

Evaluación de la capacidad de adsorción selectiva de cáscaras de huevo ante compuestos azufrados para purificación de agua potable

Danilo Andrés Revelo Vargas¹
Tecnoacademia- Sena

Erick Daniel Pérez Rodríguez²
Tecnoacademia- Sena

Manuel David Maya Rosero³
Tecnoacademia- Sena

Recibido: 22 de agosto de 2019

Aceptado: 25 de noviembre de 2019

Pag. 77-85

Resumen

Se evaluó la capacidad de retención de compuestos azufrados mediante el uso de filtros biológicos elaborados a partir de cáscaras de huevo, con el fin de desarrollar un mecanismo de purificación de agua en una región con riesgo por contaminación con derivados azufrados de origen geológico. Inicialmente las cáscaras de huevo se adecuaron y estandarizaron en condiciones de evaluación de 200 μ m, 400 μ m y 800 μ m de diámetro medio para actuar ante los contaminantes de azul de metileno y sulfato de cobre en un modelo de filtro lineal a condiciones controladas. Los resultados mostraron que la adecuación en partículas de 200 μ m de diámetro incrementó notoriamente la relación de área de contacto respecto al volumen de la partícula, representado una mejor capacidad de adsorción selectiva para este tipo de compuestos (0,062920 mg L⁻¹), a pesar de que la velocidad de adsorción fue la menor determinada (0,25759 L⁻¹) debido a la reducción de la velocidad de paso del agua. Bajo estas condiciones se determinó que un filtro de 50g de partículas de 200 μ m puede ser empleado hasta saturarse con un volumen de 804 L de agua de la zona de interés, y posteriormente ser remplazado por un filtro con partículas nuevas.

Palabras clave: Carbonato de calcio, filtración, adsorbente, purificación.

Doi: 10.25100/rc.v23i2.8423

¹ ORCID: 0000-0002-9879-1976

² ORCID: 0000-0002-2377-0986

³ ORCID: 0000-0001-7452-7348

Evaluation of Eggshells Selective Adsorption Capacity Against Sulfur Compounds for Purification of Drinking Water

Abstract

The retention capacity of sulfur compounds was evaluated through the use of biological linear filters made from eggshells, in order to develop a water purification mechanism in a contamination risk area with sulfur derivatives from geological origin. Initially the eggshells were adequate and standardized under conditions of 200 μm , 400 μm and 800 μm diameter to evaluate against methylene blue and copper sulfate in a linear filter model at controlled conditions. The results showed that the adaptation to 200 μm diameter particles significantly increased the relationship of contact area with respect to the volume of the particle, representing a better selective adsorption capacity for this type of compounds (0.062920 mg L^{-1}); however, the adsorption rate was the lowest determined (0.25759 L^{-1}) due to the reduction of the water flow rate. Under these conditions it was determined that a filter of 50g of 200 μm particles could be used until it is saturated with a volume of 804 L of water in the area of interest, and subsequently replaced by a filter with new eggshell particles.

Keywords: Calcium carbonate, filtration, adsorbent, purification.

1 Introducción

El agua es fuente de vida para los humanos y su subsistencia, a pesar de que en muchas partes del mundo se ha dejado en segundo lugar la calidad de este elemento en relación con la necesidad de su disposición. Esto ha hecho que se tenga que usar fuentes que presentan algún grado de contaminación por compuestos no perceptibles, pero que a largo plazo son perjudiciales para la salud. Ese es el caso de las comunidades aledañas al volcán Azufreal en Nariño, las cuales se surten de agua procedente de fuentes geológicas que conllevan una carga mineral y de derivados azufrados como los sulfatos (SO_4^-). Estos compuestos han sido asociadas con enfermedades gastrointestinales, úlceras estomacales e incluso como factor en el inicio de enfermedades en todo el cuerpo ⁽¹⁾. Sin embargo, la baja concentración de estos compuestos en el agua es difícilmente removida por mecanismos tradicionales de filtración e imperceptible por los sentidos humanos, pero que a largo plazo generan un efecto nocivo en la salud. En este tipo de situaciones se ha implementado métodos de eliminación de contaminantes fisicoquímicos, biológicos y orgánicos que pueden adsorberlos ^(2,3), pero al considerar que estos nanocompuestos o compuestos solubles en agua están en baja proporción, se presenta un problema en la elección de métodos que relacionan directamente su eficiencia con el costo de su implementación, uso y renovación ^(4,5). Es en este punto donde la cáscara de huevo se presenta como una alternativa potencial de solución, al ser una parte del huevo que no se aprovecha para el consumo y que se genera en abundancia, ya que a nivel mundial su producción superó los 1.417 billones de unidades producidas y de 13.316 millones de unidades tan solo para el 2017 ⁽⁶⁾. Estas cáscaras presentan un contenido de hasta un 94 % de carbonato de calcio (CaCO_3), el cual es un compuesto con capacidad reguladora del intercambio de gases, protección contra daños mecánicos y contaminación bacteriana dentro del huevo ⁽⁷⁾. Este efecto de protección o barrera ha sido investigado en una amplia variedad de aplicaciones industriales y químicas ^(3,8), llegando a ser empleado para purificar el agua de los compuestos contaminantes que por métodos tradicionales de filtración no podrían ser separados, siendo además bastante económico y fácilmente reemplazable una vez el sistema se sature o complete su vida útil.

Específicamente el carbonato de calcio presente en las cáscaras de huevo aviar ha sido evaluado en la remediación de agua contaminada con cianuro ⁽⁹⁾, boro ⁽¹⁰⁾ o la adsorción de metales pesados como níquel, hierro, plomo, cobre, entre otros ^(2,3). Sin embargo, para que esta técnica sea posible de aplicar, se requiere de sistemas de filtración que obliguen el contacto del agua con el material, lo cual tradicionalmente se aplica por filtración convencional o lineal que es más sencilla de aplicar a corrientes de agua, pero se limita en cuanto a la relación de permeabilidad/flujo por la presión requerida para flujo de líquido ⁽¹¹⁾. Esta situación implica que se debe escoger entre un mayor flujo con menor capacidad de filtración, lo cual resulta en un sistema poco eficiente de retención de compuestos específicos; o una mejor retención de compuestos con un flujo que desciende rápidamente gastando el medio filtrante hasta no poderlo usar, generando que el uso y reposición de los filtros sea costoso. A partir de esto se planteó la generación y evaluación de un filtro a base de cáscaras de huevo que sea fácilmente reemplazable como mecanismo sustentable para purificación de compuestos azufrados en agua potable.

2 Metodología

2.1 Zona de estudio

Las muestras de agua para el análisis fueron recolectadas de dos vertientes procedentes de fuentes termales derivadas del volcán Azufral (Nariño) y cercanas al corregimiento de El Espino, municipio de Sapuyes (Nariño) (1° 02 '45.4 " Norte; 77° 41 ' 41.6 " Oeste). En cada muestra se cuantificó la presencia de compuestos azufrados totales empleando un método de cuantificación de reacción química específica para compuestos azufrados de tipo sulfato (SO⁴⁻) ⁽¹²⁾, de forma que los resultados de laboratorio puedan ser extrapolados a nivel aplicativo.

2.2 Material biológico

Las cáscaras de huevo empleadas en el estudio fueron obtenidas del restaurante escolar de la Institución Educativa Técnica El Espino, las cuales fueron sometidas a un proceso de lavado para retirar el albumen residual y la membrana interna, inmersión en hipoclorito de sodio (5 % v/v) en agua hirviendo durante 5 minutos para higienizarlas, secado (60°/8 h), para posteriormente ser molidas y tamizadas en tres fracciones con diámetros medios de 800 µm, 400 µm y 200 µm. Cada fracción se evaluó por separado en filtros compactos lineales debido a que la capacidad de adsorción de los bio-sorbentes se puede aumentar al incrementar la relación del área de contacto en relación con su volumen ⁽¹³⁾ y poder maximizar el efecto ante la retención de los compuestos azufrados. Así mismo, cada fracción fue caracterizada morfológicamente mediante microscopia de barrido electrónico (SEM) donde las muestras fueron metalizadas con oro-paladio y observadas en un microscopio modelo TESCAN 3VEGA (República Checa) en condiciones de 30 kV y vacío de 1.2x10⁻⁵ Torr.

2.3 Identificación y cuantificación de contaminantes azufrados

Debido a que en la naturaleza existe una gran variedad de compuestos derivados del azufre más allá del elemento puro, se evaluaron dos tipos de sustancias como soluciones problema: sulfato de cobre (CuSO₄), compuesto donde la fracción azufrada

es mayoritaria, disuelto en proporción de 0,8923 g/L; y azul de metileno ($C_{16}H_{18}ClN_3S$) compuesto donde la fracción azufrada es minoritaria disuelto en concentración de 0,1434 mg/L. La variación del contenido de moléculas azufradas se cuantificó tomando muestras de 20 ml de forma continua con el fin de determinar la velocidad de adsorción y la máxima capacidad de adsorción del filtro mediante un sistema de análisis indirecto por espectrofotometría y calibración con estándares de concentración conocida. Las muestras de agua con presencia de sulfato de cobre se cuantificaron a una longitud de onda de 810 nm; mientras que para las muestras con azul de metileno se cuantificó a una longitud de onda de 665 nm.

2.4 Proceso de filtración

La filtración se evaluó en filtros compactos de 50 y 100 g de cáscaras de huevo en un soporte lineal evaluando las variables tamaño de partícula (800 μm , 400 μm , 200 μm) y tipo de solución de azufre (sulfato de cobre y azul de metileno) en condiciones de presión de 120 KPa (equivalente a la presión del sistema de acueducto). Con los datos recolectados de filtrado se ajustó a un modelo matemático de pseudo primer orden propio para un fenómeno de adsorción ⁽¹⁴⁾, tomando en consideración que la fuerza impulsora para la migración del contaminante a adsorber (A) hacia los poros de la cáscara en cualquier volumen de agua agregado (V) se puede estimar como la variación diferencial de estas dos variables (dA/dV). Además, esta tasa de adsorción tiene una relación lineal con el volumen de agua con contaminantes azufrados que pasa, por lo cual se puede obtener la ecuación (1):

$$dA/dV = \beta(A_{\text{max}} - A) \quad (1)$$

Donde A_{max} es la masa máxima de contaminante que se puede llegar a retener, A es la masa adsorbida en cualquier volumen; haciendo que esta diferencia se refiera a los poros vacíos disponibles que pueden adsorber el contaminante en cualquier momento; β es un coeficiente de transferencia de masa aparente y está relacionado con la velocidad de adsorción del contaminante azufrado. Al solucionar la ecuación diferencial se obtiene que el proceso de adsorción se puede describir por la ecuación (2):

$$A = A_{\text{max}} - C \cdot \exp(-\beta V) \quad (2)$$

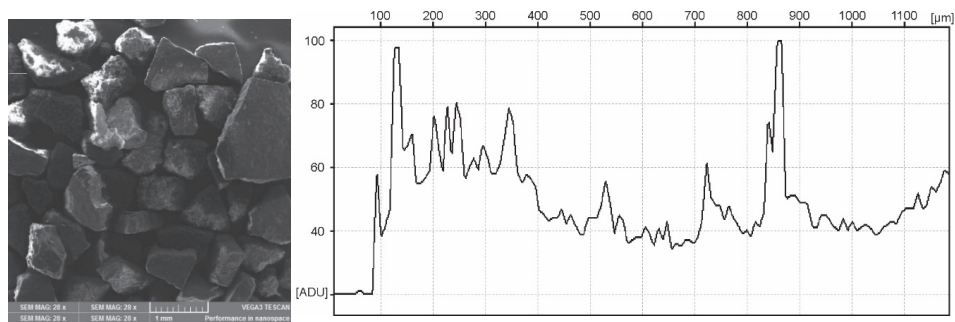
Esta ecuación por integración en condiciones iniciales y de equilibrio [$V=0$, $A=0$; $V=V$, $A=A_v$], se obtiene la ecuación simplificada (3):

$$A_v = A_{\text{max}} [1 - \exp(-\beta V)] \quad (3)$$

Mediante el uso de esta ecuación adecuada a las condiciones experimentales de cada una de las fracciones evaluadas, se calculó las propiedades de adsorción específicas según el tamaño de partícula planteado.

3 Resultados

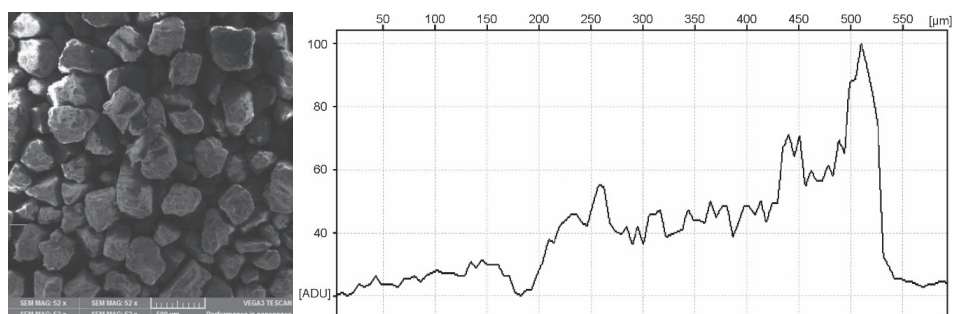
Inicialmente se demostró que el tratamiento de adecuación no alteró la capacidad de adsorción de la cáscara según lo previsto ⁽¹⁴⁾, lo cual facilitó su implementación sin la necesidad de emplear técnicas de esterilización agresivas que puedan desgastar la superficie de las partículas o requerir un alto consumo energético. El proceso de reducción de tamaño favoreció la relación de área de contacto y su respectivo volumen ^(12,15), y por ende su disposición de contacto con el fluido líquido y su capacidad de adsorción. Específicamente las partículas de diámetro de 800 μm mostraron tener un alto paso de flujo debido a las brechas que permitían el rápido flujo de líquido, y a su vez presentaban una baja irregularidad superficial (Figura 1) que dificultó una adsorción del contaminante superior al 35 %. En la reducción del tamaño de partícula de 400 μm (Figura 2) se maximizó la capacidad de adsorción en una forma significativa; sin embargo, para el caso de 200 μm se obtuvo una capacidad de adsorción máxima del compuesto a adsorber. Esto fue debido a la presencia de puntos de cizalla y alteraciones estructurales (Figura 3), lo que incrementó significativamente la adsorción completa con la aparición de partículas amorfas con cizallas y nanoporos que incrementan los puntos de contacto con el carbonato de calcio.



A)

B)

Figura 1. Partículas de cáscara de huevo de 800 μm de diámetro obtenidas mediante microscopia de barrido electrónico. **A)** Micrografía estructural. **B)** Perfil de variación superficial.



A)

B)

Figura 2. Partículas de cáscara de huevo de 400 μm de diámetro obtenidas mediante microscopia de barrido electrónico. **A)** Micrografía estructural. **B)** Perfil de variación superficial.

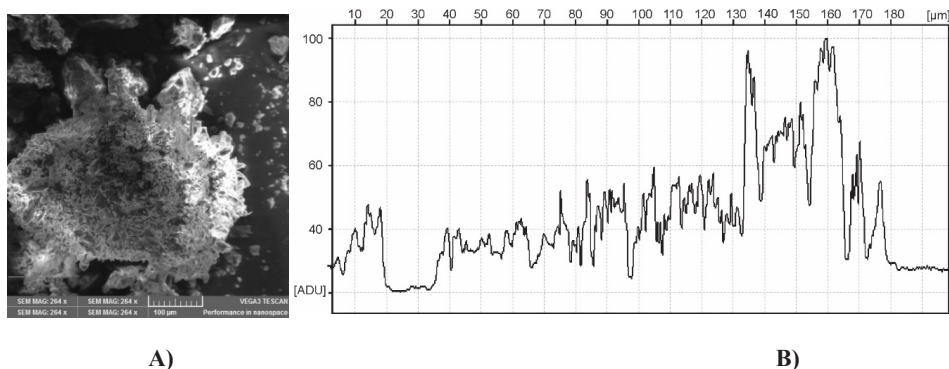


Figura 3. Partículas de cáscara de huevo de 200 μm de diámetro obtenidas mediante microscopia de barrido electrónico. **A)** Micrografía estructural. **B)** Perfil de variación superficial.

Además, la reducción de tamaño favoreció la adsorción de los dos tipos de contaminantes propuestos en el diseño planteado, donde el modelo de adsorción descrito en la Ecuación (2) presentó un alto grado de correlación con los resultados experimentales (Tabla 1), lo que muestra que el proceso sigue las características matemáticas de una ecuación de pseudo primer orden para todos los experimentos del diseño planteado ($r^2 > 0,95$). También se observó que a medida que se redujo el diámetro de partícula se incrementó el tiempo de contacto entre el material contaminante y la superficie adsorbente, favoreciendo de manera geométrica la capacidad máxima de adsorción (A_{max}) debido al incremento de nanoporos en las partículas de cáscara de huevo con capacidad de interactuar con contaminantes con carga negativa, lo cual favorece no solo la purificación del agua sino el equilibrio en el pH del agua ⁽¹⁶⁾; sin embargo este efecto de reducción también actúa de forma inversa con la tasa de adsorción (β) debido al paso más lento de flujo ⁽¹⁴⁾.

Tabla 1. Parámetros de adsorción específicos para cada filtro evaluado.

| Contaminante de azul de metileno | | | |
|----------------------------------|---------------------------------|----------------------------|----------|
| | A_{max} [mg L ⁻¹] | β [L ⁻¹] | r^2 |
| $\varnothing = 200\mu\text{m}$ | 0,06292 | 0,25759 | 0,999123 |
| $\varnothing = 400\mu\text{m}$ | 0,0314 | 0,41294 | 0,999999 |
| $\varnothing = 800\mu\text{m}$ | 0,002545 | 0,4801 | 0,999985 |
| Contaminante de Sulfato de cobre | | | |
| | A_{max} [mg L ⁻¹] | β [L ⁻¹] | r^2 |
| $\varnothing = 200\mu\text{m}$ | 22,9907 | 0,10343 | 0,977288 |
| $\varnothing = 400\mu\text{m}$ | 14,7921 | 0,06273 | 0,967829 |
| $\varnothing = 800\mu\text{m}$ | 7,44585 | 0,01025 | 0,98435 |

Cada uno de los tamaños de partícula evaluados mostró seguir el modelo planteado (Figura 4), demostrando que la capacidad de adsorción de la cáscara de huevo es efectiva según el tratamiento de adecuación que se le otorgue. De esta forma se consiguió un nivel de adsorción medio similar a los reportados con una eficiencia de 90 % e incluso teniendo una velocidad de adsorción y equilibrio inferior a la esperada de 30 minutos⁽¹⁷⁾. Además, al extrapolar los datos de capacidad de adsorción de compuestos azufrados con respecto a la concentración de compuestos azufrados detectada en las muestras de la región recolectadas, se obtuvo que el filtro en lineal compuesto por 50 gramos de cáscaras de 200 μm de diámetro es capaz de purificar 804 Litros hasta completar su saturación, haciendo viable su implementación en las regiones de interés.

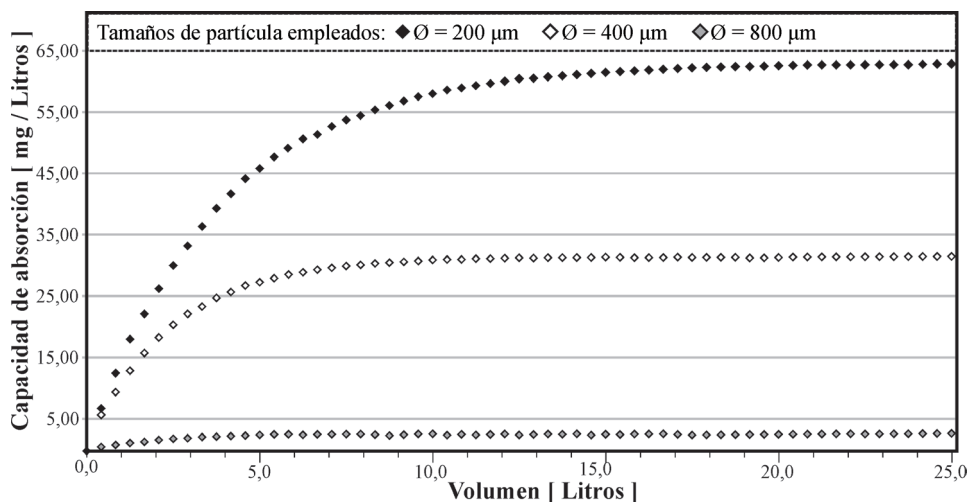


Figura 4. Cinética de adsorción de diferentes diámetros de partícula de cáscara de huevo ante el contaminante de azul de metileno.

4 Conclusiones

Se comprobó la capacidad de adsorción de la cascara de huevo ante diferentes compuestos azufrados mediante el proceso planteado. Específicamente la adecuación y construcción de un modelo de filtros lineal, empleando partículas de 200 micrómetros de diámetro medio, mostró una mejor capacidad de adsorción (62.926 mg contaminantes/filtro de 50g), equivalentes a una capacidad de adsorción máxima de 804 Litros hasta completar su saturación. Sin embargo, debido a que la reducción de la capacidad de adsorción sigue un modelo de saturación paulatina, esta capacidad se reduce a medida que el filtro se está saturando; por lo cual se recomienda el uso de este modelo de filtro para un volumen de agua de 402 Litros (50 % de saturación), donde se puede asegurar sin problema la reducción de compuestos azufrados en el flujo de agua a tratar.

Agradecimientos. Los investigadores agradecen el apoyo y financiamiento otorgado por Sistema de Investigación, Desarrollo Tecnológico e Investigación (SENNOVA) y el Centro Sur Colombiano de Logística Internacional-Sena, Ipiales.

Referencias bibliográficas

1. Shibuya N, Tanaka M, Yoshida M, Ogasawara Y, Togawa T, Ishii K, *et al.* 3-Mercaptopyruvate sulfurtransferase produces hydrogen sulfide and bound sulfane sulfur in the brain. *Antioxidants & Redox Signaling*. 2009; 11(4): 703-714. Doi: 10.1089/ARS.2008.2253.
2. De Angelis G, Medeghini L, Conte AM, Mignardi S. Recycling of eggshell waste into low-cost adsorbent for Ni removal from wastewater. *Journal of Cleaner Production*. 2017; 164: 1497-1506. Doi: 10.1016/j.jclepro.2017.07.085.
3. Park HJ, Jeong S W, Yang JK, Kim BG, Lee SM. Removal of heavy metals using waste eggshell. *Journal of Environmental Sciences*. 2007; 19(12): 1436-1441. Doi: 10.1016/S1001-0742(07)60234-4.
4. Peñaranda J, Grande C, Zuluaga F. Síntesis de copolímeros de ácido alilmalónico y acrilamida: aplicación para la purificación del agua. *Revista de Ciencias*. 2011; 15: 167-182. Doi: 10.25100/rc.v15i0.524.
5. Escobar-Jiménez J, Muro-Urista C, Esperanza-Soto M, Gómez-Espinoza RM, Díaz-Nava C., García-Gaitán B, *et al.* Recuperación de agua de efluentes de una industria de cereales utilizando membranas. *Tecnología y ciencias del agua*. 2012; 3(3): 65-82.
6. FAOSTAT. Agricultural Production. 2019. Database. <www.fao.org/faostat/es/#data/QL> (Consultado en abril, 2019).
7. Murakami FS, Rodrigues PO, Campos CMTD, Silva MAS. Physicochemical study of CaCO₃ from egg shells. *Food Science and Technology* 2007; 27(3): 658-662. Doi: 10.1590/S0101-20612007000300035.
8. Oliveira DA, Benelli P, Amante ER. A literature review on adding value to solid residues: egg shells. *Journal of Cleaner Production*. 2013; 46: 42-47. Doi: 10.1016/j.jclepro.2012.09.045.
9. Asgari G, Dayari A. Experimental dataset on acid treated eggshell for removing cyanide ions from synthetic and industrial wastewaters. *Data in brief*. 2018; 16: 442-452. Doi: 10.1016/j.dib.2017.11.048.
10. Al-Ghouti MA, Salih NR. Application of eggshell wastes for boron remediation from water. *Journal of Molecular Liquids*. 2018; 256: 599-610. Doi: 10.1016/j.molliq.2018.02.074.
11. Geankoplis CJ. Procesos de transporte y operaciones unitarias. Compañía Editorial Continental. Tercera Edición. México 1988.
12. ICONTEC - Instituto Colombiano de Normas Técnicas. NTC 5402. Determinación del azufre disponible. 2006; 1-7.

13. Baláž M, Ficeriová J, Briančin J. Influence of milling on the adsorption ability of eggshell waste. *Chemosphere*. 2015; 146: 458-471. Doi: 10.1016/j.chemosphere.2015.12.002.
14. Azizian S. Kinetic models of sorption: a theoretical analysis. *Journal of colloid and Interface Science*. 2004; 276(1): 47-52. Doi: 10.1016/j.jcis.2004.03.048.
15. Taivalkoski A, Holt E. The effects of cooking on avian eggshell microstructure. *Journal of Archaeological Science: Reports*. 2016; 6: 64-70. Doi: 10.1016/j.jasrep.2016.01.031.
16. Setiawan BD, Rizqi O, Brilianti NF, Wasito H. Nanoporous of waste avian eggshell to reduce heavy metal and acidity in water. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*. 2018; 10: 163-167. Doi: 10.1016/j.scp.2018.10.002.
17. Park S, Choi KS, Lee D, Kim D, Lim KT, Lee KH, *et al.* Eggshell membrane: Review and impact on engineering. *Biosystems Engineering*. 2016; 151: 446-463. Doi: 10.1016/j.biosystemseng.2016.10.014.

Dirección de los autores

Danilo Andrés Revelo Vargas
 Tecnoacademia - Sena, Ipiales, Colombia
 drevelo@sena.edu.co

Erick Daniel Pérez Rodríguez
 Tecnoacademia - Sena, Ipiales, Colombia
 eperez055@senaedu.edu.co

Manuel David Maya Rosero
 Tecnoacademia - Sena, Ipiales, Colombia
 mmaya@senaedu.edu.co