

UNIVERSIDAD PERUANA CAYETANO HEREDIA

FACULTAD DE CIENCIAS Y FILOSOFÍA

“Alberto Cazorla Talleri”



**“BIOSORCIÓN DE PENICILINA G COMO
CONTAMINANTE EMERGENTE CON
ADSORBENTES NATURALES Y QUÍMICAMENTE
MODIFICADOS”**

Bach. JESIE CLAUDIA SILVA ARROYO

Tesis para optar el Título Profesional de Química

**Asesora:
MSc. Bertha Llanos Chang**

**Lima-Perú
2016**

AGRADECIMIENTOS

A Dios, por cuidarme y guiarme en cada paso que doy cada día.

A mis padres y hermana, por apoyarme desde el primer momento que decidí que la química iba a ser la carrera que me iba a acompañar toda mi vida, gracias por siempre.

A Julia, Rosario, Jhordy y abuelos por ser parte de mis logros; y a toda mi familia por su confianza.

A mi asesora de tesis, Bertha Llanos, por haberme guiado en la realización de este estudio, por sus enseñanzas durante toda mi carrera y a mis profesores por el apoyo constante que me han brindado durante mi formación académica.

Al profesor Abel Navarro, por el inmenso apoyo brindado en la realización de esta tesis y sobre todo su amistad.

A mis amigos químicos, por los gratos momentos vividos durante estos 5 años.

A la Sección de Química, por ser una gran familia.

Gracias al financiamiento de INNOVATE – PERÚ, que fue otorgada al Proyecto No. 169-PNICP-ECP-2105, de estancias cortas a científicos peruanos que laboran en el extranjero, a la Universidad Peruana Cayetano Heredia.

A todos ellos mi sincero agradecimiento.

INDICE

Pág.

RESUMEN

ABSTRACT

I.- INTRODUCCIÓN	1
1.1 Planteamiento del problema	1
1.2 Formulación del problema	6
II.- HIPÓTESIS Y OBJETIVOS	7
III.- MARCO TEÓRICO	8
3.1. Adsorción	8
3.1.1. Adsorción física y química	8
3.1.2. Parámetros implicados en la adsorción	9
3.1.2.1 Temperatura	9
3.1.2.2 Área superficial	10
3.1.2.3 pH de la solución	10
3.1.2.4 Presencia de otros solutos	10
3.1.2.5 Concentración de adsorbato	10
3.1.2.6 Velocidad de agitación	10
3.1.3. Cinética de adsorción y modelos matemáticos	11
3.1.4. Mecanismo de adsorción	12
3.2. La biosorción o bioadsorción	13
3.2.1. Biomasa	13
3.2.2. Grupos funcionales importantes en la biosorción	14
3.2.3. Material lignocelulósico como biosorbente	15
3.3. Contaminantes emergentes	17
3.3.1. La penicilina como contaminante emergente	18

3.3.2.	Otros adsorbentes y procedimientos usados para la eliminación de penicilina	19
3.4.	Modelos matemáticos en el proceso de adsorción: isothermas	19
3.4.1.	Isoterma de Freundlich	21
3.4.2.	Isoterma de Langmuir	22
IV.-	PARTE EXPERIMENTAL	23
4.1	Materiales, reactivos y equipos	23
4.1.1	Material de origen biológico	23
4.1.2	Reactivos	23
4.1.3	Material de laboratorio	23
4.1.4	Equipos	24
4.2	Preparación de los adsorbentes	24
4.2.1	Pre-acondicionamiento	24
4.2.2	Acondicionamiento	25
4.2.3	Modificación química	25
4.2.3.1	Sulfonación	25
4.2.3.2	Tiolación	25
4.2.3.3	Carboxilación	26
4.3	Caracterización de los adsorbentes naturales y químicamente modificados	26
4.3.1	ATG	26
4.3.2	FTIR	26
4.3.3	MEB-EDX	27
4.4	Pruebas discontinuas de adsorción	27
4.4.1	Evaluación del efecto del pH	27

4.4.2	Determinación de la curva de calibración	28
4.4.3	Determinación de la masa de adsorbente	28
4.4.4	Evaluación del efecto de concentración de penicilina G	28
4.4.5	Efecto de salinidad	29
4.5	Cinética de la adsorción	29
V.-	RESULTADOS	30
5.2.3	Modificación química: Microfotografía MEB de los adsorbentes	30
5.3.1	Análisis termogravimétrico de los adsorbentes	31
5.3.2	Análisis de los adsorbentes por FTIR	32
5.3.3	Análisis por MEB-EDX	34
5.4.1	Efecto del pH	36
5.4.3	Determinación de la masa óptima de adsorbente	37
5.4.4	Capacidad de adsorción Penicilina G a diferentes concentraciones	38
5.4.5	Evaluación del efecto de salinidad	39
5.4.6	Linearización de las isothermas de Langmuir y Freundlich	40
5.5	Cinética de adsorción	43
5.6	Elucidación del mecanismo de adsorción	44
VI.	Discusión de resultados	46
VII.	Conclusiones	53
VIII.	Recomendaciones	54
IX.	Referencias bibliográficas	55
X.	Anexos	59

RESUMEN

En la presente tesis se aplicó el proceso de adsorción, considerado uno de los métodos eficientes y prometedores para resolver los problemas de contaminación en la eliminación de penicilina G (Pe) como contaminante emergente (CE) en solución acuosa usando como adsorbentes a las hojas de té (menta (PM) y manzanilla (CM)) y sus modificaciones químicas (tiolación (T), carboxilación (C) y sulfonación (S)). Se evaluó el desempeño de los adsorbentes naturales en comparación con los modificados mediante la capacidad de adsorción, para esto se evaluó el efecto de pH, la masa de adsorbente, la concentración del adsorbato (Pe) y la cinética de adsorción.

Los resultados revelaron que los grupos funcionales desempeñan un papel importante en las propiedades de adsorción de los adsorbentes, sobre todo el azufre en los adsorbentes tiolados y sulfonados, reportando máxima adsorción a pH 7 y 8 respectivamente. Por otro lado, los grupos carboxílicos no reportaron la capacidad de adsorción esperada para la penicilina, teniendo los adsorbentes nativos valores más altos. La adsorción de Pe tuvo la siguiente secuencia: SCM >SPM >TPM >TCM > PM, alcanzando una máxima adsorción de 25% a pH 7, usando una masa de 120 mg de SCM. Las isothermas se procesaron con el modelo matemático de Langmuir y Freundlich. La capacidad máxima de adsorción fue 35,7 mg Pe/g para SCM. En el estudio de la cinética se determinó que el equilibrio (saturación) se lograba a los 40 minutos y seguía un modelo cinético de pseudo-segundo orden.

Palabras claves:

Adsorción, tiolados, sulfonados, isoterma, modelo matemático de Freundlich, Langmuir.

ABSTRACT

In this thesis, the adsorption phenomenon is considered one of the efficient and promising methods for solving pollution problems in the elimination of penicillin G (Pe) as an emerging pollutant (EC) in aqueous solution using as adsorbents tea leaves (mint (PM) and chamomile (CM)) and their chemical modifications (thiolation (T), carboxylation (C) and sulfonation (S)). The performance of the natives adsorbents was compared with the modified adsorbents through the adsorption capacity, the pH effect, the mass of adsorbent, the concentration of the adsorbate (Pe) and the adsorption kinetics.

The results revealed that functional groups play an important role in the adsorption properties of adsorbents, especially the sulfur in sulfonated and thiolated reporting maximum adsorption at pH 7 and 8 respectively. On the other hand, the carboxylic groups not reported capacity for adsorbing penicillin expected, having the native adsorbents higher values. The adsorption of Pe had the following sequence: SCM> SPM> TPM> TCM> PM, reaching a maximum adsorption of 25% at pH 7, using a mass of 120 mg of SCM. The isotherms were processed using the mathematical model of Langmuir and Freundlich. The maximum adsorption capacity was 35.7 mg Pe/g for SCM. In the kinetics study was determined that the equilibrium (saturation) was achieved at 40 minutes following a kinetic model of pseudo-second order.

Keywords:

Adsorption, thiolated, sulfonated, isotherm, Freundlich mathematical model, Langmui

I. INTRODUCCIÓN

1.1 Planteamiento del problema

El agua es un recurso fundamental para la supervivencia del hombre y para el equilibrio de todos los ecosistemas de nuestro planeta, por lo que en la actualidad esto representa una preocupación mundial ante las amenazas de la contaminación y del cambio climático. En este contexto, no es sorpresa que el aumento de la contaminación de las aguas superficiales y subterráneas por productos químicos con efectos en la vida acuática y en la vida humana, se convierta en uno de los principales puntos de interés público mundial.¹

Nuevos productos químicos, principalmente de la industria farmacéutica, están siendo encontrados en el agua, ya que después de su administración, estos productos son liberados sin ser transformados o pueden ser metabolizados por reacciones bioquímicas de dos maneras: la primera por reacciones de oxidación, reducción, hidrólisis y reacciones de alquilación; y la segunda, que son eliminadas por la orina o la bilis en forma de derivados más polares e hidrófilos. Estas sustancias están alcanzando niveles alarmantes, por lo que han sido catalogados como "contaminantes emergentes" (CE). La EPA (Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos) está trabajando para mejorar la comprensión de una serie de CEs, particularmente de los productos de cuidado personal, farmacéuticos (PCPFs) y compuestos perfluorados, entre otros. Sin embargo; recientes estudios demostraron que cantidades sustanciales de estos compuestos y sus metabolitos se desechan como residuos (Tabla 1), ya que entran en el medio acuático y, finalmente, alcanzan el agua potable si no son degradados o eliminados en plantas de tratamiento de aguas residuales (PTARs) de compañías farmacéuticas, hospitales y/o clínicas como se muestra la Figura 1.^{2,3}

Tabla 1.

Resumen de los datos analizados de compuestos farmacéuticos en 1231 muestras de aguas superficiales colectadas del Programa de Seguimiento y Evaluación Ambiental de las aguas superficiales de California, Mayo 2004 a Marzo 2010.³

Compuesto	Límite de detección del método (µg/L) ^b	Frecuencia de detección ^c	Concentración detectada (µg/L)	Concentración máxima (µg/L)
Acetaminofeno	0.06	0.32%	0.18	1.89
Carbamazepina	0.03	1.46%	0.04	0.42
Sulfamethoxazola	0.08	0.41%	0.16	0.17
Cafeína	0.10	0.24%	0.17	0.29

^bLímite de detección del método (LDM)

^cUn total de 1231 muestras de aguas superficiales fueron analizadas. Solamente detecciones con concentraciones más altas o igual a los LDM fueron considerados para el cálculo de la frecuencia de detección.

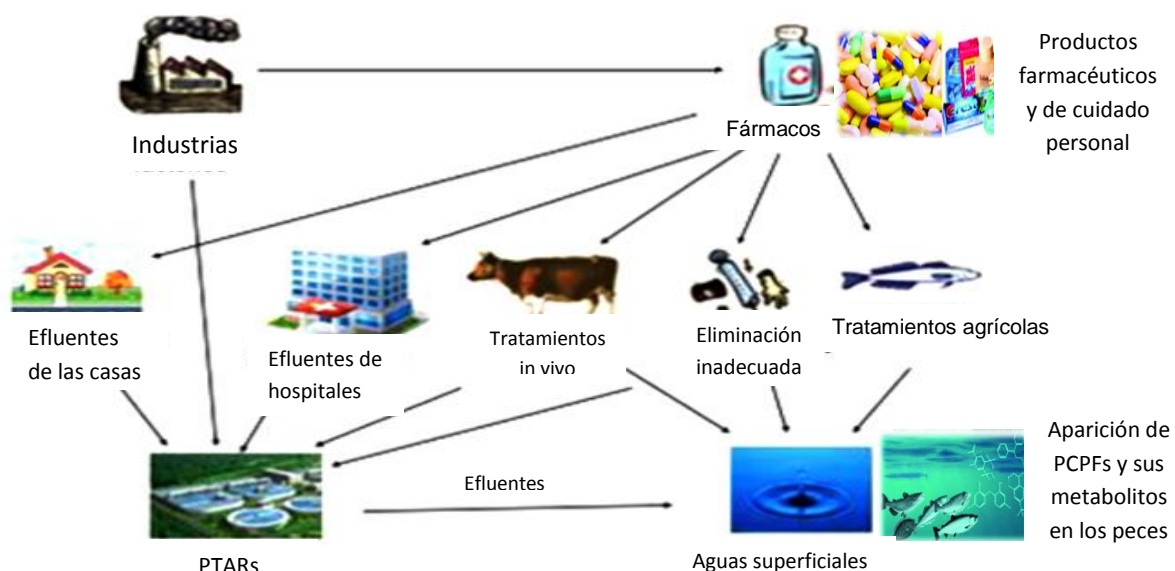


Figura 1. Esquema del destino y uso de los productos de cuidado personal y farmacéuticos (PCPFs). Fuente: *Emerging micropollutants PPCPs (2015)*

De acuerdo con los datos estadísticos internacionales del mercado farmacéutico global, se estimó una producción de medicamentos por valores de \$956 millones en el 2011 y esto incrementó a \$1.2 trillones en el 2015. Sólo en los EE.UU., se estima que había 4 millones de prescripciones de medicamentos en el 2009 (ventas de \$300 millones), de los cuales 100.000 no necesitan receta médica. Las ventas del mercado farmacéutico mundial por países fueron: USA 36%, Europa 31.5%, Japón 11.3%, Asia (India, China, Korea), África (Sudáfrica, Nigeria, etc), Australia 12.7%, Latinoamérica (Brasil, Argentina, etc) 5.7% y Canadá 2.8%.⁴

Además, existe un uso irracional e indiscriminado de los antibióticos que ha provocado resistencia a una gran cantidad de microorganismos. La OMS define el uso racional de medicamentos como la situación donde "Los pacientes reciben la medicación adecuada a sus necesidades clínicas, en las dosis correspondientes a sus requisitos individuales, durante un período de tiempo adecuado y al menor coste posible para ellos y la comunidad". Esto se convierte en un problema por la aparición de infecciones de difícil tratamiento y al aumento de resistencia antibiótica, lo cual conlleva a pérdidas económicas que se han calculado cada año entre 4 000 y 5 000 millones de dólares en los Estados Unidos y cerca de 9 000 millones de euros en Europa.

En Estados Unidos, el uso de antibióticos específicos en infecciones respiratorias ha disminuido, pero los antibióticos de amplio espectro como amoxicilina-ácido clavulánico, cefalosporinas, macrólidos y fluoroquinolonas, han aumentado de 41% al 76,8 % entre los años 1995 y 2002. Un estudio europeo sobre el consumo de las penicilinas en 24 países entre 1997 y 2002 demostró que fueron el grupo más usado correspondiendo al 46,0 % del total de antibióticos; le siguieron las cefalosporinas con el 22%.

Los antibióticos de primera línea han disminuido notablemente su efectividad por la aparición de resistencias, sobre todo los derivados de la penicilina y del grupo de los betalactámicos, como la amoxicilina y la ampicilina. Hasta el 2013, seis de cada diez pacientes con dolor de garganta en Estados Unidos recibían algún tipo de antibiótico cuando sólo uno en cada diez casos lo ameritaba.⁵

En la Figura 2, se describe el consumo de antibióticos en Latinoamérica, en la cual es común que sus habitantes consigan antibióticos sin necesitar una prescripción médica, debido a la carencia de leyes reguladoras que permiten su libre venta. También se ha demostrado que existe una evidente presión que ejercen los padres al momento de la consulta para que el médico prescriba un antibiótico.⁶

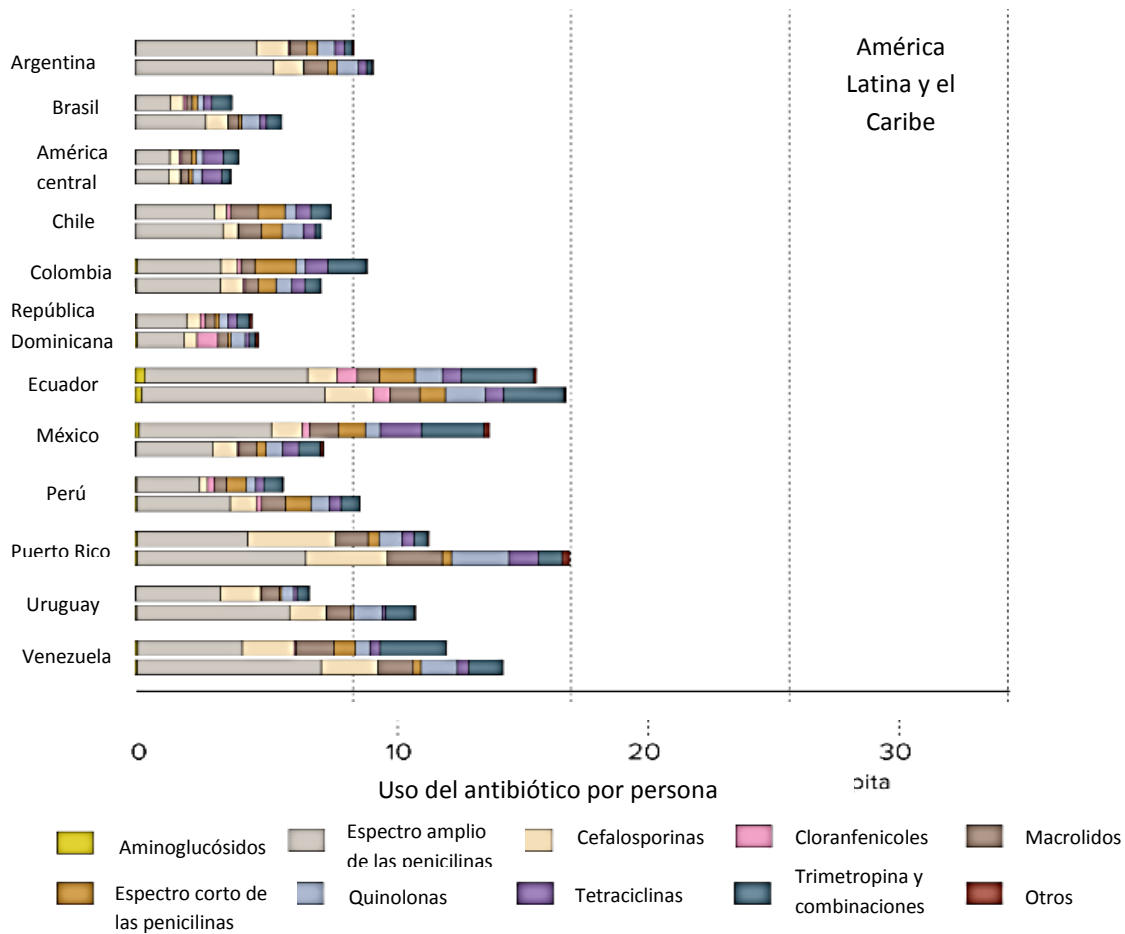


Figura 2. Consumo de antibióticos por persona por clase y país, 2000 al 2010.
Fuente: *State of the World's Antibiotics (2015)*

En la Figura 3, se muestra un estudio realizado por la Revista Panamericana de Salud Pública sobre las tendencias en el consumo de estos fármacos, analizando las cifras de venta de antibióticos con y sin prescripción médica en farmacias, clínicas privadas y hospitales de Argentina, Brasil, Chile, Colombia, México, Perú, Uruguay y Venezuela.

El consumo más alto de antibióticos en 1997 lo registró México (15,69 DD-dosis diaria por cada 1 000 habitantes), seguido de Argentina (14,37), Chile (14,07). El menor uso lo registraron Perú (7,91), Brasil (6,51) y Uruguay (5,43).

Diez años más tarde, encabezaba la lista Argentina (16,64), seguida de Venezuela (15,99), Perú (13,50), México (13,26) y Chile (12,53). El consumo más bajo estuvo en Brasil (7,01), Colombia (8,07) y Uruguay (8,9).⁷

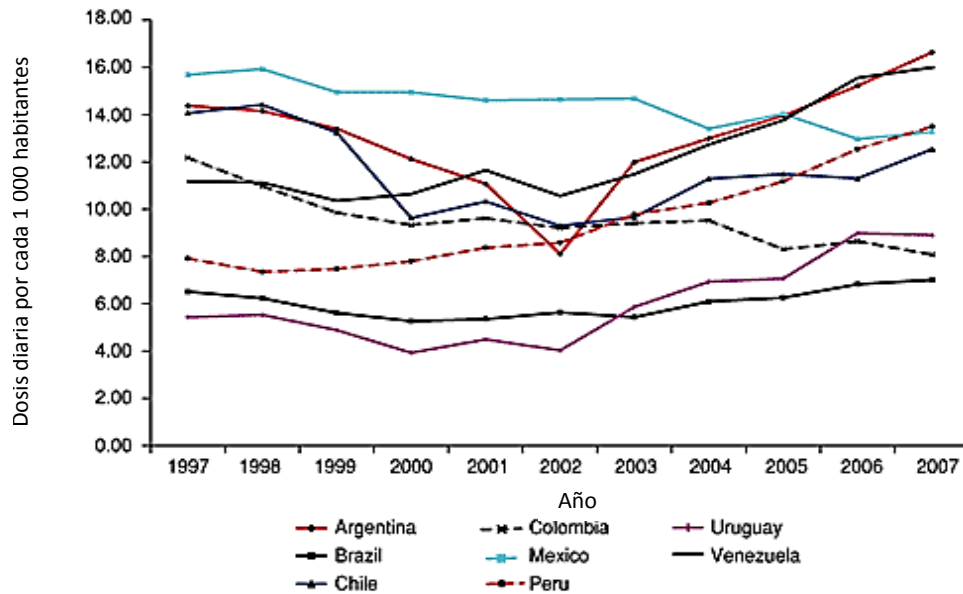


Figura 3. Tendencia en el uso de antibióticos en 8 países latinoamericanos desde 1997 a 2007.
Fuente: Rev. Panam Salud Pública (2010)

Generalmente, los antibióticos se eliminan de las aguas residuales por medio de tecnologías convencionales usadas en el tratamiento del agua como lodos activados, fotodegradación y otros. Sin embargo; estas técnicas son costosas y poco viables para países en vías de desarrollo.

1.2 Formulación del problema

Dado que es difícil regular y/o restringir el uso de estos contaminantes; la labor del científico consta de mejorar las técnicas de tratamiento para los contaminantes de mayor prioridad; y por parte nosotros en modificar los patrones de consumo, por lo que es importante crear conciencia ambientalista debido a la gran cantidad de CEs y propagar la literatura sobre su presencia, uso y toxicidad.

Por otro lado, la biosorción es una tecnología efectiva para eliminar elementos metálicos y/o compuestos orgánicos de soluciones acuosas, por ejemplo, se han realizado patentes como: BV Sorbex, usa microalgas para la eliminación de arsénico, cadmio, plomo en el agua (Canadá)⁸; UOP usa tamices moleculares y soluciones de alúmina para la eliminación de contaminantes (E.E.U.U.)⁹. A manera de comparación, existen otras tecnologías convencionales para eliminar trazas de contaminantes, como precipitación química, evaporación, galvanoplastia, adsorción e intercambio iónico; pero la biosorción tiene grandes ventajas como la alta eficiencia y bajo costo de la transformación de estos materiales en biosorbentes, como son: las algas, hongos, lodos activados, etc. El uso de biomasa no viva evita problemas de contaminación, de igual manera que no afecta la cadena trófica, ya que pueden regenerarse.¹⁰

Los desechos sólidos agrícolas aumentan con la población, convirtiéndose en una preocupación vital porque estos residuos representan recursos no utilizados y en muchos casos presentan serios problemas de eliminación. Estos están disponibles en diferentes partes del mundo, por lo que se han reportado datos experimentales de las propiedades de adsorción, de por ejemplo, cáscara de arroz, cáscaras de maní¹¹, corontas de maíz, polvo de coco, hojas de árbol secas y cortezas, residuos de té y café¹², arroz y salvado de trigo y malezas marítimas.¹³

Los compuestos de material lignocelulósico representan una composición predominante de la biomasa, por lo que en este trabajo se investigó el potencial de los residuos de manzanilla y menta en la eliminación de la penicilina G de soluciones acuosas como CE en el Perú por su alta frecuencia de consumo.¹⁴ Sin embargo; el uso de biomasa directamente puede sufrir de una falta de

especificidad y baja capacidad de adsorción, es por esto que se realizaron modificaciones químicas para insertar grupos tiolados, sulfonados y carboxilados, ya que existen antecedentes que demuestran que el uso de hojas de té verde tuvo resultados positivos en la eliminación de tintes de cabello por la presencia de polifenoles.¹⁵

Además, las características de adsorción de residuos de té se pueden comparar con la de carbón activado granular, adsorbente comúnmente utilizado como un punto de referencia¹⁶, ya que el alto costo del proceso de activación limita el uso en el tratamiento de aguas residuales, por tal motivo, esta investigación constituye un aporte en el gran campo de la biosorción que constantemente impulsa el uso de la química verde.

II. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

Hipótesis

Existe una alta afinidad entre los desechos lignocelulósicos de la manzanilla y menta y sus correspondientes modificaciones químicas (carboxilación, tiolación y sulfonación) con la Penicilina G, lo cual maximizan su eliminación de soluciones acuosas.

Objetivo general

- Optimizar la adsorción de Penicilina G a diferentes condiciones experimentales de pH, masa de adsorbente, concentración inicial de antibiótico, salinidad y tiempo.

Objetivos específicos

- Caracterizar los adsorbentes naturales y modificados (carboxilado, tiolado y sulfonado).
- Determinar el mejor adsorbente modificado para la adsorción de penicilina G mediante el uso de la capacidad máxima de adsorción.
- Elucidar el mecanismo de adsorción.

III. MARCO TEÓRICO

3.1. Adsorción

La adsorción es un proceso de transferencia de fase, que es ampliamente usado para eliminar sustancias de fluidos gaseosos o líquidos. La definición más general describe a la adsorción como un enriquecimiento de especies químicas en la superficie de una fase líquida o sólida. Las superficies sólidas son caracterizadas por sitios activos ricos en energía que son capaces de interactuar con solutos en fases acuosas adyacentes debido a sus propiedades electrónicas y espaciales. Típicamente, los sitios activos tienen diferentes energías, en otras palabras, la superficie es energéticamente heterogénea y según los cambios de concentración, temperatura, pH, etc, las especies adsorbidas pueden ser liberadas de la superficie y regresar a la fase líquida, este proceso es conocido como desorción, como se observa en la Figura 4.¹⁷

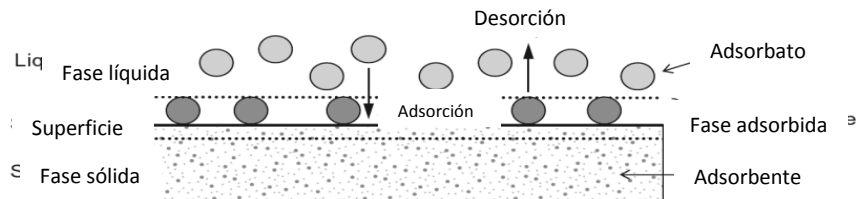


Figura 4. Términos implicados en el proceso de adsorción.
Fuente: *Adsorption technology in water treatment (2012)*

3.1.1 Adsorción física y química

Dependiendo del valor de la entalpía de adsorción, la adsorción puede ser categorizada como adsorción física (fisisorción) o adsorción química (quimisorción). La adsorción física es causada por fuerzas de van der Waals (interacciones dipolo-dipolo, fuerzas de dispersión, fuerzas de inducción), las cuales son relativamente interacciones débiles. La entalpía de adsorción en este caso, es más o menos más baja que 50 kJ/mol. En cambio, la adsorción química se basa en reacciones químicas entre el adsorbato y los sitios activos en la superficie, las energías de interacción (entalpía de reacción) son por lo tanto mayores que 50

kJ/mol. La siguiente tabla muestra las diferencias básicas entre ambas clases de adsorciones.¹⁸

Tabla 2.

Propiedades de la adsorción física y la quimisorción.

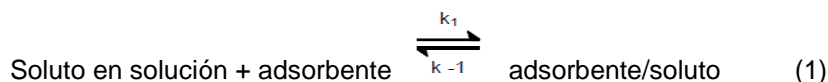
	ADSORCIÓN FÍSICA	QUIMISORCIÓN
ADSORBENTE	Todos los sólidos.	Algunos sólidos.
ADSORBATO	Todos los gases por debajo de la temperatura crítica.	Algunos gases químicamente reactivos.
INTERVALO DE TEMPERATURA	Temperaturas bajas	En general, temperaturas altas.
ENTALPÍA DE ADSORCIÓN	Baja	Elevada
VELOCIDAD, ENERGÍA DE ACTIVACIÓN (E)	Muy rápida	E elevada
RECUBRIMIENTO	Puede darse en multicapa.	Monocapa
REVERSIBILIDAD	Extremadamente reversible.	A menudo irreversible.

Fuente: *Cinética de las reacciones químicas (2004)*

3.1.2 Parámetros implicados en la adsorción

3.1.2.1 Temperatura

Un aumento de la temperatura aumenta la energía cinética de las partículas de soluto. De esta forma, un cambio de temperatura provoca una alteración en la capacidad de adsorción de un adsorbente por un adsorbato. Un aumento de la temperatura del medio, también favorece el desplazamiento del equilibrio de adsorción/desorción para la izquierda disminuyendo la cantidad máxima adsorbida, es decir, favoreciendo la desorción.



Conocidos tres o más valores para las constantes de velocidades de adsorción a diferentes temperaturas, la energía de activación del proceso es $\ln K_{\text{obs}}$ versus $(1/T)$ de acuerdo a la ecuación 2, de Arrhenius.

$$\ln K_{\text{obs}} = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (2)$$

La energía libre, ΔG , entalpía, ΔH y entropía, ΔS , de activación pueden ser calculadas por la ecuación 3, de Eyring.

$$\ln\left(\frac{K_{obs}}{T}\right) = \ln\left(\frac{k_b}{h}\right) + \frac{\Delta S^*}{R} - \frac{\Delta H^*}{RT} \quad (3)$$

Donde k_b y h son las constantes de Boltzman y de Planck, respectivamente. El gráfico de $\ln(K_{obs}/T)$ versus $1/T$ es una recta con coeficiente angular $-\Delta H^*/R$ y coeficiente lineal $[\ln(k_b/h) + \Delta S^*/R]$. La energía libre de activación tiene relación con la entropía y entalpía de activación a través de la relación $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$.

3.1.2.2 Área superficial del adsorbente

Cuanto mayor es el área superficial del adsorbente más serán los centros activos y más rápido será la velocidad de adsorción. De una forma general, los resultados indican que una disminución del diámetro de las partículas proporciona un aumento de la adsorción.

3.1.2.3 pH de la solución

A menudo el pH afecta la carga superficial en el adsorbente, así como la carga del soluto. En general, un pH bajo para material orgánico aumenta el grado de adsorción.

3.1.2.4 Presencia de otros solutos

Al existir una competencia por el número de los sitios activos, se reduce el grado de adsorción por la presencia de otros solutos.

3.1.2.5 Concentración de adsorbato

Cuanto mayor sea la concentración inicial, mayor será la cantidad de moléculas compitiendo para ser adsorbidas en la superficie del adsorbente.¹⁹

3.1.2.6 Velocidad de agitación

La velocidad de agitación del sistema solución/adsorbente puede influir en la adsorción, debido a la reducción de la capa de resistencia periférica alrededor de la partícula adsorbente. Cuando se agitan, las partículas del adsorbente y las moléculas del adsorbato adquieren movimiento en la solución, lo que resulta en una mayor probabilidad de que suceda la adsorción.

3.1.3. Cinética de adsorción

Parte fundamental del proceso de biosorción es la cinética, la cual define la velocidad de adsorción y el mecanismo. En biosorción, los modelos cinéticos matemáticos más utilizados son los siguientes:

3.1.3.1. Modelo de pseudo-primer orden o ecuación de Lagergren

La expresión matemática correspondiente a la cinética de primer orden reversible, se basa en la suposición de que a cada adsorbato se le asigna un sitio de adsorción del material adsorbente, lo cual en términos de velocidad de reacción se expresa como la ecuación 4.

$$\begin{aligned}\frac{dq_t}{dt} &= k(q_e - q_t) \\ \frac{dq_t}{(q_e - q_t)} &= k dt \\ - \int \frac{-dq_t}{(q_e - q_t)} &= \int k dt \\ \ln(q_e - q_t) - \ln q_e &= -kt\end{aligned}$$

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - kt \quad \text{o} \quad \lg(q_e - q_t) = \lg q_e - kt/2.303 \quad (4)$$

Donde q_t es la cantidad adsorbida en un tiempo t , q_e es la cantidad de adsorbato en el equilibrio y K es la constante de equilibrio en min^{-1} .

3.1.3.2. Modelo de pseudo-segundo orden

Fue desarrollado por Ho y McKay. En él se supone que el adsorbato se adsorbe en dos sitios activos de la biomasa. A partir de esta fecha, muchas más investigaciones han reportado un mejor ajuste de los datos experimentales obtenidos a este modelo, con coeficientes de correlación superiores a los de los otros modelos ensayados. En este modelo la constante de adsorción se obtiene usando la ecuación 5:

$$\frac{dq_t}{dt} = k(q_e - q_t)^2$$

$$\frac{dq_t}{(q_e - q_t)^2} = k dt$$

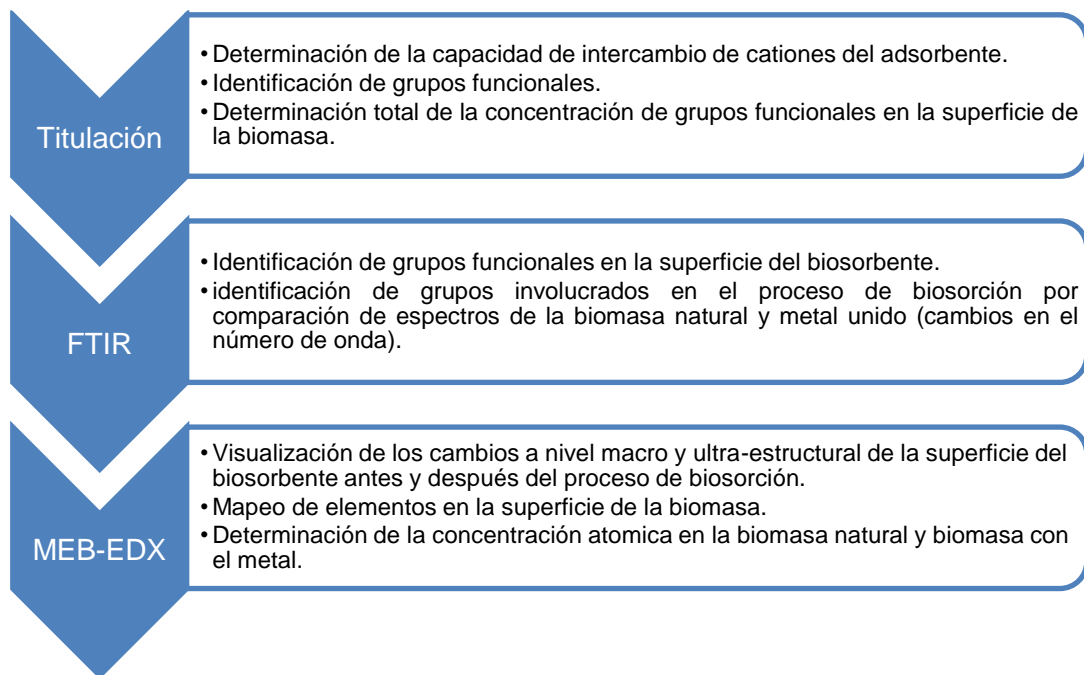
$$-\int \frac{-dq_t}{(q_e - q_t)^2} = \int k dt$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{Kq_e^2} + \frac{1}{tq_e} \quad (5)$$

donde K es la constante de equilibrio de la adsorción de pseudo-segundo orden (g.mg⁻¹.min⁻¹).

3.1.4. Mecanismo de adsorción

La composición de la biomasa está básicamente formada por proteínas, polisacáridos y lípidos, los cuales contienen un gran número de grupos funcionales: hidroxilo, carboxilo, amino, éster, tioles, grupos carbonilos terminales, etc; que desempeñan un rol clave en el proceso de biosorción (interacción electrostática y fuerzas de van der Waals), por lo tanto, existen técnicas analíticas que han sido empleadas para la elucidación del mecanismo. En la Figura 5 se muestra un resumen de estas²⁰:



*Figura 5. Técnicas usadas en la identificación del mecanismo de adsorción.
Fuente: State of the Art for the Biosorption Process—a Review (2013)*

3.2. La biosorción o bioadsorción

Se define como un proceso de adsorción que consiste en la acumulación o atrapamiento pasivo y no específico de algunas sustancias, especialmente orgánicas o metales tóxicos en las estructuras externas de las células por material biológico (vivo o muerto). El proceso de bioadsorción implica una fase sólida - biomasa- (sorbente o adsorbente) y una fase líquida (solvente) que contiene las especies disueltas (adsorbatos) que van a ser retenidas por el sólido.

Este proceso es independiente del metabolismo celular. Es uno de los enfoques de bioremediación de metales actualmente empleados y consiste básicamente en procesos de pseudo-intercambio iónico y/o adsorción: los iones metálicos son retenidos en la biomasa por componentes de carga opuesta. Este mecanismo pasivo reduce los costos de remediación, ya que no implica adición de nutrientes, al no requerir un metabolismo activo.²¹

Los Investigadores han explicado que la biosorción depende no solo del tipo o composición química de la biomasa, sino también de factores fisicoquímicos externos.

La biosorción no está basada solamente en un mecanismo. La captura de metales o moléculas orgánicas probablemente involucra intercambio iónico, quelación y complejación, adsorción por fuerzas físicas; y atrapamiento del ión en capilares intra e inter fibrilares y espacios de la red del polisacárido estructural, como resultado de la gradiente de concentración y difusión a través de la pared celular y membranas.

3.2.1 Biomasa

Una gran cantidad de materiales han sido probados como biosorbentes para eliminar metales y/o compuestos orgánicos. Básicamente, son bacterias, hongos, levaduras, algas, desechos industriales, desechos agrícolas y otros materiales de polisacáridos, etc.

Los principales componentes de los biosorbentes a usarse en este proyecto son: celulosa, hemicelulosa y lignina. La composición de lignocelulosa depende de la especie de la planta, edad y las condiciones del crecimiento. En la Tabla 3 se presentan algunas de las principales fuentes de lignocelulosa y su composición química en términos de celulosa (compuesto de mayor proporción en todas las plantas), hemicelulosa y lignina.

Tabla 3.

Composición química de diferentes fuentes de material lignocelulósico.

Fuente	Celulosa (%)	Hemicelulosa (%)	Lignina (%)
Madera	44-50	20-26	17-30
Begazo	45-50	20-30	25-30
Forraje de maíz	36	23	17
Paja de trigo	33	25	23
Paja de arroz	34	25	23

Fuente: Bioenergía: fuentes, conservación y sostenibilidad (2014).

La celulosa es un biopolímero compuesto exclusivamente de moléculas de β -glucosa. Este polímero se forma por la unión de moléculas de β -glucopiranosas mediante enlaces β -1,4-O-glucosídico que se estructuran en largas cadenas lineales (microfibrillas) unidas por puentes de hidrógeno y fuerzas de van der Waals intramoleculares, formando una estructura cristalina resistente a la hidrólisis y regiones amorfas susceptibles a la degradación enzimática. La estructura se muestra en la Figura 6.

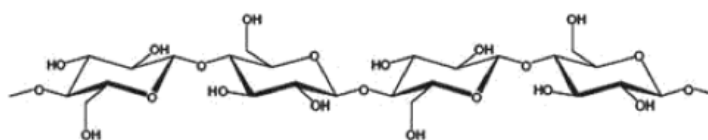


Figura 6. Estructura de la celulosa

El otro componente, la hemicelulosa, es un polímero complejo formado por pentosas (D-xilosa y L-arabinosa) y hexosas (D-glucosa, D-manosa y D-galactosa) que forman cadenas ramificadas²².

3.2.2 Grupos funcionales importantes en la biosorción

Los grupos funcionales, tales como: aminos, carboxilos y fosfatos pueden proporcionar sitios de unión para la biosorción de tintes²³ y metales pesados, gracias a varios grupos funcionales en lodos activados, además en análisis FTIR

se ve que la adsorción de cobre por macroalgas marinas se debía a la interacción de grupos carboxilos, amino, sulfonato e hidroxilos. Los grupos carboxilo y amino han demostrado ser los principales sitios de unión para la Rodamina B adsorbido en *Rhizopus oryzae*. Los diferentes grupos funcionales en la biomasa fúngica de *Aspergillus niger* desempeñaron roles importantes en la biosorción de tintes.

Teniendo en cuenta lo anteriormente mencionado, se puede inferir que el uso de biomasa directamente puede sufrir de una baja capacidad de adsorción. Debido a la fuerte estructura de enlaces de hidrógeno de las nanofibrillas de la red, la liberación mecánica de las nanofibrillas consume alta cantidad de energía y da como resultado principalmente hélices de nanofibrillas más grandes llamados agregados de fibrillas, como se puede observar en la Figura 7. Por lo tanto, se han propuesto varios tratamientos químicos para perder la estructura rígida de la celulosa.²⁴

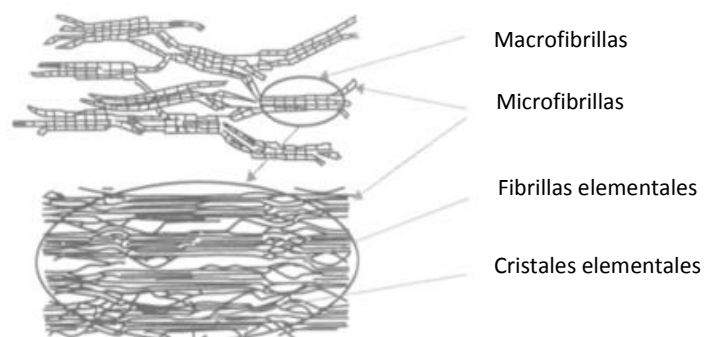


Figura 7. Estructura fibrilar de la celulosa.
Fuente: *Biopolymers: biomedical and environmental applications* (2011).

Para muchas fibras de celulosa, una opción de incrementar la capacidad de adsorción es modificar su superficie de grupos hidroxilos mediante reacciones químicas.

Por lo tanto, en nanofibrillas con baja productividad de aniones, los grupos carboxilo y azufrados probablemente proporcionen nuevas propiedades y sean más favorables para muchas aplicaciones. Por otra parte, el uso de sustancias menos perjudiciales y costosas, que pueden ser reciclados en el proceso, sería beneficioso para la producción de nanofibras viables a gran escala.

3.2.3 Material lignocelulósico como biosorbente

Los compuestos de material lignocelulósico descritos anteriormente representan composición predominante de la biomasa. Los niveles de celulosa, hemicelulosa y lignina cambian de una planta para otra.²² Por ejemplo, la manzanilla de acuerdo a su composición química, contiene compuestos fenólicos como derivados de ácidos hidroxicinámicos, ácido cafeico, y los flavonoides luteolina y apigenina (Figura 8), los cuales se encuentran en las flores.²⁵

La menta es rica en aceite esencial (1%-3%), sobre todo, las plantas de menos de 3 años. El aceite esencial se compone mayoritariamente de mentol (hasta un 60%). También contiene flavonoides, taninos, sales de hierro y diversas materias minerales.

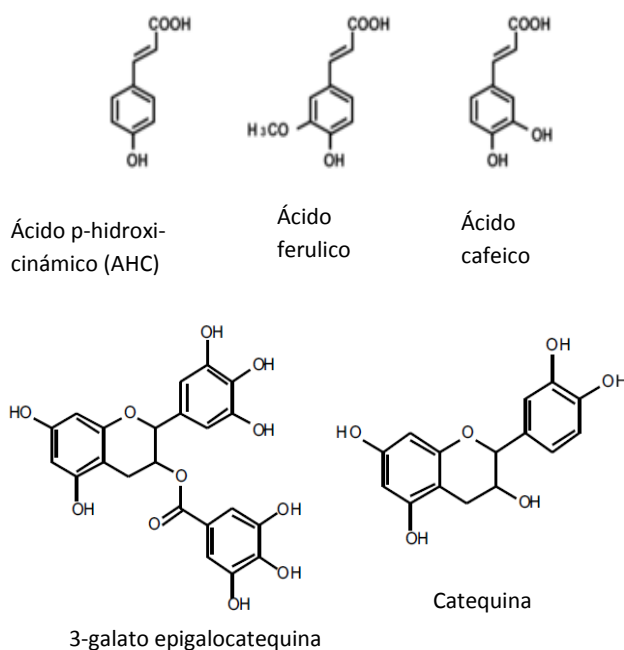


Figura 8. Estructura de algunos fenoles presentes en la manzanilla y menta

En la Tabla 4 se expone el uso de material celulósico como adsorbente de diferentes tipos de contaminantes:

Tabla 4.

Uso de material lignocelulósico como adsorbente

Adsorbente	Contaminante	Máxima capacidad de adsorción	Referencia
Bagazo de la caña de azúcar	Cu^{+2} , Cd^{+2} y Pb^{+2}	62 mg/g, 106 mg/g, y 122 mg/g, respectivamente.	26
Hojas de desecho de té verde	Colorantes Amarillo 57 (AM 57), Azul básico 99 (AZB 99) y Rojo ácido 18 (RA 18).	287,2 mg/g, 120 mg/g y 58 mg/g respectivamente.	15
Cáscara de naranja tiolada	Pb^{+2} , Zn^{+2}	70.67 mg/g y 136.05 mg/g	27
Fibra de celulosa con grupos amino	Alacloro (ACH) y Atrazina (ATR)	400 mg/g y 100 mg/g	28
Celulosa fosfatada	Ranitidina	85.7 mg/g	29

Fuente: elaboración propia

3.3. Contaminantes emergentes

Durante los últimos quince años, los productos farmacéuticos han estado recibiendo cada vez más atención como posibles productos químicos bioactivos presentes en el medio ambiente. Aunque estos han estado presentes en el agua durante décadas, sólo recientemente sus niveles en el medio ambiente han comenzado a ser cuantificados y reconocidos como potencialmente peligrosos para el ecosistema.

Un "contaminante emergente" es un producto químico o material que se caracteriza por una potencial amenaza para la salud humana y/o medio ambiente,

debido a la falta de normas de salud, ya que todavía no son completamente conocidos.

Los contaminantes emergentes (CEs), incluidos los productos farmacéuticos y de higiene personal (PFCEs), se están detectando cada vez más a niveles bajos en las aguas superficiales, por lo que existe la preocupación de que estos compuestos puedan tener un impacto en la vida acuática³⁰.

3.3.1 La penicilina como CE

Los antibióticos, que están especialmente diseñados para el control de bacterias en seres humanos y animales, son uno de los importantes grupos de productos farmacéuticos que se utilizan comúnmente en infecciones humanas y medicina veterinaria con fines de protección. Recientes estudios indican que los antibióticos no pueden ser completamente eliminados durante tratamientos biológicos, a pesar de eso son liberados en las tuberías.

Los antibióticos β -lactámicos se encuentran entre los agentes antibacterianos más utilizados debido a su amplio espectro, estos incluyen penicilinas, cefalosporinas, monobactamas y carbapenems. Todos los antibióticos β -lactámicos comparten mecanismos generales de acción antibacteriana. Estos mecanismos implican: fijación a proteínas específicas, inhibición de la síntesis del peptidoglicano de la pared celular bacteriana e inhibición de enzimas autocatalíticas en la pared celular, que inician la lisis celular bacteriana y la muerte. La penicilina, uno de los grupos más importante de antibióticos β -lactámicos, son comúnmente usados como material de partida para la producción de penicilinas semisintéticas, por eso su eliminación indiscriminada al ambiente puede eventualmente reducir su eficiencia en estos campos incrementando la resistencia a la penicilina. La estructura básica de la penicilina G (Figura 9) incluye un núcleo (ácido 6-aminopenicilánico, 6-APA), un anillo de tiazolidina unido a 4 anillos β -lactama y un grupo bencilo; es altamente sensible al calor, ácidos, penicilinasas y es un ácido débil ($pK_a=2.75$).³¹

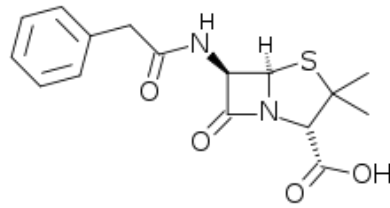


Figura 9. Estructura química de la penicilina G

3.3.2 Otros adsorbentes y procedimientos usados para la eliminación de penicilina G

Entre los tratamientos convencionales para la eliminación de fármacos están la fotodegradación, la cual puede usar hasta 3 procesos oxidativos como H_2O_2 /ultravioleta (UV), O_3 /UV, y H_2O_2/Fe^{+2} , donde los resultados demostraron que para el método Fenton, el tiempo de reacción era más corto y fue el más apropiado para la degradación de largas cantidades de COD (>500 mg/L). Otro tratamiento es la osmosis reversa, donde se necesita de una membrana y trabajar bajo presión, por lo que los costos aumentan.

Estos tipos de soluciones para la eliminación de fármacos no son actualmente usados, de tal manera que se investigaron y encontraron pocos métodos alternativos para la eliminación de este antibiótico usando la adsorción como principio. Por ejemplo, el *Rhizopus arrhizus*, un hongo filamentoso fue usado como uno de los biosorbentes, las condiciones fueron las siguientes: agitado en una solución de malta y peptona a $25^\circ C$, el pH del medio fue ajustado a 6.5-6.8, después de 5-6 días de crecimiento, el hongo fue lavado dos veces con agua destilada e inactivado usando formaldehído al 1% y finalmente secado a $60^\circ C$ por 24 horas.

Por otro lado, se usó carbón activado de tamaño de partícula <0.15 mm y lodo activado colectado de una industria dedicada a la fabricación de papel y cartón. En general, *R. arrhizus* tuvo una mayor afinidad para la eliminación de penicilina G de solución acuosa que el carbón activado (las capacidades máximas de los

adsorbentes fueron 591,8 mg/g para *R. arrhizus*, 434,8 mg/g para el lodo activado y 463,0 mg/g para el carbón activado a 35 °C).

3.4. Modelos matemáticos teóricos en el proceso de adsorción: isotermas

Adicionalmente, en el campo de la adsorción y eliminación de contaminantes, el uso de isotermas de adsorción es ampliamente difundido, así como la determinación del parámetro “q” que mide la capacidad de adsorción del adsorbato en el adsorbente expresado en mg de adsorbato/gramo de adsorbente. La relación entre la cantidad de sustancia adsorbida por un adsorbente y la presión o concentración de equilibrio a una temperatura constante, se denomina “isoterma de adsorción”.

Podemos explicar la variación de las isotermas en la adsorción de dos especies diferentes en un sólido, para esto se observa la diferencia de pendientes, la cual muestra la variación en la afinidad. Por ejemplo, una isoterma con una pendiente grande (cerca del eje “y”) representa una afinidad fuerte del contaminante a la superficie, es decir un Kd (relación de la concentración del contaminante en el sólido/ relación de la concentración del contaminante en la solución (Figura 10)) alto.

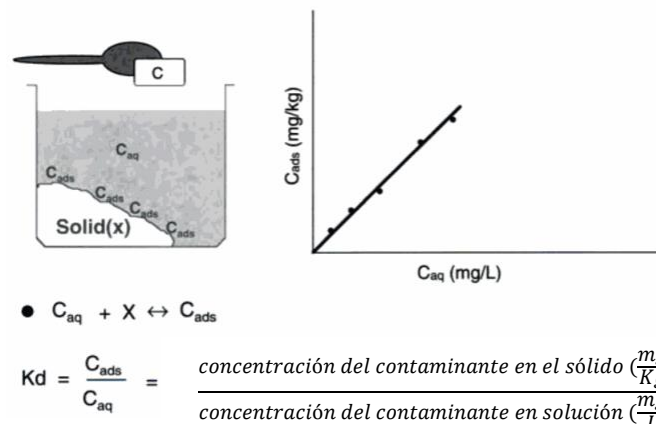


Figura 10. Proceso de adsorción. Fuente: *Groundwater geochemistry* (2000)

En cambio, un Kd bajo (cerca del eje “x”) refleja una preferencia del contaminante de estar en solución en lugar de ser adsorbido. (Figura 11). Si tenemos una línea

recta, esto implica que la adsorción no es afectada por la concentración del soluto y que la superficie del sólido no tiene la capacidad suficiente para este proceso³².

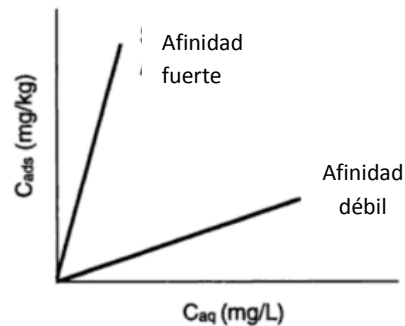


Figura 11. Afinidad de adsorción en un sólido. Fuente: *Groundwater geochemistry* (2000)

A fin de expresar la variación de concentración adsorbida en función de la presión se han sugerido ecuaciones empíricas y algunos modelos que tratan de explicar el mecanismo de adsorción, entre estos, las isothermas más usadas son:

3.4.1 Isotherma de Freundlich

En este caso se asume que la superficie del adsorbente es energicamente heterogénea, conformada por grupos de sitios de adsorción de energías características. Al igual que Langmuir, no hay interacciones entre moléculas adsorbidas y solo hay adsorción en una monocapa. Se define por la siguiente ecuación 6:

$$q_e = K_F C_e^{1/n_F} \quad (6)$$

donde K_F y n_F son constantes que dependen de la naturaleza del adsorbato y el adsorbente y de la temperatura. C_e representa la concentración del adsorbato en el equilibrio y q_e es la cantidad de contaminante adsorbido por gramo de adsorbente en el equilibrio. La ecuación se puede expresar como:

$$\text{Log } q_e = \text{log } K_f + \frac{1}{n_F} \text{Log } C_e \quad (7)$$

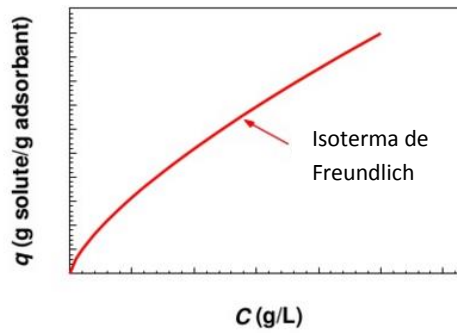


Figura 12. Isoterma de Freundlich

3.4.2 Isoterma de Langmuir

Se basa en que hay un número finito de sitios de unión, los cuales están homogéneamente distribuidos en el adsorbente; esos sitios de unión tienen la misma afinidad para la adsorción de una sola capa molecular (monocapa); no hay interacciones entre moléculas adsorbidas; y la adsorción es reversible. La isoterma está representada por la ecuación 8:

$$K_L = \frac{\text{sitios ocupados}}{\text{sitios vacantes} * \text{concentración molar del soluto en el equilibrio}}$$

$$K_L = \frac{\theta_e}{(1 - \theta_e)C_e} \quad (8)$$

El valor de θ_e es la fracción de la superficie ocupada en el equilibrio, C_e es la concentración molar del soluto en solución en el equilibrio. Para biosorción, θ_e es definida por la ecuación 9:

$$\theta_e = \frac{q_e}{q_{max}} \quad (9)$$

Reemplazando θ_e en la ecuación 8:

$$q_e = q_{max} \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

donde C_e es la concentración molar del adsorbato en solución en el equilibrio, expresado en mg/L, q_{max} es la máxima capacidad de adsorción en mg/g y K_L es la

constante de equilibrio, relacionada con la afinidad y termodinámica del proceso, expresada en L/mg. La ecuación se puede linealizar de la siguiente manera:³³

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{K_L q_{max}} \left(\frac{1}{C_e} \right) + \frac{1}{q_{max}} \quad (10)$$

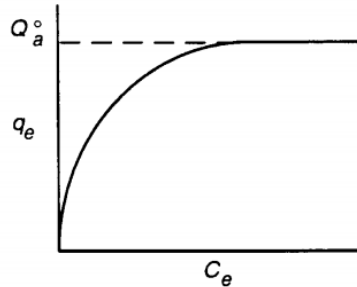


Figura 13. Isoterma de Langmuir

IV.- PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Materiales, reactivos y equipos

4.1.1 Material de origen biológico

- Bolsas filtrantes de manzanilla (*Marca Celestial, Nueva York, EEUU*)
- Bolsas filtrantes de menta (*Marca Celestial, Nueva York, EEUU*)

4.1.2 Reactivos

- Agua desionizada
- Ácido clorhídrico concentrado 37 %. Merck (Grado analítico)
- Hidróxido de sodio, G. R >99% en pellets, J. T. Baker.
- Ácido clorhídrico diluido - HCl 0.1M
- Hidróxido de sodio diluido – NaOH 0.1M y 1%
- Metaperyodato de sodio acuoso NaIO₄ 38mM
- Metabisulfito de sodio Na₂S₂O₅
- Etanol
- Ácido mercapto acético - C₂H₄O₂S al 1%
- Ácido cítrico - C₆H₈O₇
- Hipofosfito de sodio - NaPO₂H₂

- Solución estándar de penicilina, 1000 mg/L
- Solución de penicilina al 2, 5, 10, 15, 20, 25, 40, 60, 80 mg/L
- Buffer de pH 4, 7 y 10

4.1.3 Material de laboratorio

- Microplacas de 96 pozos.
- Tubos de centrifuga de fondo plano de 50 mL
- Microtubos de plástico de 1.5 mL
- Micropipeta automática de 100 y 200 μ L
- Tips para la micropipeta automática
- Baguetas de vidrio.
- Fioles de 25, 200, 500, 1000 mL.
- Lunas de reloj.
- Placas Petri de vidrio.
- Filtros jeringa de Nylon 0,45 μ m NYL W/GMF
- Pastillas magnéticas.
- Probetas de vidrio graduadas de 50 y 250 mL.
- Vasos de precipitado de 10, 400, 600 y 1000 mL.
- Cronómetro

4.1.4 Equipos

- Balanza analítica Modelo *Sartorius*, máx. 210g (+-0.1mg)
- pH-metro Modelo *Thermo Orion 525 A+ Advanced pH/mV/ORP/BOD*
- Agitador “*Plataform Shaker*” Modelo *INNOVA 2100 New Brunswick Scientific*
- Agitador magnético Modelo *Cimarec 2 Thermolyne*
- Espectrofotómetro UV-visible Modelo *Epoch BioTek*
- Espectrofotómetro FTIR con dispositivo ATR de diamante, Modelo *Frontier, Perkin Elmer*
- Analizador termogravimétrico (TGA). Modelo *Perkin Elmer STA 6000*
- SEM-EDX. Modelo *Hitachi TM3000* sin recubrimiento de oro.

4.2 Preparación de los adsorbentes

Todos los adsorbentes y sus modificaciones fueron donados por el profesor Abel Navarro del Borough of Manhattan Community College (BMCC) de la City University of New York (CUNY) y fueron usados sin posterior tratamiento. La obtención y preparación de los adsorbentes se llevó a cabo de la siguiente manera:

4.2.1 Pre-acondicionamiento

Los adsorbentes se hirvieron con agua potable, seguido de agua destilada y finalmente con agua desionizada. Luego, fueron secados a menos de 60°C para evitar la descomposición térmica y eliminar olor, color y sabor de las hojas de té de manzanilla y menta.

4.2.2 Acondicionamiento

Posteriormente, las muestras de manzanilla y menta fueron pasadas por un sistema de extracción por solvente continuo (Soxhlet) mediante el uso de una mezcla 1:1 acetona y etanol. Las muestras fueron extraídas durante al menos 24 horas o hasta que los enjuagues no tengan color (principalmente clorofila u otros tintes vegetales). Las muestras se recolectaron y secaron a no más de 60°C, a estas muestras se les llamó adsorbentes nativos: CM y PM. Una porción de estos adsorbentes se usó en pruebas de adsorción y otra porción se usó en las modificaciones químicas.

4.2.3 Modificación química

4.2.3.1 Sulfonación

El proceso de insertar grupos sulfónicos es gracias a la alta densidad electrónica del azufre y su capacidad para ionizarse. Por lo tanto, para insertar grupos sulfónicos, se pesó una cantidad de biomasa (6g) y se hizo reaccionar durante 120 minutos con metaperyodato de sodio acuoso 0,38M (NaIO_4) a 55°C. Finalmente, la celulosa oxidada fue posteriormente filtrada, lavada varias veces y adicionalmente

reaccionó con metabisulfito de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) el cual reaccionó con agua para formar NaHSO_3). Esto se dejó reaccionar por 72 horas a temperatura ambiente, filtrada y lavada con agua desionizada.³⁴ En el Anexo 3 se muestra la reacción química. De ahora en adelante, las modificaciones sulfonadas iniciarán con la letra “S”.

4.2.3.2 Tiolación

La razón para insertar grupos tioles es la misma que para los grupos sulfónicos. La biomasa (6g) se pre-trató en 300 mL de solución de NaOH al 1% y 300 mL de etanol a temperatura ambiente (25°C) durante 24 horas. Este proceso se utilizó para eliminar pigmentos de clorofila y otros compuestos de bajo peso molecular. Después de la decantación y filtración, la biomasa tratada se lavó dos veces con agua destilada hasta que la solución alcanzó un valor de pH neutro, y luego se secó a 60°C dentro de una estufa. A continuación, 3g del producto seco fue agitado en 1000 mL de ácido mercapto acético ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{S}$) al 1% durante 12 horas a temperatura ambiente (25°C). Después de la decantación y filtración, el producto se lavó adicionalmente con agua destilada hasta que la solución alcanzó un valor de pH neutro. También, se secó a 60°C dentro de una estufa durante toda la noche.²⁷ En el Anexo 3 se muestra la reacción química. De ahora en adelante, las modificaciones tioladas iniciarán con la letra “T”.

4.2.3.3 Carboxilación

El proceso del porqué se inserta grupos carboxílicos es gracias a la alta densidad electrónica en el oxígeno y a la resonancia que existe. La biomasa se añadió en agua destilada con ácido cítrico e hipofosfito de sodio bajo agitación por 30 minutos a temperatura ambiente. Posteriormente, la suspensión se secó a 55°C y después de 24 horas la temperatura se aumentó a 120°C por un intervalo de 30 a 110 minutos. Después se lavó con agua destilada 3 veces y se secó a 55°C por 24 horas.³⁵ En el Anexo 3 se muestra la reacción química. De ahora en adelante, las modificaciones carboxiladas iniciarán con la letra “C”.

4.3 Caracterización de los adsorbentes naturales y químicamente modificados

4.3.1 ATG

La técnica de Análisis Termogravimétrico, mide la cantidad y rapidez del cambio en peso de una muestra en función de la temperatura y/o del tiempo en una atmósfera controlada. De manera general, permite realizar medidas para determinar la composición de los materiales y predecir su estabilidad a diferentes temperaturas. Los ensayos fueron realizados en las siguientes condiciones: peso de muestra 10mg, atmósfera de nitrógeno, flujo de 5°C/min, de 30 a 600°C con un Analizador termogravimétrico (ATG) (Perkin Elmer analizador térmico simultáneo, STA 6000) en el laboratorio de biotecnología del BMCC de la CUNY.

4.3.1 FTIR

Un espectro infrarrojo representa la huella digital de una muestra con picos de absorción que corresponden a las frecuencias de las vibraciones entre los enlaces de los átomos que componen el material.

Debido a que cada material diferente es una combinación única de átomos, no hay dos compuestos que producen el mismo espectro infrarrojo exacto. Además, el tamaño de los picos en el espectro es una indicación directa de la cantidad de material presente.³⁶ El ATR (Reflexión Total Atenuada) es una técnica de muestreo utilizada en el FTIR, la cual se produce cuando una radiación infrarroja entra en un cristal ATR y de alto índice de refracción. Esta onda se extiende a la muestra que se mantiene en contacto íntimo con el cristal, registrándose el espectro de infrarrojo del analito. Las muestras fueron corridas desde los 4500 a 600 cm^{-1} con un espectrofotómetro FT-IR Perkin Elmer Frontier con accesorio ATR Perkin Elmer Universal en el laboratorio de biotecnología del BMCC de la CUNY.

4.3.2 MEB-EDX

La Microscopía electrónica de barrido (MEB) es una técnica poderosa que puede ser usado para investigar la morfología superficial del biosorbente antes y después de la biosorción. En particular, esta técnica permite la evaluación de cambios morfológicos de la superficie de la biomasa. Además, cuando se combina el MEB con la técnica EDX, proporciona información valiosa con respecto a la distribución

de diversos elementos como el azufre en la superficie de la biomasa. Las muestras fueron leídas con un MEB-EDX modelo Hitachi TM3000 sin recubrimiento de oro.

4.4 Pruebas discontinuas de adsorción

Se utilizó la siguiente codificación: manzanilla carboxilada (CCM), manzanilla sulfonada (SCM) y manzanilla tiolada (TCM); y menta carboxilada (CPM), menta sulfonada (SPM) y menta tiolada (TPM).

4.4.1 Evaluación del efecto del pH

- 1) Para determinar el efecto del pH en la capacidad de adsorción de una determinada cantidad de adsorbente, se preparó suficiente cantidad de solución de penicilina (Pe) a una determinada concentración (50ppm), se separaron en varios beakers y cada uno se ajustó a pH de 2, 3, 4, 5, 6, 7 y 8 en un pH-metro Modelo Thermo Orion 525 A+, con mínimos volúmenes de soluciones diluidas de ácido clorhídrico e hidróxido de sodio al 0.1N.
- 2) Se pesaron 50mg de cada adsorbente y se agregó 50mL de la solución ajustada a un determinado pH, se repitió el mismo proceso para las otras soluciones de distintos pH, los ensayos se realizaron por duplicado. Luego, estos se colocaron en un agitador "Plataform Shaker" Modelo INNOVA 2100 a 250 rpm durante 24 horas, tiempo suficiente para alcanzar el equilibrio.
- 3) Al término de la agitación, se separaron las partículas de adsorbente de la solución mediante filtración y se procedió a determinar el contenido de penicilina G remanente por la técnica de espectrofotometría UV-Visible, tanto para muestras, como de los blancos. Mediante este efecto se determina la acidez o alcalinidad que maximiza la adsorción de Pe para el resto de pruebas.

4.4.2 Determinación de la curva de calibración

Para cuantificar la cantidad de penicilina G adsorbida, se realizó una curva de calibración con soluciones de 2, 5, 7 y 10mg/L. La longitud de onda de máxima absorbancia de la penicilina fue 220 nm.

4.4.3 Evaluación del efecto de la masa de adsorbente

A una concentración dada de solución de penicilina G, 50ppm, y ajustada al pH óptimo, se pesaron distintas masas de adsorbentes (20, 40, 80, 100, 120, 150, 200 y 250 mg) y a cada uno de ellos se les adicionó 50mL de la solución ajustada al pH óptimo, luego se agitaron y midieron a las mismas condiciones que se realizó para el análisis de pH.

4.4.4 Evaluación del efecto de concentración de penicilina G

Para realizar esta prueba, se calculó la masa óptima de cada adsorbente al pH que se trabajó en “efecto de masa de adsorbente”, el proceso llevado a cabo fue el siguiente:

- 1) Se prepararon soluciones de penicilina G a las siguientes concentraciones: 5, 10, 20, 30, 50, 75, 100 y 125 ppm al pH óptimo de cada adsorbente.
- 2) Se pesó la masa óptima de cada adsorbente en los tubos de plástico de 50mL y se agregó la solución de penicilina G a determinada concentración.
- 3) Se llevó a agitación a 250 rpm durante 24 horas.
- 4) Al término de la agitación, se separaron las partículas de adsorbente de la solución mediante filtración y se procedió a determinar el contenido de penicilina remanente por la técnica de espectrofotometría UV-Visible, tanto para las muestras como para los blancos.

4.4.5 Efecto de salinidad

Se evaluó el efecto de salinidad con NaCl a concentraciones de 0,01 y 0,1 molar. Para esto se pesó la masa óptima de cada adsorbente y se llevó al pH óptimo. Se llevó a agitación a 250 rpm durante 24 horas.

Al término de la agitación, se procedió a determinar el contenido de penicilina G remanente por la técnica de espectrofotometría UV-Visible, tanto para las muestras como para los blancos.

4.6 Cinética de la adsorción

Esta prueba se realizó con la masa óptima de los mejores de cada tipo de adsorbente.

- 1) Se pesó la masa óptima de los tres mejores adsorbentes calculada para un volumen de 0,25 L al pH óptimo bajo agitación constante de 250 rpm a temperatura ambiente (26 +/- 1 °C).
- 2) Se tomaron muestras con filtros jeringa de Nylon en microtubos de plástico con una frecuencia de tiempos de 1, 5, 10 y 20 minutos (hasta las 24 horas)
- 3) Luego se midió la absorbancia por la técnica de espectrofotometría UV-Visible.

V.- RESULTADOS

5.2.3 Modificación química: microfotografías MEB de los adsorbentes

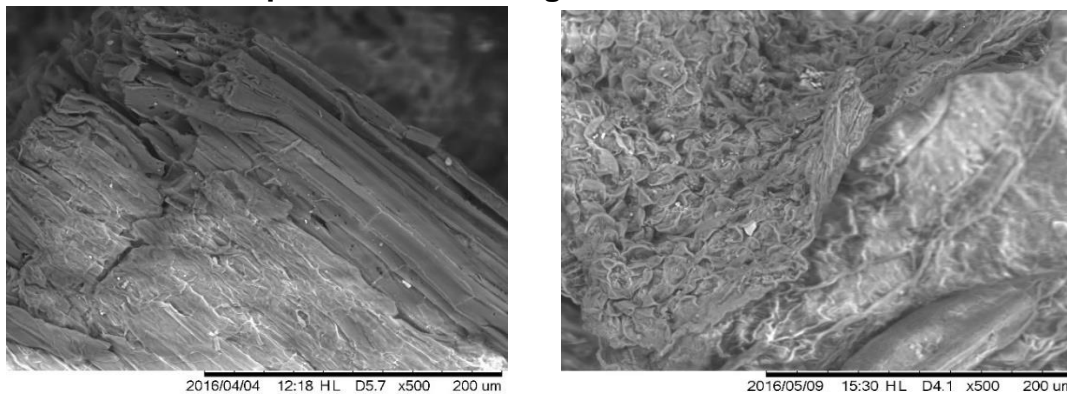


Figura 14. Microfotografía MEB de la manzanilla a 500X antes y después de la adsorción (izquierda a derecha)

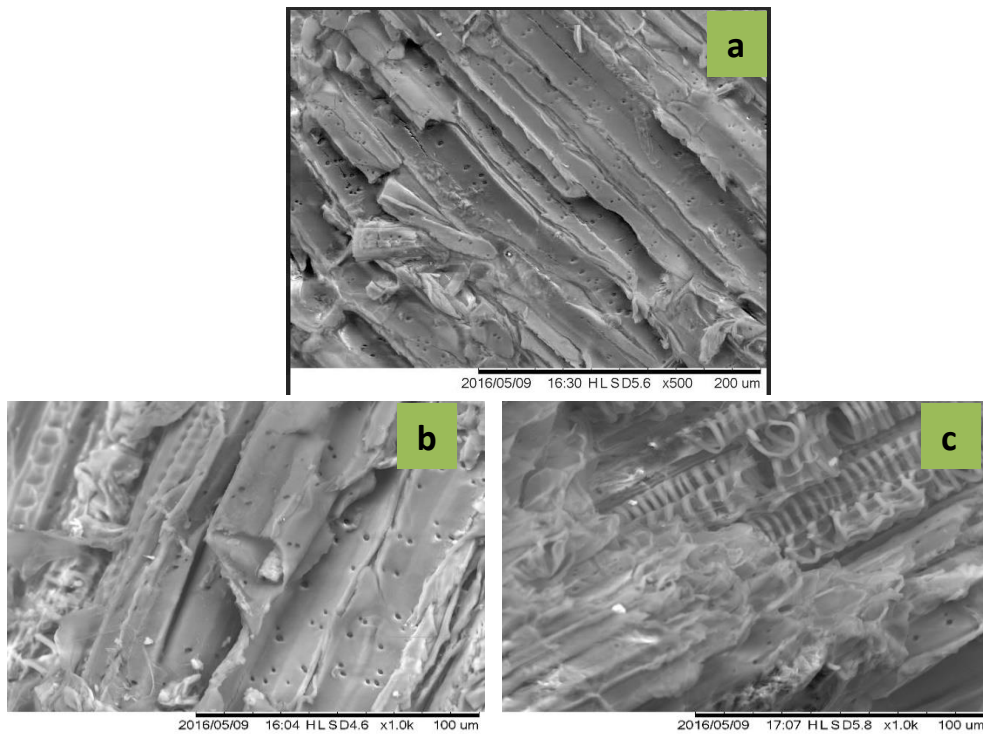


Figura 15 Microfotografía MEB de la CCM (a), SCM (b) y TCM (c) a 500X después de la adsorción

En la Figura 14 se observa la morfología de las fibras de celulosa antes y después de la adsorción, mientras que en la Figura 15 sólo se observan las estructuras laminares modificadas.

5.3.1 Análisis termogravimétrico de los adsorbentes

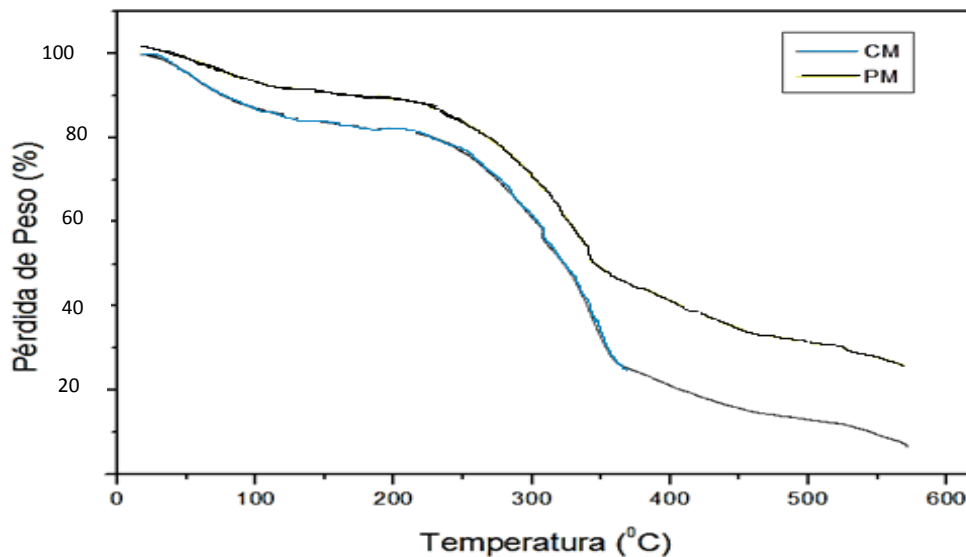


Figura 16. Análisis termogravimétrico de la manzanilla (CM) y menta (PM)

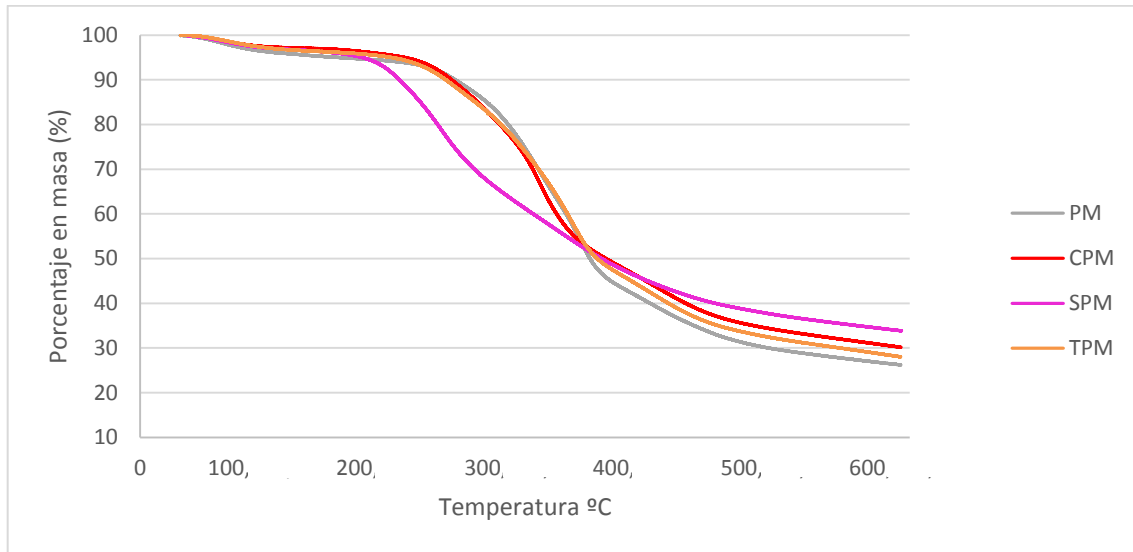


Figura 17. Análisis termogravimétrico de la PM y derivados

El análisis termogravimétrico se llevó a cabo a temperaturas desde 30°C a 600°C, con un flujo de 5°C/min, el peso de adsorbente estuvo en el rango de 5 a 10mg. Aquí se observa que SCM tiene mayor resistencia térmica que CM; de igual manera SPM, a pesar de la rápida pérdida de masa que tienen cerca a los 300°C.

5.3.2 Análisis de los adsorbentes por FTIR

Se muestran los espectros FTIR de los adsorbentes nativos y sus respectivas modificaciones, en el anexo 1 se encuentran los espectros por separado.

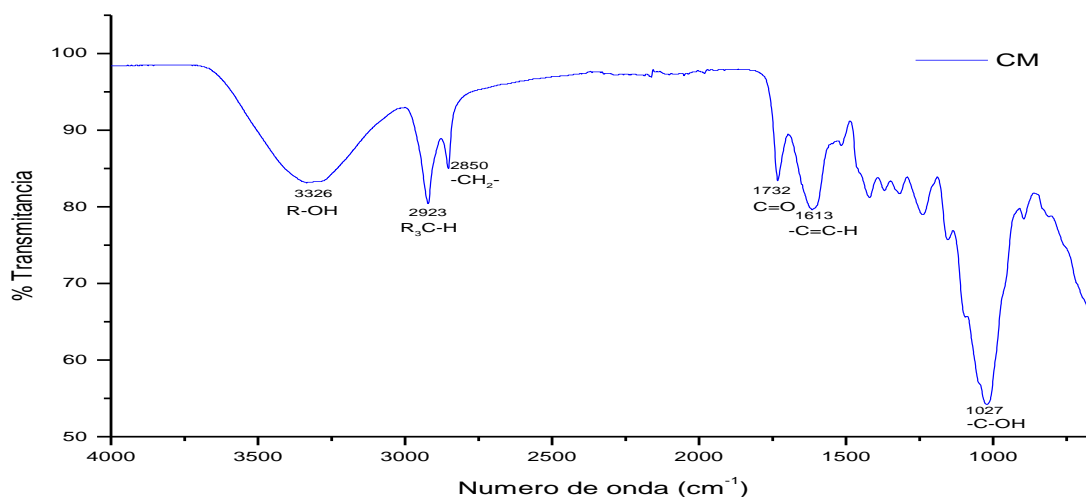


Figura 18. Espectro FTIR del material lignocelulósico de la manzanilla (CM)

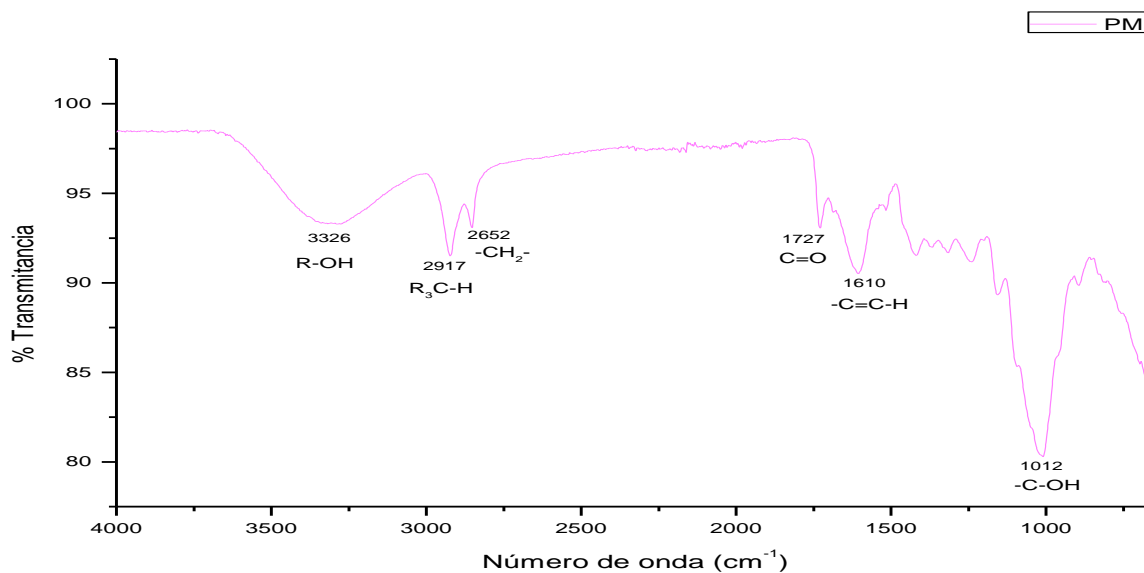


Figura 19. Espectro FTIR del material lignocelulósico de la menta (PM)

En la Figura 18 y 19 se observan los espectros de los adsorbentes nativos, los principales picos están señalados con el grupo funcional y el número de onda respectiva, cabe resaltar que los picos R-OH y C=O son característicos de la biomasa en estudio.

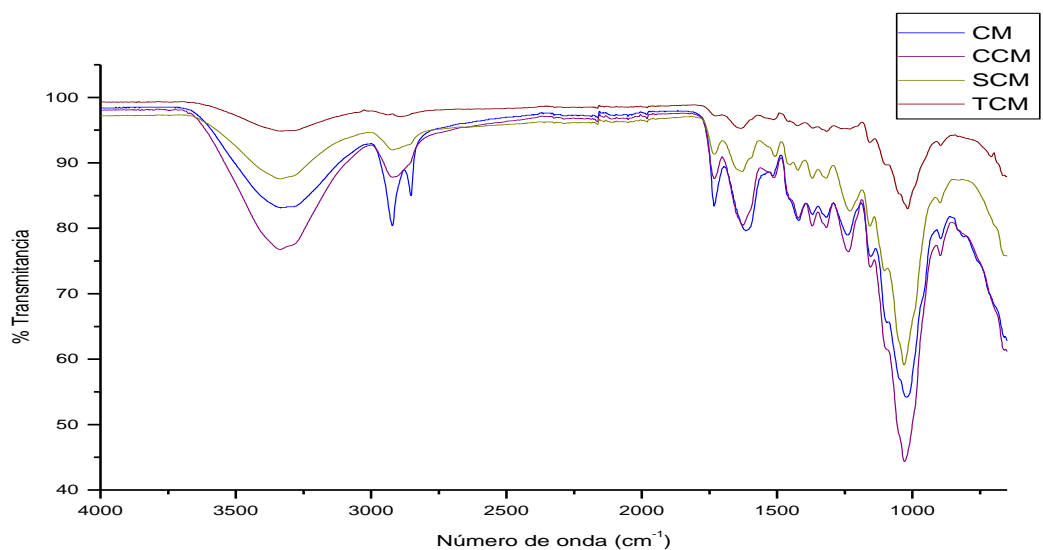


Figura 20. Espectro FTIR de la manzanilla y derivados

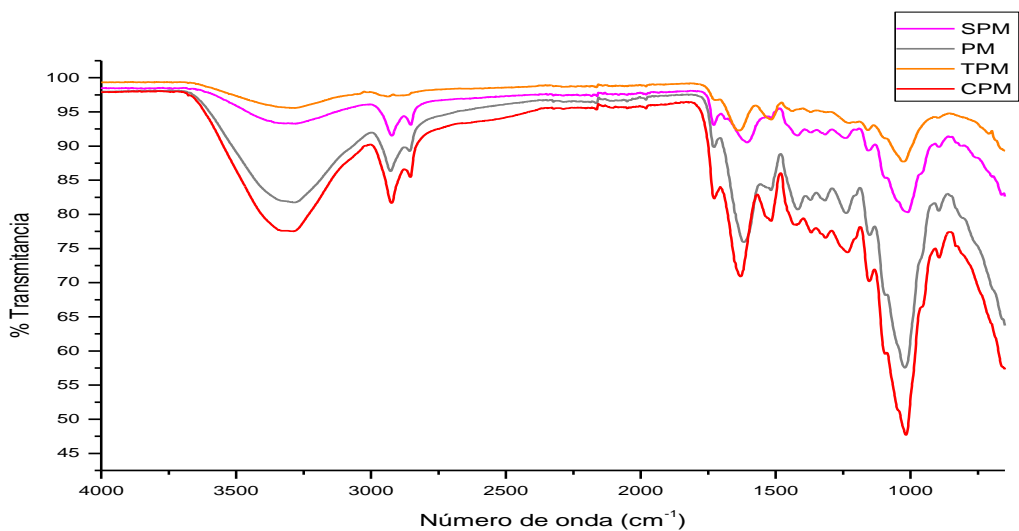


Figura 21. Espectro FTIR de la menta y derivados

La Figura 20 y 21 muestran la superposición de los picos en el espectro FTIR debido a las modificaciones químicas sufridas, ahora nuevos grupos funcionales representan nuevos picos.

5.3.3 Análisis por MEB-EDX

Cada figura muestra su MEB junto a su análisis por EDX, los últimos tres tienen su espectro inicial, es decir antes de la adsorción del contaminante. El análisis total cuantifica cada elemento presente en una determinada región del adsorbente.

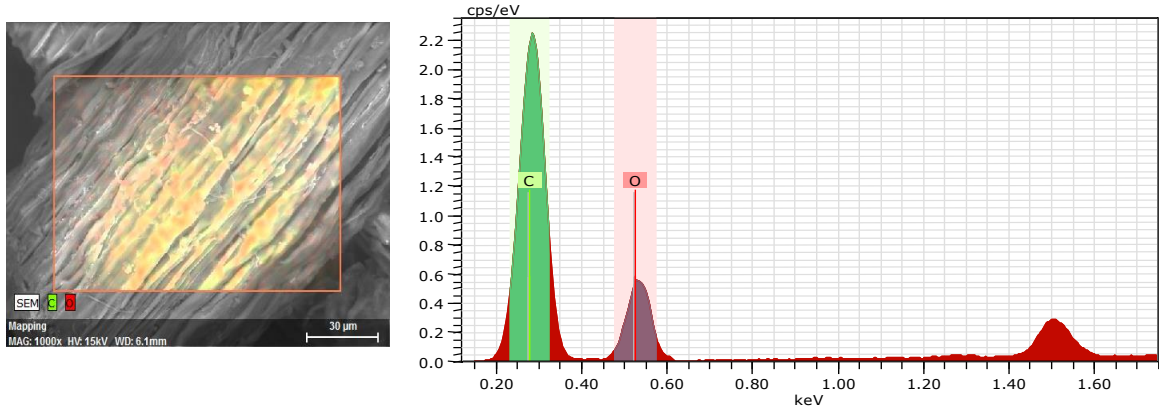


Figura 22. Micrografía MEB a 1000X y análisis EDX de la manzanilla (CM)

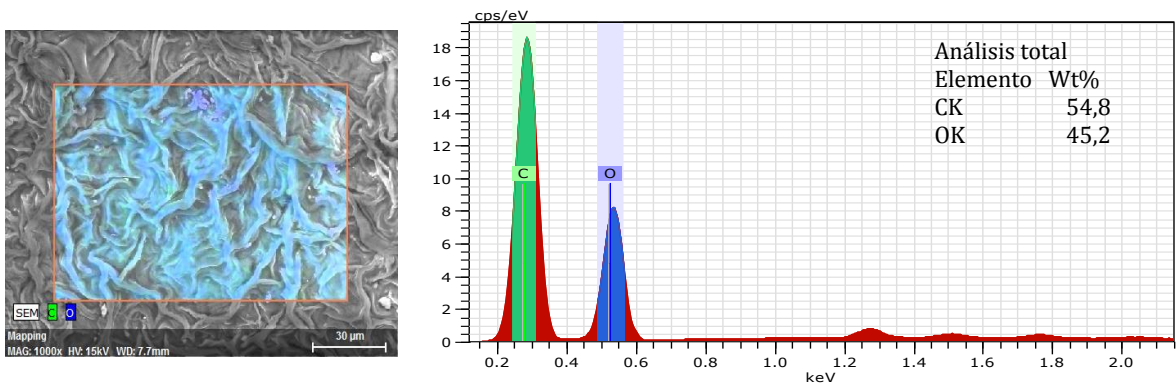


Figura 23. Micrografía MEB a 1000X y análisis EDX de la menta (PM)

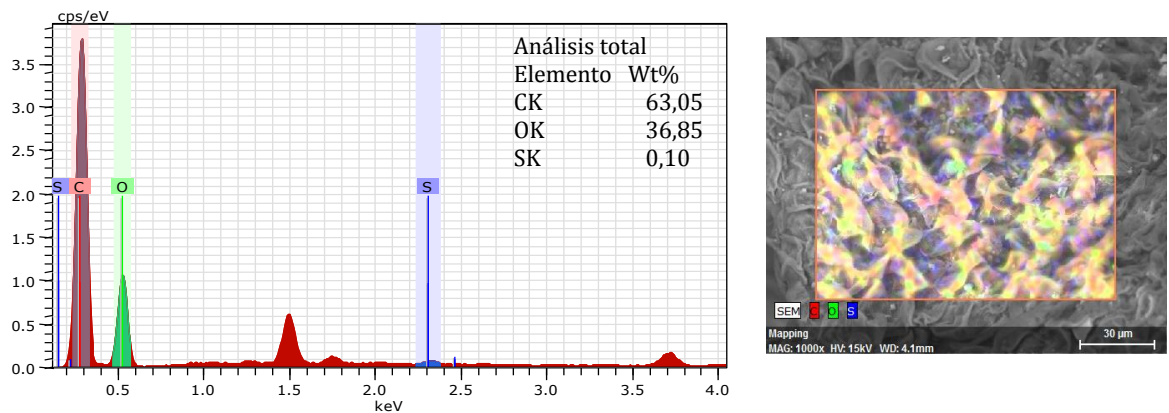


Figura 24. Micrografía MEB a 1000X y análisis EDX de la manzanilla + Pe

Análisis total
Elemento
CK
OK

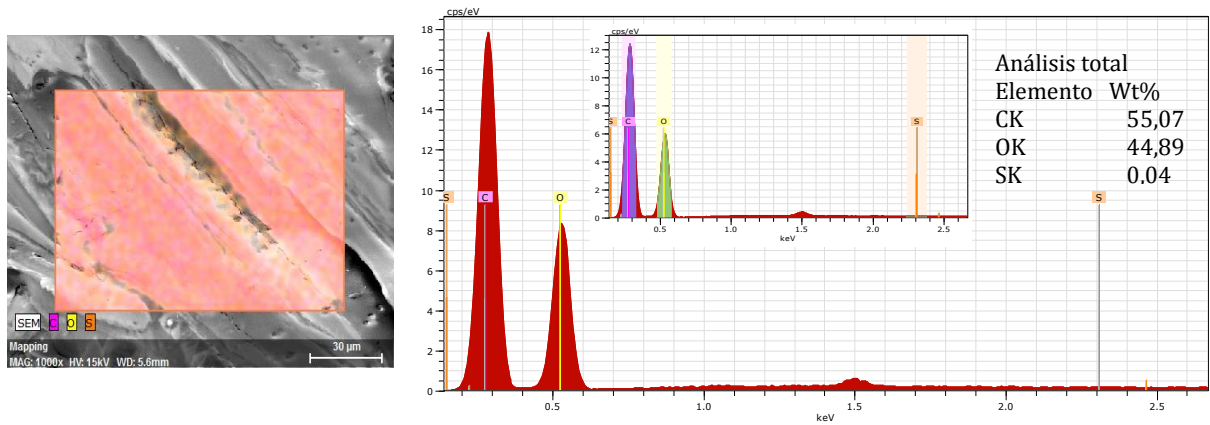


Figura 25. Micrografía MEB a 1000X y análisis EDX de CCM antes y después de la adsorción de Pe

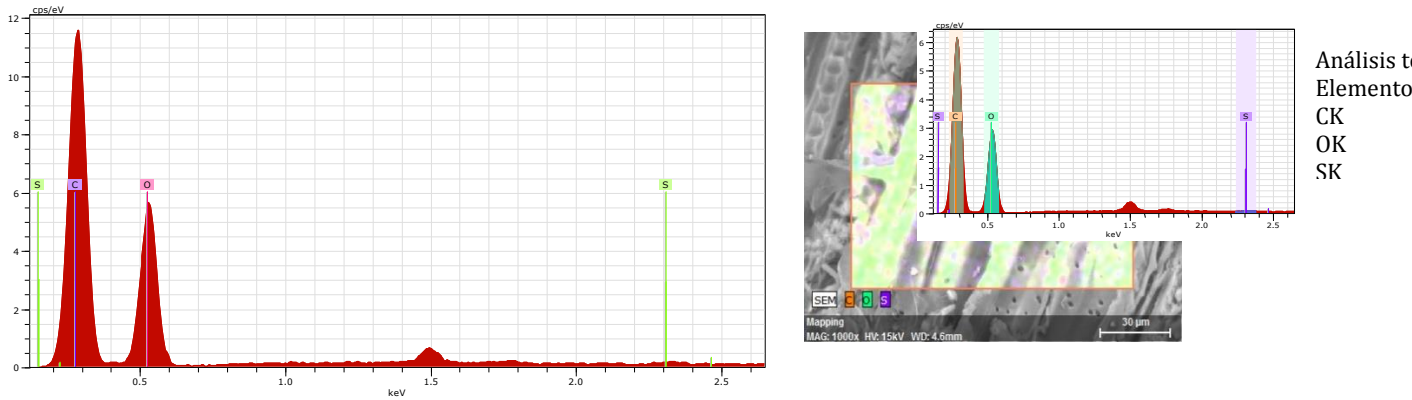


Figura 26. Micrografía MEB a 1000X y análisis EDX de SCM antes y después de la adsorción de Pe

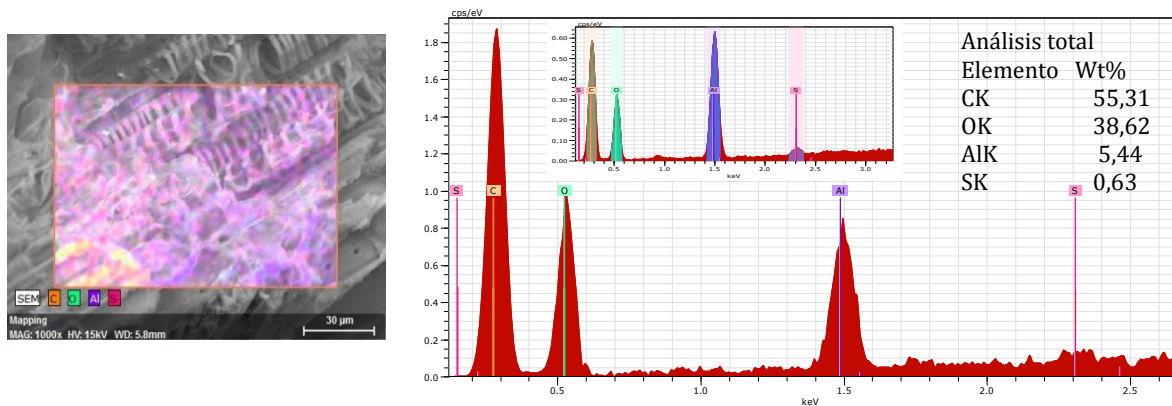


Figura 27. Micrografía MEB a 1000X y análisis EDX de TCM antes y después de la adsorción de Pe

5.4.1 Efecto del pH

5.4.1.1 Adsorbente: Manzanilla y modificados

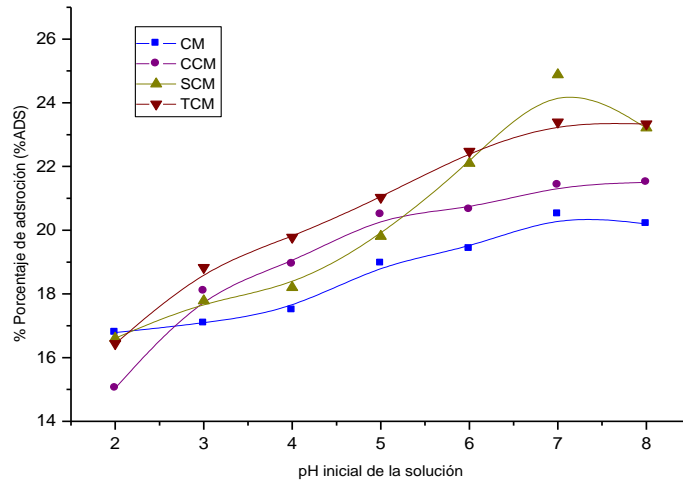


Figura 28. Efecto del pH en la adsorción de penicilina G por parte de la manzanilla y derivados a temperatura ambiente.

En la Figura 28 se observa que el pH óptimo es 7, donde SCM obtiene una adsorción de 25%, seguido de TCM con 23%.

5.4.1.2 Adsorbente: Menta y modificados

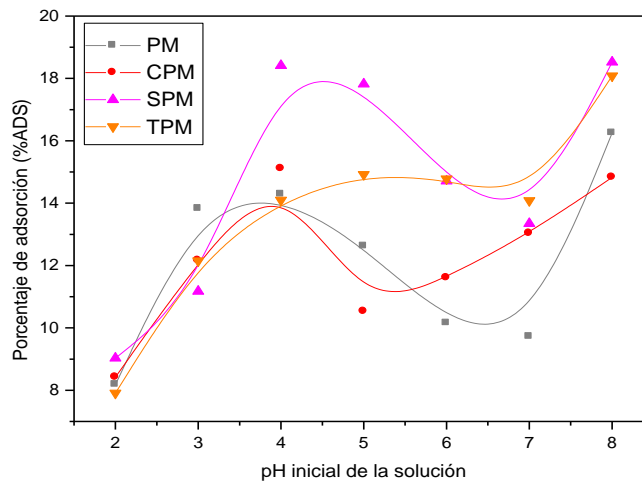


Figura 29. Efecto del pH en la adsorción de penicilina G por parte de la menta y derivados a temperatura ambiente.

En la Figura 29, se observa un comportamiento negativo con el pH, con baja adsorción a pH muy ácido, mediana adsorción a pH 4, ligera adsorción a pH 7 y una máxima adsorción a pH 8 para todos los adsorbentes, tanto TPM y SPM son mejores adsorbentes que CPM y PM con porcentajes de 18,4% y 18,7% respectivamente.

5.4.3 Determinación de la masa óptima de adsorbente

5.4.3.1 Adsorbente: Manzanilla y modificados

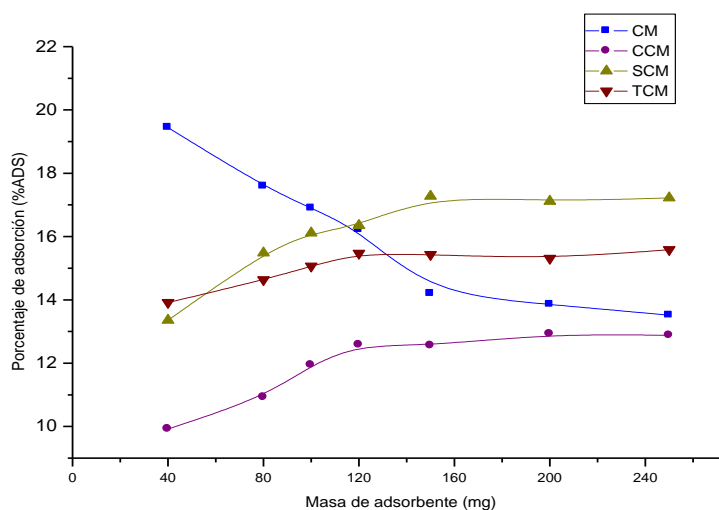


Figura 30. Efecto de la masa de manzanilla y sus derivados en la adsorción de penicilina G a pH 7 y temperatura ambiente

En la figura 30 se observa el efecto de la masa de adsorbente a pH 7, en el caso de CM, la menor dosis es la mejor para obtener un máximo de adsorción, es decir se logra el equilibrio sólo con esa masa; en cambio en los otros la masa debe ser mayor. Tanto SCM y TPM tienen mejores resultados con una masa entre 120-160mg, alcanzando porcentajes de adsorción de 20,4%, 12%, 17,8%, 16% para CM, CCM, SCM y TCM, respectivamente.

5.4.3.2 Adsorbente: Menta y modificados

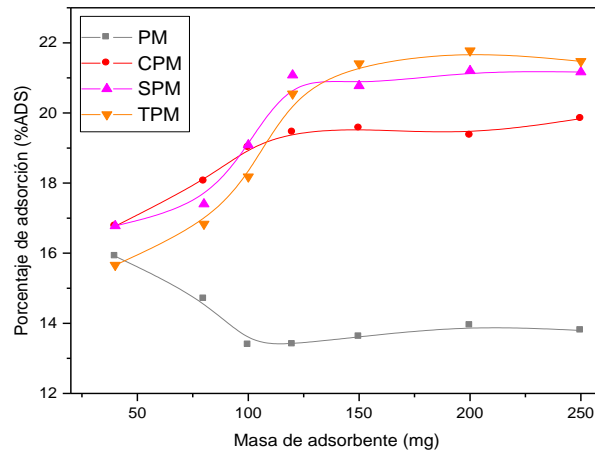


Figura 31. Efecto de la masa de menta y sus derivados en la adsorción de penicilina G a pH 8 y temperatura ambiente

En la figura 31, el PM disminuye su capacidad de adsorción conforme se incrementa la masa de él. En cambio, tanto TPM y SPM logran el máximo con aproximadamente 120 mg, en el caso de CPM, el porcentaje de adsorción es menor. Los tres últimos logran el equilibrio con dicha masa.

5.4.4 Capacidad de adsorción de penicilina G a diferentes concentraciones

5.4.4.1 Adsorbente: Manzanilla y modificados

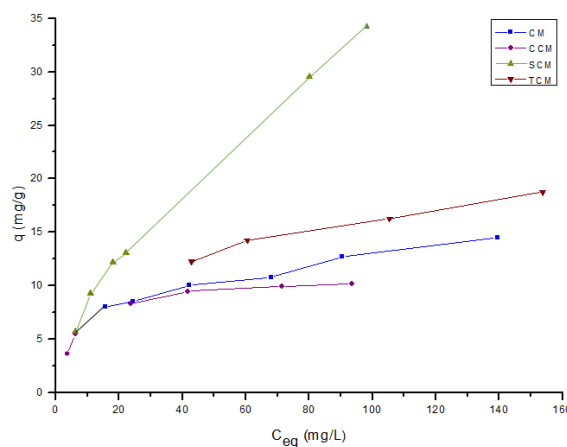


Figura 32. Capacidad de adsorción para la manzanilla y sus derivados en la adsorción de penicilina G a pH 7.

En la Figura 32, se observa la capacidad de adsorción de la manzanilla y derivados, logrando SCM un mayor valor de q (35mg/g), seguido por TCM, CM y CCM.

5.4.4.2 Adsorbente: Menta y modificados

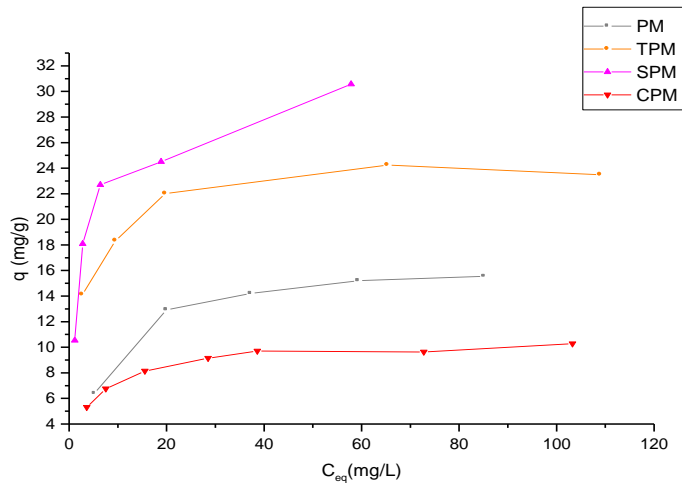


Figura 33. Capacidad de adsorción para la menta y sus derivados en la adsorción de penicilina G a pH 8.

En la Figura 33, se observa que el orden en la capacidad de adsorción de Pe es el siguiente: SPM>TCM>PM>>CPM.

5.4.5 Evaluación del efecto de salinidad

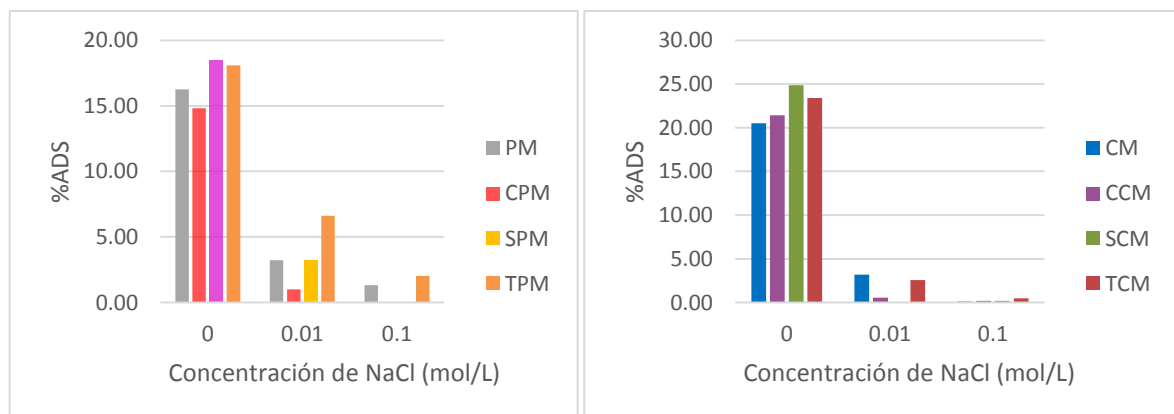


Figura 34. Efecto de salinidad de PM, CM y derivados con concentraciones 0,01 y 0,1 molar de sal

En la Figura 34 se observa el %ADS vs la concentración de NaCl, en ambos casos los adsorbentes mostraron una disminución del porcentaje de adsorción con una concentración de 0,01 M de NaCl, pero con 0,1 M cae notablemente.

5.4.6 Linearización de las isothermas de Langmuir y Freundlich de los adsorbentes

5.4.6.1 Adsorbente: Manzanilla y modificados

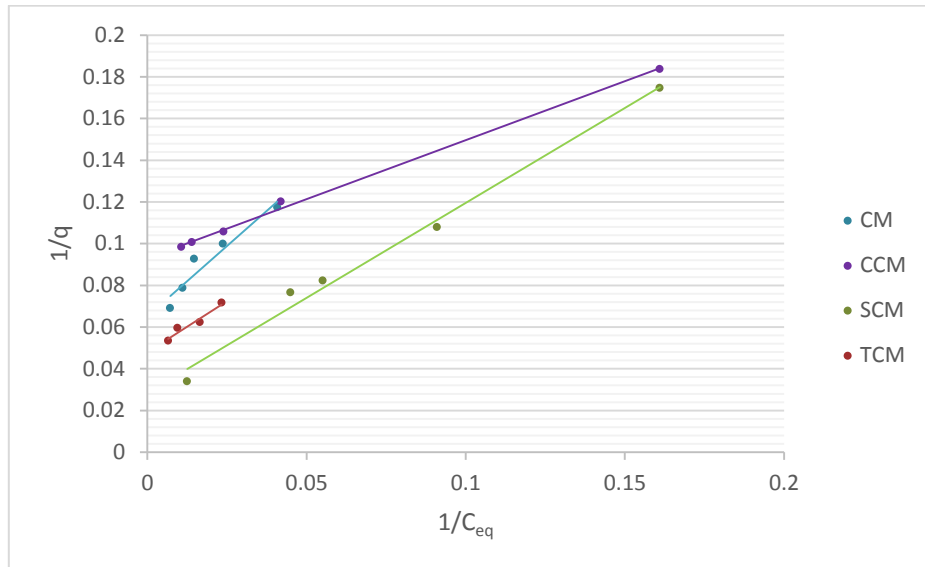


Figura 35. Linearización de la ecuación de Langmuir para CM y derivados

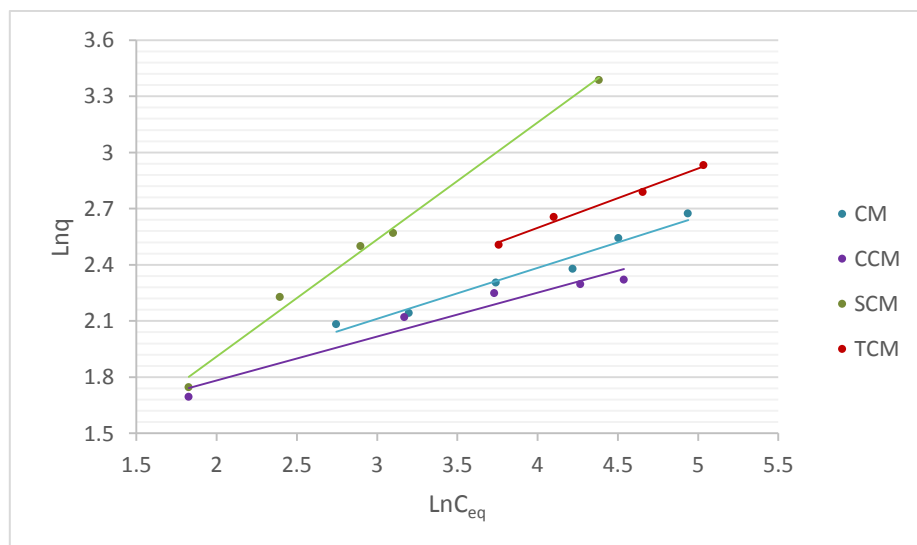


Figura 36. Linearización de la ecuación de Freundlich para CM y derivados

En la Figura 35 y 36 se muestran las linearizaciones de los dos principales modelos matemáticos (Langmuir y Freundlich).

Tabla 5.

Parámetros de adsorción de CM, CCM, SCM y TCM con la penicilina G según las isotermas de Langmuir y Freundlich.

Adsorbente	Isoterma de adsorción					
	Langmuir			Freundlich		
	$q_{m\acute{a}x}$	b	R^2	K_F	n	R^2
CM	13,88	0,78	0,935	3,65	3,67	0,984
CCM	11,12	0,14	0,996	2,83	3,33	0,966
SCM	35,7	0,03	0,995	1,94	1,6	0,997
TCM	20,83	0,5	0,97	3,76	3,13	0,994

5.4.6.3 Adsorbente: Menta y modificados

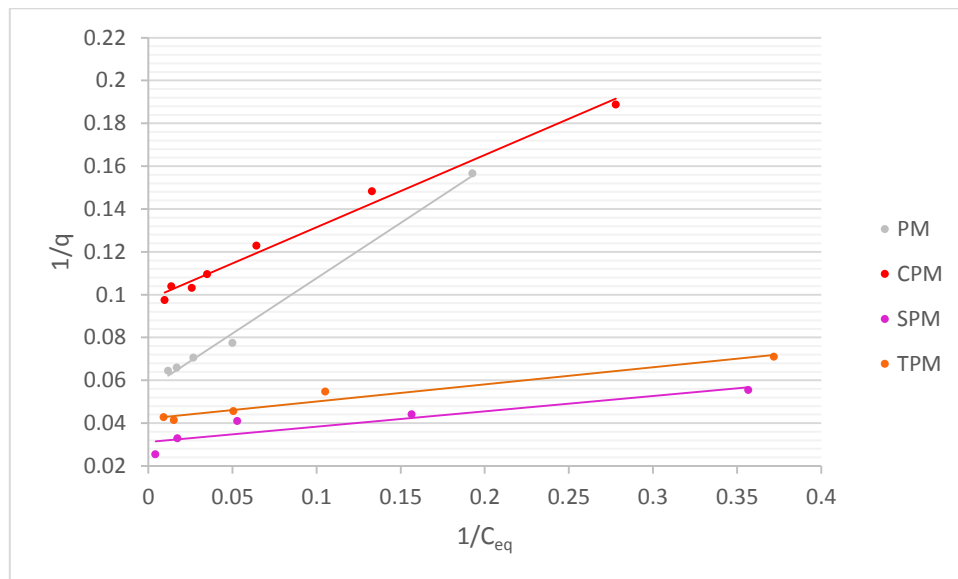


Figura 37. Linearización de la ecuación de Langmuir para PM y derivados

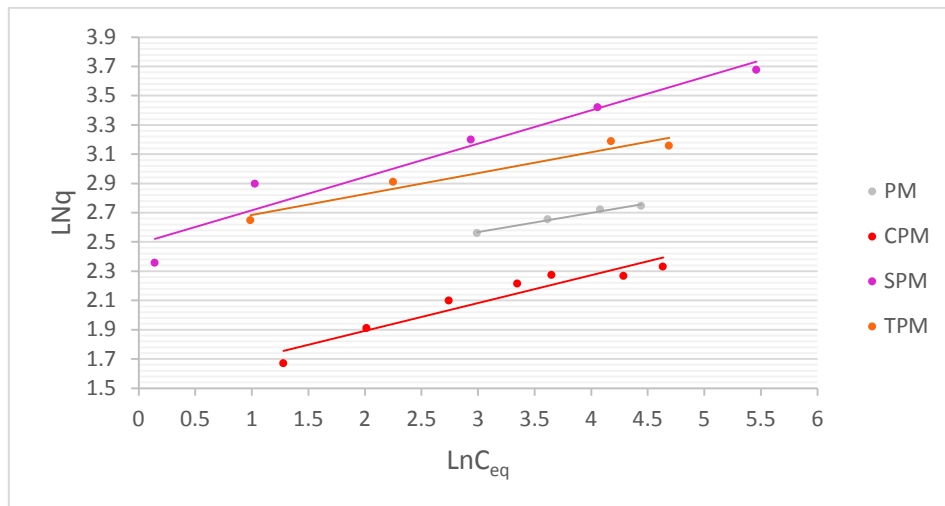


Figura 38. Linearización de la ecuación de Freundlich para PM y derivados

Tabla 6.

Parámetros de adsorción de PM, CPM, SPM y TPM con la penicilina según las isothermas de Langmuir y Freundlich

Adsorbente	Isotherma de adsorción					
	Langmuir			Freundlich		
	q _{máx}	b	R ²	K _F	n	R ²
PM	17,85	0,11	0,997	4,18	3,1	0,981
CPM	10,3	0,3	0,993	3,95	4	0,984
TPM	23,8	0,63	0,9871	12,25	5,74	0,918
SPM	32,3	0,45	0,986	15,48	5,98	0,945

De igual manera, en la Figura 37 y 38, se observan las dos linearizaciones y los parámetros que implican cada una.

5.5 Cinética de adsorción

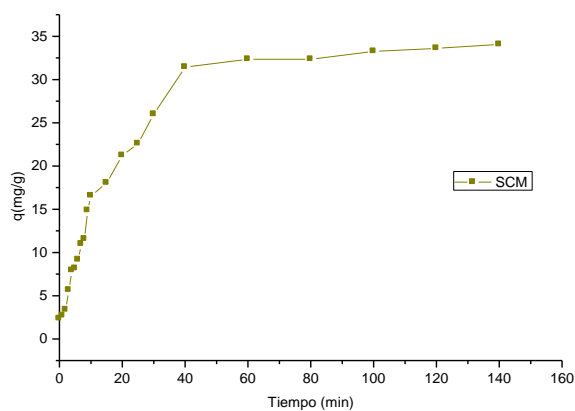


Figura 39. Cinética de adsorción de SCM a pH 7

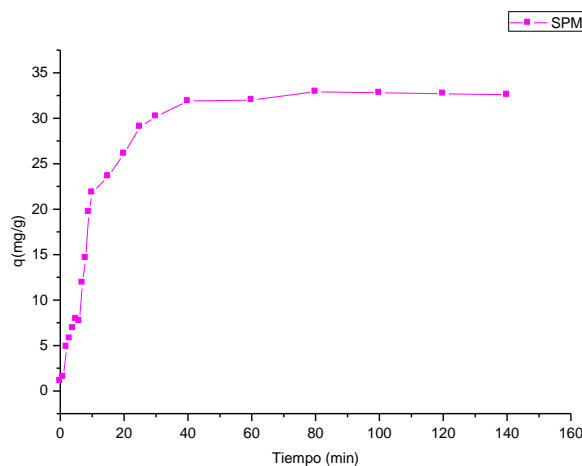


Figura 40. Cinética de adsorción de SPM a pH 8

Tabla 7.

Resultados de la cinética de adsorción de SCM y SPM

MODELO DE PSEUDO-PRIMER ORDEN				
Adsorbente	$-K_1$	$\text{Log}q_e$	$K_1(\text{min}^{-1})$	R^2
SCM	-0,062	3,44	0,062	0,5944
SPM	-0,059	3,41	0,059	0,3458
MODELO DE PSEUDO-SEGUNDO ORDEN				
Adsorbente	$1/q_e$	$1/k_2q_e^2$	$k_2(\text{g/mg} \cdot \text{min})$	R^2
SCM	0,026	0,117	0,0086	0,9893
SPM	0,028	0,123	0,0089	0,9804

En la Tabla 7, se observa los parámetros de los dos modelos cinéticos con los dos adsorbentes que presentaron mayor capacidad de adsorción.

5.6 Elucidación del mecanismo de adsorción

En las Figuras 41, 42, 43 y 44 se muestran los espectros de los adsorbentes sin Pe y con Pe, también se observa que los picos se han movido debido a que determinados grupos funcionales son los responsables de la adsorción de este contaminante.

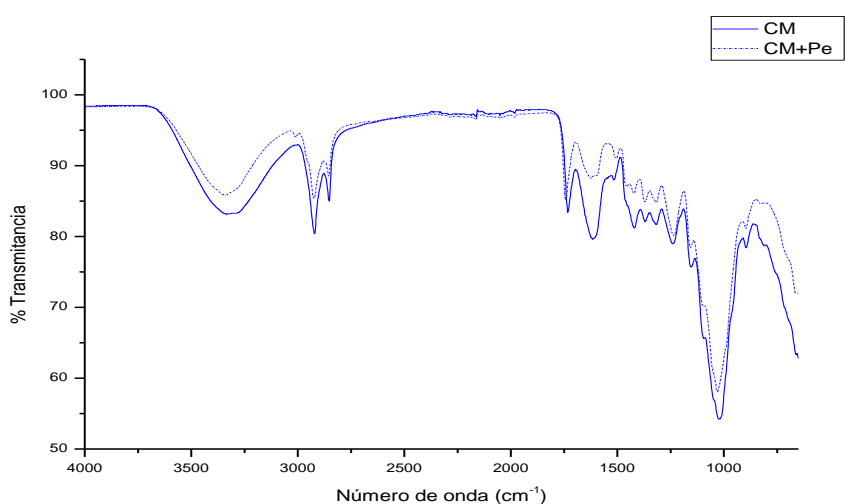


Figura 41. Espectro FTIR de CM y CM + Pe

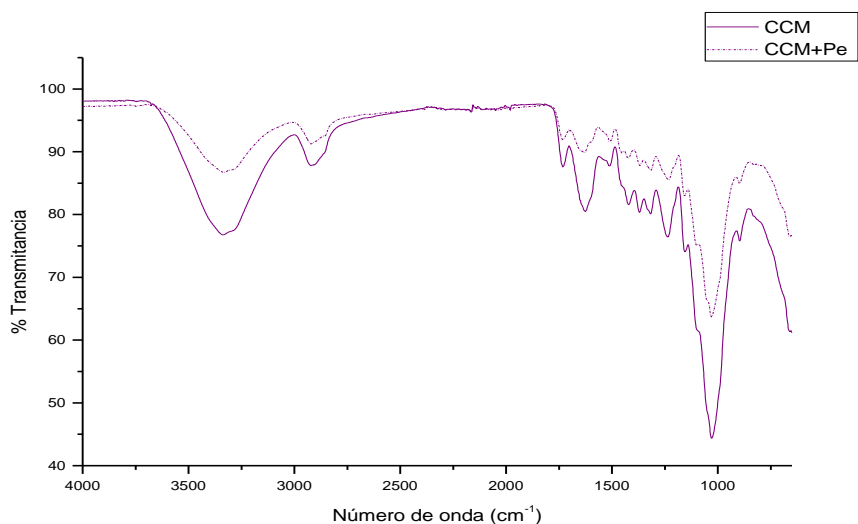


Figura 42. Espectro FTIR de CCM y CCM + Pe

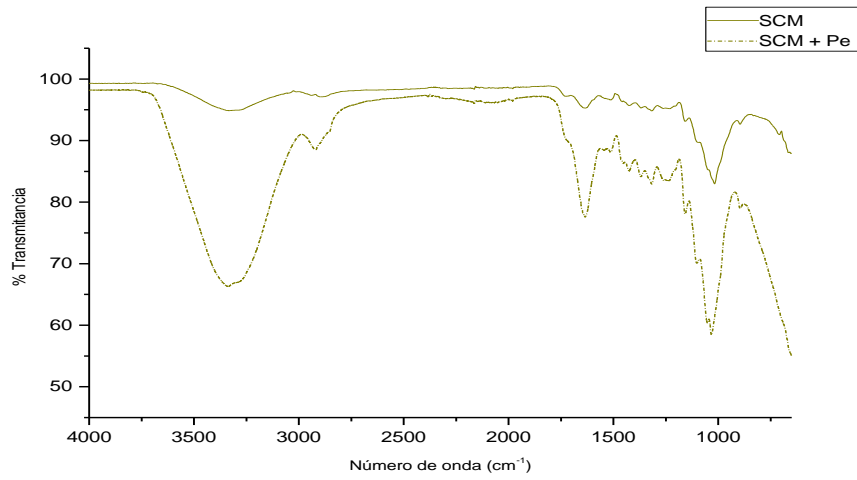


Figura 43. Espectro FTIR de SCM y SCM + Pe

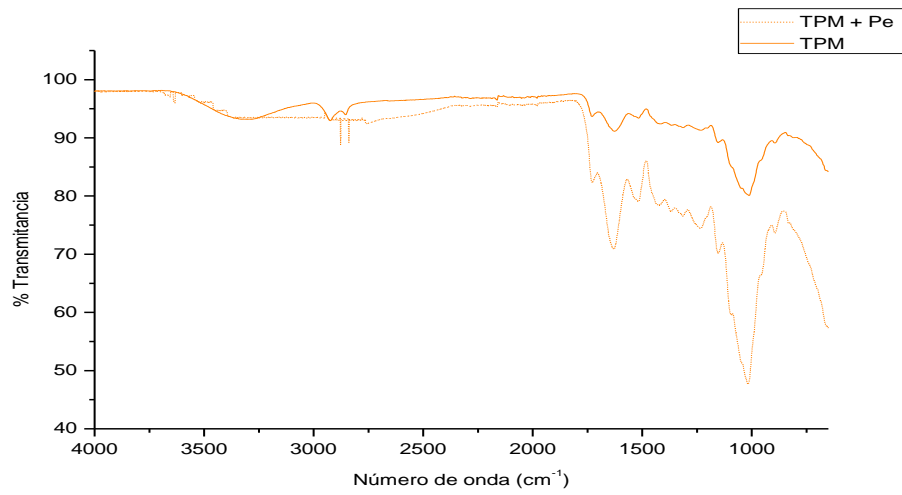


Figura 44. Espectro FTIR de TPM y TPM + Pe

VI. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Cabe señalar que los adsorbentes nativos y modificados fueron donados, dado que el proceso de obtención está fuera de los objetivos de este estudio, pero están descritos en el ítem 4.2.3; básicamente la inserción de grupos sulfónicos y tioles es gracias a la alta densidad electrónica del azufre y su capacidad para ionizarse, al igual que la resonancia en los grupos carboxílicos. El material lignocelulósico ha sido ampliamente usado, como por ejemplo, la cáscara de sandía en la eliminación de pesticidas (Metil Paratión) con un $q_{m\acute{a}x}$ de 24 mg/g mediante un proceso de adsorción física (Susheel, 2011). De igual manera, las hojas de té verde fueron estudiadas como adsorbentes, se obtuvo los siguientes resultados para la eliminación de tres colorantes en los tintes de cabello: azul básico 99 con un $q_{m\acute{a}x}$ de 287,2 mg/g, amarillo básico 57 con un $q_{m\acute{a}x}$ de 120 mg/g y el rojo ácido 18 con un $q_{m\acute{a}x}$ de 58 mg/g (Bellatín, 2014); en base a estos antecedentes, se usó la manzanilla, la menta y sus modificaciones químicas para comprobar la hipótesis propuesta frente a la adsorción de penicilina G de soluciones acuosas.

La textura y análisis morfológico de las muestras se estudió mediante microscopía electrónica de barrido (MEB). De acuerdo a los resultados, el material lignocelulósico tiene una estructura laminar, donde la pared celular es un sistema de poros, capilares, huecos e intersticios además de existir una superficie heterogénea como lo muestra la Figura 14, que representa a la manzanilla nativa (CM), se observa que estos poros no son uniformes en tamaño y forma; tanto la CCM (figura 15a), SCM (Figura 15b) y TCM (Figura 15c) muestran los poros más pronunciados, lo cual indica que ha sufrido las modificaciones respectivas como la carboxilación, sulfonación y tiolación, es decir la pared celulósica tiene una mayor cantidad de cavidades disponibles para la adsorción de este antibiótico. Al igual que este estudio, Vera (2005) realizó la disolución de los componentes de la celulosa mediante acetilación y NaOH al 5%, con lo que se comprobó que hay una mayor cantidad de huecos presentes en la estructura de la fibra y hay pérdida de hemicelulosa con esta modificación química.

Para que un adsorbente sea ideal, debe de tener resistencia térmica y mecánica, lo cual se puede medir en función de la estabilidad térmica, es decir, cuanto más resistente a la temperatura sea, más estable y fuerte son los polímeros que forman el esqueleto del adsorbente. Bajo esta premisa, se estudió el análisis termogravimétrico (TGA) que muestra la masa residual en función de la temperatura. En la Figura 16, se comparan la menta (PM) y la manzanilla (CM) nativa, en la cual la primera muestra una mayor estabilidad, esto se debe a que la CM es una flor y es más frágil en sentido de composición de polímeros estructurales, lo cual permitiría la incorporación de los grupos funcionales con mayor facilidad. Cabe mencionar que la celulosa, hemicelulosa y la lignina poseen temperaturas de descomposición diferentes debido a sus diferentes estructuras químicas. La primera pérdida de peso se detectó entre los rangos de 25-150°C para ambos adsorbentes, que generalmente se relaciona con la pérdida de agua como a la descomposición de compuestos de bajo peso molecular remanentes del proceso de extracción (etanol y acetona), la segunda pérdida ocurre desde los 250-350°C, indicio de la descomposición de la celulosa, en el caso de la CM, el residuo sólido fue 30% y para PM fue 50%; la hemicelulosa se descompone entre los 150-250°C; la descomposición de la lignina se detectó desde los 350-600°C, con lo que demostraría haber un mayor porcentaje de celulosa y menor cantidad de material no-celulósico en los adsorbentes nativos (Morán, 2008). Por otro lado, se aprecia que en la Figura 17, la CPM muestra un ligero aumento en la estabilidad, esto podría explicarse al estado de oxidación del grupo carboxilo, es decir, ya no puede oxidarse más (máximo estado de oxidación de una muestra orgánica); en cambio, TPM y PM, se ven influenciados por acción del calor. El aumento de la masa residual en el caso de SPM (35%), CPM (30%) y TPM (28%) indica que las inserciones de estos grupos funcionales están alterando el proceso de degradación con respecto a la del material no modificado. En el caso de la menta, las temperaturas para la descomposición térmica son parecidas a la manzanilla, al igual, SPM tiene la temperatura más baja para la descomposición. Cabe resaltar también que el objetivo de hacer un análisis termogravimétrico es aproximarse a la composición estructural de biopolímeros en la muestra, en este

caso, el mayor porcentaje le corresponde a la celulosa y en menor cantidad la lignina, este tipo de caracterización es crucial, porque es el punto de partida para realizar las modificaciones químicas, por lo tanto es en la celulosa donde se van a insertar la mayor parte de grupos funcionales.

Como era de esperarse, el material lignocelulósico está mayoritariamente compuesto por carbohidratos, principalmente celulosa (Rincón, 2014), como lo demuestra la Figura 18 y 19, donde los picos de 3326 cm^{-1} (PM) y 3328 cm^{-1} (CM) son atribuidos al estiramiento O-H y 1732 y 1727 cm^{-1} para los grupos carbonilo C=O (cetonas cíclicas pentagonales, compuestos carbonílicos α,β -insaturados). Los picos a 2917 y 2923 cm^{-1} se le asignan a la presencia de los grupos metilo y metileno; a 2850 cm^{-1} se observa una pequeña banda debido a la tensión $-\text{CH}_2$, teniendo una mayor proporción la CM en comparación con la PM.

La señal de 1012 a 1027 cm^{-1} se asigna al estiramiento C-OH asignado a alcoholes primarios y una banda de 1155 y 1161 cm^{-1} atribuidos a fenoles o alcoholes terciarios; en este caso la menta presenta esa banda con mayor proporción. En base a investigaciones se ha detectado que la lignina presenta picos característicos en el rango de 1500 cm^{-1} – 1600 cm^{-1} correspondientes a la vibración de la estructura de anillos aromáticos, en este caso, esta señal se registra a los 1613 cm^{-1} (CM) y 1610 cm^{-1} (PM). Del mismo modo, el pequeño pico de 1727 cm^{-1} (PM) y 1732 cm^{-1} (CM) podría deberse a la presencia de pequeñas cantidades de hemicelulosa, la cual contiene mayor cantidad de grupos C=O (Vera, 2006).

En el espectro de la Figura 20 para la manzanilla y derivados, la señal característica de los grupos hidroxilos dada a 3326 cm^{-1} disminuye en el caso de TCM Y SCM, esto se justifica debido a la reducción de grupos alcohol (-OH) para permitir la incorporación de $-\text{SH}$ y $-\text{SO}_3\text{H}$; en cambio el pico de CCM aumentó por tener estiramiento O-H y estiramiento C=O. El pico de 2923 cm^{-1} se debe al estiramiento C-H sp^3 , con lo cual en general disminuyó la cantidad de estos grupos debido a la hidrólisis parcial de ciertos esteres (que poseen grupos alquilo), de igual manera hay una variación en la banda 1732 cm^{-1} , perteneciente a los

grupos C=O. Las bandas que están alrededor de 1000 cm^{-1} son debido al estiramiento C-OH de los grupos hidroxilos y ácidos carboxílicos, por eso la banda de CCM es la mayor de todas. Las señales de los grupos tiol y sulfonilo (C-S, 667 cm^{-1}) están situadas en la región de la “huella digital” (Liang, 2011), la cual está saturada de picos y eso impide la determinación exacta; sin embargo, los cambios observados en los grupos -OH evidencian que hubo un cambio en la estructura. Resultados similares se obtuvieron para la menta (Figura 21).

La Figura 22 y 23, muestran las dos micrografías MEB de los adsorbentes nativos y el análisis EDX de los mismos, aquí se observa el gran porcentaje de carbono y oxígeno propio del material lignocelulósico, sin embargo; existe una diferencia entre la manzanilla y la menta, ya que la primera tiene menor cantidad de oxígenos (34,05%) que la segunda (45,2%), esto puede deberse a los diferentes compuestos que existen en la menta, por ejemplo, fenoles, los cuales son grupos activos en el proceso de adsorción. En la Figura 24, se aprecia que sí hubo adsorción de penicilina en la superficie del adsorbente, ya que hay un pequeño porcentaje de azufre perteneciente a la estructura de este contaminante. De igual manera, se observa en la Figura 25, los espectros antes y después de la adsorción para CCM, aquí el porcentaje de azufre es bajo con respecto a la adsorción para SCM (0,13%) y TCM (0,63%). Según las micrografías, el aspecto morfológico de SCM y TCM no han sufrido alteración comparada con el MEB de la Figura 15.

Para la determinación del pH óptimo, se corrió la penicilina G en el rango UV-visible, encontrándose que la longitud de onda de máxima absorbancia era 220nm, con este valor se trabajó. En la Figura 28 y 29 se observó que la sulfonación y tiolación presentaron los mayores porcentajes de adsorción, ya que al tener el adsorbente y el antibiótico azufre, la formación de puente de sulfuro es muy posible, de igual manera la formación de dipolo-dipolo y/o puentes de hidrógeno. En el caso de la carboxilación, el porcentaje de adsorción es bajo debido a la formación de puentes de hidrógeno internos entre los grupos carboxilo.

Por otro lado, a pH 2 se reporta la menor adsorción dada la neutralidad de la Pe, que no forma interacciones moleculares fuertes. En la figura 29, el comportamiento no es lineal del todo, es decir no todos los adsorbentes coinciden en un pH óptimo, en este caso un pH ácido 4-5 reporta una adsorción alta, pero a pH 8 todos alcanzan la adsorción máxima. Por lo tanto, en ambos resultados se observó que al aumentar el pH, se incrementa la adsorción (cerca del valor neutro). Este valor de pH experimental es propicio para una futura aplicación en aguas superficiales, ya que su pH varía dentro del rango normal de 6,5 y 8.5, de acuerdo a Senamhi.

En la Figura 30, se observa el efecto de masa de CM, donde la masa de 40mg es suficiente para lograr la máxima adsorción; CCM, SCM y TCM alcanzan el equilibrio con una masa de 120 mg de adsorbente, de allí para adelante, el porcentaje de adsorción es constante. En la Figura 31, PM alcanza un máximo de adsorción con 40 mg de adsorbente; CPM, SPM y TPM necesitan 120 mg para alcanzar el equilibrio.

En la Figura 34 y 35, se evaluó el efecto de la salinidad, usando NaCl a concentraciones de 0,01M y 0,1M. Básicamente, se observó que hubo una disminución del porcentaje de adsorción, es decir, con 0,01M de sal, todavía se observa que hay una afinidad penicilina-adsorbente, pero con 0,1M, el porcentaje cae notablemente, debido a la competencia entre el antibiótico y el Na^+ por los sitios activos del adsorbente (sulfónicos, tioles, carboxílicos).

La Tabla 5 y 6 muestran los valores resultantes del proceso de linearización de la isoterma de Langmuir y Freundlich. En la Tabla 5, la capacidad de adsorción ($q_{\text{máx}}$) para CM fue 13,8mg/g, cabe resaltar que la manzanilla tiene una mayor adsorción que su modificación carboxilada (CCM: 11,1mg/g), es decir los grupos OH pertenecientes a la cadena del carbohidrato logran tener una mayor interacción que los grupos COOH, a pesar que estos tienen una mayor densidad electrónica no logran tener una máxima adsorción, ya que el pKa de un ácido orgánico está alrededor de 5, es decir a pH 7, al que se trabajó, la forma

desprotonada predomina, a diferencia de un grupo alcohol, que su pKa está alrededor de 16. Aquí está presente la interacción puente de hidrógeno. SCM y TCM presentan la mayor capacidad de adsorción, 35,7 mg/g y 20,8 mg/g, respectivamente, debido a la presencia del azufre; de igual manera se ha reportado la eliminación de ranitidina (85 mg/g) por grupos fosfato en la celulosa modificada (Bezerra, 2014). Teniendo en cuenta los valores de R^2 , se podría decir que para la familia de la CM, el modelo que más se ajusta es Freundlich, lo cual se restringe a una monocapa, no hay interacción entre las moléculas de antibiótico adyacentes. Para la menta (Tabla 6), la adsorción fue de 17,8mg/g, la cual es mayor que CPM, CM y CCM, lo cual demuestra que la composición de biopolímeros nativos (presencia de OH) tiene mejores resultados. De igual manera TPM y SPM tienen los valores más altos de adsorción, 23,8 mg/g y 32,3 mg/g, respectivamente, en este caso el modelo que más se ajusta es Langmuir. Una de las variables de la ecuación de Freundlich es “n”, que representa la afinidad adsorbente-adsorbato; para esto, los valores registrados son mayores que la unidad, por lo que se considera una adsorción positiva. Por otro lado, la eliminación de penicilina G ha sido poco estudiada, entre ellos, mediante el uso de un hongo *Rhizopus arrhizus*, reportándose un $q_{m\acute{a}x}$ de 459 mg/g, cabe resaltar que el problema son las condiciones de crecimiento de dicho hongo (Aksu, 2005); también se estudió la eliminación de antibióticos (carbadox, sulfacloropiridazina, sulfadimetoxina, sulfamerazina, sulfametazina, sulfatiazola, y trimetoprima) mediante el uso de métodos convencionales como osmosis reversa, oxidación con ozono y cloro, etc, el problema radica en la formación de subproductos (Adams, 2002).

Cabe mencionar que la capacidad máxima de adsorción para la menta nativa es de 17,9 mg/g y para manzanilla 13,8 mg/g; el valor del primero es alto sin necesitar modificación alguna, esto se confirma gracias al análisis por EDX de las Figuras 22 y 23 donde varía el porcentaje de oxígeno.

En la figura 40 y 41, se presenta la cinética de adsorción de los dos mejores adsorbentes, donde SCM alcanza el equilibrio de adsorción en 40 minutos mientras que con SPM de 30 a 40 minutos. El modelo matemático al que se ajustan es de un pseudo-segundo orden, debido a sus coeficientes de correlación (R^2) como se observa en la Tabla 7.

En la Figura 42, se observa que el pico correspondiente a la señal de OH se ha movido un poco, lo cual demuestra que es el responsable para la adsorción de la penicilina, esto es mucho más visible en el caso de CCM (Figura 43), ya que ha aumentado la señal de C=O y OH; para SCM (Figura 44) el cambio se registra en la zona de la “huella digital” con la formación de puentes disulfuro, y para TCM (Figura 45), la zona de OH (3300 cm^{-1}) es la que se ha movido, lo que representa formación de puentes de hidrógeno; la intensidad en el pico (1700 cm^{-1}) de C=O también se ha movido, lo cual indicaría la interacción dipolo-dipolo entre antibiótico y adsorbente.

VII. CONCLUSIONES

- ✓ Basados en la microscopía electrónica de barrido (MEB), CM y PM presentan una morfología similar, y sus modificaciones químicas muestran cambios en la superficie del adsorbente.
- ✓ Mediante el análisis termogravimétrico (ATG) se logró elucidar que la celulosa era el biopolímero en mayor proporción y la lignina en menor cantidad.
- ✓ La caracterización por FTIR de los adsorbentes que tenían azufre fue elucidada mediante el acortamiento de la intensidad del pico a 3300 cm^{-1} .
- ✓ El pH óptimo de máxima adsorción fue 7 para la familia de la manzanilla y 8 para la menta.
- ✓ La masa óptima para los adsorbentes sulfonados, tiolados y carboxilados fue de 120 mg, y para los nativos fue 40 mg.
- ✓ La salinidad disminuyó notablemente el porcentaje de adsorción, sólo TCM y TPM tuvieron mejores resultados.
- ✓ El q_{max} para CM fue 13,88 mg/g y 17,85 mg/g para PM por el mayor porcentaje de oxígeno (45%) en su composición estudiado por EDX.
- ✓ El porcentaje de azufre observado en el análisis por EDX es bajo (0,63%); pero representativo.
- ✓ De las 3 modificaciones realizadas, tanto la tiolación como la sulfonación obtuvieron los mejores resultados, por lo que el azufre tiene una mejor capacidad de adsorción para la penicilina G que los carboxilos.
- ✓ Los modelos de Langmuir y Freundlich son los que más se ajustan para la familia de la menta y manzanilla, respectivamente.

- ✓ SCM y SPM alcanzan el equilibrio de adsorción en 40 minutos, el modelo matemático al que se ajustan es de un pseudo-segundo orden.
- ✓ Las fuerzas intermoleculares que están implicadas en el proceso de adsorción son puente de hidrógeno, puente disulfuro y dipolo-dipolo, por lo tanto el mecanismo de adsorción es mixto.

VIII. RECOMENDACIONES

- ✓ Autoclavar tanto las muestras como los adsorbentes.
- ✓ Realizar un estudio in situ de la presencia de Penicilina G en las plantas de tratamiento de agua, como Sedapal.
- ✓ Investigar la selectividad del adsorbente frente a otros contaminantes.
- ✓ Estudiar el proceso de adsorción mediante la inserción de otros grupos funcionales, como las aminas.
- ✓ Se puede realizar un estudio en paralelo con carbón activado a las mismas condiciones experimentales para comparar los resultados.

IX. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Braga B, Hespanhol I, Conejo J, Barros L, Spencer M, Porto M, Nucci N. Introdução à Engenharia Ambiental. 2ª ed. São Paulo: Prentice Hall; 2005. p. 33-35.
2. Mottaleb, Meziani, Arafat, Wahab. Emerging Micro-Pollutants Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs) Contamination Concerns in Aquatic Organisms- LC/MS and GC/MS Analysis. In Emerging Micro-Pollutants in the Environment: Occurrence, Fate, and Distribution. Washington: ACS Symposium Series American Chemical Society; 2015. p. 43-74.
3. Fram MS, Belitz K. Occurrence and concentrations of pharmaceutical compounds in groundwater used for public drinking-water supply in California. Science of the Total Environment. 2011; 409 (18). p. 3409-3417.
4. Metcalfe C.D, Miao X.S., Koenig B.G, Struger J. Distribution of acidic and neutral drugs in surface waters near sewage treatment plants in the lower Great Lakes, Canada: Environmental Toxicology and Chemistry; 2003. p. 2881-2889.
5. Kathleen Holloway, Liset van Dijk. The world medicines situation 2011. Rational use of medicines. WHO: Geneva; 2011. p. 2-9.
6. Center for Disease Dynamics, Economics & Policy 2015. State of the World's Antibiotics. Washington: CDDEP; 2015. p. 26-32.
7. Veronika J. Wirtz, Anahí Dreser, Ralph Gonzales. Tendencias en el consumo de antibióticos en ocho países latinoamericanos. Washington: Rev. Panamericana Salud Pública. 2010; 27 (3). p. 219-225.
8. BV Sorbex Company. [sede web]. [Acceso el 21 de setiembre del 2016]. Disponible en: <http://www.bvsorbex.net/>
9. Honeywell UOP. [sede web]. [Acceso el 21 de setiembre del 2016]. Disponible en: <https://www.uop.com/products/adsorbents/>

10. Yu Liu y Jianlong Wang. Fundamentals and applications of biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics. New York: Nova science publishers; 2009. p. 30-32, 155-157, 119-125.
11. W. Wafwoyo, C.W. Seo, W.E. Marshall. Utilization of peanut shells as adsorbents for selected metals. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 1999; 74(11). p. 1117–1121.
12. S.S. Ahluwalia, D. Goyal. Removal of heavy metals by waste tea leaves from aqueous solution. *Engineering in life Sciences*. 2005; 5(2). p. 158–162.
13. M.A. Hashim, K.H. Chu. Biosorption of cadmium by brown, green and red seaweeds. *Chemical Engineering Journal*. 2004; 97 (2). p. 249–255
14. Redding LE, Cubas-Delgado F, Sammel MD. The use of antibiotics on small dairy farms in rural Peru. *Preventive veterinary medicine*. 2014; 113(1). p. 88-95.
15. Bellatin L, Herrera O, Navarro A, Sun R, Llanos B. Study on the biosorption of basic yellow 57 dye, basic blue 99 and acid red 18 from hair dyes onto Green tea leaves. *Rev Sociedad Química del Perú*. 2014; 80(1). p. 9-23
16. Aksu, Zümriye, TUNÇ, Özlem. Application of biosorption for penicillin G removal: comparison with activated carbon. *Process biochemistry*. 2005; 40(2). p. 831-847.
17. Eckhard Worch. Adsorption technology in water treatment: fundamentals, processes and modeling. Alemania. 2012. p. 1-9.
18. Izquierdo F, Cunill F, Tejero J, Iborra M, Fité C. Cinética de las reacciones químicas. Barcelona: Ed. Universitat de Barcelona. 2004. p. 160-162.
19. Ariane Torquato da Silva. Influência da temperatura na adsorção do corante azul de metileno utilizando serragem de *Pinus elliottii* como um adsorbente alternativo: um modelo para o tratamento de efluentes têxteis. Florianópolis. 2005. p. 9-10.
20. Izabela Michalak, Katarzyna Chojnacka, Anna Witek-Krowiak. State of the Art for the Biosorption Process—a Review. *Biochem Biotechnol*. 2013. p. 1393–1395.
21. Procesos de bioremediación. [sede web]. [Acceso el 14 de noviembre de 2015]. Disponible en: http://datateca.unad.edu.co/contenidos/358025/Material_online/leccin_15_sorcin_y_biosorcin.html
22. José Rincón M, Electo Silva L. Bioenergía: Fuentes, conservación y sostenibilidad. Red Iberoamericana de Aprovechamiento de Residuos Orgánicos en Producción de Energía. 2014. p. 140-144

23. Gao, J.F., Zhang, Q., Su, K., Chen, R.N., Peng, Y.Z. Biosorption of Acid Yellow 17 from aqueous solution by non-living aerobic granular sludge. *J. Hazard. Mater.* 2010; 174. p. 215–225.
24. Susheel, Avérous. *Biopolymers: biomedical and environmental applications. Modified cellulose fibres as a biosorbent for the organic pollutants.* USA: Scrivener Wiley; 2011. p. 483-486.
25. Chamomile [sede web]. [Acceso el 26 de octubre de 2015]. Disponible en: <http://www.drugs.com/npp/chamomile.html>
26. Karnitz, Osvaldo. Adsorption of heavy metal ion from aqueous single metal solution by chemically modified sugarcane bagasse. *Bioresource Technology.* 2007; 98(6). p. 1291-1297.
27. Liang Sha, Guo Xueyi, Tian Qinghua. Adsorption of Pb^{2+} and Zn^{2+} from aqueous solutions by sulfured orange peel. *Desalination.* 2011; 275(1). p. 212-216.
28. Hokkanen Sanna, Bhatnagar Amit, Sillanpää Mika. A review on modification methods to cellulose-based adsorbents to improve adsorption capacity. *Water research.* 2016; 91. p. 156-173.
29. Bezerra, Roosevelt. Phosphated cellulose as an efficient biomaterial for aqueous drug ranitidine removal. *Materials.* 2014; 7(12). p. 7907-7924.
30. Water Quality association. Pharmaceuticals, personal care products and endocrine disrupting compounds. [sede web]. [Acceso el 26 de mayo de 2016]. Disponible en: <https://www.wqa.org/Learn-About-Water/Contaminants-of-Emerging-Concern/Pharmaceuticals-Personal-Care-Products-and-Endocrine-Disrupting-Compounds>
31. Kadurina M, Bocheva G, Tonev S. Penicillin and semisynthetic penicillins in dermatology. *Clin Dermatol.* 2003; 21(1). p. 12–23
32. William J. Deutsch, Randy Siegel. *Groundwater Geochemistry: Fundamentals and Applications to Contamination.* USA: Lewis publishers; 2000. p. 51-54
33. Carballo Suárez. *Introducción a la catálisis heterogénea.* Colombia. Universidad Nacional de Colombia; 2002. p. 70-75
34. Liimatainen, Henriikki. Sulfonated cellulose nanofibrils obtained from wood pulp through regioselective oxidative bisulfite pre-treatment. *Cellulose.* 2013; 20(2). p. 741-749.

35. Wang S., Wang L., Kong W., Ren J., Liu C., Wang K, She D. Preparation, characterization of carboxylated bamboo fibers and their adsorption for lead (II) ions in aqueous solution. *Cellulose*. 2013; 20(4). p. 2091-2100.
36. Introduction to Fourier Transform Infrared Spectrometry. [sede web]. [Acceso el 14 de noviembre de 2015]. Disponible en: <http://mmrc.caltech.edu/FTIR/FTIRintro.pdf>
37. Morán J. Extracción de celulosa y obtención de nanocelulosa a partir de fibra de sisal-caracterización. 2do Encuentro de Jóvenes Investigadores en Ciencia y Tecnología de Materiales. Asociación Argentina de Materiales. 2008. [sede web]. [Acceso el 23 de setiembre de 2016]. Disponible en: http://www.materiales-sam.org.ar/sitio/biblioteca/jovenesSAM08/Trabajos_completos/14.Materiales%20Naoestructurados/14067MoranJ.pdf
38. Vera A., Analía Vázquez. Influence of fiber chemical modification procedure on the mechanical properties and water absorption of MaterBi-Y/sisal fiber composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2006; 37(10). p. 1672-1680.
39. Senamhi. Dirección general de hidrología y recursos hídricos. Monitoreo de la calidad de agua de los ríos en el Perú. 2007. [sede web]. [Acceso el 22 de setiembre de 2016]. Disponible en: www.senamhi.gob.pe/main_down.php?ub=est&id=hidro_monCalAqua_peru08
40. Adams, Craig. Removal of antibiotics from surface and distilled water in conventional water treatment processes. *Journal of environmental engineering*. 2002; 128(3). p. 253-260.

X. ANEXOS

Anexo 1. Graficas experimentales

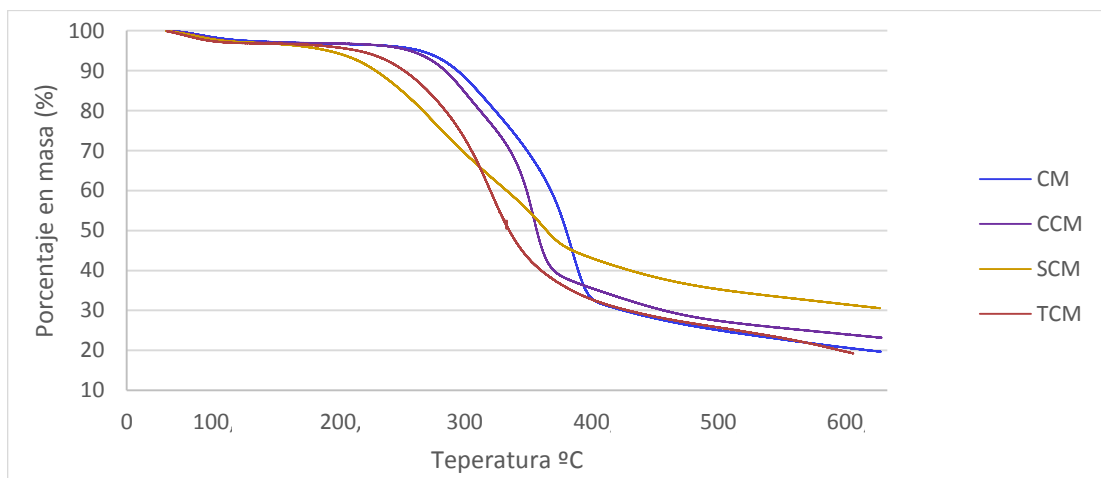


Figura 45. Análisis termogravimétrico de la CM y derivados

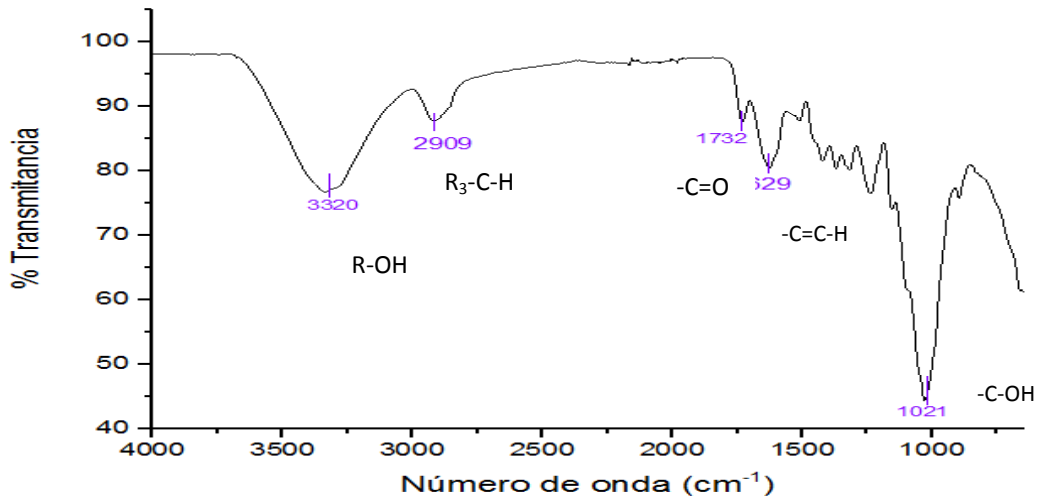


Figura 46. Espectro FTIR de la manzanilla carboxilada (CCM)

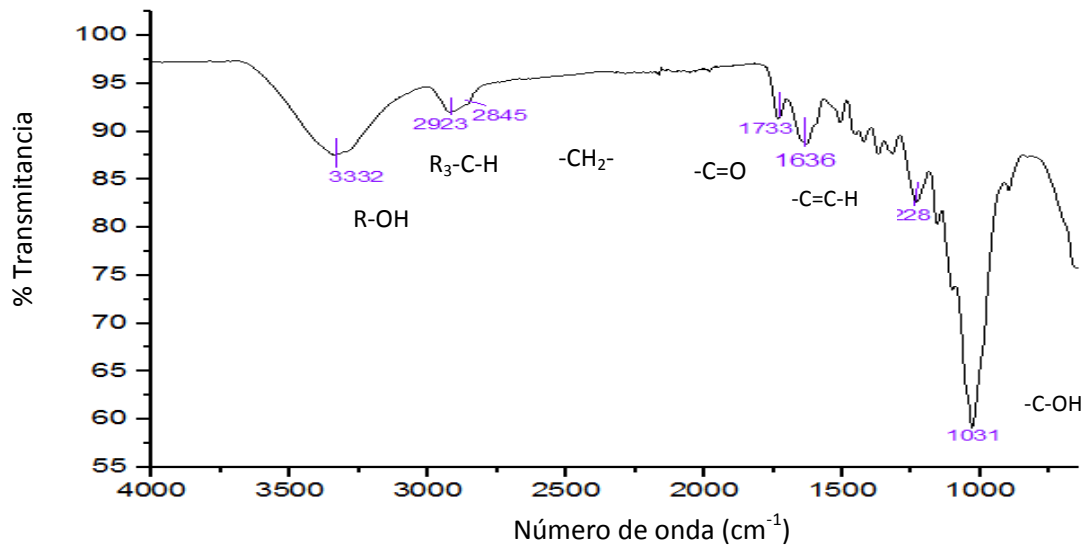


Figura 47. Espectro FTIR de la manzanilla sulfonada (SCM)

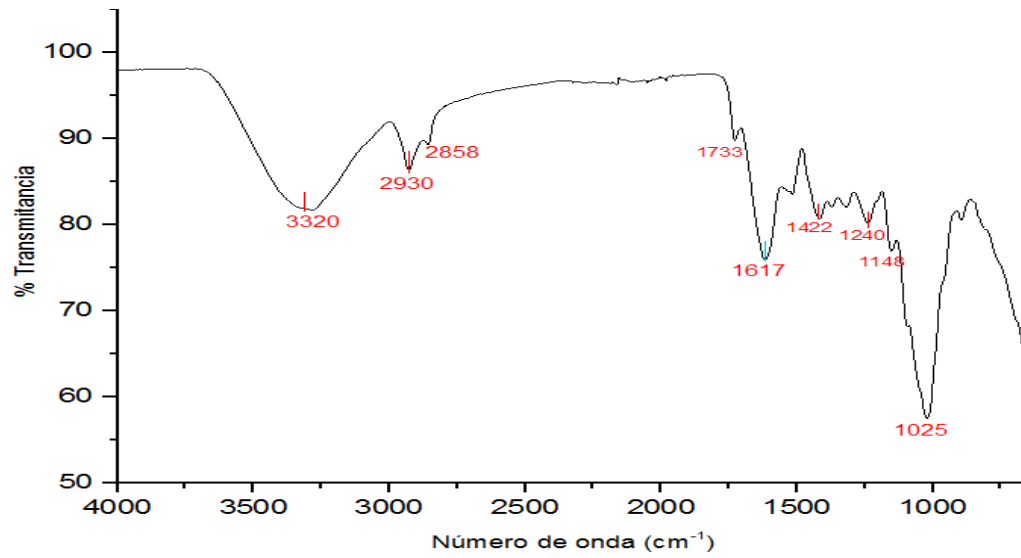


Figura 48. Espectro FTIR de la menta carboxilada (CPM)

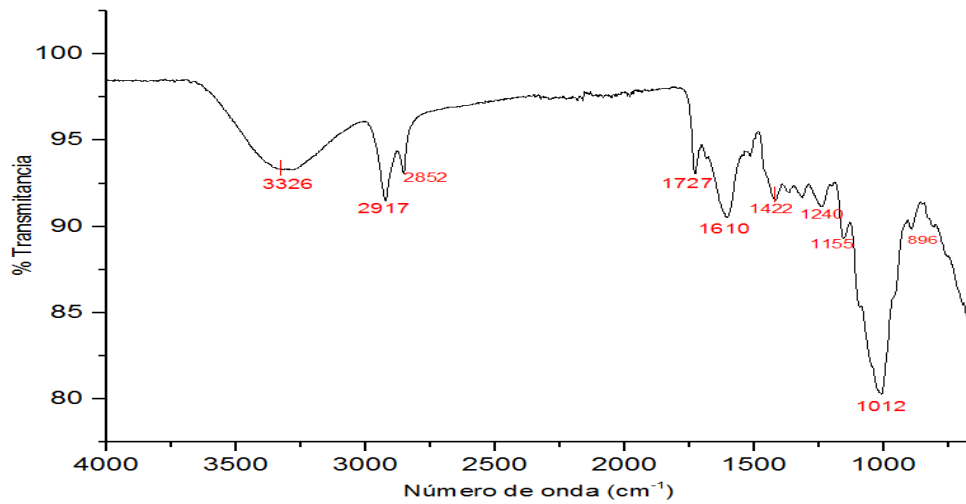


Figura 49. Espectro FTIR de la menta sulfonada (SPM)

Anexo 2. Resultados experimentales

Tabla 8. Efecto del pH utilizando 50mg de CM, 50ppm de solución de Pe, 50mL de solución, temperatura ambiente y 250rpm.

pH	BK	A	B	AB	CTRL	AB-CTRL	%ADS	
2		0,878	0,944	0,951	0,947	0,217	0,730	16,790
3		0,915	0,950	0,949	0,949	0,190	0,759	17,076
4		0,874	0,919	0,919	0,919	0,198	0,721	17,489
5		0,902	0,951	0,938	0,944	0,213	0,731	18,959
6		0,927	0,946	0,948	0,947	0,200	0,747	19,413
7		0,875	0,914	0,916	0,915	0,219	0,696	20,509
8		0,948	0,962	0,960	0,961	0,204	0,756	20,195

Tabla 9. Efecto del pH utilizando 50mg de CCM, 50ppm de solución de Pe, 50mL de solución, temperatura ambiente y 250rpm.

pH	BK	A	B	AB	CTRL	AB-CTRL	%ADS	
2		0,878	0,956	0,946	0,951	0,205	0,746	15,042
3		0,915	0,947	0,942	0,944	0,194	0,749	18,091
4		0,874	0,918	0,915	0,917	0,208	0,708	18,936
5		0,902	0,942	0,950	0,946	0,228	0,717	20,494
6		0,927	0,947	0,947	0,947	0,212	0,735	20,648
7		0,875	0,930	0,927	0,928	0,240	0,688	21,417
8		0,948	0,967	0,970	0,968	0,224	0,744	21,502

Tabla 10. Efecto del pH utilizando 50mg de SCM, 50ppm de solución de Pe, 50mL de solución, temperatura ambiente y 250rpm.

pH	BK	A	B	AB	CTRL	AB-CTRL	%ADS	
2		0,878	1,017	1,012	1,015	0,283	0,732	16,607
3		0,915	1,024	1,025	1,024	0,272	0,752	17,786
4		0,874	0,988	0,997	0,992	0,277	0,715	18,198
5		0,902	1,007	1,003	1,005	0,282	0,729	19,807
6		0,927	1,035	1,028	1,031	0,309	0,722	22,098
7		0,875	0,997	1,004	1,001	0,343	0,657	24,877
8		0,948	1,050	1,045	1,047	0,319	0,728	23,210

Nota: BK: penicilina G, CTRL: adsorbente solo

Tabla 11. Efecto del pH utilizando 50mg de TCM, 50ppm de solución de Pe, 50mL de solución, temperatura ambiente y 250rpm.

pH	BK	A	B	AB	CTRL	AB-CTRL	%ADS
2	0,878	1,023	1,028	1,025	0,292	0,733	16,431
3	0,915	1,024	1,029	1,027	0,284	0,743	18,823
4	0,874	0,986	0,985	0,986	0,284	0,701	19,771
5	0,902	1,016	1,007	1,012	0,299	0,712	21,025
6	0,927	1,029	1,022	1,025	0,307	0,718	22,470
7	0,875	0,999	0,988	0,989	0,318	0,670	23,392
8	0,948	1,030	1,031	1,031	0,303	0,727	23,331

Tabla 12. Efecto de la masa de PM en la adsorción de penicilina G. pH 8, 50ppm de solución de Pe, 50mL de solución, temperatura ambiente y 250rpm.

Masa de adsorbente	BK A	A	CTRL	A - CTRL	%ADS
40	0,990	1,074	0,220	0,853	13,806
80	0,990	1,148	0,297	0,850	14,059
100	0,990	1,195	0,329	0,866	12,503
120	0,990	1,231	0,371	0,859	13,160
150	0,990	1,290	0,429	0,861	13,039
200	0,990	1,377	0,536	0,841	15,018
250	0,990	1,477	0,625	0,852	13,907

Tabla 13. Datos del proceso de adsorción para PM e isothermas

Concentración inicial (ppm)	Concentración en el equilibrio Ceq (ppm)	q (mg/g)	Isotherma de Langmuir		Isotherma de Freundlich	
			1/Ceq	1/q	Ln Ce	Ln q
10,302	5,188	6,392	0,192	0,156	1,646	1,855
30,302	19,961	12,926	0,050	0,077	2,993	2,559
48,598	37,234	14,204	0,026	0,070	3,617	2,653
71,439	59,279	15,198	0,016	0,065	4,082	2,721

97,575	85,131	15,553	0,011	0,064	4,444	2,744
--------	--------	--------	-------	-------	-------	-------

Tabla 14. Datos del proceso de adsorción para SPM e isotermas

Concentración inicial (ppm)	Concentración en el equilibrio Ceq (ppm)	q (mg/g)	Isotherma de Langmuir		Isotherma de Freundlich	
			1/Ceq	1/q	Ln Ce	Ln q
10,530	7,689	10,535	0,130	0,095	2,040	2,355
46,211	14,905	18,807	0,067	0,055	2,702	2,895
60,870	6,382	22,704	0,157	0,044	1,853	3,123
77,689	18,882	24,503	0,053	0,041	2,938	3,199
131,211	57,859	31,563	0,017	0,033	4,058	3,420

Tabla 15. Datos del proceso de adsorción para SCM e isotermas

Concentración inicial (ppm)	Concentración en el equilibrio Ceq (ppm)	q (mg/g)	Isotherma de Langmuir		Isotherma de Freundlich	
			1/Ceq	1/q	Ln Ce	Ln q
33,257	10,984	9,280	0,091	0,108	2,396	2,228
47,348	18,143	12,168	0,055	0,082	2,898	2,499
53,598	22,234	13,068	0,045	0,077	3,102	2,570
76,666	11,779	27,035	0,085	0,037	2,466	3,297
100,643	20,188	33,522	0,050	0,030	3,005	3,512

Tabla 16. Estudio de la cinética del proceso de biosorción utilizando 120mg de SCM y SPM en 0,25L solución penicilina G (50ppm) a pH 7 y 8 respectivamente.

SCM		SPM	
Tiempo (minutos)	q(mg/g)	Tiempo (minutos)	q(mg/g)
0	2,348	0	1,098
1	2,689	1	1,552
2	3,370	2	4,848
3	5,643	3	5,757

4	7,916	4	6,893
5	8,143	5	7,916
6	9,166	6	7,689
7	10,984	7	11,893
8	11,552	8	14,620
9	14,848	9	22,689
10	16,552	10	23,825
15	18,030	15	23,598
20	21,211	20	26,098
25	22,575	25	29,052
30	25,984	30	30,189
40	31,439	40	31,893
60	32,348	60	32,007
80	32,348	80	32,916
100	33,257	100	32,802
120	33,598	120	32,689
140	34,052	140	32,575

Anexo 3. Ecuaciones químicas para las modificaciones realizadas

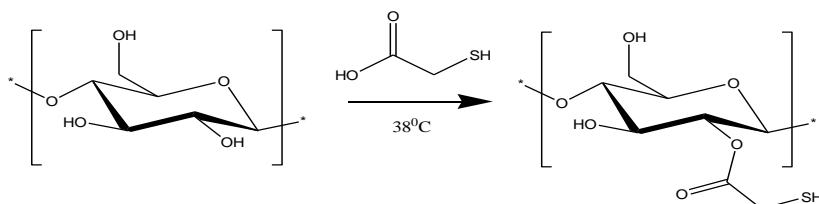


Figura 50. Ecuación química de la tiolación

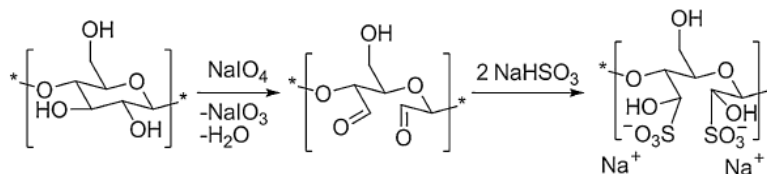


Figura 51. Ecuación química de la sulfonación

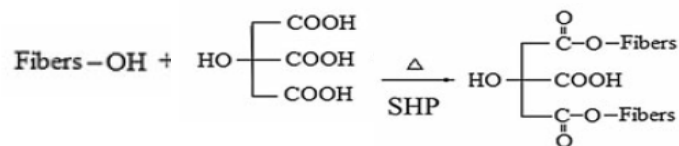


Figura 52. Ecuación química de la carboxilación

Anexo 4. Fotos



Figura 53. Acondicionamiento de las muestras por extracción Soxhlet



Figura 54. Adsorbentes secados a 60°C y guardados en placas de Petri



Figura 55. Muestras en el "Plataform Shaker"



Figura 56. Muestra en un tubo de centrifuga de 50 mL



Figura 57. Experimento de cinética de adsorción



Figura 58. pH-metro Modelo Thermo Orion 525 A+



Figura 59. Espectrofotómetro UV-Visible Modelo Epoch BioTek