

Adsorción de amoxicilina utilizando intercambiadores iónicos a base de cáscara de yuca (Manihot esculenta)

Amoxicillin adsorption on ionic exchangers obtained from cassava peel (Manihot esculenta)

Alberto Albis Arrieta¹, Juliana Figueroa Sandoval², Nathalie García Pulido³

1. Doctor en Ciencias - Química. Universidad del Atlántico. Facultad de ingeniería. Grupo de investigación Bioprocesos. Barranquilla-Colombia. Orcid: 0000-0003-1758-1385. E-mail: albertoalbis@uniatlantico.edu.co
2. Ingeniera química. Universidad del Atlántico. Facultad de ingeniería. Grupo de investigación Bioprocesos. Barranquilla-Colombia. Orcid: 0009-0002-7894-1348. E-mail: jpfigueroa@mail.uniatlantico.edu.co
3. Ingeniera química. Universidad del Atlántico. Facultad de ingeniería. Grupo de investigación Bioprocesos. Barranquilla-Colombia. Orcid: 0009-0007-9761-2079. E-mail: nalexandragarcia@mail.uniatlantico.edu.co

Cite this article as: A. Albis, J. Figueroa y N. García, "Adsorción de amoxicilina utilizando intercambiadores iónicos a base de cáscara de yuca (Manihot esculenta)", *Prospectiva*, Vol. 22 N° 1 2024.

Recibido: 23/07/2022 / Aceptado: 27/11/2023

<http://doi.org/10.15665/rp.v22i1.3020>

RESUMEN

En este trabajo, se llevó a cabo el estudio del proceso de adsorción de amoxicilina, a escala laboratorio, utilizando cáscara de yuca no modificada y modificada con ácido cítrico o propilamina. Se realizaron pruebas de adsorción a concentraciones iniciales de 100 y 300 mg/L de amoxicilina, ajustando el pH de las muestras a valores de 5, 6, 7 y 8, para cada uno de los adsorbentes. Se evaluó la capacidad de adsorción y se estableció el pH 8 como el mejor pH de operación con tiempos de equilibrio de 420 min. Los datos cinéticos se ajustaron a los modelos de pseudo-primer y pseudo-segundo orden, obteniendo un mejor ajuste a este último con un K2 de 2,13 g/mmol·min para la yuca no modificada, 1,74 g/mmol·min para la modificación con ácido cítrico y 1,52 g/mmol·min para la modificación con propilamina, respectivamente. Se alcanzaron valores de porcentaje de remoción y capacidad de adsorción máximos para cáscara de yuca pretratada de 34,4% y 0,016 mmol/g, para la modificación ácida de 50,39% y 0,024 mmol/g y para la modificación básica de 50,93% y 0,024 mmol/g, respectivamente.

Palabras clave: Cáscara de yuca; amoxicilina; ácido cítrico; propilamina; adsorción; remoción; cinética.

ABSTRACT

In this work, the adsorption of amoxicillin on unmodified, propylamine-modified, and citric acid-modified cassava peels was studied at laboratory scale. Adsorption tests were carried out at amoxicillin initial concentrations of 100 and 300 mg/l at pH values of 5, 6, 7, and 8, for each of the obtained adsorbents. The adsorption capacity results showed that the best pH of operation is 8 with a time of equilibria of 420 min. The kinetic data were fitted to the pseudo-first and pseudo-second order models obtaining better results with the last one and values for K2 of 2,13 g/mmol·min for unmodified cassava peels, 1,74 g/mmol·min for citric acid-modified cassava peels and 1,52 g/mmol·min for propylamine-modified cassava peels, respectively. The maximum removal percentage and maximum adsorption capacity were 34,4% and 0,016 mmol/g, for unmodified cassava peels; 50,39% and 0,024 mmol/g, for citric acid-modified cassava peels; and 50,93% and 0,024 mmol/g, for propylamine-modified cassava peels, respectively.

Keywords: Cassava peel; amoxicillin; citric acid; propylamine; adsorption; removal; kinetics.

1.1. INTRODUCCIÓN

Actualmente, existe un creciente interés por las repercusiones ambientales de una nueva generación de contaminantes los cuales están alcanzando niveles de concentración alarmantes, por lo que han sido denominados “contaminantes emergentes (CEs)” [1]. Aunque los procesos físicos y biológicos que ocurren en ambientes acuáticos pueden causar la atenuación de muchos compuestos farmacéuticos, se han detectado trazas de estos compuestos, metabolitos humanos y veterinarios en cuerpos de agua [2]. En consecuencia, aumenta la probabilidad de aparición de infecciones de difícil tratamiento y la resistencia antibiótica [3].

Ante lo anteriormente dicho, se han desarrollado diferentes tecnologías para la eliminación de contaminantes emergentes en el agua tales como coagulación-floculación, precipitación química, sedimentación e intercambio iónico; pero al tratar grandes volúmenes con bajas concentraciones de contaminantes, estos procesos conllevan altos costos y a menudo se vuelven ineficientes. En consecuencia, la investigación de tecnologías como la bioadsorción ha demostrado, en los últimos años, potencial como alternativa para el tratamiento de aguas contaminadas, especialmente con fármacos [4], debido a que los residuos agrícolas utilizados tienen fácil disponibilidad y, además, la regeneración de la mayoría de estos no crea contaminación debido a que el único residuo es el adsorbente utilizado en diversos ciclos del proceso.

Algunos materiales como *Stoechospermum marginatum* [5], quitosano [6], cáscara de naranja [7] y celulosa fosfatada [8], entre otros, han sido ampliamente probados como adsorbentes y han demostrado que pueden eliminar eficazmente contaminantes de las aguas residuales. En el caso específico de los antibióticos betalactámicos, como la amoxicilina, hay muchos estudios donde se ha comprobado que tiene una buena afinidad con diversos biomateriales como quitosano [6], cáscara de cacao [4] y, adsorbentes naturales químicamente modificados [3].

Este trabajo se centra en el estudio de la adsorción de amoxicilina utilizando como biomasa cáscara de yuca modificada y no modificada. Para ello se realizaron procesos de secado al sol, secado en horno de convección, molienda y tamizaje a la biomasa para su posterior pretratamiento y modificación con ácido cítrico y con propilamina. Una vez se obtuvieron los adsorbentes se le realizaron las siguientes caracterizaciones, análisis próximo y último, espectrofotometría FTIR, punto de carga cero (PZC), análisis termogravimétrico (ATG) y análisis de macrocomponentes. Por último, se realizaron las pruebas de remoción para los distintos adsorbentes preparados y se determinó la concentración remanente en las soluciones acuosas mediante UV-Vis. En este estudio se evaluó el efecto del pH en la adsorción de la amoxicilina utilizando cáscara de yuca modificada con ácido cítrico, con propilamina y sin modificar, obteniéndose información cinética y termodinámica del proceso de adsorción.

2.2. METODOLOGÍA

2.1 Reactivos

La cáscara de yuca se recolectó en el municipio de Malambo, departamento del Atlántico. La amoxicilina con una pureza de 86,5% fue donada por una empresa farmacéutica local. Se utilizó agua destilada (Destilador de vidrio), agua desionizada (Micromatic, Wasserlab, tipo 2), bicarbonato de sodio (SQI 99%) y ácido cítrico comercial (SQI 99.9%) durante el pretratamiento y modificación de la biomasa. El ácido sulfúrico (97%), ácido clorhídrico (37%) y la n-propilamina (99%) de grado analítico se obtuvieron de MERCK.

Materiales y métodos

2.2.1 Preparación de los intercambiadores iónicos

Pretratamiento

Se pesó 300 g de biomasa y se lavó durante 1 h con 1 L de una solución de HCl 0.1 N con agitación cada 15 min, se filtró y se repitió el proceso con agitación constante hasta que la medida de la absorbancia de la solución después

de estar en contacto con la biomasa se mantuvo constante a una longitud de onda de 271 nm. Se lavó la biomasa con una solución 0,08 M de bicarbonato de sodio y con agua desionizada hasta que el agua del lavado de la biomasa tuvo un pH neutro. Se filtró la biomasa resultante y se secó por 12 h a 105 °C. Se almacenó la tercera parte en una bolsa sellada herméticamente y la cantidad restante se guardó para la posterior modificación con ácido cítrico y con propilamina.

Modificación Básica

Se prepararon 500 ml de una solución 0,5 M de propilamina y se colocaron a agitar con 10 g de cáscara de yuca pretratada por 3 h a 70 °C a 145 rpm, una vez cumplido el tiempo se llevó al horno a 70 °C durante 24 h para terminar la reacción [5].

Se lavó la muestra con agua desionizada hasta que la solución tuvo pH 7, se filtró y se llevó al horno a 100 °C por 24 h, se dejó reposar para la posterior molienda y tamizado. La biomasa modificada se guardó en una bolsa sellada herméticamente.

Modificación Ácida

Con una relación 2:1 ente ácido y biomasa, se añadieron 140 g de ácido cítrico en un beaker y se agitaron en 500 ml de agua destilada hasta que se disolvió por completo, luego se agregaron 70 g de la biomasa pretratada y el 1% en peso de ácido sulfúrico concentrado. Se dejó en agitación constante a 145 rpm durante 3 h a una temperatura controlada de 70 °C. Pasado el tiempo se llevó al horno a 90 °C por 8 h para terminar la reacción de esterificación [9]. Se lavó la muestra con una solución de bicarbonato de sodio 0,08 M hasta que la solución tuvo pH 7, se filtró y se llevó al horno a 50 °C por 12 h y luego se incrementó la temperatura a 150 °C durante 6 h y se dejó reposar por un día para la posterior molienda y tamizado. La biomasa modificada se guardó en una bolsa sellada herméticamente.

2.2.2 Caracterización de las biomásas

Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

Se utilizó un espectrofotómetro SHIMADZU IR Affinity-1 para obtener el espectro infrarrojo en el rango de 4000 cm^{-1} – 400 cm^{-1} con una resolución de 4 cm^{-1} (100 barridos/espectro), empleando el método de la pastilla de KBr.

Análisis termogravimétrico (ATG)

Con esta técnica se caracterizaron las muestras modificadas y no modificada de la cáscara de yuca. Los ensayos se realizaron en una atmósfera controlada de nitrógeno a 20 ml/min y una rampa de calentamiento de 10 °C/min de 20 °C a 1000 °C en un equipo SetSys Evo (Setaram).

Análisis próximo y último:

Este análisis se realizó con la cáscara de yuca no modificada, dando como resultado en el análisis próximo cantidades relativas de humedad residual (ASTM D-3173-17), ceniza (ASTM D-3174-12), materia volátil (ASTM D-3175-17), carbono fijo, azufre (ASTM D-4239-17 Método A), valor calorífico (ASTM D-5865-13) y en el análisis último porcentajes de los principales elementos químicos presentes (ASTM D-5373-16): carbono, hidrógeno, nitrógeno y oxígeno.

2.3 Ensayos de remoción

Se colocaron en contacto 0,2 g de cáscara de yuca no modificada con 20 mL de muestra de la solución con amoxicilina y se llevó a agitación a 145 rpm, durante 3 h. Posteriormente, se separaron las partículas del adsorbente de la solución por medio de filtración y se analizó la concentración de amoxicilina por UV-Vis (espectrofotómetro Thermo Scientific Evolution 60s) a una longitud de onda de 271 nm, previa obtención de la curva de calibración a pHs de 5, 6, 7 y 8, ajustados con NaOH 0.1 N y HCl 0,1 N.

2.4 Cinética

La cinética de adsorción se llevó a cabo utilizando Erlenmeyers de 100 mL con 50 mL de solución de amoxicilina a 200 mg/L y ajustando el pH al mejor de operación encontrado en las pruebas de remoción. Se añadieron 0,5 g de cáscara de yuca no modificada a cada Erlenmeyer y se sometió a agitación constante de 145 rpm. A medida que transcurría el tiempo, a tiempos predeterminados se tomaron alícuotas de 2 mL de muestra, se filtraron y se midió la absorbancia por medio de UV-Vis. Los valores de absorbancia se utilizaron para determinar las concentraciones finales mediante las curvas de calibración. Luego se graficó la concentración final en función del tiempo para determinar el tiempo de equilibrio. Se siguió la misma metodología para la cáscara de yuca modificada con ácido cítrico y con propilamina. La capacidad de adsorción se calculó según la ecuación 1:

$$q = V \left(\frac{C_0 - C_e}{m} \right) \quad (1)$$

Donde q es cantidad de adsorbato adsorbida en el equilibrio (mmol/g); V , volumen (L); C_0 , concentración inicial (mmol/L); C_e , concentración en el equilibrio (mmol/L) y m , masa (g).

El porcentaje de remoción se calculó según la ecuación 2:

$$\% \text{ Remoción} = \left(\frac{C_0 - C_e}{C_0} \right) \times 100 \quad (2)$$

2.4.1 Modelos cinéticos

Los datos experimentales se ajustaron a los siguientes modelos:

Modelo cinético de pseudo-primer orden:

Este modelo ha sido ampliamente utilizado para predecir la cinética de adsorción. La expresión matemática correspondiente se basa en la suposición de a cada adsorbato se le asigna un sitio de adsorción del material adsorbente [10]. El modelo dado por Langergren es definido como:

$$\frac{dq}{dt} = k_1 (q_e - q(t)) \quad (3)$$

Integrando la ecuación 3 con respecto a las condiciones límites $q(t)=0$, $t=0$ y $q(t)=q(t)$, $t=t$, se obtiene:

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (4)$$

Donde k_1 es la constante de velocidad de Langergren (min^{-1}), q_t es la cantidad de adsorbente en el tiempo t (mmol/g) y q_e es la cantidad de adsorbente en el equilibrio (mmol/g).

Modelo de pseudo-segundo orden:

Fue desarrollado por Ho y McKay [11], quienes suponen que el adsorbato se adsorbe en dos sitios activos de la biomasa.

Muchos estudios como los de Acosta & Barraza [12], Fonseca & Rincón [9] y Zha [13] han concluido que existe un mejor ajuste de los datos experimentales a este modelo en comparación de otros modelos ensayados. La ecuación de pseudo segundo orden basado en la adsorción de equilibrio se expresa como:

$$\frac{dq}{dt} = k_2 (q_e - q(t))^2 \quad (5)$$

Separando las variables de la ecuación 4 se llega a:

$$\frac{dq}{(q_e - q(t))^2} = k_2 dt \quad (6)$$

Integrando la ecuación 5, con los mismos límites utilizados para integrar la ecuación 3, se obtiene:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (7)$$

Donde k_2 es la constante de velocidad de pseudo-segundo orden ($\text{g} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$).

2.5 Diseño de experimentos

Se hizo un diseño experimental factorial con tres variables manipuladas: carga de contaminante (100 y 300 ppm), tipo de biomasa (no modificada, modificación con ácido cítrico y modificación con propilamina) y pH (5, 6, 7 y 8). Parámetros como temperatura, carga de adsorbente, velocidad de agitación y volumen de la solución se mantuvieron constantes. Las variables de respuestas fueron la capacidad de remoción y el porcentaje de remoción de amoxicilina. Parámetros como temperatura, carga de adsorbente, velocidad de agitación y volumen de la solución se mantuvieron constantes. Los ensayos fueron realizados por triplicado.

3. Resultados

3.1 Caracterización de la biomasa

3.1.1 Caracterización química

Análisis próximo y último y de macrocomponentes

La tabla 1 resume los resultados obtenidos de los análisis próximo y último hechos a la cáscara de yuca amarga.

Tabla 1. Análisis próximo, último y de macrocomponentes de la cáscara de yuca.

Table 1. Proximate, ultimate, and macrocomponent analysis of cassava peels.

ANÁLISIS PRÓXIMO EN BASE SECA		ANÁLISIS ÚLTIMO EN BASE SECA	
Humedad residual (%)	6,38	Carbono (%)	44,1
Geniza (%)	5,19	Hidrógeno (%)	6,04
Materia volátil (%)	76,81		
Carbono fijo (%)	18,00	Nitrógeno (%)	0,82
Azufre (%)	0,08		
Valor calorífico btu/lb	7632	Oxígeno (%)	43,76
Valor calorífico kcal/kg	4240		
COMPOSICIÓN DE MACROCOMPONENTES			
Extractivos (%)		29,0	
Lignina (%)		22,1	
Alfa-celulosa (%)		27,6	
Hemicelulosa (%)		21,3	
Total (%)		100,0	

Los resultados mostrados obtenidos en la tabla anterior se compararon con la investigación realizada por Farrow [14] quien reporta una humedad de 7%, materia volátil de 76,6%, carbono fijo de 20,5%, ceniza de 2,9%, carbono de 42,4%, hidrógeno de 6% y nitrógeno de 1,1%. Se puede observar que la mayoría de los parámetros composicionales se encuentran en porcentajes muy cercanos a los reportados en la literatura, a excepción del contenido de ceniza que en nuestro caso es mayor y el carbono fijo que nuestro trabajo porcentajes ligeramente menor. Estas diferencias pueden generarse en las posibles diferentes condiciones de cultivo del tubérculo.

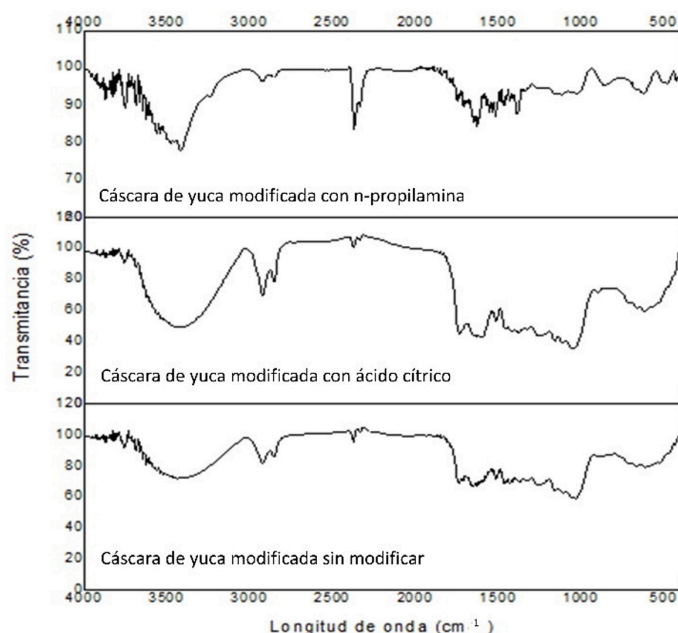
Por su parte para el análisis de macrocomponentes se compararon los resultados con la investigación realizada por Abiazem [15] donde reportan un porcentaje de celulosa de 7,1%, hemicelulosa 11,1% y lignina 65,3%. Se puede

notar que los valores están alejados de los reportados en esta investigación y esto puede deberse a la diferencia en los métodos de determinación de los macrocomponentes. Por último, es importante mencionar que la cáscara de yuca utilizada en este trabajo posee un alto contenido de extractivos lo que podría explicar la fuerte interferencia en el método de cuantificación por UV-Vis y la necesidad de hacer múltiples lavados durante el pretratamiento de la cáscara.

Espectrofometría FTIR

Figura 1. Espectrofotometría FTIR de la cáscara de yuca modificada y sin modificar.

Figure 1. FTIR spectra of modified and unmodified cassava peel.



En los espectros FTIR realizados a la cáscara de yuca modificada y sin modificar (figura 1), se puede observar la banda en el rango de 3600-3000 cm^{-1} que es característica del estiramiento de los grupos -OH presentes en la lignina, celulosa, hemicelulosa, ácido cítrico en el caso de la cáscara de yuca modificada, y agua de la humedad residual del material. Para la cáscara de yuca modificada con propilamina además de lo anterior se evidencia la presencia de una fuerte interacción de los grupos -NH con la flexión observada y más pronunciada que las otras modificaciones en 3414 cm^{-1} . El pico observado en 2924 cm^{-1} es característico del estiramiento de los grupos alifáticos -C-H al igual que los observados entre 1100-1000 cm^{-1} . El rango entre 1800-1600 cm^{-1} se distinguen de manera más clara dos picos 1734 y 1645 cm^{-1} en el espectro de cáscara de yuca modificada con ácido cítrico que corresponden al estiramiento del enlace C=O correspondiente a los ácidos carboxílicos y los ésteres, a diferencia de la cáscara de yuca modificada con propilamina en la cual estos picos no son tan fuertes, lo que indica que ambas modificaciones fueron exitosas. Finalmente, el estiramiento correspondiente a los enlaces C-O está localizado en el rango de 1200-1000 cm^{-1} [9].

3.1.2 Caracterización física y térmica

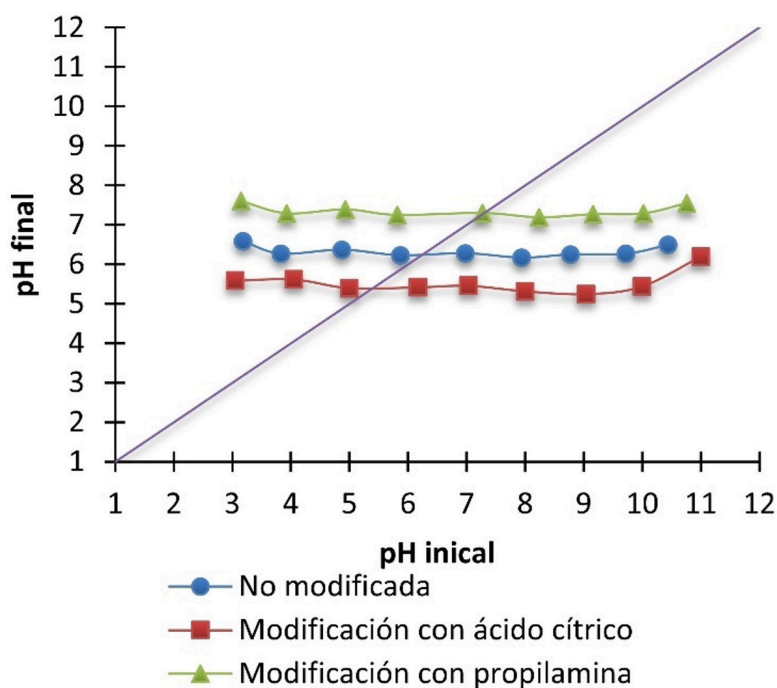
Punto de carga de cero (PZC)

El punto de carga cero (PZC) corresponde al pH donde la carga neta de la superficie de un adsorbente está en equilibrio: valores mayores de pH que el PZC generan que la superficie esté cargada negativamente, mientras que valores de pH por debajo del PZC la superficie queda cargada positivamente [16]. Teniendo en cuenta lo anterior se puede observar en la figura 5 para el caso de la cáscara de yuca no modificada se puede prever que contaminantes de naturaleza aniónica serán retenidos a un pH inferior a 6.37 y que a pH por encima este se verá favorecido la re-

moción de contaminantes de tipo catiónico. De manera similar, se realizó el análisis para la modificación con ácido cítrico y con propilamina teniendo en cuenta que su PZC fue a un pH de 5,63 y 7,41, respectivamente.

Figura 2. Punto de carga cero (PZC) de la cáscara de yuca modificada y sin modificar.

Figure 2. Point of zero charge for the modified and unmodified cassava peel.



Debido a que la amoxicilina tiene sitios aniónicos y catiónicos es necesario evaluar que interacciones dan mejores resultados en el proceso de remoción al variar el pH.

Análisis termogravimétrico y termogravimétrico diferencial.

En la figura 3 se puede observar que para las dos modificaciones y para la cáscara sin modificar las pérdidas de peso se dan aproximadamente en los mismos rangos de temperatura, es decir, no hay diferencia significativa entre ellos. Es importante mencionar que la lignina, celulosa y hemicelulosa tienen diferentes temperaturas de descomposición debido a que poseen diferentes estructuras químicas.

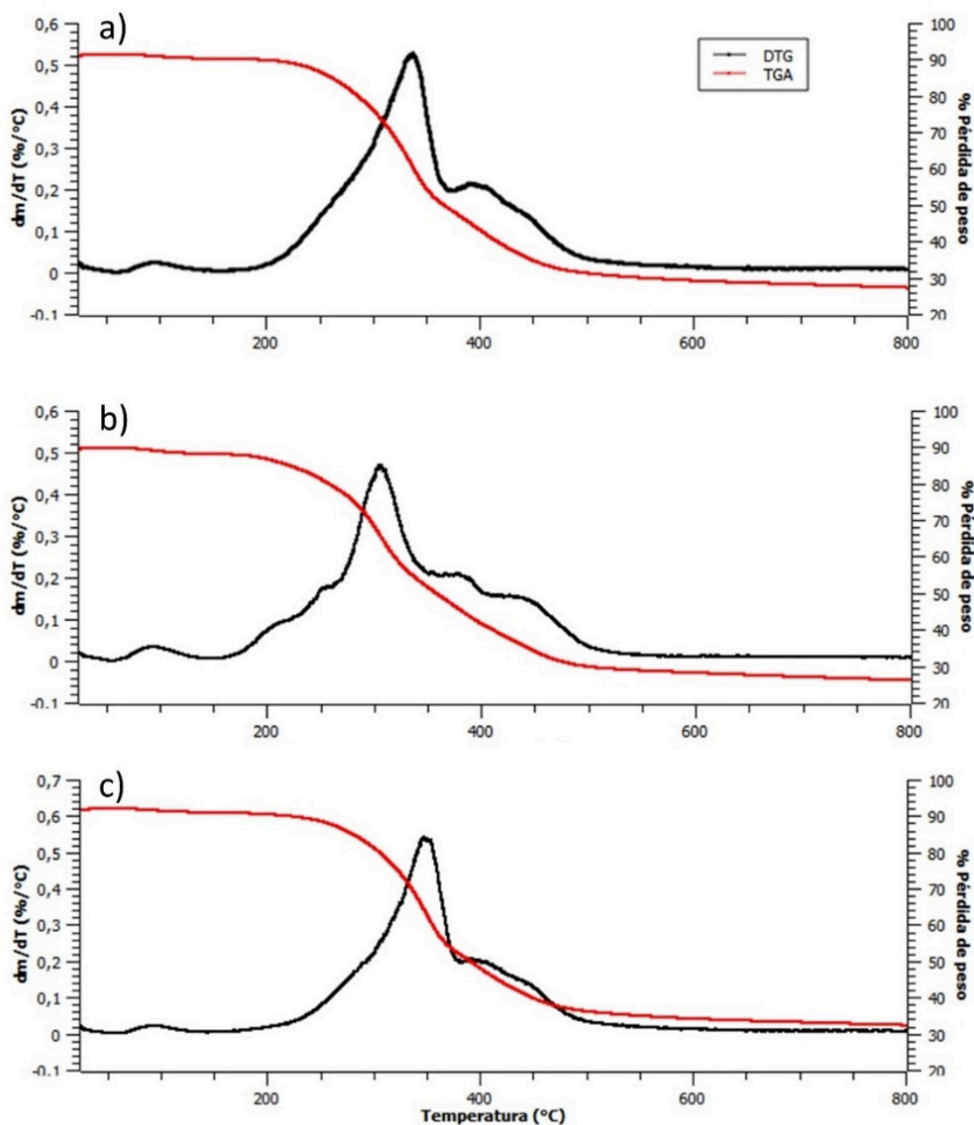
En las curvas diferenciales termogravimétricas (DTG) obtenidas de la cáscara no modificada y modificada, se puede observar que el proceso de descomposición ocurre entre 150 °C y 550 °C. La mayor pérdida de peso se obtuvo a temperaturas entre 150 °C y 400 °C, en este rango de temperatura ocurre que corresponde a la descomposición de hemicelulosa y celulosa, lo cual concuerda con el alto porcentaje de estos dos macrocomponentes obtenidos en el análisis químico; la descomposición se completó alrededor de los 600 °C.

Un primer evento en las tres curvas se da alrededor de los 100 °C que es debido al desprendimiento de agua. Un segundo evento se da entre 150 °C y 250 °C que es típico de la descomposición de hemicelulosa debido a que su estructura presenta menos estabilidad [14], en el caso de la modificación con ácido cítrico se identifican dos hombros adicionales durante la descomposición de hemicelulosa que podrían deberse a la complejidad de la formación de productos agrícolas de compuestos lábiles durante la modificación [14]. Por otro lado, la descomposición de la celulosa ocurrió de 250 °C – 400 °C y en este rango de temperatura se observa el pico principal para los tres adsorbentes. Después de los 400 °C en la modificación con ácido cítrico se observa un hombro adicional durante la descomposición de la lignina que ocurre hasta los 600 °C, este hombro puede ser causado por la descomposición de algunas especies orgánicas de las reacciones primaria [17].

Por último, en la figura se puede ver que el pico principal de la modificación con propilamina se encuentra a una temperatura de 348,47 °C comparado con la modificación con ácido cítrico que se encuentra en 303,86 °C y la cáscara no modificada en 331.51 °C, lo que indica que la modificación con propilamina es más estable térmicamente ya que se degrada a temperatura más altas. Lo anterior se puede utilizar como un segundo criterio para decidir que la modificación con propilamina resulta mejor para el proceso de adsorción con la amoxicilina. Los resultados del análisis TG y FTIR muestran que las modificaciones ácidas y básicas propuestas se llevaron a cabo exitosamente.

Figura 3. Termogramas de la cáscara de yuca a) no modificada, (b) modificada con ácido cítrico y (c) modificada con propilamina.

Figure 3. Thermograms of cassava peels a) unmodified, b) modified with citric acid, and c) modified with propylamine.



3.2 Análisis de la adsorción de amoxicilina

Teniendo en cuenta los resultados mostrados en la tabla 2 se puede decir que el pH es una variable influyente en la adsorción: para la cáscara de yuca no modificada a pH 6 el porcentaje de remoción es de 11,40% y a pH 8 aumenta a 28,08%; para la modificación con ácido cítrico vemos que a pH 6 el porcentaje de remoción es 13,09% y a pH 8 de 35,85%; y para la modificación con propilamina a pH 6 es de 31,53% y a pH 8 de 44,40%. Teniendo en cuenta

lo anterior se seleccionó pH 8 como el mejor pH de operación para realizar los ensayos de cinética. Por último, se observa que en este caso la concentración inicial de contaminante afecta muy poco el porcentaje de remoción, para el intervalo de trabajo.

Tabla 2. Resultados de los ensayos de adsorción.

Table 2. Results of the adsorption tests.

pH	Biomasa	Concentración inicial (mg/L)	Remoción (%)	$q_{@180 \text{ min}}$ (mmol/g)
5	No modificada	100	16,36 ± 0,07	0,0039 ± 0,002
5	No modificada	300	17,12 ± 0,07	0,0122 ± 0,005
5	Modificación con ácido cítrico	100	15,83 ± 0,1	0,0037 ± 0,003
5	Modificación con ácido cítrico	300	16,95 ± 0,1	0,0121 ± 0,008
5	Modificación con propilamina	100	29,73 ± 0,1	0,0070 ± 0,002
5	Modificación con propilamina	300	32,13 ± 0,06	0,0223 ± 0,004
6	No modificada	100	10,31 ± 0,07	0,0024 ± 0,002
6	No modificada	300	11,40 ± 0,07	0,0081 ± 0,005
6	Modificación con ácido cítrico	100	13,09 ± 0,1	0,0031 ± 0,003
6	Modificación con ácido cítrico	300	10,08 ± 0,1	0,0077 ± 0,008
6	Modificación con propilamina	100	21,87 ± 0,1	0,0052 ± 0,002
6	Modificación con propilamina	300	31,53 ± 0,06	0,0225 ± 0,004
7	No modificada	100	17,50 ± 0,07	0,0041 ± 0,002
7	No modificada	300	20,32 ± 0,07	0,0014 ± 0,005
7	Modificación con ácido cítrico	100	32,68 ± 0,1	0,0078 ± 0,003
7	Modificación con ácido cítrico	300	32,16 ± 0,1	0,0230 ± 0,008
7	Modificación con propilamina	100	38,72 ± 0,1	0,0090 ± 0,002
7	Modificación con propilamina	300	41,18 ± 0,07	0,0294 ± 0,004
8	No modificada	100	26,89 ± 0,07	0,0064 ± 0,002
8	No modificada	300	28,08 ± 0,07	0,0201 ± 0,005
8	Modificación con ácido cítrico	100	34,89 ± 0,1	0,0083 ± 0,003
8	Modificación con ácido cítrico	300	35,85 ± 0,1	0,0256 ± 0,008
8	Modificación con propilamina	100	44,40 ± 0,1	0,0105 ± 0,002
8	Modificación con propilamina	300	44,09 ± 0,07	0,0315 ± 0,004

Es necesario tener en cuenta el punto isoeléctrico (pI) de la amoxicilina y el PZC de los diferentes adsorbentes para entender el comportamiento del pH en este proceso específico de adsorción. Cuando el pH de la solución de amoxicilina se encuentra por debajo de su pI la superficie de esta en su mayoría tendrá cargas positivas y cuando se encuentra por encima del pI su superficie tendrá en su mayoría cargas negativas. Este fenómeno ocurre debido a la ionización de sus grupos funcionales, identificados como carboxilo (pKa = 2,68), amina (pKa = 7,49) e hidroxilo fenólico (pKa = 9,63) [18]. El pI de la amoxicilina es 4,7 [19] lo que indica que en casi todos los ensayos de remoción la superficie de la misma tenía en su mayoría carga negativa, es decir, es de carácter aniónica.

La cáscara de yuca modificada con propilamina presentó las mayores capacidades de adsorción, lo cual es de esperarse al presentar esta un PZC más alto y por lo tanto una mayor cantidad de sitios con carga positiva. Para este

adsorbente la capacidad de adsorción aumentó de 0,015 a 0,021 mmol/g a medida que el pH subió de 5 a 8. Este comportamiento sugiere que la interacción entre el adsorbato y el adsorbente es compleja, al presentar ambos multiplicidad de sitios cargados positiva y negativamente. Esto se refleja en el aumento de la capacidad de adsorción de la biomasa modificada con ácido cítrico: la modificación con este ácido disminuye el PZC de la biomasa por lo que se esperaría una mayor repulsión del adsorbente con una carga neta negativa, sin embargo, también genera una mayor cantidad de sitios de unión negativos que pueden interactuar con los sitios cargados positivamente de la molécula de amoxicilina. Esto sugiere que los sitios cargados positiva y negativamente en el adsorbente están lo suficientemente alejados los unos de los otros para que su interferencia en el proceso de adsorción no sea preponderante.

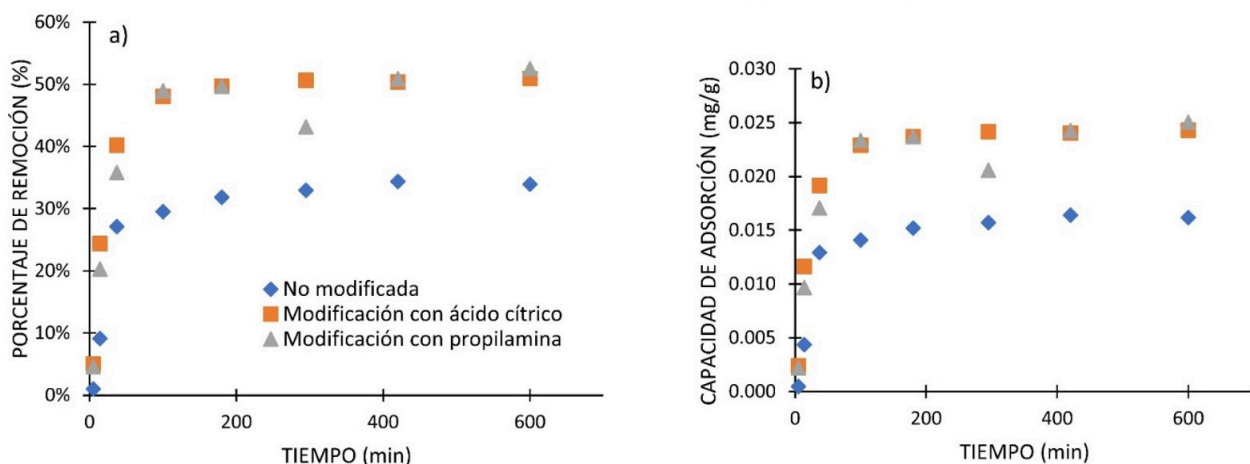
La literatura sugiere que para la biomasa pretratada y la modificada con ácido cítrico con un PZC de 6,39 y 5,69, respectivamente, la capacidad de adsorción aumente a pH bajos [13]. En ambos casos, se observó un mínimo en la capacidad de adsorción alrededor del PZC del adsorbente y un aumento en la capacidad de adsorción a medida que el pH se aleja del PZC. Este aumento es más pronunciado a pHs básicos, lo que sugiere una mayor interacción entre los grupos negativamente cargados de la amoxicilina y los sitios cargados positivamente de los adsorbentes.

3.3 Cinética de adsorción

En la figura 4 se muestra el porcentaje de remoción de amoxicilina con la cáscara de yuca no modificada, la modificada con ácido cítrico y la modificada con propilamina en función del tiempo. Después de 420 min, tanto el porcentaje de remoción como la capacidad de adsorción tienden a ser constantes, en este punto se dice que se ha alcanzado la capacidad máxima de adsorción y se conoce como punto de equilibrio.

Figura 4. Cinética de adsorción de la amoxicilina con cáscara de yuca no modificada, modificación con ácido cítrico y con propilamina: (a) porcentaje de remoción (b) capacidad de adsorción.

Figure 4. Adsorption kinetics of amoxicillin using unmodified, citric acid-modified, and paopylamine-modified cassava peel: a) removal percentage, b) adsorption capacity.



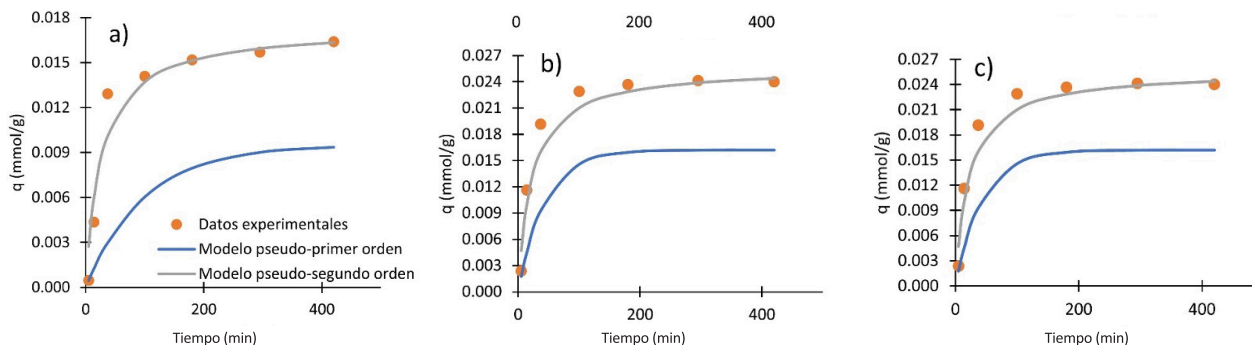
El proceso de adsorción para los tres tipos de biomasa alcanzó el equilibrio a los 420 min llegando a valores de porcentaje de remoción y capacidad de adsorción máximos para la cáscara de yuca no modificada de 34,4% y 0,016 mmol/g, para la modificación con ácido cítrico de 50,39% y 0,024 mmol/g y para la modificación con propilamina de 50,93% y 0,024 mmol/g. El tiempo de equilibrio encontrado en la cinética es superior al empleado en los ensayos de adsorción (180 min) por lo que se obtuvo una mayor remoción a tiempos mayores.

3.4 Ajuste a los modelos cinéticos

En las figura 5 se muestran los datos experimentales de la cinética de adsorción ajustados a los modelos de pseudo-primer y pseudo-segundo orden. Como se puede observar para los tres tipos de adsorbentes utilizados los datos se ajustan mejor al modelo de pseudo-segundo orden. Este modelo asume que el mecanismo de adsorción dominante es de tipo químico, donde se ve involucrado el intercambio de electrones entre el adsorbente y el adsorbato [18].

Figura 5. Ajuste de modelos cinéticos para la adsorción de amoxicilina con cáscara de yuca a) no modificada, b) modificada con ácido cítrico y c) modificada con propilamina.

Figure 5. Fitting of kinetic models to amoxicillin adsorption on cassava peel a) unmodified, b) citric acid modified, and c) propylamine modified.



El proceso de adsorción para los tres tipos de biomasa alcanzó el equilibrio a los 420 min llegando a valores de porcentaje de remoción y capacidad de adsorción máximos para la cáscara de yuca no modificada de 34,4% y 0,016 mmol/g, para la modificación con ácido cítrico de 50,39% y 0,024 mmol/g y para la modificación con propilamina de 50,93% y 0,024 mmol/g. El tiempo de equilibrio encontrado en la cinética es superior al empleado en los ensayos de adsorción por lo que se obtuvo un mayor rendimiento a tiempos mayores.

Además, el porcentaje de remoción en la cáscara de yuca no modificada es más bajo que el obtenido con la biomasa modificada lo que demuestra que al insertar grupos funcionales en la superficie de esta favorece la adsorción de la amoxicilina.

En la tabla 2 se muestran los parámetros calculados de los modelos cinéticos y el ajuste a los datos experimentales. Se puede observar que el modelo de pseudo-segundo orden correlaciona mejor lo datos cinéticos ($R^2 > 0,98$). Además, se hizo una comparación con los datos obtenidos en las investigaciones de Putra [18] y Hu [20] encontrando que tanto los valores de q_e y de las constantes cinéticas son mayores en estas investigaciones por lo que se deduce que no hay una buena afinidad entre la superficie de la amoxicilina y la superficie de la cáscara de yuca.

Tabla 3. Parámetros de los modelos cinéticos.

Table 3. Kinetic models parameters.

Parámetros	Modelo pseudo-primer orden				
	No modificada	Modificación con ácido cítrico	Modificación con propilamina	QCFN* [20]	Carbón activado [18]
	3,9852	6,7959	3,7335	121,09	24,206
	0,0101	0,0230	0,0074	0,12	0,2331
	0,8424	0,9589	0,3331	0,7246	0,9856
Parámetros	Modelo pseudo-segundo orden				
	No modificada	Modificación con ácido cítrico	Modificación con propilamina	QCFN	Carbón activado
	7,2993	10,781	10,487	122,53	26,697
	0,0058	0,0041	0,0036	0,011	0,0144
	0,9963	0,9931	0,9806	0,9999	0,9970

* Celulosa de lino modificada con trietilamina.

4. Conclusiones

En este trabajo se realizó la evaluación preliminar de la adsorción de amoxicilina utilizando cáscara de yuca modificada (ácido cítrico o propilamina) y cáscara de yuca sin modificar.

La cáscara de yuca sin modificar presentó una composición 76,81% de carbono volátil, 18% de carbono fijo 6,38% de humedad y 5,19% de cenizas. El análisis elemental mostró que estaba constituida principalmente por carbono en un 44,1%, oxígeno 43,76%, hidrógeno 6,04% y nitrógeno 0,82%. El porcentaje de extractivos en la cáscara de yuca se determinó como 29,0%, el de lignina 22,1%, el de alfa-celulosa 27,6 % y el de hemicelulosa 21,3 %. Estos resultados concuerdan con los análisis termogravimétricos donde se observa el comportamiento típico de las curvas para la biomasa en las zonas características de la descomposición de estos macrocomponentes. Estos resultados fueron también confirmados por FTIR donde se observaron las bandas correspondientes a los grupos funcionales de los macrocomponentes mencionados.

Se realizaron exitosamente las modificaciones ácidas y básicas de la cáscara de yuca tal y como se logra apreciar en los espectros FTIR donde se observan las bandas características de los enlaces ésteres y ácidos de la modificación ácida y de grupos amina en la modificación básica.

Se encontró que el porcentaje de remoción y la capacidad de adsorción aumentaron al utilizar la cáscara de yuca modificada en comparación con la que solo fue pretratada. No fue posible determinar qué modificación resulta más eficiente para la adsorción de amoxicilina al manipular el pH, ya que las modificaciones químicas hechas a la biomasa resultaron sin diferencia significativa en cuanto a porcentaje de remoción y capacidad de adsorción.

Se alcanzaron valores de porcentaje de remoción y capacidad de adsorción máximos para cáscara de yuca pretratada de 34,4% y 0,016 mmol/g, para la modificación ácida de 50,39% y 0,024 mmol/g y para la modificación básica de 50,93% y 0,024 mmol/g, todos llegando al equilibrio a los 420 minutos.

Se encontró que el mejor pH de operación fue de 8 porque presenta los mejores porcentajes de remoción para los tres adsorbentes. Además, teniendo en cuenta los resultados se observó que el pH es un variable influyente en el proceso de adsorción y que la concentración inicial del contaminante no conllevó a una variación significativa en el porcentaje de remoción.

Los PZC de la cáscara pretratada, modificación ácida y básica fueron de 6,37, 5,63 y 7,41, respectivamente, lo que indica que a pH básicos se verá favorecida la adsorción con contaminantes de carácter catiónicos y a pH ácidos con contaminantes aniónicos. Por otro lado, para la amoxicilina se encontró su pI a un pH de 4,7 lo que indica que en todos los ensayos de remoción su superficie tenía en su mayoría carga negativa, es decir, era de carácter aniónico. Lo anterior explica porque se vio favorecida la adsorción a pH básicos para la modificación con propilamina. Para la modificación con ácido cítrico y sin modificar el efecto del pH no fue el esperado y puede deberse a mecanismos de adsorción de tipo físico.

La cinética de adsorción para los tres adsorbentes se ajustó al modelo de pseudo-segundo orden, lo que sugiere que el mecanismo de adsorción dominante es de tipo químico.

Referencias

- [1] C. Tejada, E. Quiñonez, and M. Peña, “Contaminantes Emergentes en Aguas: Metabolitos de Fármacos. Una Revisión.,” *Revista Facultad de Ciencias Básicas*, vol. 10, no. 1, p. 80, 2014, doi: 10.18359/rfcb.341.
- [2] M. S. Fram and K. Belitz, “Occurrence and concentrations of pharmaceutical compounds in groundwater used for public drinking-water supply in California,” *Science of the Total Environment*, vol. 409, no. 18, pp. 3409–3417, 2011, doi: 10.1016/j.scitotenv.2011.05.053.

- [3] J. C. Silva Arroyo, “Biosorción de penicilina G como contaminante emergente con adsorbentes naturales y químicamente modificados,” Universidad Peruana Cayetano Heredia, 2016. URL: <https://hdl.handle.net/20.500.12866/341>
- [4] C. N. Tejada, D. Almanza, A. Villabona, F. Colpas, and C. Granados, “Caracterización de carbón activado sintetizado a baja temperatura a partir de cáscara de cacao (*Theobroma cacao*) para la adsorción de amoxicilina,” *Ingeniería Y Competitividad*, vol. 19, no. 2, pp. 45–54, 2017, doi: 10.25100/iyc.v19i2.5292.
- [5] M. Kousha, E. Daneshvar, M. S. Sohrabi, M. Jokar, and A. Bhatnagar, “Adsorption of acid orange II dye by raw and chemically modified brown macroalga *Stoechospermum marginatum*,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 192, pp. 67–76, 2012, doi: 10.1016/j.cej.2012.03.057.
- [6] W. S. Adriano, V. Veredas, C. C. Santana, and L. R. B. Gonçalves, “Adsorption of amoxicillin on chitosan beads: Kinetics, equilibrium and validation of finite bath models,” *Biochemical Engineering Journal*, vol. 27, no. 2, pp. 132–137, 2005, doi: 10.1016/j.bej.2005.08.010.
- [7] S. Liang, X. Guo, and Q. Tian, “Adsorption of Pb²⁺ and Zn²⁺ from aqueous solutions by sulfured orange peel,” *Desalination*, vol. 275, no. 1–3, pp. 212–216, 2011, doi: 10.1016/j.desal.2011.03.001.
- [8] R. D. S. Bezerra et al., “Phosphated cellulose as an efficient biomaterial for aqueous drug ranitidine removal,” *Materials*, vol. 7, no. 12, pp. 7907–7924, 2014, doi: 10.3390/ma7127907.
- [9] J. Fonseca, A. Albis, and A. R. Montenegro, “Evaluation of zinc adsorption using cassava peels (*Manihot esculenta*) modified with citric acid,” *Contemporary Engineering Sciences*, vol. 11, no. 72, pp. 3575–3585, 2018, doi: 10.12988/ces.2018.87364.
- [10] Y. S. Murillo, L. Giraldo, and J. C. Moreno, “DETERMINATION OF THE 2,4-DINITROFENOL ADSORPTION KINETIC ON BOVINE BONE CHAR BY UV-VIS SPECTROPHOTOMETRY DETERMINAÇÃO DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO DE 2,4-DINITROFENOL EM CARBONIZADO DE OSSO BOVINO POR ESPECTROFOTOMETRÍA UV-VIS *Físicoquímica e Inorgánica*,” *Revista Colombiana de Química*, vol. 40, pp. 91–103, 2011.
- [11] Y. S. Ho and G. McKay, “Pseudo-second order model for sorption processes,” vol. 34, pp. 451–465, 1999, doi: 10.1016/S0032-9592(98)00112-5.
- [12] H. A. Acosta Arguello, C. A. Barraza Yance, and A. R. Albis Arrieta, “Adsorción de cromo (VI) utilizando cáscara de yuca (*Manihot esculenta*) como biosorbente: Estudio cinético,” *Ingeniería y Desarrollo*, vol. 35, no. 1, pp. 58–76, 2017, doi: 10.14482/inde.35.1.8943.
- [13] S. xing Zha, Y. Zhou, X. Jin, and Z. Chen, “The removal of amoxicillin from wastewater using organobentonite,” *Journal of Environmental Management*, vol. 129, pp. 569–576, 2013, doi: 10.1016/j.jenvman.2013.08.032.
- [14] E. J. Eterigho, “Pyrolysis and Char Burnout Characteristics of Cassava Peelings as Potential Pyrolysis and Char Burnout Characteristics of Cassava Peelings as Potential Energy Source,” vol. 57, no. June, pp. 59–66, 2018, URL: <https://www.iiste.org/Journals/index.php/CPER/article/view/41831>.
- [15] C. V Abiaziem et al., “Preparation, Characterisation and Physicochemical Properties of Cellulose Nanocrystals from Cassava Peel,” 14th International Conference on Materials Chemistry, 2019, URL: <http://eprints.federalpolyilaro.edu.ng/325/>.

- [16] F. A. Amaringo Villa, “Determinación del punto de carga cero y punto isoeléctrico de dos residuos agrícolas y su aplicación en la remoción de colorantes,” *Revista de Investigación Agraria y Ambiental*, vol. 4, no. 2, p. 27, 2013, doi: 10.22490/21456453.982.
- [17] Z. Liu, Z. Jiang, B. Fei, and X. Liu, “Thermal Decomposition Characteristics of Chinese Fir,” *BioResources*, vol. 8, no. 4, pp. 5014–5024, 2013, doi: 10.15376/biores.8.4.5014-5024.
- [18] E. K. Putra, R. Pranowo, J. Sunarso, N. Indraswati, and S. Ismadji, “Performance of activated carbon and bentonite for adsorption of amoxicillin from wastewater: Mechanisms, isotherms and kinetics,” *Water Research*, vol. 43, no. 9, pp. 2419–2430, 2009, doi: 10.1016/j.watres.2009.02.039.
- [19] S. C. Chuo, S. H. Mohd-Setapar, S. N. Mohamad-Aziz, and V. M. Starov, “A new method of extraction of amoxicillin using mixed reverse micelles,” *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 460, pp. 137–144, 2014, doi: 10.1016/j.colsurfa.2014.03.107.
- [20] D. Hu and L. Wang, “Adsorption of amoxicillin onto quaternized cellulose from flax noil: Kinetic, equilibrium and thermodynamic study,” *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 64, pp. 227–234, 2016, doi: 10.1016/j.jtice.2016.04.028.