

Elaboración de un bioadsorbente modificado a partir de los desechos de camarón para la descontaminación de aguas residuales

Cesar Augusto Londoño Giraldo^{1*}, Kelly Barrera Enriquez¹,
John Jairo Rojas Camargo^{1,2}

¹Grupo de Investigación en Remediación Ambiental y Biocatálisis (GIRAB), Instituto de Química, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Antioquia (UdeA), Cl. 70 #52-21, Medellín, Colombia.

²Grupo de Diseño y Formulación de Medicamentos, Cosméticos y Afines (DYFOMECA), Facultad de Ciencias Farmacéuticas y Alimentarias, Universidad de Antioquia (UdeA), Cl. 70 #52-21, Medellín, Colombia.

*Autor de correspondencia: cesarlondonoqf@gmail.com

Recibido: 19 de abril de 2023

Revisado: 5 de junio de 2023

Aceptado: 8 de junio de 2023

RESUMEN

Objetivo: desarrollar un bioadsorbente modificado químicamente a partir de los desechos de camarón para la remoción de fármacos de aguas residuales. **Métodos:** se elaboraron bioadsorbentes mediante pirolisis y activación química con ácido fosfórico, urea y ferromagnetita, usando como precursor exoesqueleto de camarón. Los bioadsorbentes producidos se caracterizaron por espectrofotometría FT-IR, volumen real, área superficial, punto de carga zero (PZC), y titulaciones Boehm. También se retaron según su capacidad adsorbente respecto a ocho de los fármacos más consumidos en Colombia. La interrelación de estas variables se estudió por análisis multivariado. **Resultados:** el carbonizado (CAR) contenía prevalencia de elementos tipo carbono y oxígeno producto de la pirolisis intensificando las bandas de C-O-C, CH₂ y algunos grupos fenólicos. La superficie de los materiales activados con H₃PO₄ (CA1:3A y CA1:3B) contenía grupos ácidos como P=O, P-O-C y P=OOH, pero estos no aumentaron significativamente el volumen real y el área superficial específica (11,4 m²/g) al compararse con EE (10,3 m²/g). En el CA1:3U prevalecieron grupos fenólicos, y básicos como C-O y C-N, mientras el CAM poseía grupos Fe-O y FeOH. Así, el CAM y CA1:3U mostraron un alto porcentaje de remoción, especialmente para el verapamilo (~100%), amlodipino (>45%) y ampicilina (>45%). En cambio, la remoción de metformina fue ineficiente con la mayoría

de adsorbentes (<40%). **Conclusión:** estos biodsorbentes se presentan como una alternativa para la reducción de aguas contaminadas por fármacos, especialmente por verapamilo y amlodipino, y ayudan a mitigar el impacto ambiental ocasionado por los residuos de camarón.

Palabras clave: Desechos de camarón, remoción de fármacos contaminantes, bioadsorbentes.

SUMMARY

Preparation of a modified bioadsorbent from shrimp waste for the decontamination of wastewater

Aim: To develop a chemically modified bioadsorbent from shrimp waste for the removal of drugs from wastewater. **Methods:** Bioadsorbents were made by pyrolysis and chemical activation with phosphoric acid, urea, and ferromagnetite, using shrimp waste as a precursor. **Results:** The bioadsorbents were characterized by FT-IR spectrophotometry, true volume, surface area, Zero Point Charge (PZC), and Boehm titrations. They were also challenged based on their adsorbent capacity with respect to eight of the most widely consumed drugs in Colombia. The interrelation of these variables was studied by multivariate analysis. The biochar (CAR) contained a prevalence of elements such as carbon and oxygen, product of pyrolysis, intensifying the bands of C-O-C, CH₂ and some phenolic groups. The surface of the materials activated with H₃PO₄ (CA1:3A and CA1:3B) contained acid groups such as P=O, P-O-C, and P=OOH, but these did not significantly increase the actual volume and specific surface area (11.4 m²/g) when compared to EE (10.3 m²/g). In CA1:3U, phenolic groups prevailed and basic ones such as C-O and C-N, while CAM had Fe-O and FeOH groups. Thus, CAM and CA1:3U showed a high clearance rate, especially for verapamil (~100%), amlodipine (>45%), and ampicillin (>45%). In contrast, metformin removal was inefficient with most adsorbents (<40%). **Conclusion:** These biosorbents are presented as an alternative to reduce water contaminated by drugs, especially verapamil and amlodipine, and help mitigate the environmental impact caused by shrimp waste.

Keywords: Shrimp waste, removal of contaminating drugs, bioadsorbents.

RESUMO

Preparação de um bioadsorbente modificado a partir de resíduos de camarão para a descontaminação de águas residuais

Objetivo: desenvolver um bioadsorbente quimicamente modificado a partir de resíduos de camarão para a remoção de drogas de águas residuais. **Métodos:** os bioadsorventes foram preparados por pirólise e ativação química com ácido fosfórico, uréia e ferromagnetita, utilizando exoesqueleto de camarão como precursor. Os bioadsorventes produzidos foram caracterizados por espectrofotometria FT-IR, volume real, área superficial, carga de ponto zero (PZC) e titulações de Boehm. Eles também foram desafiados com base em sua capacidade adsorvente em relação a oito das drogas mais consumidas na Colômbia. A inter-relação dessas variáveis foi estudada por análise multivariada. **Resultados:** o char (CAR) continha predominância de elementos como carbono e oxigênio, produto da pirólise, intensificando as bandas de C-O-C, CH₂ e alguns grupos fenólicos. A superfície dos materiais ativados com H₃PO₄ (CA1:3A e CA1:3B) continha grupos ácidos como P=O, P-O-C e P=OOH, mas estes não aumentaram significativamente o volume real e a área superficial específica (11,4 m²/g) quando comparado com EE (10,3 m²/g). Em CA1:3U, predominaram grupos fenólicos e básicos como C-O e C-N, enquanto CAM apresentou grupos Fe-O e FeOH. Assim, CAM e CA1:3U apresentaram alta taxa de depuração, especialmente para verapamil (~100%), anlodipino (>45%) e ampicilina (>45%). Em contraste, a remoção da metformina foi ineficiente com a maioria dos adsorventes (<40%). **Conclusão:** esses bioadsorventes apresentam-se como uma alternativa para reduzir a água contaminada por medicamentos, principalmente verapamil e anlodipino, e ajudam a mitigar o impacto ambiental causado pelos dejetos do camarão.

Palavras-chave: Resíduos de camarão, remoção de drogas contaminantes, bioadsorventes.

INTRODUCCIÓN

El agua es el compuesto más importante para la vida en la tierra; no obstante, menos del 1% de esta es potable, y esta cifra se ha reducido drásticamente por la presencia de varios contaminantes considerados emergentes. Entre ellos se encuentran los fármacos y sus metabolitos, que ingresan continuamente a las aguas residuales y al ambiente acuático por las descargas de la industria farmacéutica, hospitales, y aguas

residuales urbanas [1]. Esto significa que estos contaminantes se encuentran presentes en aguas residuales, subterráneas y parcialmente tratadas a concentraciones de $\sim 0,1 \mu\text{g/L}$, mientras que en las aguas tratadas se han encontrado valores inferiores a $0,05 \mu\text{g/L}$ [2]. La presencia de estos fármacos, aún en escala de $0,1 \mu\text{g/mL}$ puede afectar la salud humana, la vida acuática y el medio ambiente. Por ejemplo, algunos antihipertensivos como el amlodipino y sus fotoproductos generan un efecto tóxico potencial sobre organismos de agua dulce como la *Ceriodaphnia dubia* [3]. Mientras que el losartan genera serios efectos ecotoxicológicos según los estudios de inhibición de especies de plantas acuáticas como la lenteja de agua menor (*Lemna minor*) [4]. Por otro lado, el verapamilo, propanolol, enalapril, ranitidina y metformina presentes en el agua y el cuerpo de algunos peces como el salmón y el sculpin afectan el normal funcionamiento fisiológico de este tipo de peces de agua dulce. Similarmente, la presencia de antibióticos como la ampicilina en los cuerpos del ecosistema acuático puede generar efectos tóxicos y la proliferación de resistencia bacteriana [5].

Considerando que los métodos tradicionales empleados en las plantas de tratamiento de aguas son inefficientes para remover fármacos, es necesario desarrollar nuevos métodos más efficientes y menos costosos. El proceso de adsorción ha sido estudiado como una alternativa promisoría y sostenible al emplear como bioadsorbentes los desechos y subproductos de la agricultura y otras industrias que resultan de bajo costo debido a su abundancia en la naturaleza y menor requerimiento de procesamiento. Se han utilizado como adsorbentes los desechos sólidos agrícolas en su forma natural o después de alguna modificación física o química tales como cascarilla de arroz, desechos de café, desechos de maíz, entre otros. Una gran cantidad de adsorbentes han sido usados para la eliminación de fármacos en aguas residuales (Tabla 1). Por ejemplo, el biocarbono obtenido con NaOH al 5% ha removido diferentes tipos de antibióticos como amoxicilina, cefalexina, tetraciclina y penicilina G con un porcentaje de adsorción de 55,6%, 76,0% 88,3% y 73,9%, respectivamente [6]. También, se ha logrado eliminar acetaminofén usando biocarbono obtenido a partir de cascarilla de arroz y café [7]. Otros estudios mencionan el uso de biocarbonos para la remoción de metoprolol, ranitidina y cafeína. En este caso, para ranitidina y cafeína alcanzaron una eficiencia del 99% [8]. En otro estudio se empleó un biocarbono activado con peroxidisulfato para la eliminación de sulfametoxazol [9] y paracetamol [10]. Igualmente, los biocarbonos funcionalizados con Fe_3O_4 se han usado para adsorber tetraciclina y carbamazepina, con eficiencias del 97 y 98,4%, respectivamente [11].

Tabla 1. Bioadsorbentes empleados para la eliminación de fármacos en aguas residuales

Bioadsorbente	Fármaco removido	Referencia
• Hojas de té	Ciprofloxacina	[12]
• Hueso bovino	Cafeína	[12]
• Fibra de palma aceitera	Acetaminofén	[12]
• Pseudotallo de banana	Amoxicilina	[12]
• Cascara de frijol mungo	Ranitidina clorhidrato	[13]
• Biocarbono de Cascarilla de arroz		[14]
• Arcilla organofílica	Losartan potásico	[15]
• Carbón tratado nitrógeno líquido	Ampicilina sódica	[16]
• Poliamida/zirconium iodato		[17]
• Bentonita		[18]
• Caolín de arcillas iraquíes y atapulgita	Enalapril maleato	[19]
• Almidón de maíz y celulosa microcristalina	Amlodipino besilato	[20]
• Nanopartículas de carbono		[21]
• Carbones activados con ácido fosfórico de Jacinto	Metformina clorhidrato	[22]
• Arcillas activadas con HCl		[23]
• Carburo de titanio	Verapamilo clorhidrato	[24]
• Compuestos magnéticos de atapulgita/óxido de grafeno	Propanolol clorhidrato	[25]
• Arcilla de bentonita tratada térmicamente		[26]

Entre las alternativas prometedoras como desechos bioadsorbentes se encuentran los provenientes de la industria pesquera y alimenticia. En el 2021 la producción mundial de estos crustáceos se mantuvo en cerca de 5,4 millones de toneladas. En Colombia, según el Ministerio de Agricultura y Desarrollo Rural, la producción de camarones se ha mantenido alrededor de 5000 toneladas anuales. Teniendo en cuenta que cerca del 50% del peso del camarón corresponde al exoesqueleto que posteriormente es desechado, se plantea la necesidad de buscar alternativas para su adecuada disposición y aprovechamiento, ya que contienen una importante cantidad de compuestos de interés farmacéutico, alimenticio y para la descontaminación de aguas [27].

Los exoesqueletos de camarón están compuestos por quitina (56,1%), seguido de proteínas (26%), lípidos (5,2%) y minerales (12,7%) [28]. La quitina es la más relevante, ya que es considerada como el segundo polisacárido natural más importante en el mundo después de la celulosa, y que contiene grupos funcionales como la acetamida,

que puede jugar un papel importante en la adsorción de contaminantes por medio de interacciones electrostáticas [25].

Se encuentran estudios que han producido carbón activado (CA) de exoesqueletos activado con ácido fosfórico que indican ser útiles para adsorber azul de metileno a pH > 8 [29] y potencialmente cristal violeta [30].

Aunque se ha reportado la remoción de fármacos con biocarbons obtenidos de residuos vegetales, no existen estudios sobre producción de bioadsorbentes de desechos de camarón modificados químicamente para la eliminación de grandes grupos de fármacos contaminantes representativos por su gran uso en el país como antimicrobianos (ampicilina), antihipertensivos (amlodipino, losartan, y enalapril), antiarrítmicos (verapamilo y propanolol), antidiabéticos (metformina) y antiácidos (ranitidina). Por otra parte, los heteroátomos de los desechos de camarón (ejem. N, O, P) son básicos y nucleófilos pueden ser prometedores para la remoción de estos fármacos representativos.

Debido a la necesidad de hallar nuevos métodos de adsorción de fármacos, se necesitan materiales de fácil acceso y de mayor capacidad de adsorción en comparación con los materiales convencionales. Por esta razón, los desechos de camarón modificados pueden ser una buena alternativa gracias a alta disponibilidad, bajo costo de producción y a sus procesos amigables con el medio ambiente implementando técnicas de bajo consumo de sustancias químicas.

METODOLOGÍA

Materiales y reactivos

Como material adsorbente de referencia se utilizó un carbón activado comercial (CAC) de origen mineral (Bell Chem Internacional S.A, Rionegro, Colombia). Por otra parte, el hipoclorito de sodio empleado en los lavados de los exoesqueletos de camarón de partida (EE) fue obtenido de Químicos LM (Medellín, Colombia). Para la activación de los bioadsorbentes se empleó ácido fosfórico al 85% (Merck, Darmstadt, Alemania) y para la fabricación del material CAM se utilizó magnetita marca Sigma Aldrich, San Luis, Misuri, EE. UU. Se utilizó urea (Supelco, San Luis, Misuri, EE. UU) para la activación del carbonizado e hidróxido de potasio (Merck, Darmstadt, Alemania) para los lavados finales del material. Los principios activos Ampicilina sódica, amlodipino besilato, enalapril maleato, losartan potásico, metformina clorhidrato, propanolol clorhidrato, ranitidina clorhidrato y verapamilo clorhidrato fueron donados por el Laboratorio Laproff S.A., Sabaneta, Antioquia.

Obtención de Exoesqueletos de Camarón Puro (EE)

Los exoesqueletos de camarón (~500 g) se obtuvieron frescos, fueron secados al sol con NaCl y transportados bajo cadena de frío a -5°C. Se molieron con un molino de cuchillas (Willey Arthur Thomas Co, Filadelfia, Estados Unidos) hasta obtener un tamaño de partícula <150 µm y se trataron con hipoclorito de sodio al 15% por 5 días para neutralizar el olor del material. Luego, se lavó, se neutralizó con HCl 1,0 M y se filtró al vacío. El material se pasó por malla 200 (75 µm), se sometió a lavados sucesivos con agua destilada y se sonicó a 40 °C por 30 minutos con agitación constante (ELMA, Ref. Elmasonic E 15H, Alemania). Este proceso se realizó hasta obtener un valor constante de conductividad y pH (Radiometer Copenhagen, Ref. PHM 93 pH meter, Francia) para eliminar posibles impurezas del material (Tabla 2). Finalmente, los exoesqueletos se secaron a 100 °C por 24 h en una estufa de bandejas (modelo U30 Memmert, Schwabach, Alemania) y el polvo se pasó por malla 200 (75 µm) para eliminar aglomerados. Este material fue denominado EE.

Se realizó un barrido UV/VIS de los EE para determinar la presencia de compuestos orgánicos e inorgánicos en medio acuoso. Para esto se pesó 20 mg de cada adsorbente, se dispersó en 20 mL de agua destilada y luego se agitó magnéticamente durante 20 min a 100 rpm. En un espectrofotómetro (Mettler Toledo, modelo UV5, Greifensee, Zúrich, Suiza) se realizaron 3 mediciones por cada adsorbente tomando alícuotas previamente filtradas por un tamaño de poro de 0,22 µm. Se tomó un rango de longitud de onda entre 200 nm y 800 nm.

Producción de exoesqueletos carbonizados (CAR)

La carbonización de los exoesqueletos se realizó en una mufla (KSY-6D-16B, Electric Furnace Factory, Francia) conectada a una fuente de nitrógeno (N₂) al 99,995% de pureza (Cryogas, Medellín, Colombia) a través de un tubo de cuarzo ubicado en la parte posterior de la mufla. Se programó un gradiente de calentamiento de 5.0 °C/min hasta alcanzar los 500 °C. El proceso de carbonización se realizó por 2 h bajo un flujo constante de N₂ a 240 mL/min para la formación de una atmósfera inerte. Posteriormente, se apagó la mufla para enfriar el sistema manteniendo el flujo constante de N₂ para evitar la oxidación de la muestra. Finalmente, el material carbonizado se pasó por malla 200 (75 µm) y fue denominado CAR.

Producción de bioadsorbentes activados con ácido fosfórico (CA1:3A – CA1:3B)

En esta metodología se utilizó ácido fosfórico como activador, el cual actúa como agente oxidante y/o deshidratante de la estructura macromolecular carbonosa y penetra en el interior estructural del precursor causando su hinchamiento, generando un material poroso con capacidad adsorbente.

Para la producción del bioadsorbente CA1:3A se empleó una proporción precursor/activador de 1:3. Inicialmente, en un crisol se impregnaron 6 g de EE con 9,6 mL de H_3PO_4 al 85% (considerando su densidad de 1,88 g/mL). Esta mezcla inicial se realizó bajo agitación constante con ayuda de una varilla de vidrio con agitación constante. Posteriormente, el material se introdujo en la mufla para su activación química y se realizó el mismo proceso de calcinación descrito para el material CAR. Luego de obtener el material se neutralizó con KOH 0,1 N para eliminar la presencia de H_3PO_4 residual hasta obtener un pH de $\sim 7,0$. El material resultante se lavó con agua caliente, se filtró al vacío, se secó en una estufa a 100°C por 48 h y se pasó por malla 200 ($75\ \mu\text{m}$). Para la producción del material CA1:3B se realizó el mismo proceso descrito para la elaboración del CA1:3A, la única diferencia radica en que el CAR fue el material de partida.

Producción de carbonizado activado con magnetita (CAM)

Esta modificación se realizó en un equipo de ultrasonido con una potencia máxima de salida de 750 watts, equipado con un sonotrodo de titanio incorporado en una celda para homogenización Rosett y operado a una amplitud del 40% mediante 5 ciclos de 4 minutos cada uno para evitar el sobrecalentamiento del equipo (modelo Vibra Cell, marca Sonics, Church Hill Rd., Newtown, Connecticut, EE. UU.). Se empleó el método de Nadezhda A. Samoilova y colaboradores para la preparación de un compuesto magnético de quitina con algunas modificaciones [31]. Inicialmente, se mezclaron 5 g de magnetita con 500 mL de agua desionizada y luego se adicionó una suspensión de 10 g de CAR dispersos en 50 mL de CH_3COOH al 1%. Posteriormente, el sonotrodo fue inmerso en la suspensión y se inició el tratamiento ultrasónico bajo una frecuencia de 24 kHz. Después del proceso, la suspensión resultante se filtró al vacío y se secó en una estufa a una temperatura de 100°C por 24 h, este material resultante se calcinó mediante el mismo proceso descrito previamente para el material CAR. Este bioadsorbente se denominó CAM.

Producción de bioadsorbentes activados con urea (EEU – CA1:3U)

Se utilizó el método reportado por Qiao Liu con algunas modificaciones [32]. Para la elaboración del bioadsorbente EEU se empleó una proporción precursor/activador de 1:3. Así, en un crisol y se mezclaron 5 g de EE con 15 g de urea en 50 mL de una solución de CH_3COOH al 5%. Esta mezcla inicial se realizó bajo agitación constante con ayuda de una varilla de vidrio. Posteriormente, el material se introdujo en la mufla para su activación química y se realizó el mismo proceso de pirólisis descrito previamente para el material CAR. Luego de obtener el material se neutralizó con KOH 0,1 N para eliminar el exceso de urea hasta obtener un pH de $\sim 9,4$. El material resultante se lavó con agua caliente, se filtró al vacío, se secó en una estufa a 100°C por 48 h y se pasó por malla 200 ($75\ \mu\text{m}$). En la producción del material CA1:3U se realizó el mismo proceso

descrito previamente para la producción del bioadsorbente EEU, partiendo del bioadsorbente denominado CAR como precursor.

Caracterización fisicoquímica de los bioadsorbentes

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

Este análisis se realizó en un espectrofotómetro FT-IR (modelo Nicolet, marca Thermo Fisher Scientific, Waltham, Massachusetts, EE. UU.) mediante la técnica ATR (Reflexancia Total Atenuada) con lecturas en un rango entre 2000 y 600 cm^{-1} y 16 barridos a una resolución de 400 cm^{-1} . Esta técnica permite analizar directamente el material sin un tratamiento previo mediante la medición de los cambios que ocurren en un haz infrarrojo reflejado internamente cuando el haz entra en contacto con la muestra en análisis. En este caso, un haz infrarrojo se dirige hacia un cristal denso con alto índice de refracción, esta reflectancia crea una onda evanescente que se extiende hacia la muestra en contacto con el cristal. Cuando la muestra absorbe energía, el haz se atenúa y se dirige al detector el cual registra la señal generando un espectro infrarrojo.

Volumen real

Se empleó un picnómetro de Helio (Micromeritics, referencia AccuPyC II 1340, Norcross, EE.UU.) y se introdujo una cantidad conocida de material adsorbente pesado en la balanza analítica (Mettler Toledo, modelo H80, Zúrich, Suiza).

Área Superficial Específica (BET)

Se empleó el método BET usando nitrógeno como adsorbato en un sortómetro (modelo 1200e Quantachrome, Boynton Beach, EE. UU.). Las muestras fueron sometidas durante 4 h a 250 °C, excepto EE, que se sometió a 150 °C bajo condiciones de vacío (15 mmHg). Para calcular el área superficial mediante la isoterma BET se empleó P/P_0 de 0,05 a 0,25 usando la Ecuación 1:

$$\frac{1}{X \left[\frac{P_0}{P} - 1 \right]} = \frac{C-1}{X_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right) + \frac{1}{X_m C} \quad (\text{Ec. 1})$$

Donde, P es la presión parcial del absorbido, P_0 corresponde a la presión de vapor saturado, X es la masa del contaminante absorbido, X_m es la masa del contaminante absorbido en la monocapa y C está relacionado con la constante del calor de adsorción. El área superficial se calculó aplicando la Ecuación 2:

$$S = \frac{X_m \cdot N_A \cdot A}{M \cdot w} \quad (\text{Ec. 2})$$

Donde, S pertenece al área superficial específica, A es el área de la molécula de nitrógeno ($16,2 \times 10^{-20} \text{ m}^2$), N_A corresponde al número de Avogadro, M corresponde de 28,0 g/mol y w es el peso del material.

Determinación de grupos funcionales por metodología Boehm

Se pesaron 0,1 g de cada adsorbente y se adicionó 25 mL de las siguientes soluciones según el tipo de grupo funcional a evaluar. Para determinar grupos ácidos se agregó NaOH 0,1 M; Na_2CO_3 0,05 M y NaHCO_3 0,05 M. Para hallar los grupos básicos se empleó una solución de HCl 0,1 M. Luego, las soluciones se agitaron por 24 h, se tomaron alícuotas de 5 mL y se filtraron empleando un filtro de $0,45 \mu\text{m}$.

Posteriormente, se tituló el NaOH y los carbonatos con HCl 0,1M con fenolftaleína y verde de bromocresol como indicadores, respectivamente. El HCl 0,1M se tituló con NaOH 0,05 M utilizando fenolftaleína como indicador. La magnitud de los grupos funcionales se cuantificó mediante cálculos estequiométricos, teniendo en cuenta 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. Por otra parte, el NaHCO_3 solo neutraliza los grupos carboxílicos. El carácter básico superficial se cuantificó según la cantidad de HCl que neutralizó los grupos funcionales básicos de cada adsorbente.

Determinación del Punto de Carga Cero (PZC)

Se pesaron por separado 10,0 mg de cada adsorbente en 10 mL de diferentes soluciones acuosas con los siguientes valores de pH (2, 4,3, 6,6, 8,2, 10,3, 12,0). Las lecturas se realizaron en un medidor de potencial zeta (ZetaSizer, Nano-ZS90 nano Series, Malvern Instruments Ltd., UK,) mediante el *software* ZetaSizer, Versión 7.10. Las cuantificaciones se hicieron por triplicado a 25°C con un tiempo de equilibrio de 2 min. Finalmente, el potencial cero se calculó al graficar el pH de cada muestra versus los mV obtenidos de acuerdo con el principio de velocimetría de láser Doppler.

Ensayos de adsorción

Para cada fármaco se realizó una curva de calibración a partir de una solución stock de 200 ppm formada por concentraciones sucesivas de 1,6, 4,1, 8,2, 16,4, 25, 35 y 45 ppm. La absorbancia de cada fármaco fue cuantificada por cuadruplicado según la longitud de onda de su pico máximo en un espectrofotómetro UV/Vis por arreglo de Diodos (Mettler Toledo, modelo UV5, Greifensee, Zúrich, Suiza).

Para cuantificar la capacidad de remoción se tomó cada uno de los materiales (7 en total) y se evaluó frente a los 8 fármacos estudiados. Para esto, se tomaron por cua-

druplicado 20 mg de cada adsorbente en 25 mL de una solución de 12,5 ppm de cada fármaco disuelto en agua destilada. El proceso se llevó a cabo mediante agitación magnética por 1 h a temperatura ambiente. Posteriormente, cada muestra se dejó en reposo por 30 min para facilitar su decantación y luego se filtró empleando filtros de 0,22 μm previo a su lectura en el espectrofotómetro UV/Vis. Adicionalmente, se realizaron controles negativos de 20 mg del adsorbente en 25 mL de agua destilada para determinar la absorbancia de los materiales a cada longitud de onda máxima y evitar falsos positivos. La capacidad de remoción para cada material se calculó empleando la ecuación 3:

$$\% \text{Adsorción} = \frac{C_0 - (C_e - C_b)}{C_0} \quad (\text{Ec. 3})$$

Donde, C_0 es la absorbancia de la concentración inicial del contaminante a una concentración de 12,5 ppm, C_e es la absorbancia del promedio de las cuatro lecturas de cada muestra después del proceso de agitación y decantación y C_b es la absorbancia del promedio de las cuatro lecturas de su respectivo control negativo.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Recolección y tratamiento inicial de residuos de camarón

Al realizar los lavados de los exoesqueletos de camarón tratos se hicieron lavados con agua hasta obtener un pH de $\sim 8,86$ y una conductividad cerca al agua de acueducto (Tabla 2). El tratamiento con hipoclorito por ser un agente un oxidante pretendía reducir los compuestos volátiles por medio de reacciones redox para eliminar los compuestos que pudieran producir interferencias posteriores. El producto resultante fue de color amarillo y olor ligeramente aminado.

Tabla 2. Valores de pH y conductividad de las suspensiones acuosas de los bioadsorbentes

Suspensión	Sin Filtrar		Filtrado	
	$\mu\text{S}/\text{cm}$	pH	$\mu\text{S}/\text{cm}$	pH
EE	217	8,86	271	9,10
CAM	129	8,84	74	8,70
CAC	548	6,42	3268	6,95
CAU	504	9,36	167	9,06
Amlodipino Besilato	340	5,14	N.A.	N.A.
Verapamilo Clorhidrato	212	5,31	N.A.	N.A.

El espectro FT-IR de este material se muestra en la Figura 1. El desecho de camarón sin ninguna modificación química (EE) muestra dos bandas a 1191 cm^{-1} y 895 cm^{-1} , ambas son comunes para la quitina que posee un pequeño grado de desacetilación y corresponden al enlace β 1-4. Las bandas observadas a 1650 cm^{-1} y 1557 cm^{-1} corresponden al grupo acetamida de la amida tipo I y la torsión NH tipo II. Igualmente, las bandas a 1329 y 1377 cm^{-1} son típicas de la amida tipo III y las vibraciones del estiramiento del grupo metilo de los grupos acetamida. El pico a 1427 cm^{-1} se atribuye a la torsión simétrica del CH_2 , el pico a 1255 cm^{-1} corresponde a la torsión de C-O-H y el pico a 1161 cm^{-1} corresponde al estiramiento simétrico C-O-C (por el enlace β -glucosídico). El pico a 1063 cm^{-1} es debido al estiramiento C-O/C-C y la señal a 895 cm^{-1} corresponde al estiramiento fuera del plano asimétrico del carbono β -glucosídico. Es de mencionar que las señales anteriormente vistas corresponden a la estructura principal de quitina y no existe evidencia que demuestre que haya restos proteicos del material.

Modificaciones químicas de los desechos de camarón

Producción de material carbonizado (CAR)

Al someter el EE a un proceso de carbonización se eliminan elementos como el oxígeno y el nitrógeno por descomposición pirolítica en atmósfera inerte resultando en deshidratación del material y eliminación de sustancias volátiles. La ventaja del proceso de carbonización es que al ser un proceso de pirolisis de un ciclo se reduce el tiempo de operación, el consumo energético, y el costo. En este estudio el tratamiento de carbonización a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 2 h bajo una atmósfera de flujo de nitrógeno constante produjo cambios drásticos en la estructura del EE. Así, se obtuvo un producto con prevalencia de grupos funcionales con un esqueleto carbonoso. Se sabe que las bandas de estiramiento vibracionales a 1740 y 1026 cm^{-1} se asocian con la estructura C-O-C de la quitina y para este producto se incrementó esta señal mucho más con respecto al EE de partida.

También se observa que muchos grupos funcionales de la superficie cambiaron específicamente de las acetamidas, las cuales desaparecieron casi por completo posiblemente debido a la producción de dióxido de nitrógeno volátil. Al tomar de referencia la banda a 1050 cm^{-1} correspondiente a C-O-C y la intensidad relativa de las otras bandas con respecto a este, se observa una fuerte reducción (50%) de la banda inicial del carbonilo (~ 1650 y 1657 cm^{-1}) y aumento del 70% y 120% de las bandas de CH_2 ($\sim 1400\text{ cm}^{-1}$) y C-O-C (895 cm^{-1}), respectivamente. Esto se refleja en una fuerte formación de una estructura carbonosa. También, en el CAR, las vibraciones en el rango de $1000\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ están relacionadas con el estiramiento C-O en grupos ácidos,

alcoholes, fenoles, éteres y/o ésteres. Estos carbonizados muestran grupos funcionales muy similares a los obtenidos por otras fuentes naturales vegetales como los carbonizados de la caña de azúcar [33].

Se ha reportado que en el biocarbono la basicidad está asociada a la presencia de carbonilos, cromolina, pirona y estructuras tipo Lewis libres de oxígeno, mientras que el comportamiento ácido está relacionado con grupos anhídridos, y fenoles [34].

Producción de biocarbonos activados con ácido fosfórico

El proceso de carbonización del exoesqueleto se realizó en presencia de ácido fosfórico (CA1:3A), y también tratando el EE con el mismo ácido y sometido a carbonización (CA1:3B). Debido al carácter altamente polar del ácido fosfórico, este interactúa física y químicamente con el sustrato durante el tratamiento de activación. La proporción de material y ácido fosfórico se mantuvo de 1:3 debido a estudios previos realizados donde se determinó que esta proporción era la que generaba mayor porcentaje de adsorción para colorantes industriales tipo cristal violeta [30]. Este tratamiento ácido tiene la ventaja de eliminar alquitranes y desbloquear poros en una sola etapa. Durante la activación con H_3PO_4 también se produce una oxidación lenta del carbón formando poros sobre su superficie [30]. La activación con H_3PO_4 se produce por deshidratación y descomposición del bioadsorbente e incorpora grupos funcionales ácidos dentro de la estructura de las partículas como fosfatos y ésteres de polifosfatos. Esta activación permitió obtener una estructura porosa con características ácidas confirmadas con el valor PZC (Tabla 3), pero no generó un aumento significativo del volumen real del material, ni del área superficial específica ($11,4 \text{ m}^2/\text{g}$) al compararse con el EE ($10,3 \text{ m}^2/\text{g}$).

La disminución del área superficial de CA1:3B con relación al CAR puede deberse al proceso de doble pirólisis por un total de 4 h teniendo una influencia destructiva en la porosidad del adsorbente, tal vez debido a la interconexión de los poros finos y la conversión de ellos en grandes macroporos [35]. El CA1:3A y CA1:3B muestra la presencia de grupos $\text{C}=\text{O}$ típicos de cetonas, produciendo pequeños picos alrededor de 1700 cm^{-1} . Las vibraciones entre 1582 y 1570 cm^{-1} también se atribuyen a las vibraciones $\text{C}=\text{C}$ de los anillos aromáticos [36]. La doble carbonización disminuyó la macroestructura del exoesqueleto de carbono $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ya que esta señal se observó un poco más disminuida debido a que el precursor del material CA1:3B fue el material carbonizado CAR, esta doble carbonización atenúa significativamente las bandas características de este material como el estiramiento CH_2 a 1400 cm^{-1} y el enlace $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ cerca de 850 cm^{-1} .

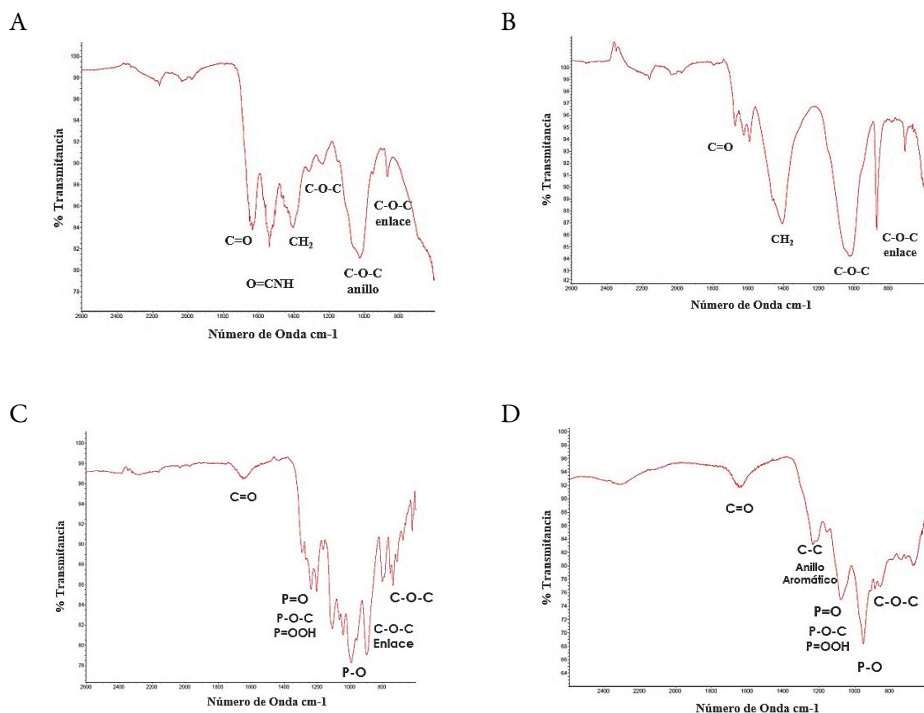


Figura 1. Espectros FT-IR infrarrojos de los bioadsorbentes obtenidos por diferentes tratamientos. (A) Exoesqueletos, EE (B) carbonizados, CAR, (C) exoesqueleto activado con H_3PO_4 , CA1:3A (D) carbonizado activado con H_3PO_4 , CA1:3B.

Modificaciones con urea

Se realizaron dos tipos de modificaciones con urea. La primera fue con tratamiento directo del EE con la urea seguida de pirolisis obteniéndose el producto EEU. En el otro tipo de tratamiento, el material de partida fue el producto carbonizado (CAR) el cual se trata con la urea seguida de pirolisis. El EEU presentó bandas a 1680 y 1590 cm^{-1} las cuales son características del enlace $\text{C}=\text{O}$ y $\text{C}=\text{N}$, respectivamente. También se observa una banda relacionada con un estiramiento $\text{C}=\text{C}$ a 1460 cm^{-1} y una serie de señales a 1180 , 1040 y 785 cm^{-1} las cuales corresponden a enlaces $\text{C}-\text{O}$, $\text{C}-\text{N}$ y $\text{C}-\text{O}-\text{C}$, respectivamente [37]. Por otra parte, el tratamiento con urea del material carbonizado conllevó a la desaparición de las señales relacionadas con los estiramientos $\text{C}=\text{O}$ y $\text{C}=\text{N}$ observadas en el espectro del material de partida EE modificado con urea a 1680 y 1590 cm^{-1} , respectivamente. Esto pudo ocurrir por tratamiento de pirolisis formando gases como CO_2 o NO_2 . Igualmente, las insaturaciones de carbono $\text{C}=\text{N}$ se transformaron en su mayoría en saturaciones $\text{C}-\text{N}$ con una intensidad 6 veces mayor. Adicionalmente, se nota un gran aumento de la banda $\text{C}-\text{O}$ y $\text{C}-\text{N}$.

Modificaciones con magnetita

Se partió del producto carbonizado, el cual se sometió a ultrasonido con una potencia máxima de salida de 750 watt para permitir la desagregación y ruptura del material particulado. Luego se sometió a pirolisis para que el hierro interaccionara químicamente con la estructura carbonosa. El espectro FT-IR muestra una banda a 1200 cm^{-1} correspondiente al estiramiento C-O. Otra señal se presentó a 1113 cm^{-1} correspondiente al enlace C-O-C. También muestra unas bandas a 720 y 790 cm^{-1} que corresponden a la vibración de los enlaces Fe-O. Además, una banda de Fe-OH se identificó a 1645 cm^{-1} representando la región de estiramiento de los grupos hidroxilo en la superficie [29] (29). El pico situado en 610 cm^{-1} se asigna al Fe-O del óxido de hierro (Fe_2O_3). Los picos débiles a 1502 cm^{-1} y 1415 cm^{-1} corresponden al estiramiento C=C. Los picos débiles a 876 cm^{-1} , 815 cm^{-1} y 675 cm^{-1} están relacionados con el estiramiento de C-C [38].

Aunque el material de partida era magnetita Fe_3O_4 , el producto resultante modificado mostró presencia de óxido férrico, lo que indica una oxidación. Así, las partículas del precursor actuaron como medio de soporte para evitar la aglomeración de las partículas de Fe_2O_3 , haciendo que estas se depositen sobre su superficie.

El espectro FT-IR del carbón activado comercial, muestra señales de C=O y C-O las cuales se extienden entre 1640 - 1750 cm^{-1} y se atribuyen al éster fenólico, ácido carboxílico y estructuras cetónicas conjugadas. Igualmente, la intensidad de la banda CH_2 a 1400 cm^{-1} muestra que predominan las estructuras cíclicas en este material. En la región entre 700 y 900 cm^{-1} se aprecian una banda relacionada con anillos aromáticos [39].

La Tabla 3 muestra los resultados de las pruebas fisicoquímicas de los bioadsorbentes, excepto para el material EEU el cual era pastoso e higroscópico y no permitió ser utilizado como adsorbente. Los resultados de la retrotitulación Boehm muestran que los EE tienen una naturaleza prevalentemente alcalina y esta característica aumenta después del tratamiento de carbonización. Esta pirolisis puede ser la responsable del aumento del área superficial. Por el contrario, el tratamiento con ácido fosfórico incrementó netamente la acidez total; esto se corrobora con la presencia de grupos derivados del ácido fosfórico como se discutió en la anteriormente. Así, el PZC del CA1:3A y CA1:3B fueron los más bajos en comparación con los demás materiales. Igualmente, la activación con ácido fosfórico no contribuyó significativamente con el aumento del área superficial. Por el contrario, hizo que el volumen real del material disminuyera. El segundo tratamiento de pirolisis no contribuyó significativamente en la inserción de nuevos grupos funcionales ácidos o básicos. Este tratamiento ácido también hizo que se incorporara la mayor cantidad de grupos fenólicos en la estructura del bioadsorbente.

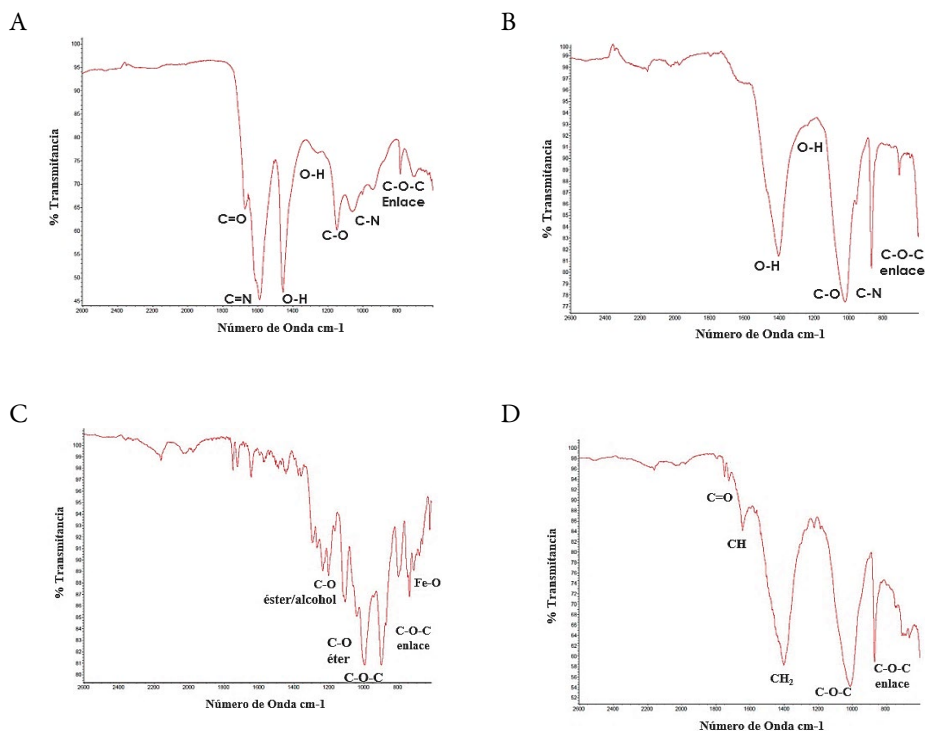


Figura 2. Espectros FT-IR infrarrojos ATR de los bioadsorbentes obtenidos por diferentes tratamientos. (A) Exoesqueleto activado con urea, EEU (B) carbonizado activado con urea, CA1:3U, (C) carbonizado activado con magnetita, CAM, (D) carbón activado comercial, CAC.

El tratamiento con urea y magnetita partiendo del material carbonizado hizo que se incorporaran muchos grupos ácidos y fenólicos aumentando cinco veces más la acidez total, mientras que no tuvieron una gran repercusión en la incorporación de grupos básicos. Por el contrario, estos tratamientos disminuyeron el área superficial específica posiblemente por la adhesión de hierro y grupos aminados sobre la superficie, respectivamente. De estos dos tratamientos, solo el modificado con magnetita muestra un aumento del volumen real del material comparándose con el EE. Adicionalmente, se observa que ninguno de los materiales presentó grupos funcionales tipo lactonas.

Tabla 3. Caracterización fisicoquímica de los bioadsorbentes

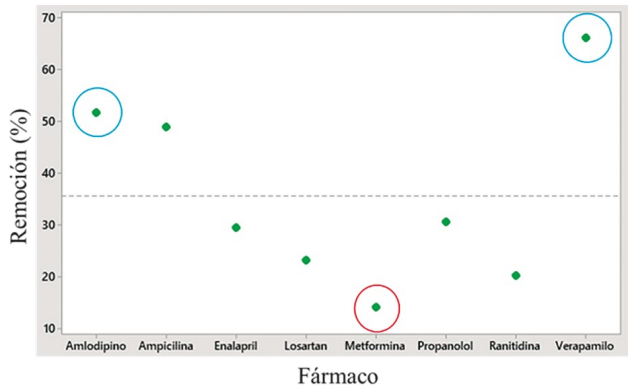
Material	Método Boehm ($\mu\text{mol/g}$)					Área Superficial (m^2/g)	Valores PZC	Volumen real (cm^3/g)	Rendimiento (%)
	Acidez Total	Fenoles	Lactonas	Grupos Ácidos	Basicidad Total				
EE	3960	3960	0	0	5850	10,2	2,50	0,55	81,7
CAR	2040	2040	0	0	9350	36,3	2,00	0,37	53,6
CA1:3A	4200	4200	0	0	0	11,4	0,80	0,35	68,2
CA1:3B	4880	4880	0	6750	0	11,4	1,10	0,40	73,3
CA1:3U	10610	3880	0	6720	9970	22,9	2,35	0,39	82,3
CAM	9120	2370	0	6730	9820	20,2	2,30	0,52	84,1
CAC	4320	4320	0	0	950	243,0	3,75	0,62	N/A

Capacidad adsorbente de fármacos

Los resultados del análisis de adsorción de fármacos en medio acuoso se muestran en la Figura 3A-B. De todos los tratamientos químicos realizados al EE, solamente el tratamiento con magnetita y urea fueron los que presentaron la mayor capacidad de adsorción para la mayoría de los fármacos, esto se puede evidenciar en el gráfico de adsorción media construido teniendo en cuenta todos los fármacos. Igualmente, los adsorbentes modificados con urea y magnetita mostraron un alto porcentaje de remoción, especialmente para el verapamilo ($\sim 100\%$), amlodipino ($\sim 70\%$) y ampicilina ($\sim 65\%$). Sin embargo, la mayoría de los bioadsorbentes obtenidos no mostraron una buena capacidad de remoción para losartan, enalapril, propranolol y especialmente la metformina, la cual fue el fármaco con peor desempeño con todos los adsorbentes. Solamente, el CAC fue capaz de adsorber la mayoría de los fármacos debido especialmente a su alta área superficial ($243,0 \text{ m}^2/\text{g}$).

La alta actividad adsorbente de los bioadsorbentes hacia el verapamilo ($\sim 68\%$), y amlodipino ($\sim 50\%$) se explica porque el verapamilo cuenta con cuatro grupos éter unidos a dos anillos bencénicos y además posee un grupo nitrilo. Mientras, que el amlodipino cuenta con cuatro éteres, un clorobenceno y un anillo similar a la piridina. Esto hace que los fármacos estén cargados positivamente respecto al PZC del bioadsorbente ocasionando una prevalencia de interacciones electrostáticas para la adsorción.

A



B

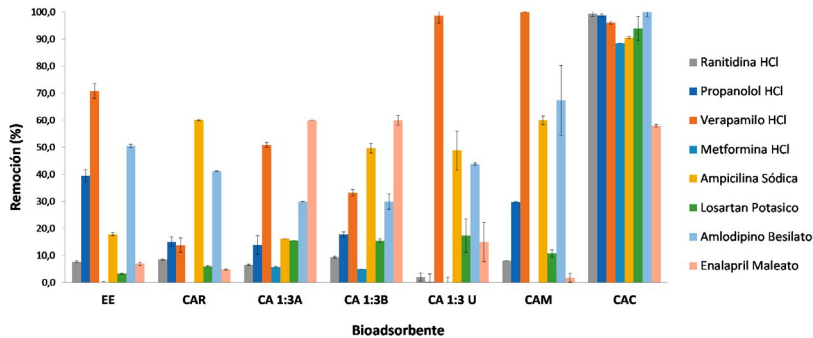


Figura 3. (A) Gráfico de eficiencia de remoción media de todos los adsorbentes para cada fármaco. Ampicilina sódica, amlodipino besilato, enalapril maleato, losartan potásico, metformina clorhidrato, propanolol clorhidrato, ranitidina clorhidrato, verapamilo clorhidrato. **(B)** Porcentajes de remoción de los bioadsorbentes. (EE) Exoesqueletos de Camarón, (CAR) Exoesqueletos Carbonizados, (CA1:3A) Exoesqueletos activados con H_3PO_4 , (CA1:3B) Carbonizado activado con H_3PO_4 , (CA1:3U) Carbonizado activado con Urea, (CAM) Carbonizado activado con Magnetita, (CAC) Carbón Activado Comercial.

Análisis de componente principal

Para lograr una mejor comprensión de los resultados obtenidos de adsorción y relación con las propiedades fisicoquímicas de los adsorbentes y fármacos estudiados, se llevó a cabo un análisis de componente principal. Este permite reducir la dimensionalidad de un alto conjunto de datos mediante proyecciones lineales que preservan la estructura de los datos y su varianza. El gráfico PCA de todas las propiedades medidas se muestra

en la Figura 4 y representa el 60,4% de la variabilidad de los datos. En el gráfico, las propiedades que contribuyen muy poco a los componentes tienen una baja magnitud y aparecen cerca del centro del gráfico. Por otra parte, las propiedades que más contribuyen se muestran en los extremos del gráfico. Se observan dos grandes grupos, uno relacionado con las propiedades fisicoquímicas del fármaco como el pKa y la solubilidad, mientras el otro grupo está relacionado con las características del adsorbente, como el área superficial específica y PZC. También se observa una relación entre los grupos fenólicos ácidos con la eficiencia de remoción.

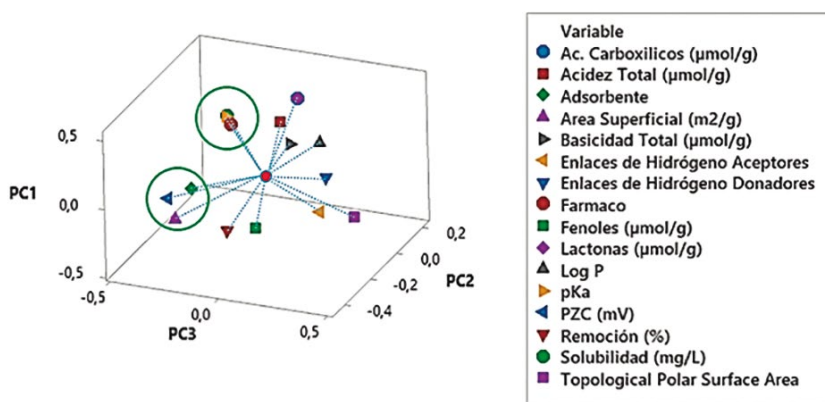


Figura 4. Análisis de componente principal.

CONCLUSIONES

Los exoesqueletos de camarones puros y activados fisicoquímicamente mediante acidificación con ácido fosfórico, basificación con úrea y formación de complejos magnéticos con magnetita, demostraron tener la capacidad de adsorber un alto porcentaje de diferentes fármacos especialmente amlodipino besilato y verapamilo clorhidrato.

Los bioadsorbentes que presentaron valores de punto de carga cero (PZC) ácidos comprendidos entre 0,80 y 3,75 se hallaban cargados negativamente al pH en el cual se encontraba el medio (entre pH 6,4 y 9,4). Estas características facilitaron la interacción electrostática entre los bioadsorbentes cargados negativamente y los contaminantes con carga positiva, lo que favoreció la remoción especialmente de fármacos cargados positivamente como fue el caso del verapamilo clorhidrato con la mayoría de los adsorbentes.

La incorporación de grupos funcionales de óxido de hierro y grupos tipo aminas derivados de la activación con magnetita (CAM) y urea (CA1:3U), respectivamente, favorecieron la capacidad de adsorción de estos bioadsorbentes para la mayoría de los fármacos.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a laboratorios Abbott por permitir la realización de los análisis FT-IR

CONFLICTO DE INTERESES

Los autores no declaran tener conflictos de intereses.

REFERENCIAS

1. D.M. Quijano-Prieto, *Impacto ambiental de los medicamentos. Una aproximación desde el pensamiento ambiental*, Tesis de Maestría en Medio Ambiente y Desarrollo, Universidad Nacional de Colombia, 2016.
2. Organización Mundial de la Salud y Fondo de las Naciones Unidas para la Infancia, *Agua, saneamiento, higiene y gestión de desechos en relación con el virus de la COVID-19*, 2020. p. 1-10. URL: https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/331929/WHO-2019-nCoV-IPC_WASH-2020.3-spa.pdf?sequence=1&isAllowed=y
3. M. DellaGreca, M.R. Iesce, M. Isidori, S. Montanaro, L. Previtera, M. Rubino, Phototransformation of amlodipine in aqueous solution : Toxicity of the drug and its photoproduct on aquatic organisms, *Int. J. Photoenergy*, **2007**, 063459 (2007). Doi: <https://doi.org/10.1155/2007/63459>
4. A.A. Godoy, F. Kummrow, P.A.Z. Pamplin, Ecotoxicological evaluation of propranolol hydrochloride and losartan potassium to *Lemna minor* L. (1753) individually and in binary mixtures, *Ecotoxicology*, **24**(5), 1112-1123 (2015). Doi: <https://doi.org/10.1007/s10646-015-1455-3>.
5. D.M. Montoya-Rodríguez, E.A. Serna-Galvis, F. Ferraro, R.A. Torres-Palma, Degradation of the emerging concern pollutant ampicillin in aqueous media by sonochemical advanced oxidation processes-Parameters effect, removal of anti-

- crobial activity and pollutant treatment in hydrolyzed urine, *J. Environ. Manage.*, **261**, 110224 (2020). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110224>.
6. H.R. Pouretedal, N. Sadegh, Effective removal of amoxicillin, cephalixin, tetracycline and penicillin g from aqueous solutions using activated carbon nanoparticles prepared from vine wood, *J. Water Process Eng.*, **1**, 64-73 (2014). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2014.03.006>.
7. M. Paredes-Laverde, J. Silva-Agredo, R.A. Torres-Palma, Removal of norfloxacin in deionized, municipal water and urine using rice (*Oryza sativa*) and coffee (*Coffea arabica*) husk wastes as natural adsorbents, *J. Environ. Manage.*, **213**, 98-108 (2018). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.02.047>.
8. S. Dalahmeh, L. Ahrens, M. Gros, K. Wiberg, M. Pell, Potential of biochar filters for onsite sewage treatment: Adsorption and biological degradation of pharmaceuticals in laboratory filters with active, inactive and no biofilm, *Sci. Total Environ.*, **612**, 192-201 (2018). Doi: <http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.08.178>.
9. L. Zhang, F. Sun, D. Wu, W. Yan, Y. Zhou, Biological conversion of sulfamethoxazole in an autotrophic denitrification system, *Water Res.*, **185**, 116156 (2020). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116156>.
10. R.C. Ferreira, H.H.C. de Lima, A.A. Cândido, O.M. Couto Jr, P.A. Arroyo, K.Q. de Carvalho, G.F. Gauze, M.A.S.D. Barros, Adsorption of paracetamol using activated carbon of dende and babassu coconut mesocarp, *International Journal of Biotechnology and Bioengineering*, **9**(7), 717-722 (2015).
11. D. Shan, S. Deng, T. Zhao, B. Wang, Y. Wang, J. Huang, *et al.*, Preparation of ultrafine magnetic biochar and activated carbon for pharmaceutical adsorption and subsequent degradation by ball milling, *J. Hazard Mater.*, **305**, 156-163 (2016). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.11.047>.
12. S. Chauhan, T. Shaf, B. Dubey, S. Chowdhury, Biochar-mediated removal of pharmaceutical compounds from aqueous matrices via adsorption, *Waste Dispos. Sustain. Energy*, **5**(1), 37-62 (2023). Doi: <https://doi.org/10.1007/s42768-022-00118-y>.
13. S. Mondal, K. Sinha, K. Aikat, G. Halder, Adsorption thermodynamics and kinetics of ranitidine hydrochloride onto superheated steam activated carbon derived from mung bean husk, *J. Environ. Chem. Eng.*, **3**, 187-195 (2015). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2014.11.021>.

14. G.J.P. Fernando, J. Hickling, C.M. Jayashi-Flores, P. Griffin, C.D. Anderson, S.R. Skinner, *et al.*, Safety, tolerability, acceptability and immunogenicity of an influenza vaccine delivered to human skin by a novel high-density microprojection array patch (Nanopatch™), *Vaccine*, **36**, 3779-3788 (2018). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.vaccine.2018.05.053>.
15. J.R. de Andrade, M.G.C. da Silva, M.L. Gimenes, M.G.A. Vieira, Performance of organoclay in adsorptive uptake of antihypertensive losartan potassium: A comparative batch study using micro-grain activated carbon, *J. Environ. Chem. Eng.*, **8**(3), 103562 (2020). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103562>.
16. Y. Wu, W. Liu, Y. Wang, X. Hu, Z. He, X. Chen, *et al.*, Enhanced removal of antibiotic in wastewater using liquid nitrogen-treated carbon material: Material properties and removal mechanisms, *Int. J. Environ. Res. Public Health*, **15**, 2652 (2018). Doi: <https://doi.org/10.3390/ijerph15122652>.
17. N. Rahman, P. Varshney, Assessment of ampicillin removal efficiency from aqueous solution by polydopamine/zirconium(iv) iodate: optimization by response surface methodology, *RSC Adv.*, **10**, 20322-20337 (2020). Doi: <https://doi.org/10.1039/D0RA02061C>.
18. X. Weng, W. Cai, R. Lan, Q. Sun, Z. Chen, Simultaneous removal of amoxicillin, ampicillin and penicillin by clay supported Fe/Ni bimetallic nanoparticles, *Environ. Pollut.*, **236**, 562-569 (2018). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.01.100>.
19. R.A. Al-Bayati, A.S. Ahmed, Adsorption studies of enalapril maleate in solution on selected iraqi clays, *Int. J. Chem.*, **3**(3), 134-140 (2011).
20. T. Tokumura, Y. Watarai, Y. Morita, Adsorption of amlodipine besylate to corn starch and microcrystalline cellulose suspended in aqueous solution, *J. Pharm. Sci. Technol.*, **81**(2), 200-204 (2021).
21. M. Amiri, H. Imanzade, Adsorption of amlodipine at the surface of tosyl—carbon nanoparticles for electrochemical sensing, *Iran. J. Pharm. Res.*, **15**(3), 303-311 (2016).
22. A.H. Mohammad, I. Radovic, M. Ivanović, M. Kijevčanin, Adsorption of metformin on activated carbon produced from the water hyacinth biowaste using

- H₃PO₄ as a chemical activator, *Sustainability*, **14**(18), 11144 (2022). Doi: <https://doi.org/10.3390/su141811144>.
23. M.R. Elamin, B.Y. Abdulkhair, F.K. Algethami, L. Khezami, Linear and nonlinear investigations for the adsorption of paracetamol and metformin from water on acid-treated clay, *Sci Rep.*, **11**, 13606 (2021). Doi: <https://doi.org/10.1038/s41598-021-93040-y>.
24. S. Kim, F. Gholamirad, M. Yu, C. Park, A. Jang, M. Jang, *et al.*, Enhanced adsorption performance for selected pharmaceutical compounds by sonicated Ti₃C₂T_x MXene, *Chem. Eng. J.*, **406**, 126789 (2021). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126789>.
25. Y. Deng, Y. Li, W. Nie, X. Gao, L. Zhang, P. Yang, X. Tan, Fast removal of propranolol from water by attapulgite/graphene oxide magnetic ternary composites, *Materials* (Basel), **12**, 924 (2019). Doi: <https://doi.org/10.3390/ma12060924>.
26. D.C. do Nascimento, M.G.C. da Silva, M.G.A. Vieira, Adsorption of propranolol hydrochloride from aqueous solutions onto thermally treated bentonite clay: A complete batch system evaluation, *J. Mol. Liq.*, **337**, 116442 (2021). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116442>.
27. B.A. Cheba, T.I. Zaghoul, A.R. El-Mahdy, M.H. El-Massry, Effect of nitrogen sources and fermentation conditions on bacillus sp. R2 chitinase production, *Procedia Manuf.*, **22**, 280-287 (2018). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.promfg.2018.03.043>.
28. J. Rojas, Y. Ciro, J. Quintero, J. Silva, Comparative evaluation of sonicated shrimp waste hydrolysates as potential fertilizers for legumes, *Am. Soc. Hortic. Sci.*, **54**(9), 1585-1592 (2019). Doi: <https://doi.org/10.21273/HORTSCI14103-19>.
29. X. Liu, C. He, X. Yu, Y. Bai, L. Ye, B. Wang, *et al.*, Net-like porous activated carbon materials from shrimp shell by solution-processed carbonization and H₃PO₄ activation for methylene blue adsorption, *Powder Technol.*, **326**(3), 181-189 (2018). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2017.12.034>.
30. J. Rojas, D. Suarez, A. Moreno, J. Silva-Agredo, R. Torres-Palma, Kinetics, isotherms and thermodynamic modeling of liquid phase adsorption of crystal violet dye onto shrimp-waste in its raw, pyrolyzed material and activated charcoals, *Appl. Sci.*, **9**, 5337 (2019). Doi: <https://doi.org/10.3390/app9245337>.

31. G.L Dotto, J.M. Cunha, C.O. Calgaro, E.H. Tanabe, D.A. Bertuol, Surface modification of chitin using ultrasound-assisted and supercritical CO₂ technologies for cobalt adsorption, *J. Hazard. Mater.*, **295**, 29-36 (2015). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.04.009>.
32. X. Shen, J.L. Shamshina, P. Berton, G. Gurau, R. Rogers, Hydrogels based on cellulose and chitin: Fabrication, properties, and applications, *Green Chem.*, **18**, 53-75 (2016). Doi: <https://doi.org/10.1039/C5GC02396C>.
33. G.C. da Fonseca, M. Silva-Oliveira, C.V. Costa-Martins, J.C. Perbone de Souza, How the carbonization time of sugarcane biomass affects the microstructure of biochar and the adsorption process? *Sustainability*, **14**(3) 1571 (2022). Doi: <https://doi.org/10.3390/su14031571>.
34. J. Kennedy, Z. Murthy, Activated carbon: classifications, properties and applications, en: J. Kwiatkowski (editor), *Chemical engineering methods and technology*, Nova Science Publishers, New York (NY), 2012. p. 239-267.
35. S.-A. Mohtashami, N.A. Kolur, T. Kaghazchi, R. Asadi-kesheh, M. Soleimani, Optimization of sugarcane bagasse activation to achieve adsorbent with high affinity towards phenol, *Turkish J. Chem.*, **42**(6), 1720-1735 (2018). Doi: <https://doi.org/10.3906/kim-1806-71>.
36. I. Gan, W. Chow, Tailoring chemical, physical , and morphological properties of sugarcane bagasse cellulose nanocrystals via phosphorylation method, *J. Nat. Fibers*, **18**(10), 1448-1459. Doi: <https://doi.org/10.1080/15440478.2019.1691120>.
37. X. Xu, T. Yuan, Y. Zhou, Y. Li, J. Lu, X. Tian, *et al.*, Facile synthesis of boron and nitrogen-doped graphene as efficient electrocatalyst for the oxygen reduction reaction in alkaline media, *Int. J. Hydrogen Energy*, **39**(28), 16043-16052 (2013). Doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.12.079>.
38. H. Xu, X. Zhang, Y. Zhang, Modification of biochar by Fe₂O₃ for the removal of pyridine and quinoline pyridine and quinolone, *Environ. Technol.*, **39**(11), 1470-1480 (2017). Doi: <https://doi.org/10.1080/09593330.2017.1332103>.
39. D. Cuhadaroglu, O. Uygun, Production and characterization of activated carbon from a bituminous coal by chemical activation, *African J. Biotechnol.*, **7**(20), 3703-3710 (2008).

COMO CITAR ESTE ARTÍCULO

C.A. Londoño-Giraldo, K. Barrera-Enriquez, J.J. Rojas-Camargo, Elaboración de un bioadsorbente modificado a partir de los desechos de camarón para la descontaminación de aguas residuales, *Rev. Colomb. Cienc. Quim. Farm.*, **52**(2), 969-993 (2023). <https://doi.org/10.15446/rcciquifa.v52n2.110751>