinos como el NaOH y compuestos como el $ZnCl_2$ no resultaron ser apropiados para la activación química de los exoesqueletos. Adicionalmente, se demostró que no es necesario realizar un proceso de carbonización previo a la activación química con H_3PO_4 , ya que adsorbentes como el CA2, que arrojaron altos valores de remoción de cristal violeta, fueron preparados sin un proceso de carbonización previo de los exoesqueletos, mientras que adsorbentes como el CA4, que obtuvieron el mismo desempeño de remoción de CV con respecto al CA2 y CAC, si lo requirieron, haciéndolo menos conveniente, ello por los mayores costos en tiempo y energía que implica la carbonización previa.

También se observó a través de los diferentes ensayos experimentales adelantados en el presente estudio, que los adsorbentes obtenidos no requieren de condiciones especiales adicionales para su adecuado funcionamiento, como son modificación de pH o temperatura, ya que a las condiciones experimentales naturales en las cuales se llevaron a cabo los ensayos, la mayoría de los resultados arrojados fueron satisfactorios, demostrándose ello a través de parámetros como la E_a , donde los procesos de adsorción no requirieron una gran energía para que estos se llevaran a cabo, o el PZC, el cual demostró que no es necesario acidificar o alcalinizar el medio para que los materiales adsorbentes adquirieran un estado de ionización suficiente para que se produjeran las atracciones electrostáticas entre el adsorbente y el adsorbato y por ende el proceso de remoción. Por lo cual, el uso de estos adsorbentes no sería costoso, haciéndolos más convenientes respecto a otros tipos de adsorbentes, como los carbones activados de origen mineral, los cuales debido a su material de partida y a su proceso de producción los hace más costosos. Además, los materiales obtenidos en el presente trabajo pueden lograr ser más amigables con el medio ambiente, debido

a que se está dando provecho a un residuo que puede convertirse en una importante fuente de contaminación de cuerpos de agua.

En cuanto al mecanismo de adsorción, se concluye acorde a los resultados arrojados por las pruebas de FT-IR y E_a que estos se produjeron por fisisorción a través de la formación de puentes de hidrógeno, especialmente para el caso del acetaminofén, sin descartar la formación de atracciones electrostáticas entre grupos funcionales catiónicos presentes en el adsorbato (caso del cristal violeta) y grupos funcionales aniónicos presentes en la superficie de los adsorbentes, ajustándose la mayoría de los procesos de adsorción al modelo de Langmuir modificado, estableciendo, además que hay formación de una monocapa del adsorbato y que los sitios de adsorción son energéticamente iguales, la presencia de sitios de unión no específicos o hidrofóbicos en aquellos adsorbentes que se ajustaron a este modelo, predominando la cinética de adsorción de pseudo segundo orden en todos los ensayos de remoción adelantados, queriendo esto decir que la velocidad de adsorción en todos los ensayos fue directamente proporcional al cuadrado de los sitios de adsorción activos disponibles sobre la superficie del material adsorbente.

Lo anterior abre muchas posibilidades para hallar nuevos materiales adsorbentes preparados a partir de exoesqueletos de camarones, lo cuales podrían ser económicos al tratarse de un material de partida que es un residuo de la industria alimenticia, además de poder encontrar en estos más aplicaciones con otro tipo de compuestos diferentes a los aquí evaluados, como son compuestos aniónicos u otro tipo de compuestos no ionizables, cuya adsorción podría depender del número de átomos electronegativos y átomos de hidrógeno que puedan llegar a poseer y que permitirían su remoción a través de la formación de enlaces de hidrógeno, o por modificaciones de otras condiciones experimentales, como el pH, la temperatura o la salinidad del medio, que podría impactar positiva o negativamente los resultados de remoción en medio acuoso.

9 REFERENCIAS

Aburub, A. y Wurster, D.E. (2006). Phenobarbital Interactions with Derivatized Activated Carbon Surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*. Vol. 294. p. 79 – 85.

Adegoke, K.A., Bello, O.S., (2015). Dye sequestration using agricultural wastes as adsorbents. *Water Resources and Industry*, V. 12, p. 8–24.

Akhtar, J., Saidina Amin, N. A. y Shahzad, K. (2016). A review on removal of pharmaceuticals from water by adsorption. *Desalination and Water Treatment*. Vol. 57 (27) p. 12842-12860. DOI: 10.1080/19443994.2015.1051121

Al-Qodah, Z., y Shawabkah, R. (2009). Production and characterization of granular activated carbon from activated sludge. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, Vol. 26 (01). p. 127 – 136.

Álvarez, D., Rodríguez, S., Maulvault, A.L., Tediosi, A., Fernández, M., Van den Heuvel, F., Kotterman, M., Marques, A. y Barceló, D. (2015). Occurrence of pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds in macroalgae, bivalves, and fish from coastal areas in Europe. *Environmental Research*. Vol 143, Part B, p. 56–64.

Ambigaipalan, P. y Shahidi, F. (2017). Bioactive Peptides from Shrimp Shell Processing Discards: Antioxidant and Biological Activities. *Journal of Functional Foods*. Vol. 34. p. 7–17

Aranaz, I., Mengibar, M., Harris, R., Panos, I., Miralles, B., Acosta, N., Galed, G. y Heras, A. (2009). Functional Characterization of Chitin and Chitosan. *Current Chemical Biology*. Vol. 3(2). p. 203-230.

Aristizábal, C., Botero-Coy, A. M., López, F. J. y Peñuela, G. A. (2017). Monitoring pharmaceuticals and personal care products in reservoir water used for drinking water supply. *Environmental Science Pollution and Research*. Vol 24 (8). p. 7335–7347. DOI: 10.1007/s11356-016-8253-1

Asimbaya, C., Rosas, N., Endara, D. y Guerrero, V.H. (2015) Obtención de Carbón Activado a partir de Residuos Lignocelulósicos de Canelo, Laurel y Eucalipto. *Revista Politécnica - Septiembre 2015*, Vol. 36 (3).

Consejo Nacional de Política Económica y Social (CONPES) (2012). Documento CONPES 155: Política Farmacéutica Nacional.

Bastidas, M., Buelvas, L., Marquez, M. y Rodríguez, K. (2010). Producción de Carbón Activado a partir de Precursores Carbonosos del Departamento del César, Colombia. *Información Tecnológica*. Vol. 21(3). p. 87-96.

Benoît, M., (1982). *The Fractal Geometry of Nature*, W. H. Freeman and Co., ISBN 0-7167-1186-9.

Bhalkaran, S. y Wilson, L. D., (2016). Investigation of Self-Assembly Processes for Chitosan-Based Coagulant-Flocculant Systems: A Mini-Review. *International Journal of Molecular Sciences*. Vol. 17 (10), 1662. doi: 10.3390/ijms17101662

Bhaskar, A.V., K. Gangadhara, K., Madhavi, V., y Madhavi, G., (2012) Degradation of Chlorpyrifos In Aqueous Solutions With Chitosan-Stabilized FeO Nanoparticles. *International Journal of Science Innovations and Discoveries*. Vol. 2 (1). p. 106-112.

Bina, B., Mehdinejad, M. H., Nikaeen, M. y Attar, H.M. (2009). Effectiveness of Chitosan as Natural Coagulant Aid in Treating Turbid Waters. *Iran J Environ Health Sci Eng*. Vol. 6 (4). p. 247-252

Boehm, H. P. (2002). Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment. *Carbon*. Vol. 40 (2002). p. 145-149.

Botero-Coy, A.M., Martínez, D., Boix, C., Rincón, R.J., Castillo, N., Arias L.P., Manrique, L., Torres, R., Moncayo, A. y Hernández, F. (2018). An investigation into the occurrence and removal of pharmaceuticals in Colombian wastewater. *Science of the Total Environment*. Vol. 642 (15) p. 842–853. Doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.06.088

Cabrera, F., (1975) Estudio De La Adsorción Isoterma De Anio-Nes Ortofosfato Por Oxidos Metalicosexistentes En La Naturaleza (Tesis doctoral). Universidad de Sevilla, Facultad de

Ciencias. Sevilla, España. Recuperado de <http://digital.csic.es/bitstream/10261/78057/1/Estudio%20de%20la%20adsorci%C3%B3n.pdf>

Cartagena. C.J., (2011). Contaminantes orgánicos emergentes en el ambiente: productos farmacéuticos. *Revista Lasallista de Investigación*. Vol. 8 No. 2. p. 143-153.

Chanda, A., Vikash, B., Dey, A., Gupta, P., Yuvraj, P.K., Rathnam, G. (2015). Evaluation and isolation of novel binding agent *alstonia scholaris* in the formulation of tablet. *World Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*. Vol 4 (04). p.1247-1258.

Cheba, B.A., Zaghoul, T.I. y EL-Mahdy, A.R. (2018) Demineralized crab and shrimp shell power: Cost effective medium for *Bacillus* Sp. R2 growth and chitinase production. *Procedia Manufacturing*, 22, p. 413–419.

ChemAxon Ltd. (2018). Recuperado de <https://chemicalize.com/#/calculation>

Cheriaa, J., Khairredine, M., Rouabhia, M., y Bakhrouf, A. (2012). Removal of Triphenylmethane Dyes by Bacterial Consortium. *The Scientific World Journal*, Vol. 2012. p. 9. Article ID 512454.

Convención de la Farmacopea de los Estados Unidos de América, Formulario Nacional, USP, (2016), Monografía Oficial, Ed. 39, NF 34. p. 2507.

Cuhadaroglu, D., y Uygun, O.A. (2008). Production and characterization of activated carbon from a bituminous coal by chemical activation. *African Journal of Biotechnology*, Vol. 7 (20). p. 3703-3710.

Daneshvar, E., Sohrab, M.S, Kousha, M., Bhatnagar, A., Aliakbarian, B., Converti, A. y Norrström, A. (2014). Shrimp Shell as an Efficient Bioadsorbent for Acid Blue 25 dye Removal from Aqueous Solution. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. Vol. 45(6), p. 2926–2934.

Fabbricino, M., Pontoni, L. (2016). Use of non-treated shrimp-shells for textile dye removal from wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. Vol. 4. p. 4100–4106.

Fabryanty, R., Valencia, C., Soetaredjo, F.E., Putro, J.N., Santoso, S.P., Alfin Kurniawan, A., Ju, Y. y Ismadji, S. (2017). Removal of crystal violet dye by adsorption using bentonite – alginate composite. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol 5 (6), p. 5677–5687.

Felix, H., Beijer, Kooijman, H., Anthony L., Spek, Rint, P., Sijbesma, E. W. y Meijer (1998). Self-Complementarity Achieved through Quadruple Hydrogen Bonding. *Angew. Chemical International*. Vol. 37. p. 75-78. doi:10.1002/(SICI)1521-3773

Fram, M.S., Belitz, K. (2011). Occurrence and concentrations of pharmaceutical compounds in groundwater used for public drinking-water supply in California. *Science of the Total Environment*. Vol. 409 (18), p. 3409–3417, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2011.05.053

Gil, M. J., Soto, A. M., Usma, J. I. y Gutiérrez, O. D. (2012). Contaminantes emergentes en aguas, efectos y posibles tratamientos. *Producción + Limpia*. Vol 7 (2). p. 52-73.

González, P. (2018). Activated carbon from lignocellulosics precursors: A review of the synthesis methods, characterization techniques and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Vol. 82. p. 1393–1414.

Gopi, S., Pius, A. y Thomas, S. (2016) Enhanced adsorption of crystal violet by synthesized and characterized chitin nano whiskers from shrimp shell. *Journal of Water Process Engineering*, Vol. 14, p. 1–8. Doi: 10.1016/j.jwpe.2016.07.010

Guma, M.A. (2012). Synthesis and Characterization of Acetaminophen (paracetamol)® from Acetanilide by Diazotization Reaction and Comparing with Crude. *Journal of University of Anbar for Pure Science*: Vol. 6 (3).

Harvard Health Publications, Harvard Medical School, (2011). Drugs in the Water. Recuperado de http://www.health.harvard.edu/newsletters/harvard_health_letter/2011/june

Hernández, F., Ibáñez, M., Botero-Coy, A. M., Bade, R., Bustos, M. C., Rincón, J., Bijlsma, L. y Moncayo, A. (2015). LC-QTOF MS screening of more than 1,000 licit and illicit drugs and their metabolites in wastewater and surface waters from the area of Bogotá, Colombia. *Anal of Bioanalytical Chemistry*. Vol. 407 (21). p. 6405–6416. DOI: 10.1007/s00216-015-8796-x

Hesas, R.H., Arami – Niya, A., Wan Daud, W.M., y Sahu, J.N. (2013). Preparation and characterization of activated carbon from apple waste by microwave-assisted phosphoric acid activation: application in methylene blue adsorption. *Bioresources*. Vol. 8 (2). p. 2950 – 2966.

Hesperian Health Guides. (2018). Para los hongos, (candidiasis). Violeta de genciana (violeta cristal, cloruro de metilrosanilina). Recuperado de

[http://es.hesperian.org/hhg/New_Where_There_Is_No_Doctor:Para_los_hongos_\(c%C3%A1ndida\):_Los_reci%C3%A9n_nacidos_y_el_amamantamiento](http://es.hesperian.org/hhg/New_Where_There_Is_No_Doctor:Para_los_hongos_(c%C3%A1ndida):_Los_reci%C3%A9n_nacidos_y_el_amamantamiento)

Hydrolab Microbiológica (2015). Ficha datos de seguridad cristal violeta para tinción. Recuperado de

http://www.hydrolab.es/reactivos/KG1_FICHA%20DE%20SEGURIDAD_Cristal%20Violeta%20TINCION%20GRAM.pdf

Instituto Nacional de Salud, 2017. Informe del Evento, Intoxicaciones por Sustancias Químicas, Colombia, 2017.

Jorgensen, W. L. y Madura, J. D. (1985). Temperature and size dependence for Monte Carlo simulations of TIP4P water. *Molecular Physics*. Vol. 56 (6). p. 1381. doi:10.1080/00268978500103111

King, M (2015). Naturaleza Química de los Aminoácidos. Recuperado de <https://themedicalbiochemistrypage.org/es/amino-acids-sp.php>

Kumari, J., Krishnamoorthy, Arumugam, Radhakrishnan y Vasudevan (2017). An efficient removal of crystal violet dye from waste water by adsorption onto TLAC/Chitosan composite: A novel low cost adsorbent. *International Journal of Biological Macromolecules*, Vol. 96, p. 324–333. doi: 10.1016/j.ijbiomac.2016.11.077.

Li, J., Ye, Q. y Gan, J. (2014). Degradation and transformation products of acetaminophen in soil. *Water Research*. Vol. 49. P 44-52. DOI: 10.1016/j.watres.2013.11.008

Liu, X., He, C., Yua, X., Bai, Y., Ye, L., Wang, B. y Zhang, L. (2018). Net-like Porous Activated Carbon Materials from Shrimp Shell by Solution-Processed Carbonization and H₃PO₄ Activation for Methylene Blue Adsorption. *Powder Technology*. Vol. 326. p. 181–189.

López, R.H., (2004). Caracterización de Medios Porosos y Procesos Percolativos y de Transporte (Tesis de Doctorado). Universidad Nacional de San Luis, Doctorado en Física. Recuperado de http://linux0.unsl.edu.ar/~rlopez/cap1_2.pdf

Mancipe, L., Fernández, D. y Fernández, D. (2010). Intoxicación por acetaminofén. *Revista Med*. Vol. 18 (2). p. 221-227.

Markovitch, O y Agmon, N. (2007). Structure and energetics of the hydronium hydration shells. *Journal of Physical Chemistry Advances*. Vol 111 (12). p. 2253-2256. doi:10.1021/jp068960g.

Mashayekh, A. y Moussavi, G. (2015). Removal of acetaminophen from the contaminated water using adsorption onto carbon activated with NH_4Cl . *Desalination and Water Treatment*. p. 1–13. DOI: 10.1080/19443994.2015.1051588.

Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino, Ministerio de Fomento y Centro de Estudios y Experimentación de Obras Públicas (2008). *La picnometría de Helio. Fundamentos físicos, normativa, descripción del equipo y procedimiento experimental*. Recuperado de <https://es.scribd.com/doc/86917576/PICNOMETRO-HELIO>

Moussavi, G., Momeninejad, H., Shekoohiyan, S. y Baratpour, P. (2017). Oxidation of acetaminophen in the contaminated water using $\text{UVC}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ process in a cylindrical photoreactor: Efficiency and kinetics of degradation and mineralization. *Separation and Purification Technology*. Vol. 181. p. 132–138. doi: 10.1016/j.seppur.2017.03.022

Nelson, C.R. e Hites, R.A. (1980). Aromatic amines in and near the Buffalo River. *Environmental Science and Technology*. Vol. 14. p. 1147–9.

Olawale, A.S., Ajayi, O.A., Olakunle, M.S., Ityokumbul, M.T., y Adefila, S.S. (2015). Preparation of phosphoric acid activated carbons from *Canarium Schweinfurthii* Nutshell and its role in methylene blue adsorption. *Journal of Chemical Engineering and Material Sciences*. Vol. 6(2), p. 9-14, July 2015. doi: 10.5897/JCEMS2015.0219.

Otero, M., Rozada, F., Calvo, L.F., García, A.I. y Morán, A. (2003). Elimination of organic water pollutants using adsorbents obtained from sewage sludge. *Dyes and Pigments*. V. 57 (1), p. 55–65.

Paredes, M. (2018). *Use of Rice (Oryza Sativa) And Coffee (Coffea Arabica) Husks To Obtain Activated Carbons For Water Remediation (Tesis de maestría)*. Universidad de Antioquia, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Medellín, Colombia.

Peñate, I. Q., Julcour, C., Jauregui, U. J., Wilhelm, A. M. y Delmas, H. (2012). Degradation of paracetamol by catalytic wet air oxidation and sequential adsorption – Catalytic wet air oxidation

on activated carbons. *Journal of Hazard Materials*. Vol 221-222. p. 131-138. doi: 10.1016/j.jhazmat.2012.04.021

Pérez, S., Rosa, M., Calzado, L., Orlindes, Cascaret, C., Dannis, A. y Tur Naranjo, E. (2014). Adsorción de Cr(VI) por Cocos nucífera L. en residuales de Fibrocemento en Santiago de Cuba. *Revista Colombiana de Biotecnología*. Vol. 16 (1). Recuperado de <https://revistas.unal.edu.co/index.php/biotecnologia/rt/prinFRIENDLY/44183/45830>

Plaza, M. (2015). *Carbón Activado: Evaluación de Nuevos Precusores y del Proceso de Activación con Dióxido de Carbono*. (Tesis doctoral). Universidad de Alicante, Departamento de Química Inorgánica, Alicante, España.

Renault, F., Sancey, B., Badot, P.M. y Crini, G. (2009). Chitosan for coagulation/flocculation processes – An eco-friendly approach. *European Polymer Journal*. Vol. 45 p. 1337–1348. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2008.12.027

Rødde, R.H., Einbu, A. y Vårum, K.M., (2008). A seasonal study of the chemical composition and chitin quality of shrimp shells obtained from northern shrimp (*Pandalus borealis*). *Carbohydrate Polymers*. Vol. 71(8). p. 388–393.

Rojas, J., Hernández, C., Trujillo, D. (2014). Effect of the alkaline treatment conditions on the tableting performance of chitin obtained from shrimp heads. *African Journal of Pharmacy and Pharmacology*. Vol. 8 (7). p. 211-219, 22. doi: 10.5897/AJPP2013.3931.

Silva, S., (2015). Colombia No Sabe Consumir Acetaminofén. *El Espectador*, recuperado de: <http://www.elespectador.com/noticias/salud/colombia-no-sabe-consumir-acetaminofen-articulo-562129>

Tejada, C., Quiñonez, E. y Peña, M. (2014). Contaminantes Emergentes En Aguas: Metabolitos De Fármacos. Una Revisión. *Revista de la Facultad de Ciencias Básicas*. Vol. 10 (1). p. 80-101.

The Minnesota Department of Health (MDH), Environmental Health Division (2014). Acetaminophen in Drinking Water. Recuperado de <http://www.health.state.mn.us/divs/eh/risk/guidance/dwec/acetamininfo.pdf>

VanDer Kamp, K.A., Qiang, D., Aburub, A. y Wurster, D.E. (2005). Modified Langmuir-like model for modeling the adsorption from aqueous solutions by activated carbons. *Langmuir*. Vol. 21(1). p. 217-24.

Foo, K.Y. y Hameed, B.H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherms systems. *Chemical Engineering Journal*. Vol. 156 (2010). p. 2 – 10.

Winkler, (2018). Ficha de seguridad química cristal violeta. Recuperado de <http://iio.ens.uabc.mx/hojas-seguridad/Cristal%20Violeta.pdf>

World Health Organization (WHO), (2011). Pharmaceuticals in Drinking-water. Public Health and Environment Water, Sanitation, Hygiene and Health. Recuperado de http://www.who.int/water_sanitation_health/publications/2011/pharmaceuticals_20110601.pdf

Yakout, S.M., Sharaf El-Deen, G. (2016). Characterization of activated carbon prepared by phosphoric acid activation of olive stones. *Arabian Journal of Chemistry*. Vol. (9). p. S1155–S1162.

Zargar, V., Asghari, M. y Dashti, A. (2015). A Review on Chitin and Chitosan Polymers: Structure, Chemistry, Solubility, Derivatives, and Applications. *ChemBiolEng Reviews*. Vol. 2 (3). p. 204–226. DOI: 10.1002/cben.201400025