

Universidad Católica De Santa María

Escuela De Postgrado

Maestría En Química Del Medio Ambiente



**REMOCIÓN DE ARSÉNICO (III) y (V) DE SOLUCIONES
ACUOSAS MEDIANTE EL PROCESO DE BIOSORCIÓN
UTILIZANDO CASCARILLA DE *Oryza sativa* (ARROZ)
MODIFICADA CON DIÓXIDO DE MANGANESO**

Tesis presentada por la bachiller:

Zea Linares, Giuliana Vanesa

Para optar por el Grado Académico de:

Maestro en Química del Medio Ambiente

Asesor:

José Villanueva Salas, PhD

Arequipa – Perú

2017

**DICTAMEN DE BORRADOR DE TESIS PARA OPTAR EL GRADO ACADÉMICO DE
MAESTRO EN QUÍMICA DEL MEDIO AMBIENTE**

Sr. Dr.:

Hugo Tejada Pradell

Director de la Escuela de Postgrado de la UCSM

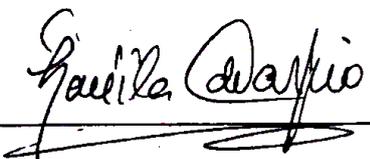
Presente-

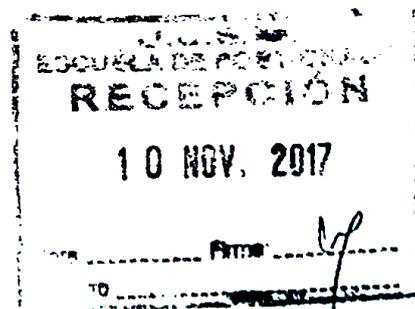
De mi mayor consideración:

En atención al nombramiento como Dictaminador del Borrador de Tesis presentado por la Bachiller Giuliana Vanesa Zea Linares con el que pretende optar el grado Académico de Maestro en Química del Medio Ambiente, debo informar que el trabajo intitulado "Remoción de Arsénico (III) y (V) de soluciones acuosas mediante el proceso de Biosorción utilizando cascarilla de *Oryza sativa* (Arroz) modificada con dióxido de manganeso", ha sido desarrollado de acuerdo a los objetivos trazados y se han hecho las correcciones de forma y fondo correspondientes, encontrándose apto para su sustentación, por lo que doy mi dictamen aprobatorio.

Atentamente

Arequipa 10 de noviembre del 2017


Dr. Gonzalo Dávila del Carpio





Universidad Católica de Santa María

☎ (5154)251210 ☎ (5154)251213 ✉ ucsm@ucsm.edu.pe 🌐 <http://www.ucsm.edu.pe> 📍 Aptdo. 1350
AREQUIPA – PERÚ

“En la Ciencia y en la Fe esta nuestra Fortaleza para mayor Gloria de Dios”

Arequipa, 17 de octubre del 2017

Señor Doctor,

Hugo Tejada Pradell

Director (e) de la Escuela de Postgrado de la UCSM.

Presente.

Ref.: Dictamen de Borrador de Tesis – Expediente 46592

De mi consideración,

Me es grato dirigirme a Ud. con el fin de saludarlo atentamente y en atención al nombramiento como DICTAMINADOR del Borrador de Tesis titulado **“REMOCION DE ARSENICO (III) Y (V) DE SOLUCIONES ACUOSAS MEDIANTE EL PROCESO DE BIOSORCION UTILIZANDO CASCARILLA DE *Oryza sativa* (ARROZ) MODIFICADA CON DIOXIDO DE MANGANESO”** con el que la Bachiller **Giuliana Vanesa Zea Linares**, pretende optar el Grado Académico de **Maestro en Química del Medio Ambiente**, debo mencionar que realizadas las correcciones y sugerencias correspondientes, las mismas que han sido salvadas satisfactoriamente, considero se encuentra **APTO** para *continuar con los tramites estipulados* en el Reglamento de Grados y Títulos de la Escuela de Postgrado.

Atentamente,



José A. Villanueva Salas, PhD
Docente de la Escuela de Postgrado

Arequipa, 16 de Octubre del 2017

Señor Doctor,
Hugo Tejada Pradell
Director de la Escuela de Postgrado de la UCSM
Presente.

Ref.: Dictamen del Borrador de Tesis-Expediente 20160000046592

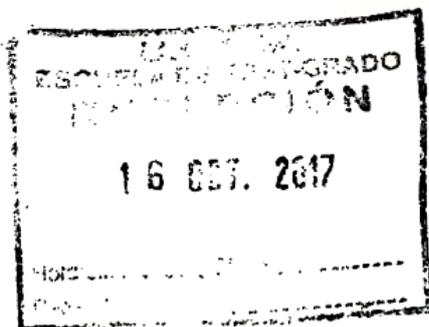
De mi consideración,

Me es grato dirigirme a Ud. con el fin de saludarlo atentamente y en atención al nombramiento como JURADO DICTAMINADOR DEL BORRADOR DE TESIS PARA OPTAR GRADO ACADEMICO DE MAESTRO, de la Tesis titulada **“REMOCIÓN DE ARSÉNICO (III) Y (V) DE SOLUCIONES ACUOSAS MEDIANTE EL PROCESO DE BIOSORCIÓN UTILIZANDO CASCARILLA DE ORYZA SATIVA (ARROZ) MODIFICADA CON DIÓXIDO DE MANGANESO”** presentado por la Bachiller **Zea Linares, Giuliana Vanesa**, alumna de la **Maestría en Química del Medio Ambiente**, no habiendo encontrado observaciones de fondo, doy mi aprobación al borrador y pase para su sustentación.

Atentamente,



Badhin Gómez Valdez, PhD
Docente de la Escuela de Postgrado



PRESENTACIÓN

El presente trabajo tuvo como objetivo principal remover arsénico (III) y (V) presentes en soluciones acuosas utilizando como material adsorbente cascarilla de *Oryza sativa* (arroz), residuo agroindustrial abundante en la región de Arequipa debido a la elevada producción de este cultivo.

La cascarilla fue recolectada de un molino en la provincia de Camaná, para ser primero triturada, separada de acuerdo al tamaño de partícula obtenido y finalmente modificada químicamente para ser recubierta con dióxido de manganeso y favorecer la remoción de arsénico (III) y (V) mediante un proceso químico utilizando una solución de permanganato de potasio para modificar la cascarilla.

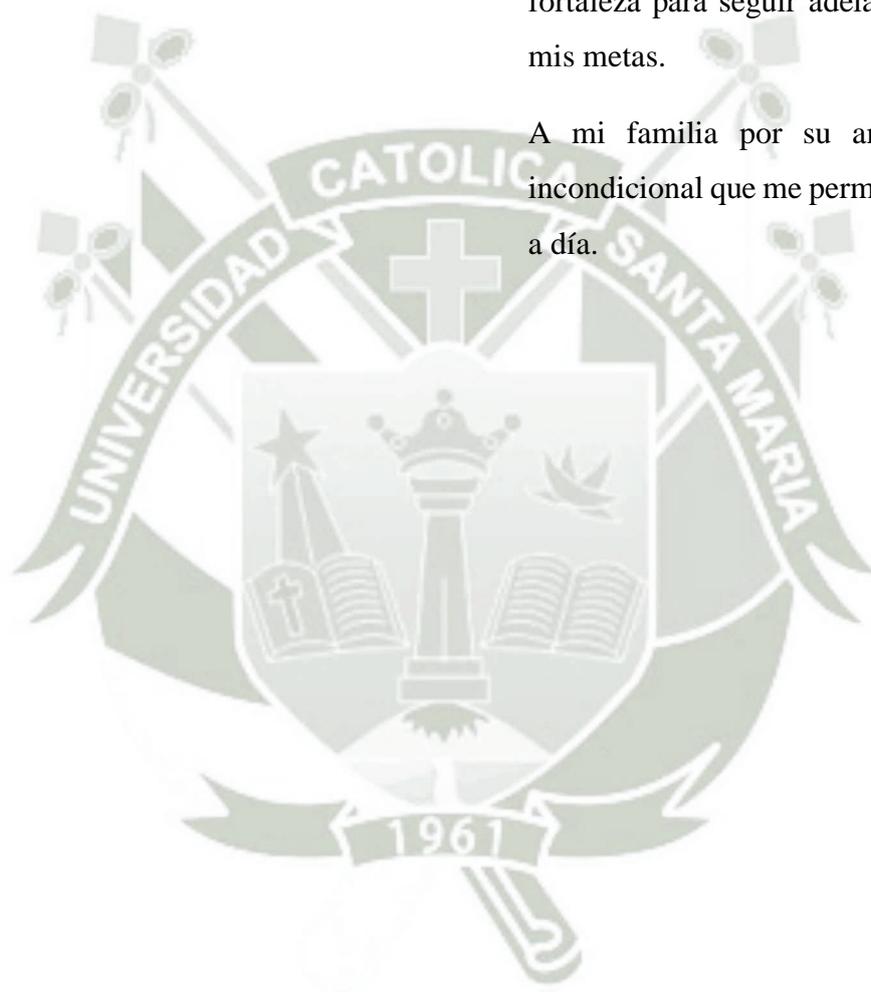
También se caracterizó la cascarilla recubierta con dióxido de manganeso mediante espectroscopia infrarroja con el fin de conocer los grupos funcionales que se encuentran presentes en la superficie del material adsorbente.

Por último, otros parámetros que rigen el proceso de adsorción fueron evaluados con el objetivo de hallar los valores óptimos que favorecen el proceso de remoción de arsénico (III) y (V) presentes en soluciones acuosas y se evaluó la cinética e isoterma de adsorción que describen el proceso.

DEDICATORIA

A Dios por guiarme siempre y darme fortaleza para seguir adelante y cumplir mis metas.

A mi familia por su amor y apoyo incondicional que me permiten crecer día a día.



AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación Tecnológica (CONCYTEC) y al Fondo Nacional de Desarrollo Científico, Tecnológico e Innovación Tecnológica (FONDECYT), por el apoyo brindado a través del Convenio de Gestión N° 033-2015 FONDECYT.

A mi familia por su apoyo incondicional que permite que pueda cumplir todas mis metas objetivos.

Al laboratorio de Investigación del Proyecto Mercurio, donde se desarrolló toda la maestría y lugar donde pude desarrollar mi tesis.

A mi asesor, el Dr. José Villanueva por brindarme siempre su ayuda y consejo para la realización del presente trabajo y durante toda la maestría.

A todos los que de una forma u otra ayudaron con el desarrollo de esta tesis.

INTRODUCCIÓN

Los desechos de la actividad industrial suelen tener una elevada concentración de metales pesados, éstos son un problema ambiental importante ya que pueden producir efectos nocivos en el ambiente y en la salud de los seres vivos¹.

Los metales pesados presentan una alta toxicidad, incluso en concentraciones bajas son bioacumulables y no biodegradables que afectan las funciones metabólicas almacenándose en órganos vitales y glándulas, también pueden desplazar minerales nutricionales dificultando así su función biológica².

El arsénico es un elemento presente en la naturaleza ya sea por fuentes naturales como erupciones volcánicas o antropogénicas al ser utilizado como pesticida³. Las especies inorgánicas arsenito (As^{III}) y arseniato (As^{V}) son carcinogénicas⁴ y su estabilidad en el agua depende del pH y el potencial redox⁵.

Existe una demanda de agua limpia y segura para su uso, por lo que nuevas técnicas para el tratamiento de aguas son necesarias, además de las tradicionales como coagulación-floculación, uso de carbón activado, membranas de filtración, ósmosis reversa, tratamiento electroquímico entre otras. Las desventajas que presentan éstas técnicas son el costo elevado, complejidad del proceso, por lo que nuevos métodos con un alto rendimiento son requeridos.

En el año 2014, se realizó un análisis de la calidad del agua de la planta de tratamiento de La Tomilla, la cual distribuye agua para el consumo humano en la ciudad de Arequipa, hallándose concentraciones de arsénico de $13,1\mu\text{g/L}$ en la fuente de abastecimiento, valor que supera el límite máximo establecido de acuerdo al reglamento de la Calidad de Agua para Consumo Humano aprobado mediante decreto supremo N°031-2010-SA de $10\mu\text{g/L}$ ⁶⁻⁷.

Otro factor relevante relacionado a la presencia de arsénico es la actividad volcánica de la cordillera de los Andes presente en nuestro país, ésta tiene

relación con la alta concentración de arsénico en agua para el consumo humano como ya fue evidenciado en un estudio de la calidad de agua potable realizado por SUNASS en el año 2004 a empresas prestadoras de servicios encargadas del agua potable en distintas ciudades del Perú donde se encontraron concentraciones promedio de arsénico superiores a los $10\mu\text{g/L}$ en las ciudades de Lima, Arequipa, Juliaca, Ilo y Tacna⁸. Esto también se ve reflejado en la alta concentración de arsénico presente en agua potable en la región de Puno, ya que esta proviene del río Locumba que fluye entre Puno y Moquegua donde se determinó una concentración promedio de 0.5mg/L de arsénico⁹.

Asimismo, se sabe que la presencia de arsénico está asociada también a la actividad minera para la extracción de cobre, plomo, zinc y estaño, donde la presencia de arsénico en la pirita puede causar una gran contaminación del medioambiente al volatilizarse durante procesos de extracción del mineral¹⁰.

Recientemente, la biosorción ha sido presentada como una alternativa para la remoción de metales pesados en soluciones acuosas debido a su bajo costo de operación, alta eficiencia y la regeneración del material biosorbente, haciéndola una técnica amigable con el medioambiente¹¹⁻¹³.

La adsorción es un proceso físico para el tratamiento de aguas que va ganando relevancia debido a la simplicidad de su diseño y facilidad de operación¹⁴. Existen diversos mecanismos de adsorción¹⁵ dentro del más común se encuentra la adsorción por intercambio iónico, producida por una atracción electrolítica entre iones de carga opuesta y en la mayoría de casos es una reacción reversible.

La cascarilla de arroz es un residuo agroindustrial que contiene una alta concentración de celulosa, hemicelulosa, lignina y sílica¹⁶ y posee una estructura granular, alta estabilidad química así como resistencia mecánica y es insoluble en agua que ha sido utilizada para la remoción de diversos metales pesados como cromo (III) y (VI), cadmio (II), mercurio (II), arsénico (V), plomo (II) entre otros ya sea utilizando la cascarilla de arroz de forma natural o modificándola con diversos agentes como ácido sulfúrico,

hidróxido de sodio, carbonato de sodio, hexano y ácido tartárico¹⁷, por lo que se desea conocer si de la misma forma puede remover arsénico (III) y (V) de soluciones acuosas mediante un proceso de recubrimiento con MnO_2 .



RESUMEN

El arsénico es un metaloide con efectos nocivos para la salud que puede encontrarse presente en el agua ya sea por fuentes naturales o antropogénicas. Su exposición está relacionada a diferentes enfermedades relacionadas con los pulmones y fallas en el sistema cardiovascular, cáncer, así como envenenamientos letales.

La presente investigación evaluó la capacidad de remoción de arsénico (III) y (V) a partir de soluciones acuosas utilizando cascarilla de arroz recubierta con dióxido de manganeso. También se investigó el efecto de diferentes parámetros que rigen el proceso de biosorción. Los tiempos de contacto hallados fueron de 120 y 80 minutos para arsénico (III) y (V) respectivamente.

La máxima remoción de arsénico (III) se dio a un pH de 2.9, una cantidad de adsorbente de 7.5g/L y a una concentración inicial de 5.5mg/L alcanzando el 100%. Para arsénico (V) los parámetros óptimos fueron: pH 4.7, 12g/L de adsorbente y concentración inicial de 5.5mg/L donde se alcanzó el 100% de remoción igualmente.

La remoción total tanto de arsénico (III) y (V) en solución se dio a un pH óptimo de 5.0, con una concentración inicial de arsénico de 0.1mg/L y una cantidad de adsorbente de 9.6g/L. De la misma forma se observó que el proceso de adsorción evaluado en este estudio sigue una cinética de pseudo segundo orden y la isoterma de Langmuir es la que mejor describe el proceso de adsorción ($R^2 > 0.99$).

Los resultados obtenidos indican que la cascarilla de arroz recubierta con dióxido de manganeso tiene una alta efectividad de remoción de arsénico (III) y (V).

Palabras claves: arsénico, cascarilla de arroz, dióxido de manganeso, adsorción.

ABSTRACT

Arsenic is a metal with harmful effects on health that can be found in water by natural or anthropogenic sources. Its exposure is related to different diseases related to lungs, failures in the cardiovascular system, cancer, as well as lethal poisonings

The aim of this study was to evaluate the adsorption of arsenic (III) and (V) from aqueous solutions using manganese dioxide coated rice husk. The effect of different parameters that control the biosorption process has also been investigated. The contact times were 120 and 80 minutes for arsenic (III) and (V), respectively.

The maximum removal of arsenic (III) was given at a pH of 2.9, 7.5g/L of adsorbent at an initial concentration of 5.5mg/L reaching 100% of removal. For arsenic (V) the optimal parameters were a pH of 4.7, 12g/L of adsorbent and an initial concentration of 5.5mg/L where 100% removal was achieved equally.

The total removal of arsenic (III) and (V) in a solution was achieved from an optimal pH of 5.0, with an initial concentration of 0.1 mg/L and an amount of adsorbent of 9.6g/L. It was also determined that the adsorption process evaluated in this study follows a pseudo second order kinetics and is best described by the Langmuir isotherm ($R^2 > 0.99$).

The results obtained indicate that manganese dioxide coated rice husk has a high removal efficiency of arsenic (III) and (V).

Keywords: arsenic, rice husk, manganese dioxide, adsorption.

ÍNDICE

PRESENTACIÓN	
DEDICATORIA.....	
AGRADECIMIENTOS.....	
INTRODUCCIÓN.....	
RESUMEN	
ABSTRACT	
OBJETIVOS.....	
HIPÓTESIS	
CAPÍTULO I.....	1
1.MARCO TEÓRICO	1
1.1. AGUA	1
1.2. BIOSORCIÓN	2
1.3. ARSÉNICO.....	9
1.4. VOLTAMPEROMETRÍA.....	13
CAPÍTULO II.....	17
2.MATERIALES Y MÉTODOS.....	17
2.1. CAMPO DE INVESTIGACIÓN.....	17
2.2. MATERIALES Y EQUIPOS	17
2.3. METODOLOGÍA.....	18
CAPITULO III	24
3.RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	24
CONCLUSIONES.....	70
RECOMENDACIONES	71
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	72
ANEXOS	77

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estructura interna y externa de la semilla de arroz	8
Figura 2. Diagrama de Pourbaix para arsénico.....	9
Figura 3. Especiación de arsenito (As^{III}) y arseniato (As^V) en función del pH	10
Figura 4. Representación esquemática del sistema voltamétrico básico	15
Figura 5. Curva de calibración promedio de arsénico (V)	24
Figura 6. Voltamperograma de la linealidad de arsénico (V).....	25
Figura 7. Análisis granulométrico de la cascarilla de arroz.	28
Figura 8. Tratamiento de la cascarilla arroz. A) Cascarilla sin modificar B) Cascarilla modificada C) Solución de $KMnO_4$ al 2% D) Solución de $KMnO_4$ al 2% en contacto con la cascarilla de arroz	28
Figura 9. Gráfica promedio del tiempo de contacto para arsénico (III).	33
Figura 10. Gráfica promedio del tiempo de contacto para arsénico (V).	34
Figura 11. Diagrama de pareto para arsénico (III)	39
Figura 12. Gráfica de efectos principales para arsénico (III).	41
Figura 13. Gráfica de las interacciones para arsénico (III).....	41
Figura 14. Diagrama de pareto para arsénico (V).	43
Figura 15. Gráfica de efectos principales para arsénico (V)	44
Figura 16. Gráfica de las interacciones para arsénico (V).....	45
Figura 17. Diagrama de pareto para la optimización de arsénico (III).....	49
Figura 18. Gráfica de efectos principales para la optimización de arsénico (III).....	49
Figura 19. Gráfica de superficie de respuesta para arsénico (III).....	50
Figura 20. Diagrama de pareto para la optimización de arsénico (V).....	53
Figura 21. Gráfica de efectos principales para la optimización de arsénico (V).....	54
Figura 22. Gráfica de superficie de respuesta para arsénico (V).....	55
Figura 23. Gráfica de superficie de respuesta para la optimización dual de arsénico (III) y (V).....	57
Figura 24. Gráfica de la cinética de pseudo primer y pseudo segundo orden para arsénico (III)	60
Figura 25. Gráfica de la cinética de pseudo primer y pseudo segundo orden para arsénico (V)	62
Figura 26. Isotermas de Langmuir y Freundlich para la adsorción de arsénico (III) a $15^{\circ}C$	65
Figura 27. Isotermas de Langmuir y Freundlich para la adsorción de arsénico (III) a $25^{\circ}C$	65
Figura 28. Isotermas de Langmuir y Freundlich para la adsorción de arsénico (III) a $35^{\circ}C$	65
Figura 29. Isotermas de Langmuir y Freundlich para la adsorción de arsénico (V) a $15^{\circ}C$	67
Figura 30. Isotermas de Langmuir y Freundlich para la adsorción de arsénico (V) a $25^{\circ}C$	67
Figura 31. Isotermas de Langmuir y Freundlich para la adsorción de arsénico (V) a $35^{\circ}C$	68

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Taxonomía de <i>Oryza Sativa</i>	6
Tabla 2. Componentes elementales de la cascarilla de arroz.	8
Tabla 3. Valores de las variables elegidas para la determinación del diseño factorial en el proceso de biosorción de arsénico (III) y (V).	21
Tabla 4. Curvas de calibración de arsénico (V).....	24
Tabla 5. Curva de calibración de arsénico (V) para evaluar la repetibilidad	25
Tabla 6. Porcentaje de recuperación en una muestra de agua contaminada con 0.5mg/L de arsénico (V)	26
Tabla 7. Límites de detección y cuantificación para arsénico (V)	27
Tabla 8. Picos generados en el espectro infrarrojo de la cascarilla de arroz recubierta con dióxido de manganeso.	29
Tabla 9. Porcentaje de remoción de arsénico (III) utilizando cascarilla de arroz modificada y sin modificar a partir de una solución de 10.0mg/L.....	30
Tabla 10. Porcentaje de remoción de arsénico (V) utilizando cascarilla de arroz modificada y sin modificar a partir de una solución de 10.0mg/L.	31
Tabla 11. Tiempo de contacto para arsénico (III)	33
Tabla 12. Tiempo de contacto para arsénico (V).....	34
Tabla 13. Niveles de variables consideradas en el diseño factorial para el proceso de biosorción de arsénico (III) y (V).....	35
Tabla 14. Resultados del análisis voltamperométrico de la matriz experimental para arsénico (III)	36
Tabla 15. Resultados del análisis voltamperométrico de la matriz experimental para arsénico (V).....	37
Tabla 16. Análisis estadístico (ANOVA) para arsénico (III)	38
Tabla 17. Análisis estadístico (ANOVA) para arsénico (V)	43
Tabla 18. Resultados del análisis voltamperométrico de la matriz de optimización para arsénico (III) y (V).....	47
Tabla 19. Análisis estadístico (ANOVA) para la optimización del proceso de remoción de arsénico (III).....	48
Tabla 20. Valores codificados óptimos para la remoción de arsénico (III).51	
Tabla 21. Análisis estadístico (ANOVA) para la optimización del proceso de remoción de arsénico (V).....	52
Tabla 22. Valores codificados óptimos para la remoción de arsénico (V)..55	
Tabla 23. Valores codificados óptimos para la remoción de arsénico (III) y (V).....	56
Tabla 24. Capacidad adsortiva de arsénico (III)	60
Tabla 25. Parámetros cinéticos de pseudo primer y segundo orden para arsénico (III)	60
Tabla 26. Capacidad adsortiva de arsénico (V)	61
Tabla 27. Parámetros cinéticos de pseudo primer y segundo orden para arsénico (V)	62
Tabla 28. Constantes de las isothermas de Langmuir y Freundlich para arsénico (III) a diferentes temperaturas.	66
Tabla 29. Constantes de las isothermas de Langmuir y Freundlich para arsénico (V) a diferentes temperaturas.	68

ABREVIATURAS



HMDE	Hanging mercury drop electrode
HCl	Ácido clorhídrico
AOAC	American Organization of Analytical Chemists
DS	Desviación Estándar
CV	Coefficiente de Variación
LOD	Límite de detección
LDQ	Límite de cuantificación
KMnO ₄	Permanganato de potasio
R ²	Coefficiente de determinación
ppb	Partes por billón

OBJETIVOS

Objetivo Principal

Remover arsénico (III) y (V) de soluciones acuosas mediante el proceso de biosorción utilizando cascarilla de *Oryza sativa* (arroz) modificada con dióxido de manganeso.

Objetivos Específicos

1. Preparar y modificar químicamente la cascarilla de *Oryza sativa* (arroz) utilizando dióxido de manganeso.
2. Caracterizar la cascarilla de *Oryza sativa* (arroz) modificada mediante la técnica de espectroscopia infrarroja.
3. Evaluar la capacidad de remoción de arsénico (III) y (V) por parte de la cascarilla de *Oryza sativa* (arroz) modificada químicamente.
4. Determinar los parámetros óptimos que regulan el proceso de biosorción.
5. Determinar la cinética e isoterma de adsorción que describe el proceso.

HIPÓTESIS

Siendo las altas concentraciones de arsénico en agua para el consumo humano un problema de salud pública en la ciudad de Arequipa y conociendo la capacidad remoción de la cascarilla de *Oryza sativa* (arroz) de diversos metales pesados, es probable remover arsénico (III) y (V) utilizando éste como material biosorbente.

CAPÍTULO I

1. MARCO TEÓRICO

1.1. AGUA

El agua es la sustancia más abundante en la Tierra que se puede encontrar en 3 estados: sólido, líquido y gaseoso pero tan sólo el 3% del agua en el planeta es agua dulce y de éste porcentaje existe una gran parte que no está disponible ya que conforma los casquetes polares y glaciares.

Ésta es crucial para la supervivencia de los seres vivos pero solo el 0.06% de agua dulce del 3% total está disponible para nuestro consumo, es por este motivo que existen un billón de personas que no tienen acceso a agua de calidad para su consumo, mientras que en países desarrollados no se hace un buen uso de ésta¹⁸.

El agua se puede obtener de distintas fuentes:

- Agua de pozos: esta es generalmente bacteriológicamente segura y solo necesita de un tratamiento de aireación y disminución de la dureza.
- Ríos: se puede recolectar de cualquier punto del caudal, aunque dependiendo de la zona requerirá un mayor o menor tratamiento.
- Lagos naturales: el tratamiento del agua obtenida a partir de este punto, dependerá del estado trófico del agua.
- Lagos y embalses artificiales: al igual que el río, el tratamiento realizado al agua dependerá de la zona de toma de agua.

El agua es una molécula compuesta por dos átomos de hidrogeno y uno de oxígeno, puede encontrarse en tres estados: sólido, líquido y gaseoso, denominado muchas veces como solvente universal, tiene la capacidad de solubilizar las mayor parte de compuestos dependiendo de su polaridad, es por este motivo que es importante reglamentar y monitorear la presencia de contaminantes en el agua¹⁸.

La química de ésta es dependiente de su origen geológico e hidrológico, así como su contribución biológica. Con el crecimiento poblacional, se observó a su vez un incremento en la contaminación del agua y es debido a esto que se idearon parámetros de la calidad del agua en los que se asume que ésta es segura para su consumo y de la misma forma tener una normativa con respecto a las concentraciones de contaminantes permitidas sin que signifiquen un riesgo para la salud de los seres vivos¹⁹.

Para asegurar el agua, dos los métodos utilizados generalmente son: usar fuentes subterráneas debido al bajo nivel de contaminación o presencia microbiana en acuíferos profundos y el tratamiento del agua para mejorar sus parámetros físicos, químicos y biológicos.

La eliminación o disminución de la presencia de contaminantes químicos se da por diferentes métodos como coagulación, filtración, intercambio aniónico y precipitación¹⁸.

En el Perú, el 31% de la población que vive en la cuenca del Atlántico recibe 200000 m³/año de agua proveniente de recursos renovables internos como ríos o aguas subterráneas de precipitaciones, mientras que el 66% de la población que vive en la cuenca del Pacífico solo recibe 2000m³/año ya que esta zona se caracteriza por ser árida y muy variable dependiendo de la estación. Además, debido a la expansión y desarrollo de la actividad minera e industrial, la calidad de agua está en riesgo, por lo que es importante hacer un uso y manejo adecuado²⁰.

1.2. BIOSORCIÓN

La sorción es un término relacionado tanto con absorción donde se incorpora una sustancia en un estado a otro (ej. de líquido a sólido) como con la adsorción que está referido a la adherencia física o unión de moléculas en la superficie de otra molécula, muchos autores consideran la biosorción una subcategoría de la adsorción donde se utiliza como biosorbente una matriz biológica¹³.

La biosorción es definida como la adsorción pasiva de contaminantes utilizando materiales biológicos vivos o muertos mediante diferentes mecanismos entre los que se encuentran la adsorción, intercambio iónico, quelación complejación y microprecipitación, estos mecanismos dependerán del tipo de biomasa utilizada²¹.

Las ventajas de la biosorción son que no existe la necesidad de crecimiento de material biosorbente ni utilizar un medio de cultivo, además de utilizar material considerado como desecho o subproducto de un proceso²¹.

Los principales mecanismos para la remoción de metales en agua utilizando un material biosorbente formado a partir de lignocelulosa son quelación, intercambio iónico y complejación con los grupos funcionales del material en soluciones acuosas.

El mecanismo de biosorción dependerá del tipo de material biosorbente utilizado y los grupos funcionales en su superficie que puedan interactuar con especies metálicas como los grupos carboxilo, fosfato, hidroxilo, amino, tiol, entre otros.

Entre las diferentes sustancias que pueden ser removidas mediante el proceso de biosorción se encuentran los metales, compuestos inorgánicos y orgánicos como colorantes, fluoruros y compuestos farmacéuticos y aunque muchos de estos compuestos pueden ser degradados por microorganismos, los productos obtenidos pueden ser altamente peligrosos.

Factores que afectan la biosorción²²:

- pH: es el factor más importante en la regulación del proceso de biosorción ya que afecta la química de los contaminantes, actividad de los grupos funcionales en el biosorbente y la competición con otros iones presentes en solución.

- Concentración inicial del contaminante: al aumentar la concentración de éste, se aumenta la cantidad de contaminante adsorbido pero disminuye la eficiencia del proceso.
- Presencia de otros contaminantes, que pueden reducir la remoción de una sustancia deseada.
- Naturaleza del material biosorbente: cantidad de sitios de unión presentes en el material, tamaño y cantidad, así como el tratamiento químico o físico que éste reciba.
- Temperatura: generalmente a mayor temperatura se ve favorecido el proceso de biosorción debido a un incremento de la actividad de la superficie y energía cinética del adsorbato. Aunque una elevada temperatura puede dañar la estructura física del biosorbente.
- Agitación: cuando esta es apropiada puede favorecer el proceso de biosorción.

Modelación del proceso de biosorción:

La cinética de biosorción permite conocer la velocidad con la que una sustancia se une a la superficie del material utilizado como biosorbente y es el estudio de la cinética una fuente de información sobre cómo se desarrolla el proceso de biosorción que involucra la difusión y otras reacciones químicas.

Generalmente el transporte del sorbato ocurre en 4 pasos²³:

- 1er paso: difusión externa, hacia la superficie del sorbente.
- 2do paso: transporte de sorbato a través de la capa límite.
- 3er paso: transferencia de los compuestos en los poros hacia la parte interna del sorbente e ingreso de las moléculas a los sitios activos.
- 4to paso: sorción y desorción del sorbato.

Existen varios modelos utilizados para predecir y describir el equilibrio cinético de un proceso, pudiendo ser modelos de un solo componente como los modelos de Langmuir y Freundlich.

La isoterma de Langmuir asume un número finito de sitios de adsorción uniforme y la ausencia de interacciones laterales entre las especies adsorbidas, esta isoterma asume que la energía libre de adsorción es independiente de la cobertura de la superficie²⁴. En la isoterma de Freundlich se da una distribución exponencial de la energía de los sitios de adsorción y en ésta no se supone la formación de una monocapa²⁵.

1.2.1. Biosorbentes

Una amplia cantidad de materiales han sido investigados como biosorbentes de metales o compuestos orgánicos, estos se han clasificados en bacterias, hongos, levaduras, algas, residuos industriales y otros materiales polisacáridos²⁶.

Aunque existen muchos materiales capaces de unirse a metales, es necesario que estos tengan una alta capacidad de unión al metal y selectividad para poder ser utilizados a gran escala.

Generalmente el material de desecho es elegido como el mejor biosorbente debido a la ventaja económica que ofrece, por lo que se ha estudiado la capacidad biosortiva de macroalgas, materiales de plantas (hojas, corteza, aserrín), materiales de animales (pelos).

La biomasa muerta es la alternativa preferida debido a la ausencia de limitaciones relacionadas con la toxicidad, ausencia de requerimientos para su crecimiento, fácil adsorción y recuperación de los metales adsorbidos, fácil regeneración y uso de la biomasa, posibilidad de fácil inmovilización de células muertas y fácil modelamiento matemático de la adsorción del metal²⁷.

Generalmente la presencia de lignina, celulosa y hemicelulosa en los biosorbentes favorece la unión de iones metálicos en su superficie, ya que estos polímeros presentan diferentes grupos funcionales (carboxílicos, amino y fenólicos entre otros)²⁸. Entre los biosorbentes con un contenido de celulosa mayor al 40% están el bagazo, caña de azúcar, residuo de café, hojas de piña²⁹.

1.2.1.1. Arroz “*Oryza sativa*”

Es una planta monocotiledónea que pertenece a la familia *Poaceae* de las gramináceas³⁰ de origen asiático, al sur de la India desde donde se propagó hasta la China y Japón, llamado comúnmente arroz, se cultiva en todas las áreas tropicales y subtropicales.

El género *Oryza* tiene más de 24 especies silvestres que crecen en diversas zonas del sureste Asiático, Austria, África, América del Sur y Central, de éstas la más importante económicamente es la especie *Oryza sativa* ya que se cultiva en todo el mundo y tienen una mayor diversidad genética hallándose hasta tres sub-especies que pueden ser clasificadas según su morfología y ecología en *Indica*, *Japónica* y *Javánica*³¹.

Tabla 1. Taxonomía de *Oryza Sativa*³²

<i>Taxonomía</i>	
Reino	<i>Plantae</i>
Subreino	<i>Viridiplantae</i>
Infrareino	<i>Streptophyta</i>
Superdivisión	<i>Embryophyta</i>
División	<i>Tracheophyta</i>
Subdivisión	<i>Spermatophyta</i>
Clase	<i>Magnoliophyta</i>
Superorden	<i>Liliopsida</i>
Orden	<i>Poales</i>
Familia	<i>Poaceae</i>
Género	<i>Oryza</i>
Especie	<i>Oryza Sativa L.</i>

- Morfología³³
 - Raíces: son delgadas, fibrosas y fasciculadas. Pueden ser seminales que se originan en la radícula y son temporales o adventicias secundarias con ramificación libre y se forman a partir de los nudos inferiores del tallo joven. Éstas últimas sustituyen a las raíces seminales.

- Tallo: formado a partir de nudos y entrenudos alternados, de forma cilíndrica, erguido, nudoso, con una longitud entre 60 y 120 cm.
- Hojas: alternas, envainadoras, con limbo lineal, agudo, largo y plano.
- Flores: de color blanquecino dispuestas en espiguillas. Cada espiguilla es uniflora y contiene una gluma con dos valvas pequeñas, algo cóncavas, aquiladas y lisas.
- Inflorescencia: panícula determinada localizada sobre el vástago terminal, siendo una espiguilla la unidad de la panícula y consiste en dos lemmas estériles: la raquilla y el flósculo.
- Grano: es el ovario maduro. El grano con cáscara recibe el nombre de arroz “paddy” mientras que el grano descascarado se denomina cariósido.

El fruto del arroz es un cariósido, que consta de endospermo y varias capas exteriores de células: la aleurona, el tegumento y el pericarpio, ésta última está compuesta de 3 capas finas: mesocarpio, endocarpio y exocarpio. El grano maduro tiene glumas y se une al raquis por el pedicelo.

1.2.1.1.1. Cascarilla de arroz³⁴

La gluma o cáscara recubre el grano y contiene diversas estructuras:

- Lemma fértil, pálea y arista
- Lemmas estériles: dos situadas a cada lado del fruto, sobre la raquilla.
- Raquilla: tejido conectivo que une el pedicelo con la semilla.

Es un residuo agroindustrial del arroz a partir de su molienda, generalmente es utilizado como combustible en calderas de diversas industrias para generar corriente³⁵. Posee una estructura granular insoluble en el agua, estabilidad química y alta resistencia a la fuerza mecánica todas estas propiedades le confieren la capacidad de adsorber diferentes contaminantes¹⁷.

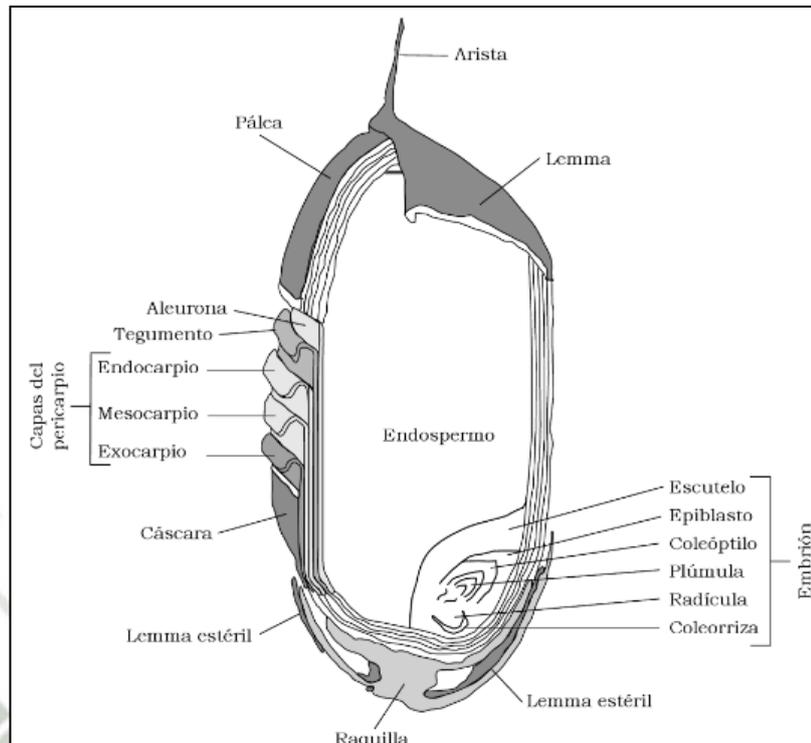


Figura 1. Estructura interna y externa de la semilla de arroz³⁴

La cascarilla de arroz posee sustancias orgánicas y 20% de material inorgánico. Los componentes principales se encuentran en la Tabla 2³⁶:

Tabla 2. Componentes elementales de la cascarilla de arroz.

Elemento	Porcentaje, %
Carbono	37.05
Hidrógeno	8.80
Nitrógeno	11.06
Sílice	9.01
Oxígeno	35.03

Está compuesta por altas concentraciones de celulosa (34.4%), lignina (19.2%), hemicelulosa (24.3%), ceniza (18.85%) y otras sustancias (3.25%) y es gracias a su superficie irregular y la presencia de grupos funcionales como el carboxilo y silanol entre otros lo que hacen posible el proceso de adsorción^{17, 36}.

Los principales grupos funcionales que se encuentran en la cascarilla de arroz son los grupos hidroxilo, acetilo, éster y carboxílicos³⁷.

1.3. ARSÉNICO

El arsénico puede ser encontrado en agua, aire y comida pero el principal problema de contaminación con arsénico proviene de la presencia de éste metal en acuíferos.

La química del arsénico esta principalmente basada en compuestos formados con arsénico (III) y arsénico (V), pero los compuestos de arsénico biológicamente significativos son tres: arsenitos (As^{III}) y arseniatos (As^{V}) inorgánicos y compuestos orgánicos de arsénico. La presencia de estos compuestos dependerá de pH, grado de oxigenación, estado redox y presencia o ausencia de microorganismos³⁸.

El arsénico puede existir en cuatro estados de oxidación: $\text{As}^{-\text{III}}$, As^0 , As^{III} , As^{V} , aunque el arsénico disuelto en agua se encuentra como arsénico (III) y (V) que generalmente se unen a oxígeno formando los compuestos inorgánicos de arsénico como lo son el arsenito y arseniato³⁹.

El diagrama de Pourbaix (Figura 2) relaciona el potencial del voltaje y el pH, permitiendo conocer la predominancia de las diferentes especies de arsénico y sus estados de oxidación; éste permite observar que el arsénico se encuentra principalmente como especie disuelta formando oxianiones⁴⁰.

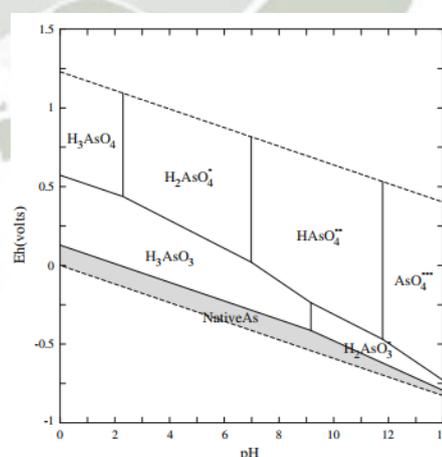
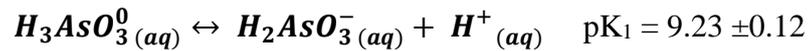
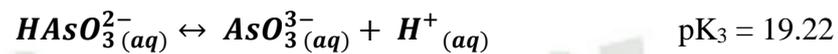
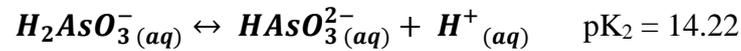


Figura 2. Diagrama de Pourbaix para arsénico⁴¹.

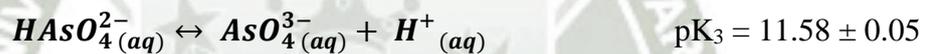
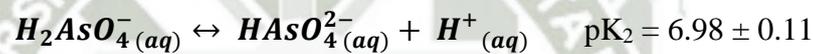
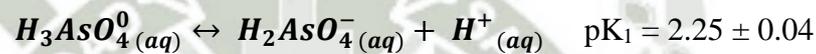
El arsénico (III) está en forma neutra como ácido arsenioso (H_3AsO_3), éste se disocia a un pH aproximado de 9 de la siguiente forma:



Las siguientes disociaciones del ácido arsenioso y sus contantes de disociación (pK_2 y pK_3 ocurren a mayores pH y las constantes de los productos de solubilidad de los minerales de arsenito no son confiables a partir de datos calorimétricos⁴²⁻⁴³



A su vez, el arsénico (V) que se encuentra como ácido arsénico ($H_3AsO_4^0$) se disocia en 3 etapas⁴³:



En la Figura 3, se representa el porcentaje de las especies presentes de arsénico (III) y (V) de acuerdo al pH, en este se puede ver que a un pH neutro, arsénico (III) estará en su forma neutra y es la forma dominante en ambientes reducidos y anóxicos, mientras que arsénico (V) estará como $H_2AsO_4^-$ $H_2AsO_4^{2-}$ y es dominante en ambientes oxidantes a pH ácidos en ambientes acuosos y aeróbicos³⁹.

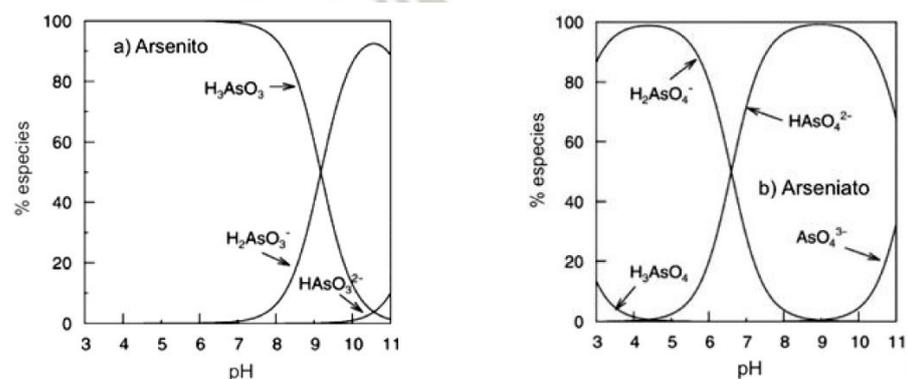


Figura 3. Especiación de arsenito (As^{III}) y arseniato (As^V) en función del pH ⁴⁰.

1.2.2. Fuentes Naturales y Antropogénicas

Puede estar presente en diferentes materiales naturales, residuos, productos comerciales y numerosos sitios contaminados; materiales con una alta presencia de arsénico se encuentran en productos comerciales o residuos de la industria minera, agricultura o en suelos, sedimentos, gases y agua de sitios contaminadas con arsénico⁴⁴.

Algunas de las fuentes de emisión natural de arsénico al medioambiente son a través de erupciones volcánicas mientras que las fuentes de origen antropogénico se dan a partir de su uso como pesticidas, herbicidas, fungicidas, entre otros³.

1.2.3. Toxicocinética

Los compuestos inorgánicos de arsénico, sobretodo el arsénico (III) reacciona con los grupos sulfhidrilo (-SH) de las proteínas e inactivan fosfatasas responsables de la inactivación de quinasas c-Jun N-terminal (JNKs), al permanecer activadas se produce un incremento en la actividad de la quinasas y protoncogenes de la familia c-jun. Esto está relacionado con la carcinogenicidad de los compuestos de arsénico (III)⁴⁵.

- Absorción⁴⁵

Inhalación: en el aire, los compuestos inorgánicos están como partículas de arsenito (As^{III}) y arseniato (As^{V}). Una vez inhalados, la absorción se da en dos pasos: primero la deposición de las partículas y finalmente su absorción que varía dependiendo de la solubilidad del compuesto de arsénico y el tamaño de la partícula.

Ingestión: Los alimentos y agua son las principales fuente para las personas que no están expuestas ocupacionalmente al arsénico. Aproximadamente el 25% es absorbido en la forma inorgánica. En regiones con concentraciones elevadas de arsénico en agua, éste está presente en su forma inorgánica. La absorción por ingestión es rápida y está en un rango de 45 a 75%.

Piel: ácido arsénico penetra la piel en concentraciones menores a un 10% mientras que el arseniato de sodio en solución acuosa o en estado sólido se absorbe entre 30 a 60%.

1.2.4. Toxicidad

Tanto los compuestos orgánicos como inorgánicos de arsénico pueden ser absorbidos por inhalación e ingestión y son distribuidos rápidamente en todos los órganos. El metabolismo del arsénico inorgánico es el mismo independientemente de la vía de absorción y son carcinógenos para el hombre, donde los órganos blancos son los pulmones en caso de inhalación y la vejiga, riñones y pulmones en caso de ingestión⁴⁵.

La vida media del arsénico en el cuerpo es de 4 días y su toxicidad proviene de la capacidad de interferir con muchos procesos esenciales provocando diferentes tipos de síntomas³⁸.

- Toxicidad Aguda ⁴⁵

Los primeros síntomas aparecen de 30 a 60 minutos después de la ingestión; algunos de los síntomas son el síndrome paralítico agudo (caracterizado por colapso cardiovascular y debilitamiento del sistema nervioso central y muerte durante las siguientes horas en los casos más severos) y el síndrome gastrointestinal (representado por la presencia de un sabor metálico o a ajo, boca seca, ardor en los labios, dificultades en tragar, migraña y vómitos; todos estos síntomas conllevan a fallas en el funcionamiento de múltiples órganos.

- Toxicidad Crónica⁴⁵

Puede producir fiebre, trastorno en el sueño, pérdida de peso, inflamación del hígado, cambios en la coloración de la piel, neuropatía sensorial y motora así como encefalopatía con síntomas como migraña, falta de concentración, déficit de aprendizaje, dificultades en la memoria, confusión mental, ansiedad y depresión.

1.2.5. Métodos de Remediación

El método de remediación elegido dependerá de diferentes factores como el medio que necesita el tratamiento (agua, aire, suelo), especiación del arsénico, concentración inicial del contaminante, requerimientos regulatorios, volumen a ser tratado, costos, entre otros⁴⁴.

Generalmente, la remediación de arsénico necesita una combinación de dos o más tratamientos, como la remediación de arsenito (As^{III}) en aguas subterráneas que incluyen un paso de oxidación a arseniato (As^{V}) seguida de una precipitación y finalmente filtración⁴⁶.

1.4. VOLTAMPEROMETRÍA

La voltamperometría o es una técnica basada en la aplicación de una rampa de voltaje a un electrodo de trabajo que tiene como respuesta la obtención de un potencial eléctrico que es proporcional a la concentración de un analito presente en la muestra. Este potencial se genera en base la reacción que se da en la celda electroquímica, ésta reacción puede ser de reducción o de oxidación.

En este método analítico, la señal analítica es la corriente que fluye a través de la celda cuando se está llevando a cabo la reacción redox.

La voltamperometría inicia con la polarografía en el año 1922 cuando Jaroslav Heyrovsky construye el primer polarógrafo, en esta técnica se utiliza un electrodo de gota colgante de mercurio para realizar las mediciones y donde la corriente de difusión es proporcional a la concentración del analito y la altura de la onda polarográfica nos indica cuanto analito hay presente en la muestra⁴⁷.

En la voltamperometría la transferencia de un electrón entre una especie oxidada y reducida ocurre a un potencial específico para cada analito presente en la solución donde la señal es la corriente de oxidación o reducción como una función de la rampa de potencial aplicada a la celda

electroquímica. Esta señal es cuantificada por el área y la altura del pico formado⁴⁸.

Algunas de las ventajas de la utilización de las técnicas voltamperométricas son:

- Determinación del analito en un medio con una elevada fuerza iónica sin remover la matriz.
- Excelente límite de detección.
- Capacidad de determinar diferentes analitos en una misma lectura.
- Buena reproducibilidad.
- Determinación de más de un metal de interés simultáneamente.

Instrumentación:

- Electrodo de trabajo: su potencial varía a través del tiempo de forma lineal.
- Electrodo Auxiliar: la corriente fluye entre éste electrodo y el electrodo de trabajo, puede ser de carbón vítreo o platino.
- Electrodo de Referencia: provee un potencial constante de referencia, generalmente se utiliza el electrodo Ag/AgCl.
- Potenciostato
- Celda electroquímica

Los tres electrodos están inmersos en la muestra contenida en la celda electroquímica que contiene la muestra y solución electrolítica (Figura.4)⁴⁸. El potenciostato controla el potencial entre el electrodo de trabajo durante las dos fases del ciclo:

- I. la deposición del metal M^{+2} en la superficie del electrodo de trabajo, llamado también paso de Pre-concentración.
- II. Variación del potencial durante el flujo de electrones resultante de la oxidación o reducción del analito que es medido como corriente.

La corriente es medida como una función del potencial y tiene la forma de un pico de corriente resultante de los procesos redox que se dan a cabo en la celda electroquímica.

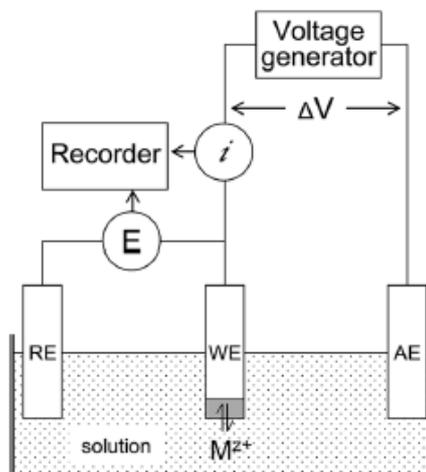


Figura 4. Representación esquemática del sistema voltamétrico básico⁴⁸

1.4.1. Técnicas voltamperométricas

1.4.1.1. Voltamperometría de Pulso: diseñada por Barker y Jenkin, fue diseñada para disminuir el límite de detección, en esta se aplica varios pulsos de una duración de 50 ms al electrodo de trabajo que van incrementándose gradualmente⁴⁹.

1.4.1.2. Voltamperometría de onda cuadrada: se aplica un potencial de onda cuadrada escalonado al electrodo de trabajo, en esta técnica la corriente producida es medida dos veces: al final del pulso directo y al final del pulso reverso⁵⁰.

1.4.1.3. Voltamperometría de Redisolución: es una de las técnicas más sensibles que permite medir la presencia de un analito hasta en ppb. Es un análisis de dos pasos: en el primero es una etapa de deposición donde una porción de los iones metálicos se depositan en la superficie del electrodo de trabajo para ser preconcentrados y el segundo

paso de redisolución donde se mide la corriente producida por la disolución de los iones depositados en el electrodo de trabajo. Dependiendo de la naturaleza del analito a medir la técnica puede ser voltamperometría de redisolución anódica o catódica⁵¹.



CAPÍTULO II

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. CAMPO DE INVESTIGACIÓN

2.1.1. Ubicación Espacial

Laboratorio de Investigación H-202 y H-203 de la Universidad Católica de Santa María.

2.1.2. Ubicación Temporal

La parte experimental tuvo una duración de 6 meses donde se evaluó la modificación y caracterización del material biosorbente utilizado, se determinó la capacidad de remoción de arsénico (III) y (V) en soluciones acuosas y finalmente se hallaron los parámetros óptimos que rigen el proceso de adsorción.

2.1.3. Unidades de estudio

Se utilizó como material biosorbente la cascarilla de *Oryza sativa* (arroz) obtenida el mes de diciembre a partir del molino “La Candelaria” ubicado en la provincia de Camaná – Arequipa.

2.2. MATERIALES Y EQUIPOS

Permanganato de potasio para análisis, ácido acético glacial 100% suprapuro, hidróxido de sodio 98% para análisis, L-cisteína clorhidrato monohidrato 98.5% para análisis, cloruro de potasio 99.99% suprapuro, ácido clorhídrico 37% para análisis y soluciones estándares de arsénico, cobre y selenio 1000mg/L. Todos los reactivos utilizados fueron de la marca Merck.

Igualmente se usó tamices N° 16 (850 μ m-1,18mm), 40 (150-850 μ m), 100 (75-150 μ m) y 200(< 75 μ m), fiolas de 5 y 10mL, micropipetas automáticas de 2-20, 20-200 y 100-1000 μ L marca Eppendorf Research, equipo de jarras, estación voltamperométrica VA 797 de la marca MetrOhm Computrace y espectrofotómetro infrarrojo de la marca Varian modelo 640 IR.

Los software utilizados fueron Statgraphics Centurion XV versión 15.2 (StatPoint Inc., Warrenton, Virginia, EEUU) y Microsoft Office Excel Professional Plus 2010 (Microsoft Corporation, Redmon, Whashington, EEUU).

2.3. METODOLOGÍA

2.3.1. Validación del método voltamperométrico de redisolución catódica para la determinación de arsénico (III) y (V).

Se utilizó la voltamperometría de redisolución catódica utilizando como electrodo de trabajo el de gota colgante de mercurio (HMDE); esta se basa en la detección de la especies de arsénico (III) presentes por lo que para la determinación de arsénico (V) se realizó un paso previo de reducción utilizando L-cisteína como agente reductor.

- Reducción de arsénico (V) a arsénico (III) con L-cisteína⁵²

En tubos de vidrio con tapa se adicionó 2 mL de L-cisteína 0,1M , 25 μ L de HCl concentrado y 1mL de la muestra que contiene arsénico (V); luego se llevó a baño maría por 10 minutos a 90°C, finalmente se dejó enfriar y se trasvasó a una fiola de 10mL donde se enrasó.

Los parámetros evaluados fueron: linealidad, repetibilidad, exactitud, límite de detección y límite de cuantificación que fueron evaluados tomando en cuenta la guía de laboratorio de la *American Organization of Analytical Chemists International (AOAC International)* para la validación de métodos químicos⁵³.

2.3.2. Preparación y modificación química de la cascarilla *Oryza sativa* (arroz) utilizando dióxido de manganeso.

Se recolectó la cascarilla de arroz de un molino ubicado en la provincia de Camaná- Arequipa, se enjuagó previamente con agua destilada, luego se trituro la cascarilla de arroz mecánicamente y se realizó una separación de los tamaños de partículas obtenidos utilizando tamices de distintos tamaños (N°16, 40, 100 y 200) eligiendo el tamaño de partícula a utilizar en el proyecto⁵⁴.

Luego, se realizó un tratamiento utilizando KMnO_4 para recubrir la cascarilla con dióxido de manganeso (MnO_2), la proporción a utilizar fue 1g cascarilla de arroz por cada 10mL de solución 2% (w/v) de KMnO_4 en constante agitación durante una hora a 50°C ⁵⁵.

Finalmente, se filtró la fase sólida y enjuagó con agua destilada hasta obtener una solución filtrada translúcida y se dejó secar en la estufa a 60°C durante 24 horas ⁵⁶.

2.3.3. Caracterización de la cascarilla de *Oryza Sativa* (arroz)

Se caracterizó mediante un análisis infrarrojo la cascarilla de arroz recubierta con dióxido de manganeso antes y después de la adsorción de arsénico (III) y (V) para evaluar la presencia de grupos funcionales en la superficie.

Asimismo, se comparó ambos espectros obtenidos evaluando las diferencias en la intensidad, desplazamiento y aparición o desaparición de picos que permitió conocer el tipo de interacciones que se dan en la superficie del biosorbente entre los grupos funcionales de éste y el arsénico.

2.3.4. Evaluación de la capacidad de remoción de arsénico (III) y (V) por parte de la cascarilla de *Oryza sativa* (arroz) modificada con dióxido de manganeso.

Se añadió 10g/L de biosorbente en un beaker con una concentración de arsénico (III) y (V) de 10.0mg/L, evaluando mediante voltamperometría la concentración de arsénico (III) y (V) presente en la solución antes de añadir el biosorbente y después de haber estado en contacto con éste durante 2 horas en agitación constante (200rpm) para evaluar la capacidad de remoción⁵⁷.

Se evaluaron las concentraciones finales obtenidas de arsénico (III) y (V) tanto de la cascarilla recubierta con dióxidos de manganeso como la natural.

2.3.5. Determinación de los parámetros óptimos que regulan el proceso de biosorción.

2.3.5.1. Tiempo de Contacto

Se agregó en un beaker 10g/L de biosorbente a una concentración inicial de arsénico (III) y (V) de 10.0mg/L a un pH de 4.6. El volumen final utilizado fue de 40mL.

Se determinó el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio, tomando alícuotas de la muestra a un tiempo determinado y se evaluó las concentraciones de los metales obtenidas en cada una de estas alícuotas, el ensayo se realizó en agitación constante a 200rpm con el fin de conocer el tiempo necesario en el que se alcanza el equilibrio del proceso.

2.3.5.2. Ensayos de diseño factorial:

Se realizó un diseño factorial 2^k que permitió evaluar diferentes parámetros que regulan el proceso de biosorción, los parámetros estudiados en este proyecto fueron: pH, concentración inicial de arsénico (III) y (V) y cantidad de material adsorbente utilizada.

Se fijaron los valores de cada variable a evaluar con el fin de hallar los valores óptimos para cada una de éstas utilizando el software STATGRAPHICS, por lo que se realizó un diseño factorial 2^k que incluyó los niveles de cada variable que se encuentran detallados en la Tabla 3.

Una vez finalizados los ensayos, se analizó los resultados obtenidos con el mismo software que nos indicó los valores óptimos de cada una de las variables evaluadas. La matriz de trabajo obtenida a partir del diseño factorial, tomó en cuenta puntos centrales que se realizaron por duplicado para evaluar el error experimental.

Finalmente, se realizó una matriz de superficie de respuesta utilizando el software para optimizar el proceso para arsénico (III) y (V).

Tabla 3. Valores de las variables elegidas para la determinación del diseño factorial en el proceso de biosorción de arsénico (III) y (V).

<i>VARIABLES</i>	<i>VALORES</i>
Concentración Inicial, mg/L	1
	10
Cantidad de adsorbente, g/L	5
	10
	3.7
pH	5.7

Para poder mantener un pH constante durante los ensayos se utilizó buffer acetato 0.1M.

Los ensayos se realizaron de acuerdo a la matriz obtenida del software STATGRAPHHICS al realizar un diseño 2^3 con puntos centrales, en agitación constante (200rpm) a 25°C y al finalizar en ensayo se tomó una alícuota de cada ensayo realizado para evaluar la concentración final de arsénico (III) y (V) por voltamperometría de redisolución catódica.

2.3.6. Determinación de la cinética e isoterma de adsorción que describe el proceso.

2.3.6.1. Cinética de adsorción

La cinética de adsorción se evaluó utilizando dos modelos: el modelo de pseudo primer orden y el modelo de pseudo segundo orden.

Los resultados se evaluaron utilizando la ecuación de Lagergren para la cinética de pseudo primer orden:⁵⁸

$$q = q_e (1 - e^{-k_1 t})$$

Donde, q y q_e son las cantidades (mg/g) de metales adsorbidos en equilibrio y cualquier otro tiempo (t) y k_1 es la tasa constante de biosorción.

Para la cinética de pseudo segundo orden se utilizó el modelo propuesto por Ho y McKay:⁵⁹

$$q = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t}$$

Donde k_2 es la tasa constante de adsorción de segundo orden.

Todos estos parámetros fueron estimados en base a una regresión no lineal de los resultados obtenidos al realizar los ensayos de adsorción. Estos se realizaron tomando alícuotas de 1 mL a intervalos de tiempo definidos a partir de una solución con una concentración inicial de arsénico (III) y (V) de 1.0mg/L a pH y tiempo de contacto óptimo en un volumen de 40mL. Se evaluó la concentración de arsénico (III) y (V) presente en cada alícuota. Los ensayos se realizaron por triplicado.

2.3.6.2. Isotermas

Se evaluaron las isotermas de adsorción de Langmuir y Freundlich mediante las ecuaciones de cada una de estas.

La isoterma de adsorción de Langmuir asume una adsorción en monocapa, donde la adsorción ocurre en un número finito y definido de sitios que son idénticos y equivalentes⁶⁰.

La ecuación que representa esta isoterma es:

$$q_e = \frac{Q_o b C_e}{1 + b C_e}$$

Donde q_e es la capacidad adsorptiva en el equilibrio (mg/g), b es la constante de Langmuir (dm^3/mg), C_e es la concentración en el equilibrio y Q_o es la máxima capacidad de adsorción en monocapa (mg/g).

La isoterma de adsorción de Freundlich describe una adsorción no ideal y reversible donde se forma una multicapa de adsorción con una distribución desigual⁶⁰. La ecuación que describe esta isoterma se muestra a continuación:

$$q_e = K_F C_e^{1/n}$$

Donde q_e es la capacidad adsorptiva en el equilibrio (mg/g), K_F es la constante de la isoterma de Freundlich (mg/g)(dm^3/g) relacionada a la capacidad de adsorción, C_e es la concentración en el equilibrio (mg/L) y n es la intensidad de adsorción.

Para evaluar que isoterma describe mejor el proceso de adsorción, se realizó los ensayos variando la cantidad de adsorbente en cada beaker a una concentración constante de arsénico (III) y (V) de 1.0mg/L durante 120 minutos a 15,25 y 30°C por triplicado en agitación constante (200rpm). Al finalizar el tiempo estipulado, se tomó una alícuota de cada beaker y se evaluó la concentración final de arsénico (III) y (V).

CAPITULO III

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Validación del método voltamperométrico de redisolución catódica para la de determinación de arsénico (III) y (V).

El objetivo de la validación fue confirmar que el método analítico utilizado es adecuado para el propósito requerido y así poder evaluar la calidad, confiabilidad y consistencia de los resultados obtenidos.

3.1.1. Linealidad:

Se elaboró curvas de calibración por triplicado empleando soluciones de arsénico (V) a diferentes concentraciones (0.5, 1, 1.5, 2 y 2.5mg/L). La linealidad nos permite saber si los datos obtenidos son proporcionales a la concentración de arsénico presente. Los resultados obtenidos se encuentran en la Tabla 4 y la curva promedio (Figura 5).

Tabla 4. Curvas de calibración de arsénico (V)

Concentración (mg/L)	Intensidad			Promedio (nA)	DS	%CV	Intervalo de Confianza
	1(nA)	2(nA)	3(nA)				
0.5	7.72	7.22	7.84	7.59	0.33	4%	7.22 7.97
1	16.53	14.61	16.68	15.94	1.15	7%	4.63-17.25
1.5	24.24	21.96	24.45	23.55	1.38	6%	1.99 25.11
2	31.53	28.92	33.3	31.25	2.20	7%	8.76-33.74
2.5	39.17	35.55	40.53	38.42	2.57	7%	5.50 -41.33

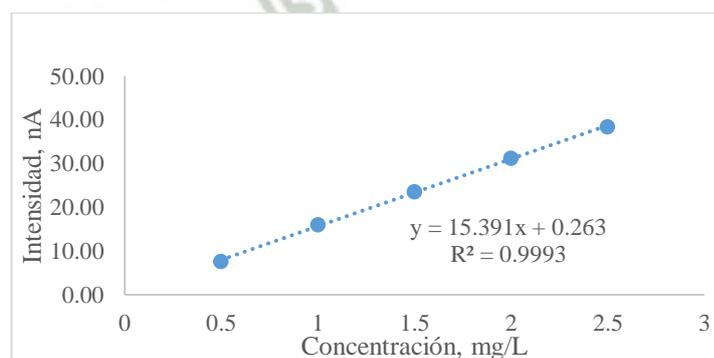


Figura 5. Curva de calibración promedio de arsénico (V)

A partir de la curva de calibración promedio se evaluó el coeficiente de determinación de Pearson (R^2) que debe ser cercano a 1, siendo recomendable que éste sea mayor a 0.999⁵³, en este caso es igual a 0.9993, por lo que se considera aceptable.

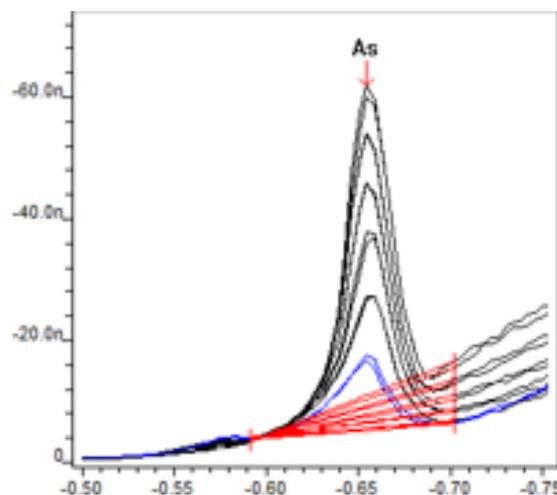


Figura 6. Voltamperograma de la linealidad de arsénico (V)

3.1.2. Repetibilidad

La repetibilidad está relacionada con el grado de concordancia entre los resultados cuando las condiciones se mantienen constantes (mismo analista, equipo, reactivos e instrumentos).

Para esto se realizaron curvas de calibración y se evaluó el coeficiente de variación que no debe ser mayor de 8% para concentraciones cercanas a 1.0mg/L. Los resultados obtenidos se observan en la Tabla 5 donde ningún % CV fue mayor que lo estipulado.

Tabla 5. Curva de calibración de arsénico (V) para evaluar la repetibilidad

Concentración (mg/L)	Intensidad			Promedio (nA)	DS	%CV	Intervalo de Confianza
	1(nA)	2(nA)	3(nA)				
0.5	7.72	7.22	7.84	7.59	0.33	4%	7.22-7.97
1	16.53	14.61	16.68	15.94	1.15	7%	14.63-17.25
1.5	24.24	21.96	24.45	23.55	1.38	6%	21.99-25.11
2	31.53	28.92	33.3	31.25	2.20	7%	28.76-33.74
2.5	39.17	35.55	40.53	38.42	2.57	7%	35.50-41.33

3.1.3. Exactitud

La exactitud permite conocer que tanto los resultados obtenidos experimentalmente se acerca al valor aceptado o verdadero. Para esto se evaluó el porcentaje de recuperación, para lo cual se tomó una muestra de agua a la que se le contaminó con una concentración conocida de arsénico (V) de 0.5mg/L y se evaluó el porcentaje de recuperación obtenido.

Los resultados obtenidos se encuentran en la Tabla 6. Un porcentaje de recuperación aceptable para concentraciones cercanas a 1.0mg/L es entre 75 y 120% como porcentaje de recuperación, siendo aceptado el valor experimental obtenido de 97%.

Tabla 6. Porcentaje de recuperación en una muestra de agua contaminada con 0.5mg/L de arsénico (V)

	<i>Muestra,</i> <i>mg/L</i>	<i>Muestra + 0.5</i> <i>mg/L</i>	<i>Porcentaje de</i> <i>Recuperación (%)</i>
	0.5957	1.1137	101.63
	0.5638	0.9942	93.45
	0.5341	0.9901	95.74
Promedio	0.5646	1.0327	97.00
Desviación Estándar	0.0308	0.0702	4.2204

3.1.4. Límite de Detección (LOD)

El límite de detección se refiere a la mínima cantidad de analito que puede ser detectada sin ser exacto ni preciso y se determina mediante la siguiente ecuación:

$$LOD = \frac{Y_{bl} + 3S_{bl}}{b} \times \frac{1}{\sqrt{n}}$$

3.1.5. Límite de Cuantificación (LOQ)

Es la mínima cantidad que puede ser estimada con cierta confiabilidad. Se calcula a partir de la siguiente ecuación:

$$LOQ = \frac{Y_{bl} + 10S_{bl}}{b} \times \frac{1}{\sqrt{n}}$$

Donde:

Y_{bl} : intercepto en el eje y de la ecuación obtenida a partir de la curva de calibración.

S_{bl} : intercepto en el eje obtenido a partir de la gráfica de la concentración y la desviación estándar de la respuesta obtenida.

b : pendiente de curva de calibración

n : número de puntos utilizado para construir las rectas mencionadas.

Se calcularon los valores del límite máximo de detección y cuantificación que se encuentran resumidos en la Tabla 7.

Tabla 7. Límites de detección y cuantificación para arsénico (V)

	$\mu\text{g/L}$
LOD	0.3271
LOQ	0.8158

3.2. Preparación y modificación química de la cascarilla de *Oryza sativa* (arroz) utilizando dióxido de manganeso.

Se realizó un análisis granulométrico con las fracciones obtenidas al triturar la cascarilla y separarlas utilizando los tamices obteniéndose un mayor porcentaje de la fracción de 150-850 μm (46.76%) seguido por la fracción entre 850 μm -1,18mm (21.53%) y la fracción < 75 μm (20.97%) como se puede observar en la Figura 7.

Debido a la importancia en el tamaño de partícula en el proceso de adsorción, se eligió la fracción de 75-150 μm para ser utilizada durante la investigación, ya que a que a menor tamaño de partícula la adsorción de metales se ve favorecida, así mismo se tomó en cuenta que la fracción utilizada debe tener la capacidad de sedimentar rápidamente una vez que se detiene la agitación.

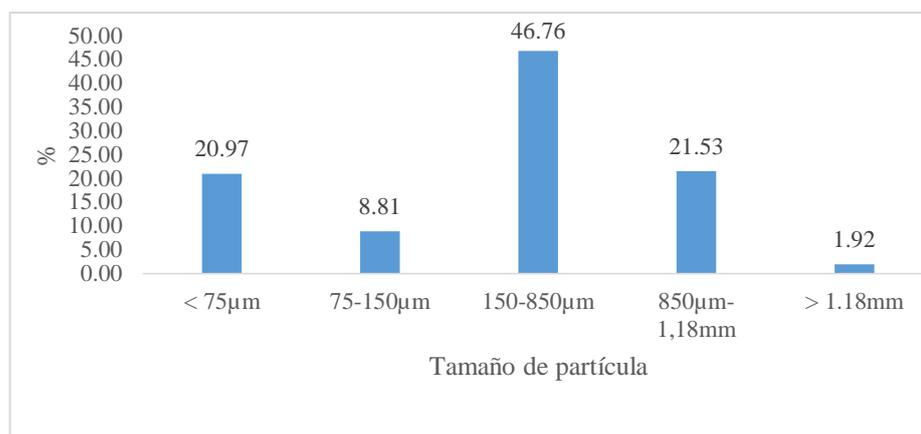


Figura 7. Análisis granulométrico de la cascarilla de arroz.

Al recubrir la cascarilla de arroz utilizando una solución al 2% (w/v) de KMnO_4 , se pudo observar que a medida que ésta entró en contacto con la cascarilla de arroz, la solución cambió de color, pasando de un color inicial violeta a un color marrón, característico del dióxido de manganeso (MnO_2) como se observa en la Figura 8.

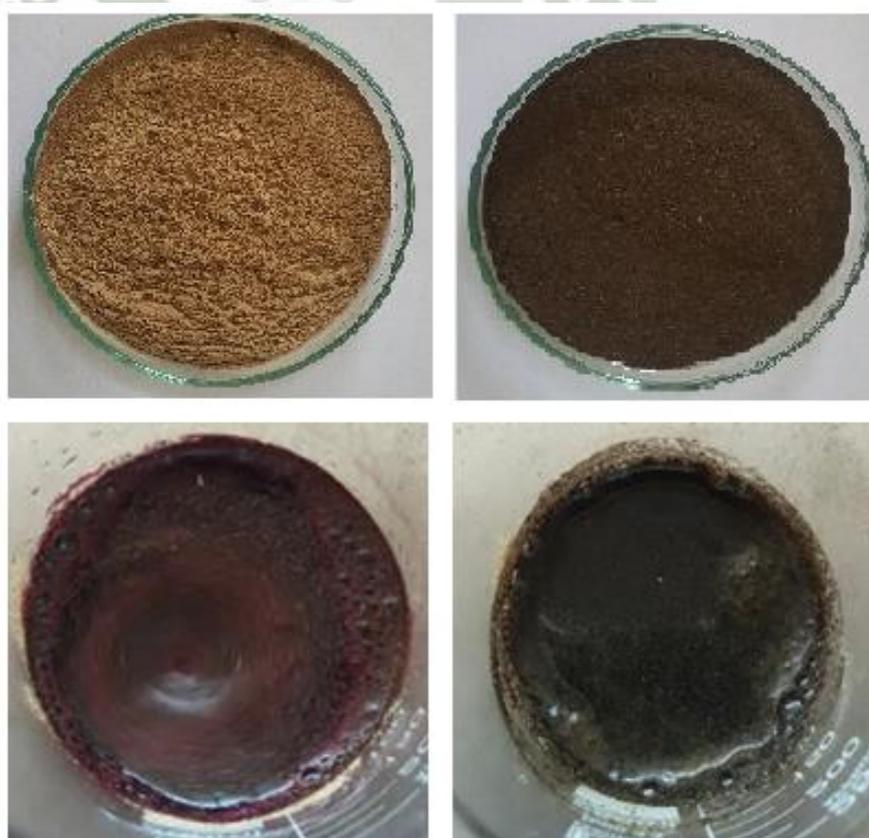


Figura 8. Tratamiento de la cascarilla arroz. A) Cascarilla sin modificar B) Cascarilla modificada C) Solución de KMnO_4 al 2% D) Solución de KMnO_4 al 2% en contacto con la cascarilla de arroz.

3.3. Caracterización de la cascarilla de *Oryza sativa* (arroz)

Se realizó un análisis infrarrojo (ANEXO 1-3). El espectro infrarrojo obtenido muestra en la región de 3400 cm^{-1} un pico amplio que representa la vibración de O-H, es decir el grupo funcional hidroxilo (OH), esto indicó que la presencia de celulosa no se vio modificada por el tratamiento con KMnO_4 recibido³⁷. Los picos generados alrededor de 2900 cm^{-1} son representativos de la vibración de C-H. Por otro lado se observa un pico en la región cercana a 1100 cm^{-1} característico de una interacción C-O-C. Estos picos son característicos de materiales lignocelulósicos⁶¹. Entre la región de $500\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ se generan picos relacionados con la vibración Mn-O⁶²⁻⁶⁴.

Los picos observados en el espectro infrarrojo de la cascarilla de arroz recubierta con dióxido de manganeso están resumidos en la Tabla 8.

Tabla 8. Picos generados en el espectro infrarrojo de la cascarilla de arroz recubierta con dióxido de manganeso.

<i>cm⁻¹</i>	<i>Grupos Funcionales asignados</i>
~3400	O-H
~2900	C-H
~1100	C-O-C
~800	Mn-O

Al observar los dos espectros infrarrojos generados antes y después de utilizar la cascarilla para remover arsénico, al no observarse variaciones en ambos espectros, se deduce que el proceso de adsorción no modifica la estructura inicial de la celulosa.

3.4. Evaluación de la capacidad de remoción de arsénico (III) y (V) por parte de la cascarilla de *Oryza sativa* (arroz) modificada químicamente

Se evaluó la capacidad de remoción de arsénico (III) y (V) utilizando cascarilla de arroz recubierta con dióxido de manganeso y se comparó la

capacidad de remoción de ésta frente a cascarilla de arroz sin tratamiento previo.

Los resultados se observan en la Tabla 9 y 10, en éstos se puede observar que la capacidad de remoción de la cascarilla de arroz sin tratar tanto para arsénico (III) como (V) es nula, esto difiere de los resultados obtenidos por Nurul Amin *et al*⁶⁵. donde se utilizó un reactor de columna conteniendo 6g de cascarilla de arroz y la concentración inicial utilizada fue de 100µg/L de arsénico (III) y (V) obteniendo porcentajes de remoción cercanos a 90%. Debido a la diferencia que existe entre las concentraciones iniciales y cantidad de cascarilla de arroz utilizada con respecto a este trabajo, se puede explicar que los resultados obtenidos difieran, sobre todo al tomar en cuenta las concentraciones iniciales, siendo de 0.1mg/L y la cantidad de adsorbente de 200g/L en el trabajo de Nurul Amin *et al*. mientras que para éste la concentración inicial fue de 10.0mg/L y la cantidad de adsorbente fue de 10g/L.

Debido a los resultados obtenidos, se dedujo que toda la remoción se debe a la cascarilla de arroz recubierta con dióxido de manganeso por lo que se evaluó solamente ésta y la variación de los parámetros más importantes en el proceso de biosorción como el pH, cantidad de adsorbente y concentración inicial.

Tabla 9. Porcentaje de remoción de arsénico (III) utilizando cascarilla de arroz modificada y sin modificar a partir de una solución de 10.0mg/L.

	<i>Cascarilla Tratada, mg/L</i>			<i>Cascarilla Sin tratar, mg/L</i>		
	1.8393	1.7226	1.4998	10.5982	9.0945	10.7289
	1.8562	1.5975	1.5755	10.0348	11.8477	10.6908
	1.8253	1.5562	1.8269	10.9760	10.0058	9.8554
Promedio	1.8402	1.6254	1.6341	10.5364	10.3160	10.4250
DS	0.0155	0.0866	0.1712	0.4734	1.4025	0.4937
Porcentaje de Remoción (%)	82.86	83.75	83.84	0	0	0

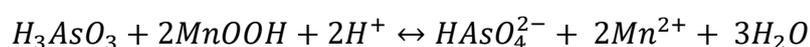
Tabla 10. Porcentaje de remoción de arsénico (V) utilizando cascarilla de arroz modificada y sin modificar a partir de una solución de 10.0mg/L.

	<i>Cascarilla Tratada, mg/L</i>			<i>Cascarilla Sin tratar, mg/L</i>		
	0.5513	0.7218	0.6105	9.1926	10.5271	10.7287
	0.5998	0.7276	0.6262	9.9535	10.3528	10.5151
	0.5548	0.7935	0.6098	9.3257	10.1933	10.6134
Promedio	0.5686	0.7476	0.6155	9.4906	10.3577	10.61907
DS	0.0271	0.0399	0.0093	0.4063	0.1669	0.1069
Porcentaje de Remoción (%)	94.78	93.60	94.73	5.10	0	0

También se observó en los resultados obtenidos un mayor porcentaje de remoción de arsénico (V) con respecto a arsénico (III), esto puede deberse al mecanismo de acción, ya que los óxidos de manganeso oxidan rápidamente el arsenito presente (As^{III}) a arseniato (As^V) y así es adsorbido en la superficie que está cargada positivamente debido a la presencia de iones Mn^{2+} ; la estabilidad del arsénico adsorbido se ve aumentada por la formación de sales de arseniato insolubles con Mn^{2+} , Ni^{2+} y otros cationes alcalinotérreos⁶⁶.

Debido al proceso de oxidación previo que el arsénico (III) presente en la solución debe sufrir para poder ser adsorbido en la superficie de la cascarilla de arroz, además de la alta concentración utilizada en estos ensayos y el tiempo de contacto evaluado que fue de 2 horas, pueden ser los factores por los cuales se da un menor porcentaje de remoción del arsénico (III) con respecto al arsénico (V).

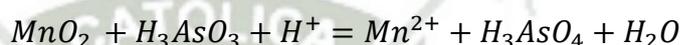
Diferentes materiales han sido recubiertos con óxido de manganeso para remover arsénico (III) el mecanismo de adsorción es el mismo para todos: (1) oxidación de arsénico (III) a (V), las reacciones que explica la interacción de arsénico (III) con los óxidos de manganeso son las siguientes:



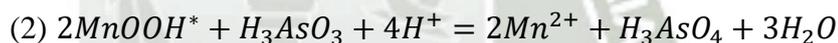
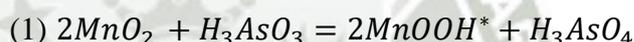
Esto explica una liberación de iones manganeso (Mn^{2+}) durante la oxidación, la concentración de estos iones depende de la concentración de arsénico (III) presente, siendo proporcional a ésta⁶⁷.

Los iones liberados se adsorben en la superficie del material, generando una carga positiva y así favorece la remoción de arsénico (V) presente en la solución u oxidado previamente, debido a que las especies de éste se encuentran cargadas negativamente a partir de un pH de 2.0^{66, 68}.

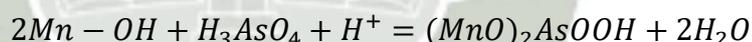
Detalles del proceso de oxidación de arsénico (III) a (V) muestran que también se produce una liberación de arsénico (V) y Mn^{2+} a la solución a un pH bajo:



También se observó que durante la oxidación de arsénico (III) sucede la reducción de Mn^{6+} a Mn^{2+} , donde $MnOOH^*$ es un producto (Mn^{3+}) intermedio de la reacción y es seguido por una reacción con arsénico (III):



Una reacción adicional puede incluir la adsorción de arsénico (V) en la superficie de dióxido de manganeso:



Donde Mn-OH representa un grupo hidroxilo reactivo en la superficie y el $(MnO_2)AsOOH$ representa el complejo arsénico (V) en la superficie⁶⁹.

3.5. Obtención de los valores óptimos de diferentes parámetros que regulan el proceso de biosorción.

3.5.1. Tiempo de Contacto:

Los resultados obtenidos tanto para arsénico (III) como para (V) se muestran en la Figuras 9 y 10 y Tablas 11 y 12 donde se infiere que el porcentaje de remoción de arsénico es una función del tiempo. Asimismo se observó una adsorción para arsénico (III) de hasta el 84.65% los primeros 80 minutos, mientras que en el caso de arsénico

(V) se alcanzó una adsorción del 89.79% los primeros 20 minutos; para ambos casos en los siguientes minutos el porcentaje de remoción no aumentó en gran cantidad y se empezó a alcanzar el equilibrio.

Tabla 11. Tiempo de contacto para arsénico (III)

<i>Tiempo, min</i>	<i>1, mg/L</i>	<i>2, mg/L</i>	<i>3, mg/L</i>	<i>Promedio, mg/L</i>	<i>DS</i>	<i>Porcentaje de remoción, %</i>
0	10.0000	10.0000	10.0800	10.0300	0.0462	0.00
2	6.2900	6.2300	6.1700	6.2300	0.0600	37.89
4	5.3000	5.3000	5.6700	5.4200	0.2136	45.96
6	4.7200	4.8100	4.4900	4.6700	0.1650	53.44
8	4.0900	4.0200	4.0900	4.0700	0.0404	59.42
10	3.4200	3.5700	3.4200	3.4700	0.0866	65.40
20	2.7000	2.8900	2.1700	2.5900	0.3731	74.18
40	2.2800	2.2000	1.6800	2.0500	0.3258	79.56
80	1.6900	1.6800	1.2400	1.5400	0.2570	84.65
120	1.4000	1.4200	1.4800	1.4300	0.0416	85.74
160	1.3900	1.3400	1.4100	1.3800	0.0361	86.24

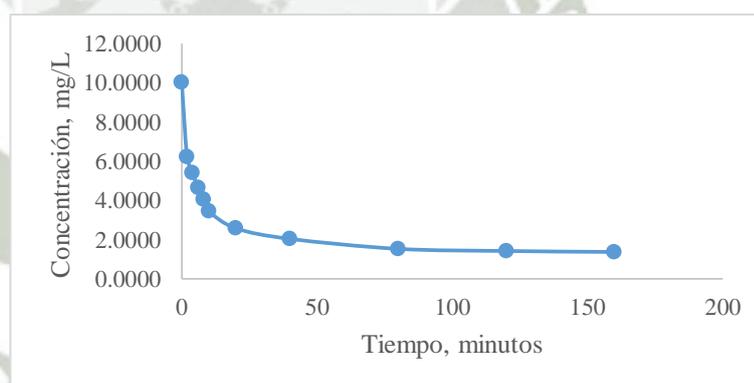


Figura 9. Gráfica promedio del tiempo de contacto para arsénico (III).

Para arsénico (III) se alcanzó un remoción máxima del 86.24% al alcanzar los 160 minutos, mientras que para arsénico (V) el mayor porcentaje de remoción alcanzado fue de 96.07% a los 120 minutos.

La rápida tasa de adsorción se puede deber a la disponibilidad en el número de sitios activos presentes en la superficie del biosorbente, mientras que los sitios restantes son más difíciles de alcanzar debido a fuerzas repulsivas entre los moléculas ya unidas a la superficie⁷⁰.

Goswami *et al.* obtuvo una rápida remoción de arsénico los primeros 100 minutos, a partir de este tiempo la remoción disminuyó, alcanzando el equilibrio a los 300 minutos obteniendo una remoción del 92% a partir de una concentración inicial de 1.0mg/L y 1g/L de nanopartículas de óxido de cobre (II) ⁷¹.

Tabla 12. Tiempo de contacto para arsénico (V)

Tiempo, min	1, mg/L	2, mg/L	3, mg/L	Promedio, mg/L	DS	Porcentaje de remoción, %
0	10.2500	9.6300	10.8800	10.2533	0.6250	0.00
2	5.5300	6.6000	7.1600	6.4300	0.8282	37.29
4	3.7100	4.1800	4.2000	4.0300	0.2773	60.70
6	2.7300	3.7900	3.5700	3.3633	0.5594	67.20
8	2.0300	2.7700	2.8100	2.5367	0.4392	75.26
10	1.6000	2.0500	2.4900	2.0467	0.4450	80.04
20	1.1700	1.0300	0.9400	1.0467	0.1159	89.79
40	0.8900	0.6000	0.7200	0.7367	0.1457	92.82
80	0.4400	0.4300	0.4300	0.4333	0.0058	95.77
120	0.4200	0.4200	0.3700	0.4033	0.0289	96.07

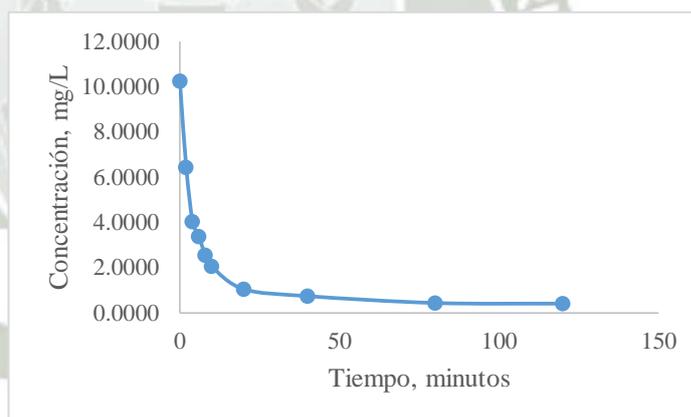


Figura 10. Gráfica promedio del tiempo de contacto para arsénico (V).

Por otro lado, Feng *et al.* obtuvo una remoción del 50% de arsénico (III) y 30% de arsénico (V) los primeros 30 minutos, alcanzando el 60 y 50% de remoción respectivamente después de 4 horas en contacto con 0.06g/L de nanopartículas de Fe₃O₄ a partir de una concentración inicial de 0.1mg/L. La diferencia en el tiempo de

contacto con respecto a esta investigación puede deberse a la baja cantidad de adsorbente utilizada (10g/L)⁷².

Las curvas obtenidas en la remoción de arsénico (III) y (V) utilizando dolomita carbonizada son similares a las conseguidas en este trabajo donde el tiempo de contacto necesario para alcanzar el equilibrio fue de 120 minutos aproximadamente, estas son características de una adsorción en monocapa⁷³.

Con los resultados obtenidos, se procedió a realizar los ensayos de la matriz de arsénico (III) durante 120 minutos y 80 minutos en el caso de arsénico (V). El tiempo de contacto elegido concuerda con el hallado por Chaudhuri *et al.* que alcanzó el equilibrio a las dos horas utilizando una cascarilla de arroz cuaternizada⁷⁴.

3.5.2. Ensayos de diseño factorial

Al definir las variables a evaluar y los niveles de cada una de estas (Tabla 13), se procedió a desarrollar la matriz obtenida a partir del software STATGRAPHICS, realizando un diseño de cribado factorial que permitió el estudio de 3 factores en 30 corridas, divididas en 3 bloques ya que se realizó por triplicado y se incluyó 2 puntos centrales por bloque realizando aleatoriamente todos los ensayos.

Los puntos centrales son corridas que se realizan en el nivel intermedio de cada uno de los factores evaluados y al replicarlos podemos evaluar la magnitud del error experimental⁷⁵.

Tabla 13. Niveles de variables consideradas en el diseño factorial para el proceso de biosorción de arsénico (III) y (V).

	Variables	Niveles		
		-1	0	1
X ₁	pH	3,7	4,7	5,7
X ₂	Concentración, mg/L	1.0	5.5	10.0
X ₃	Cantidad de adsorbente, g/L	5.0	7.5	10.0

Los resultados obtenidos para arsénico (III) y (V) se encuentran en los Tablas 14 y 15 respectivamente.

Tabla 14. Resultados del análisis voltamperométrico de la matriz experimental para arsénico (III)

<i>pH</i>	<i>Concentración Inicial As, mg/L</i>	<i>Cantidad Adsorbente, g/L</i>	<i>% Remoción</i>	<i>Capacidad adsortiva, mg/g</i>
3.7	1.0	5.0	100.00	0.1500
5.7	1.0	5.0	78.89	0.1183
3.7	1.0	5.0	100.00	0.1500
5.7	1.0	5.0	78.04	0.1171
3.7	1.0	5.0	100.00	0.1500
5.7	1.0	5.0	77.17	0.1158
5.7	1.0	10.0	90.62	0.0680
3.7	1.0	10.0	100.00	0.0750
5.7	1.0	10.0	89.89	0.0674
3.7	1.0	10.0	100.00	0.0750
5.7	1.0	10.0	90.39	0.0678
3.7	1.0	10.0	100.00	0.0750
4.7	5.5	7.5	76.23	0.4193
4.7	5.5	7.5	78.02	0.4291
4.7	5.5	7.5	77.07	0.4239
4.7	5.5	7.5	76.31	0.4197
4.7	5.5	7.5	76.69	0.4218
4.7	5.5	7.5	76.83	0.4226
3.7	10.0	5.0	48.45	0.7268
5.7	10.0	5.0	58.20	0.8729
3.7	10.0	5.0	47.69	0.7154
5.7	10.0	5.0	49.95	0.7493
3.7	10.0	5.0	46.39	0.6958
5.7	10.0	5.0	52.98	0.7947
3.7	10.0	10.0	78.10	0.5858
5.7	10.0	10.0	79.11	0.5933
3.7	10.0	10.0	87.24	0.6543
5.7	10.0	10.0	78.67	0.5900
3.7	10.0	10.0	89.43	0.6707
5.7	10.0	10.0	78.79	0.5909

Tabla 15. Resultados del análisis voltamperométrico de la matriz experimental para arsénico (V)

<i>pH</i>	<i>Concentración Inicial As, mg/L</i>	<i>Cantidad Adsorbente, g/L</i>	<i>% Remoción</i>	<i>Capacidad adsorptiva, mg/g</i>
3.7	1.0	5.0	52.14	0.0782
5.7	1.0	5.0	60.24	0.0904
3.7	1.0	5.0	46.79	0.0702
5.7	1.0	5.0	72.15	0.1082
3.7	1.0	5.0	46.50	0.0698
5.7	1.0	5.0	72.09	0.1081
5.7	1.0	10.0	92.50	0.0694
3.7	1.0	10.0	70.00	0.0525
5.7	1.0	10.0	93.18	0.0699
3.7	1.0	10.0	66.43	0.0498
5.7	1.0	10.0	91.15	0.0684
3.7	1.0	10.0	67.26	0.0504
4.7	5.5	7.5	55.98	0.3079
4.7	5.5	7.5	55.63	0.3060
4.7	5.5	7.5	58.36	0.3210
4.7	5.5	7.5	50.73	0.2790
4.7	5.5	7.5	51.59	0.2838
4.7	5.5	7.5	53.89	0.2964
3.7	10.0	5.0	29.89	0.4483
5.7	10.0	5.0	56.22	0.8433
3.7	10.0	5.0	29.70	0.4455
5.7	10.0	5.0	52.78	0.7916
3.7	10.0	5.0	29.62	0.4443
5.7	10.0	5.0	45.99	0.6899
3.7	10.0	10.0	51.93	0.3895
5.7	10.0	10.0	75.67	0.5675
3.7	10.0	10.0	51.45	0.3859
5.7	10.0	10.0	85.30	0.6398
3.7	10.0	10.0	56.83	0.4262
5.7	10.0	10.0	80.02	0.6001

Los resultados obtenidos fueron analizados estadísticamente y permitieron identificar los factores e interacciones más significativos que regulan el proceso de biosorción.

Análisis estadístico para arsénico (III)

Se realizó un análisis de varianza (ANOVA) que permitió evaluar los factores y las interacciones más significativas (Tabla 16), en éste se observó que los factores más significativos fueron la cantidad de adsorbente, pH y la interacción concentración inicial de arsénico-cantidad de adsorbente (BC) ya que tienen un valor-P menor a 0.05.

Otros datos importantes obtenidos son el R-cuadrado que nos permite conocer que tan bien los datos obtenidos experimentalmente se adecuan al modelo estimado, este va de 0 a 100%. El valor obtenido para arsénico (III) fue de 95.55% (0.9555) y el valor R-cuadrado ajustado fue de 94.39% (0.9439), que es más representativo ya que toma en cuenta los grados de libertad del diseño.

Tabla 16. Análisis estadístico (ANOVA) para arsénico (III)

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
A:pH	372.882	1	372.882	21.53	0.0001
B:Concentración inicial As	4004.17	1	4004.17	231.18	0.0000
C:Cantidad de Adsorbente	2099.64	1	2099.64	121.22	0.0000
AB	379.215	1	379.215	21.89	0.0001
AC	0.0	1	0.0	0.00	1.0000
BC	948.532	1	948.532	54.76	0.0000
bloques	0.77454	2	0.38727	0.02	0.9779
Error total	363.725	21	17.3202		
Total (corr.)	8168.93	29			

Por otro lado, también se evaluó el error estándar que es la desviación estándar del error experimental siendo de 3.9809 y el estadístico de Durbin-Watson que permite saber si existe alguna correlación o tendencia en los datos experimentales obtenidos, teniendo un valor-p mayor a 0.05 (0.9399) se concluyó que no existe alguna correlación en los datos que puedan interferir con las respuestas en el experimento.

El diagrama de Pareto (Figura 11) es una representación gráfica que nos permite conocer cuáles son las variables que más afectan a todo el sistema y ordenarlas de acuerdo a esto. Se basa en el principio de 80/20 separando así los factores con más incidencia y que representan el 80% de todo el proceso de aquellos que tienen una menor incidencia y representan tan solo el 20%⁷⁶.

Para la remoción de arsénico (III) se puede ver que los tres factores evaluados son importantes, así como algunas interacciones como concentración inicial de arsénico-cantidad de adsorbente (BC) y pH-concentración inicial de arsénico (AB).

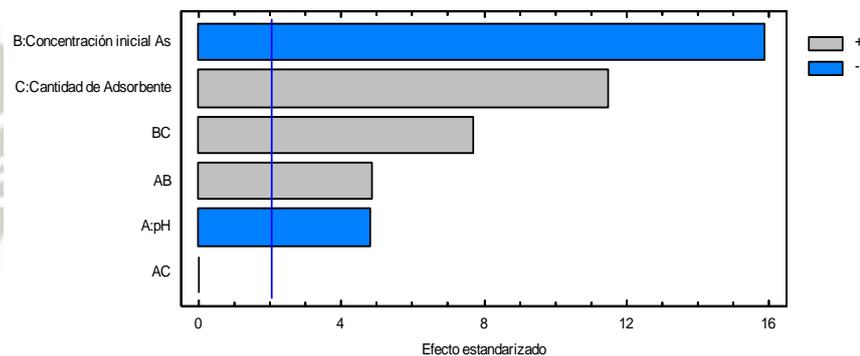


Figura 11. Diagrama de Pareto para arsénico (III)

En el análisis estadístico se vio que la variable que más afectó el proceso fue la concentración inicial de arsénico, a menor concentración el porcentaje de remoción aumentó, esto coincide con los resultados obtenidos por Mondal *et al.* que utilizó carbón activado granular impregnado con hierro y a medida que se incrementó la concentración de arsénico (III) de 500 a 3000 $\mu\text{g/L}$ el porcentaje de remoción disminuyó, esto se debe probablemente que a concentraciones más elevadas, los sitios activos donde el arsénico se adsorbe se saturan, por lo que una mayor cantidad de arsénico no modifica ni aumenta la cantidad de arsénico adsorbida⁷⁷.

De la misma forma Chaudhuri *et al.* encontró que la eficiencia en la adsorción mejoraba a medida que se disminuye la concentración

inicial de arsénico (III) alcanzado un porcentaje de adsorción de 73% al utilizar una concentración inicial de 0.25mg/L de arsénico (III)⁷⁴.

Otro factor significativo fue la cantidad de adsorbente, donde se observó que a mayor cantidad de éste mejoró la eficiencia en la remoción de arsénico presente en la solución, debido a que la capacidad de adsorción en la cascarilla de arroz depende de la superficie específica disponible para las interacciones arsénico-superficie⁶⁵.

En la investigación de Maiti *et al.* que utilizó laterita aumentó la remoción de 45 a 95% cuando se varió la cantidad de adsorbente de 5.0g/L a 20g/L a partir de una concentración inicial de 1.0mg/L, un pH de 7.2⁷⁸.

Comparando estos resultados, con los obtenidos en el presente trabajo, se puede observar una mayor eficiencia por parte de la cascarilla de arroz modificada con dióxido de manganeso, ya que utilizando como concentración inicial 1.0mg/L de arsénico (III), a un pH de 3.7 y una cantidad de adsorbente de 5.0g/L el porcentaje de remoción obtenido fue del 100%. De la misma forma, al variar el pH a 5.7, el porcentaje de remoción fue de 78%, por lo que podemos decir que en cuanto a cantidad de adsorbente utilizada, la evaluada en éste trabajo tiene mayor eficiencia.

Por otra parte, la gráfica de efectos principales (Figura 12) muestra que con respecto al pH se observó una mayor remoción en el nivel más bajo (pH=3.7) alcanzando un porcentaje cercano al 85% que se ve disminuido hasta 75% cuando se utiliza un pH de 3.7 en el proceso de biosorción.

De igual forma, el porcentaje de remoción se ve favorecido cuando se utiliza una concentración inicial de 1.0mg/L donde alcanza un valor del 95%, esto indica que podría alcanzar una efectividad del 100% al utilizar una concentración inicial menor a la evaluada.

Por otro lado, con respecto a la cantidad de adsorbente se observó una tendencia positiva ya que el porcentaje de remoción aumentó a medida que se aumentó la cantidad de éste, iniciando en 70% cuando se utilizó la menor cantidad de adsorbente evaluada (5.0g/L) y alcanzando valores cercanos al 90% cuando se usó la cantidad más alta (10g/L).

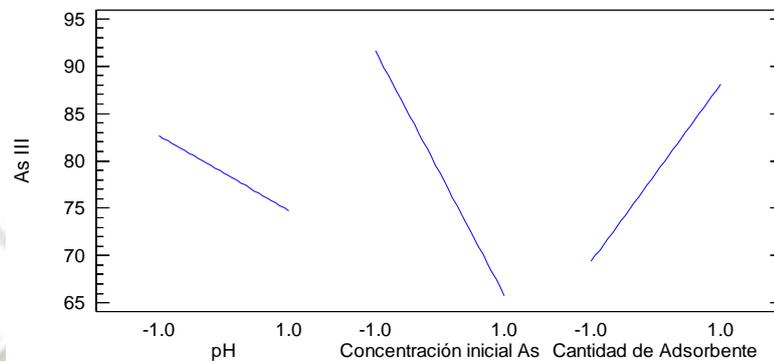


Figura 12. Gráfica de efectos principales para arsénico (III).

La Figura 13 muestra las interacciones entre los factores evaluados en el proceso de remoción de arsénico: pH (A), concentración inicial de arsénico (B) y cantidad de adsorbente (C).

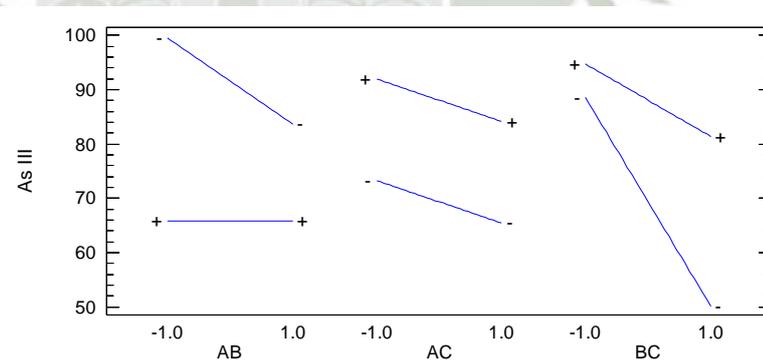


Figura 13. Gráfica de las interacciones para arsénico (III)

En el caso de la interacción concentración inicial de arsénico-cantidad de adsorbente (BC), se vio que al usar la concentración más alta (10.0mg/L) y la menor cantidad de adsorbente evaluada (5.0g/L), el porcentaje de remoción alcanzado es de 50%, éste aumenta hasta el 90% cuando se utiliza una concentración inicial de 1.0mg/L manteniendo la cantidad de adsorbente. Por esto, se puede decir que

el porcentaje de remoción se ve favorecido significativamente por la concentración inicial de arsénico, obteniéndose mejores resultados cuando se trabaja en concentraciones más bajas. El mayor porcentaje de remoción obtenido fue de 96% cuando se utilizó una concentración inicial de arsénico (III) de 1.0mg/L y 10g/L de adsorbente, por lo que se deduce que a mayor cantidad de adsorbente se obtiene un mayor porcentaje de remoción.

Para la interacción pH-concentración inicial de arsénico (AB), se pudo observar que al utilizar la mayor concentración inicial de arsénico (10.0mg/L) ya sea a pH 3.7 o 5.7 el porcentaje de remoción no varía, pero al usar una concentración inicial de 1.0mg/L con un pH de 3.7 se alcanza el 100% de remoción, pero este disminuye cuando se trabajó con un pH de 5.7 alcanzando un porcentaje de remoción de 85%. Por esto, se concluyó que a bajas concentraciones de arsénico (III), el pH es un factor importante que regula el proceso donde a menor pH el porcentaje de remoción incrementa.

Por otro lado la interacción pH-cantidad de adsorbente (AC) es nula, ya que en la gráfica de interacciones nunca se observa que las líneas que representan esta interacción lleguen a intersectarse, por lo que podemos decir que no son significativas para el proceso de remoción y esto se confirma con el análisis de varianza para los factores y sus interacciones, así como el diagrama de Pareto.

Análisis estadístico para arsénico (V)

El análisis de varianza (ANOVA) realizado para arsénico se muestra en la Tabla 17, que indicó los factores más significativos en el proceso de remoción siendo pH, cantidad de adsorbente y concentración inicial de arsénico respectivamente ya que estos 3 tuvieron un valor-P menor a 0.05.

También, a partir del ANOVA se obtuvo los valores de R-cuadrado siendo de 94.03% (0.9403) y un R-cuadrado ajustado de 92.47%

(0.9247), conociendo que entre más cerca estos valores estén de 100%, mejor se ajustan al modelo estimado.

Con respecto al error estándar es de 4.97631 y el valor-P del estadístico de Durbin-Watson es mayor a 0.05 por lo que no hay alguna correlación entre los datos que podrían interferir con los resultados obtenidos experimentalmente.

Tabla 17. Análisis estadístico (ANOVA) para arsénico (V)

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:pH	3237.57	1	3237.57	130.74	0.0000
B:Concentración inicial As	1426.5	1	1426.5	57.60	0.0000
C:Cantidad de Adsorbente	3446.65	1	3446.65	139.18	0.0000
AB	8.60404	1	8.60404	0.35	0.5619
AC	35.2595	1	35.2595	1.42	0.2461
BC	29.018	1	29.018	1.17	0.2913
bloques	7.14938	2	3.57469	0.14	0.8664
Error total	520.037	21	24.7637		
Total (corr.)	8710.78	29			

El diagrama de pareto (Figura 14) nos permite reconocer las variables más significativas para el proceso de remoción y si es que existiese alguna interacción significativa entre estas. A diferencia de los resultados obtenidos para arsénico (III), no hubo interacciones significativas para arsénico (V).

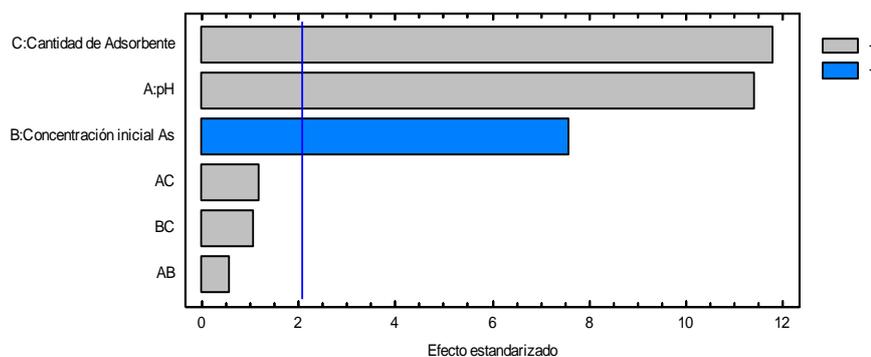


Figura 14. Diagrama de pareto para arsénico (V).

La variable más significativa para este proceso fue la cantidad de adsorbente, seguida por el pH y finalmente la concentración inicial de arsénico (V) presente en las soluciones acuosas; estas representan en un 80% los factores que tienen más incidencia en el proceso.

La gráfica de efectos principales (Figura 15), nos permite conocer la tendencia de las variables evaluadas, donde la variable de respuesta se muestra estimada como una función de cada factor experimental evaluado, así el factor varía del nivel más bajo (-1) al más alto (+1), mientras que los otros factores se mantienen constantes en su valor medio.

En esta podemos ver que tanto el pH como la cantidad de adsorbente utilizada tienen una tendencia positiva, es decir, a mayor pH y cantidad de adsorbente, mejor porcentaje de remoción. El porcentaje de remoción pasa de un 48% utilizando un pH de 3.7 a un 72% cuando se usó un pH de 5.7, lo mismo sucede con la cantidad de adsorbente.

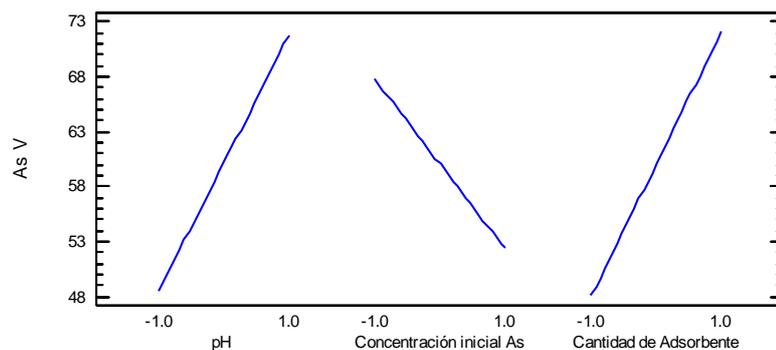


Figura 15. Gráfica de efectos principales para arsénico (V)

Tian *et al.* utilizó pajilla de trigo magnetizada con diferentes concentraciones de Fe_3O_4 que fue utilizada para remover arsénico (V) evaluando distintos parámetros como la cantidad de adsorbente y efecto de pH. Los resultados hallados son similares a los obtenidos utilizando cascarilla de arroz recubierta con dióxido de manganeso, ya que se observó una tendencia positiva con respecto a la cantidad de adsorbente, es decir, la adsorción se vio favorecida a mayor cantidad de adsorbente utilizada; sin embargo el comportamiento del

pH fue inverso ya que los mayores porcentajes de remoción se obtuvieron a menores pH, esto se debe probablemente a la carga positiva del adsorbente⁷⁹.

Por otro lado, al igual que para arsénico (III), se observa un mayor porcentaje de remoción a menor concentración, alcanzando un valor cercano al 68% cuando se usó la concentración de 1.0mg/L y disminuyendo a 53% cuando se utilizó la concentración de 10.0mg/L. Esto se debe a la disponibilidad de sitios activos en la superficie del material adsorbente.

Como se mencionó anteriormente, para el proceso de remoción de arsénico (V) no se observó interacciones entre las variables evaluadas que sean significativas para el proceso (Figura 16). Sin embargo, se puede ver que las interacciones pH-concentración inicial de arsénico (AB) y pH-cantidad de adsorbente (AC) tienen una tendencia similar, ya que al utilizar el mayor pH evaluado de 5.7 se obtiene mayores porcentajes de remoción.

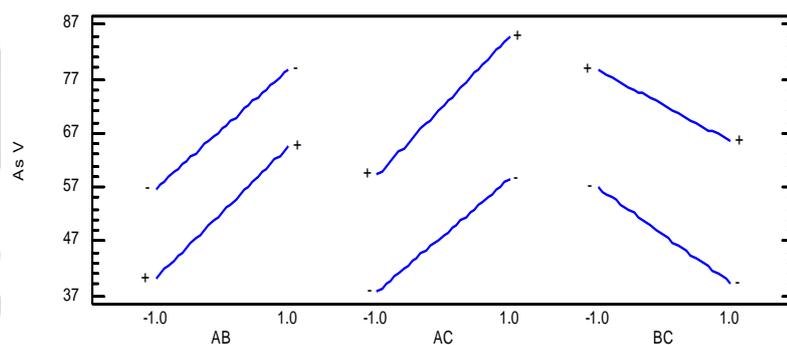


Figura 16. Gráfica de las interacciones para arsénico (V).

Resultados similares fueron hallados por Möller *et al*, donde obtuvo los mayores porcentajes de remoción de arseniato en un rango de pH entre 4.0 y 8.0 cuando evaluó concentraciones iniciales de arsénico (V) de 0 a 0.8mg/L utilizando una resina con óxidos de hierro⁸⁰.

La capacidad de remover arsénico (V) utilizando fibra de coco como intercambiador aniónico fue evaluada por Anirudhan *et al*. donde se obtuvo la mayor remoción en un rango de pH entre 6.0-8.0. Esto

concuera con lo hallado en este trabajo, probablemente debido a que en este rango de pH las especies presentes de arsénico (V) son HAsO_4^{-2} y HAsO_4^- y la adsorción se da debido atracción de cargas opuestas⁸¹. El tiempo de contacto de este trabajo fue de 4 horas a 30°C, en agitación constante (200rpm).

Giasuddin *et al.* evaluó nanopartículas zerovalentes de hierro como adsorbente de arsénico (V), obteniendo valores de remoción cercanos al 100% a un pH de 6.5, utilizando 0.3g/L de cantidad de adsorbente a partir de una concentración inicial de 2mg/L⁸². La cantidad de adsorbente utilizada es mucho menor a la evaluada en éste trabajo, esto se debe probablemente a que el tamaño de partícula utilizado es mucho menor por tratarse de nanopartículas que el evaluado con cascarilla de arroz modificada (75-150µm).

El efecto del pH en la remoción de arsénico (V) utilizando cerio al que se le incorporó dióxido de manganeso fue evaluado por Gupta *et al.*, en este trabajo se observaron porcentajes de remoción constantes en el rango de 4.0-6.0.

Estos resultados concuerdan con los resultados obtenidos utilizando cascarilla de arroz recubierta con dióxido de manganeso⁸³.

Mamindy-Pjany *et al.* obtuvo un pH óptimo en el rango de 2.0-6.0 cuando removió el 100% de arsénico (V) presente en una solución a partir de una concentración inicial de 0.1 y 0.5mg/L utilizando hematita y magnetita. Estos resultados son similares a los obtenidos aunque las concentraciones iniciales evaluadas fueron más altas⁸⁴.

Matriz de optimización de los parámetros de trabajo para arsénico (III) y (V)

A partir de los resultados obtenidos tanto para arsénico (III) como para arsénico (V) se realizó una segunda matriz (Tabla 18) que nos permitió ampliar el rango de evaluación de los diferentes parámetros estudiados y saber si estos mantienen una tendencia lineal como se

observó en la primera matriz o si modifican su comportamiento, además nos permitió conocer las condiciones óptimas para cada factor.

Para esto se realizó una matriz de superficie de respuesta utilizando un diseño central compuesto que permite modelar la curvatura con respecto a cada factor adicionando puntos estrella (corridas adicionales por debajo y encima de cada nivel evaluado anteriormente en la matriz de cribado) y puntos centrales para estimar el error experimental. La matriz generada con los resultados obtenidos constó de 18 corridas experimentales para arsénico (III) y (V) realizadas aleatoriamente y a una temperatura y agitación constante de 25°C.

Tabla 18. Resultados del análisis voltamperométrico de la matriz de optimización para arsénico (III) y (V)

<i>Variables Codificadas</i>			<i>Variables sin codificar</i>			<i>% Remoción</i>	
<i>pH</i>	<i>Concentración inicial As</i>	<i>Cantidad de adsorbente</i>	<i>pH</i>	<i>Concentración inicial As, mg/L</i>	<i>Cantidad de adsorbente, g/L</i>	<i>As (III)</i>	<i>As (V)</i>
-1	-1	-1	3.7	1.0	5.0	100.00	63.66
1	-1	-1	5.7	1.0	5.0	80.00	77.75
-1	1	-1	3.7	10.0	5.0	42.85	10.77
1	1	-1	5.7	10.0	5.0	49.43	38.75
-1	-1	1	3.7	1.0	10.0	100.00	91.03
1	-1	1	5.7	1.0	10.0	100.00	94.00
-1	1	1	3.7	10.0	10.0	86.62	45.83
1	1	1	5.7	10.0	10.0	69.82	65.51
0	0	0	4.7	5.5	7.5	83.39	57.49
0	0	0	4.7	5.5	7.5	82.86	58.24
-1.78885	0	0	2.9	5.5	7.5	100.00	72.39
1.78885	0	0	6.5	5.5	7.5	41.42	79.03
0	-1.78885	0	4.7	0.1	7.5	100.00	100.00
0	1.78885	0	4.7	13.5	7.5	43.01	65.16
0	0	-1.78885	4.7	5.5	3.0	25.23	22.81
0	0	1.78885	4.7	5.5	12.0	91.42	100.00
0	0	0	4.7	5.5	7.5	82.73	58.00
0	0	0	4.7	5.5	7.5	83.09	58.73

Optimización de los parámetros de trabajo arsénico (III)

El análisis de varianza (Tabla 19) realizado confirmó los resultados obtenidos en la matriz de cribado, donde se observó que la concentración inicial fue la variable que afectó significativamente en mayor medida al proceso, seguida por la cantidad de adsorbente y finalmente el pH. En ésta nueva matriz se puede observar que ninguna interacción fue significativa a diferencia de la matriz de cribado.

El R-cuadrado obtenido fue de 88.97% (0.8897) y el ajustado fue de 76.57% (0.7657), además el error medio absoluto fue de 6.6433 y al realizar la prueba del estadístico de Durbin-Watson se obtuvo un valor-P mayor a 0.05 por lo que no existe ninguna correlación significativa entre el orden de los datos experimentales.

Tabla 19. Análisis estadístico (ANOVA) para la optimización del proceso de remoción de arsénico (III)

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
A:pH	1265.83	1	1265.83	7.92	0.0260
B:Concentración inicial As	3777.41	1	3777.41	23.64	0.0018
C:Cantidad de adsorbente	2849.46	1	2849.46	17.84	0.0039
AA	67.6188	1	67.6188	0.42	0.5361
AB	11.9561	1	11.9561	0.07	0.7923
AC	1.42805	1	1.42805	0.01	0.9273
BB	52.6662	1	52.6662	0.33	0.5838
BC	243.763	1	243.763	1.53	0.2566
CC	541.525	1	541.525	3.39	0.1082
bloques	331.357	1	331.357	2.07	0.1930
Error total	1118.32	7	159.76		
Total (corr.)	10146.5	17			

Por otro lado, en el diagrama de pareto (Figura 17) se observó una tendencia negativa para la concentración inicial y para el pH, ya que se obtuvo mejores porcentajes de remoción cuando estos fueron

evaluados en el nivel más bajo de ambos, 0.1mg/L y 2.9 respectivamente. En cambio se halló una tendencia positiva para la cantidad de sorbente, favoreciendo el porcentaje de remoción al utilizar una mayor cantidad de éste (12g/L).

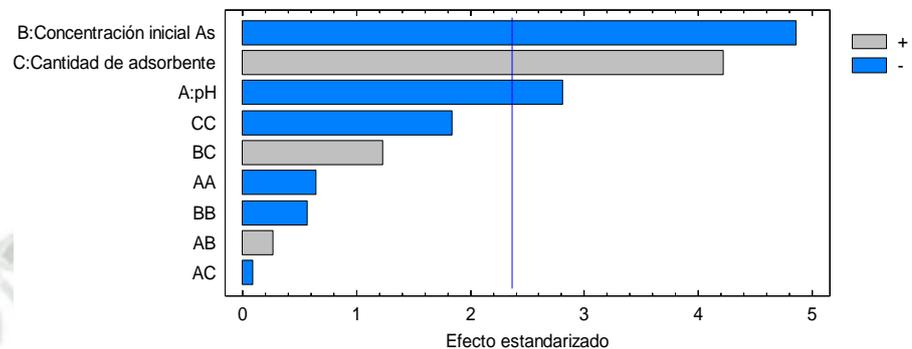


Figura 17. Diagrama de Pareto para la optimización de arsénico (III)

La gráfica de efectos principales (Figura 18) permitió evaluar si es que al ampliar el rango de trabajo elegido, se mantendría la tendencia lineal de las variables o si habría alguna variación.

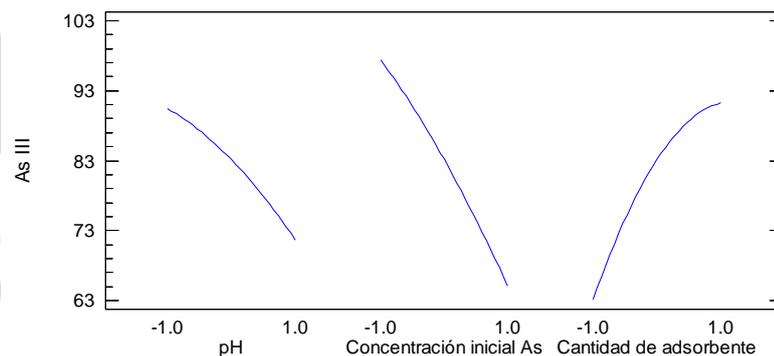


Figura 18. Gráfica de efectos principales para la optimización de arsénico (III)

Con respecto al pH, se vio que la remoción se ve favorecida trabajando a pH bajos, sin embargo, la gráfica nos permitió observar que la línea trazada no es recta, por lo que es probable que al salir por debajo del rango evaluado, no se podrá ver mejorada la eficiencia de remoción significativamente ya que se observó un comportamiento cuadrático por parte de este parámetro.

Para la concentración inicial de arsénico (III), la línea generada que representa esta variable es recta, por lo que la remoción será más efectiva a menor concentración de arsénico (III).

Por otro lado, se observó que la cantidad de adsorbente mejora la remoción de arsénico (III) aunque esta nos muestra que se va curvando a medida que se va aumentando la cantidad de adsorbente, por lo que es probable que llegará un punto en el cual al aumentar la cantidad no necesariamente mejorará el porcentaje de remoción.

El comportamiento obtenido se ve definido por la ecuación:

$$\begin{aligned} \% \text{ Remoción arsénico (III)} &= 83.1533 - 9.37577 \times A - 16.1963 \times B \\ &+ 14.067 \times C - 2.11502 \times A^2 + 1.2225 \times A \times B \\ &- 0.4225 \times A \times C - 1.86658 \times B^2 + 5.52 B \times C \\ &- 5.98535 \times C^2 \end{aligned}$$

Donde:

A= pH

B= Concentración inicial de arsénico (III)

C= Cantidad de adsorbente.

Esta ecuación permite generar la gráfica de superficie de respuesta (Figura 19), que nos permite visualizar como se va modificando el porcentaje de remoción en el rango de trabajo evaluado y a partir de ésta también poder obtener predicciones del mismo.

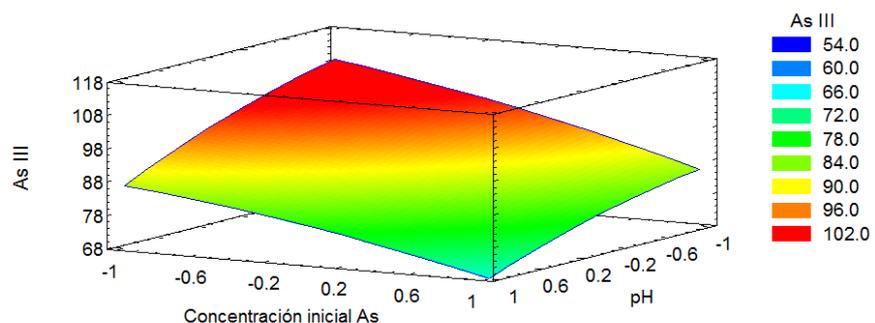


Figura 19. Gráfica de superficie de respuesta para arsénico (III)

Al optimizar las variables evaluadas es posible conocer cuáles son los valores de éstas para obtener el mayor porcentaje de remoción para arsénico (III), éstos se encuentran en la Tabla 20, donde a un pH 2.9, una concentración inicial de 0.1mg/L y una cantidad de adsorbente de 8.5g/L permitiría una remoción total de arsénico (III) presente en soluciones acuosas.

Tabla 20. Valores codificados óptimos para la remoción de arsénico (III)

<i>Factor</i>	<i>Óptimo Codificado</i>
pH	-1.78883
Concentración inicial As	-1.78885
Cantidad de adsorbente	0.41493

El valor óptimo obtenido de pH es similar al obtenido por Chowdhury *et al.* donde obtuvo una mayor remoción de arsénico a un pH de 2.0 utilizando una mezcla de nano partículas de magnetita y maghemita⁸⁵. Esto difiere de lo hallado por Wu *et al.* que encontró la mayor eficiencia de remoción de arsénico (III) a un pH de 7.0 utilizando una arena recubierta con óxidos de hierro⁸⁶.

La remoción de arsénico (III) con una alúmina recubierta con óxidos de manganeso se dio a un pH óptimo entre 4.0-7.5, esto se debería probablemente a que los iones Mn^{2+} liberados en la oxidación se unen a la superficie del adsorbente, compensando así la carga que se genera en la superficie del adsorbente cuando se une el arsénico (V); por encima de un pH de 7.5 se observó una competencia de los iones OH^- por los sitios activos⁶⁷. La variación del pH óptimo de distintos trabajos está relacionada con la naturaleza del material utilizado para la remoción de arsénico (III) y la carga de la superficie de éste.

Optimización de los parámetros de trabajo para arsénico (V)

Para la optimización de arsénico (V), se observó que al ampliar el rango de trabajo y evaluar los resultados obtenidos mediante un análisis de varianza, solo dos de las tres variables resultaron ser

significativas para el proceso: la cantidad de adsorbente y concentración inicial de arsénico (V) (Tabla 21).

Tabla 21. Análisis estadístico (ANOVA) para la optimización del proceso de remoción de arsénico (V)

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
A:pH	407.449	1	407.449	3.12	0.1209
B:Concentración inicial As	3606.95	1	3606.95	27.58	0.0012
C:Cantidad de adsorbente	4118.25	1	4118.25	31.50	0.0008
AA	202.917	1	202.917	1.55	0.2529
AB	117.045	1	117.045	0.90	0.3756
AC	47.1421	1	47.1421	0.36	0.5671
BB	510.392	1	510.392	3.90	0.0887
BC	41.405	1	41.405	0.32	0.5912
CC	9.83133	1	9.83133	0.08	0.7918
bloques	377.163	1	377.163	2.88	0.1332
Error total	915.308	7	130.758		
Total (corr.)	10346.0	17			

El análisis estadístico obtuvo un valor de R-cuadrado de 91.15% (0.9115) y de 81.20% (0.8120) para el R-cuadrado ajustado; el error absoluto medio fue de 6.2425 y la prueba del estadístico de Durbin-Watson no encontró alguna correlación entre los resultados obtenidos de la matriz.

El diagrama de pareto (Figura 20) al igual que el análisis de varianza mostró que la cantidad de adsorbente y la concentración inicial de arsénico son las variables más representativas del proceso.

Con respecto al pH, obtenidos se obtuvo un mejor porcentaje de remoción al utilizar un pH más básico pero estas variaciones con respecto a la eficiencia de remoción resultaron no ser significativas. Asimismo se puede ver que existe una tendencia positiva con respecto a la cantidad de adsorbente, por el contrario, la concentración inicial

de arsénico (V) presenta una tendencia negativa, aumentando más el porcentaje de remoción a medida que se disminuye la concentración inicial de éste.

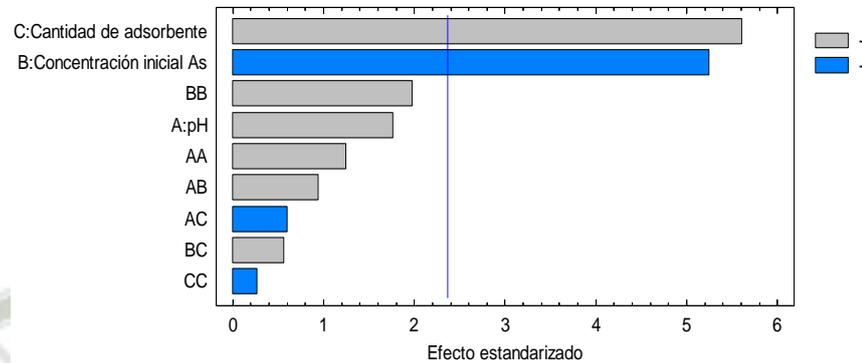


Figura 20. Diagrama de Pareto para la optimización de arsénico (V)

Para poder evaluar las tendencias de las variables estudiadas en este trabajo, se utilizó la gráfica de efectos principales (Figura 21). En ésta se puede ver que a pH ácido la eficiencia de remoción se ve disminuida, obteniéndose valores cercanos al 60%, mientras que al aumentar el pH, acercándose a un pH neutro, el porcentaje de remoción aumenta hasta casi un 70%. Igualmente, se observa una tendencia positiva, que podría indicar que al aumentar el pH por encima del rango evaluado, la remoción se vería favorecida.

Con respecto a la concentración inicial, se observó los mayores porcentajes de remoción (80%) cuando se utilizó la menor concentración evaluada que fue de 0.1mg/L, mientras que al aumentar la concentración, el porcentaje de remoción disminuyó drásticamente hasta 50% aproximadamente. También se pudo observar que la tendencia para esta variable es que en algún momento al seguir aumentando la concentración, es probable que el porcentaje de remoción se mantenga pero será significativamente más bajo con respecto a los porcentajes obtenidos a concentraciones iniciales más bajas.

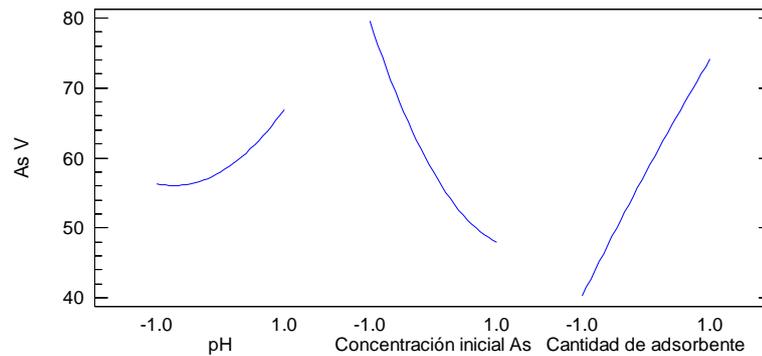


Figura 21. Gráfica de efectos principales para la optimización de arsénico (V)

La tendencia directamente proporcional de la cantidad de adsorbente con respecto al porcentaje de remoción se mantuvo y nos permitió inferir que es factible pensar que al seguir aumentando la cantidad de adsorbente, la remoción se verá afectada positivamente.

A partir de los resultados y tendencias obtenidas del análisis estadístico, se obtuvo la ecuación de regresión que explica el proceso de adsorción de arsénico (V):

% Remoción arsénico (V)

$$= 57.9745 + 5.31931 \times A - 15.8267 \times B + 16.9112 \times C + 3.66387 \times A^2 + 3.825 \times A \times B - 2.4275 \times A \times C + 5.81075 \times B^2 + 2.275 B \times C - 0.806467 \times C^2$$

Donde:

A= pH

B= Concentración inicial de arsénico (V)

C= Cantidad de adsorbente.

Esta ecuación permitió obtener la gráfica de superficie de respuesta (Figura 22) y conocer cómo se modifica el porcentaje de remoción dentro del rango de trabajo.

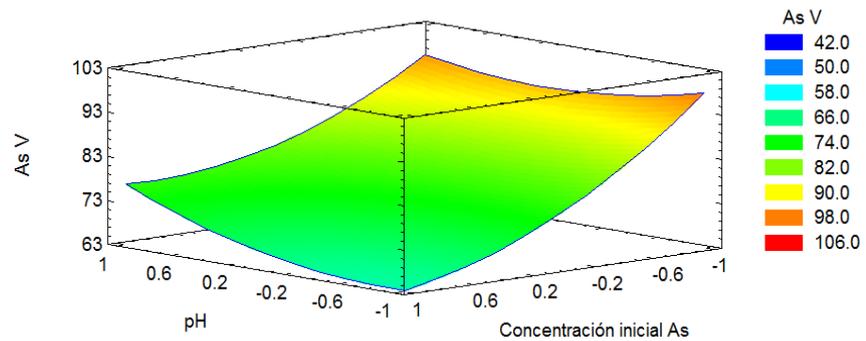


Figura 22. Gráfica de superficie de respuesta para arsénico (V)

En base a ésta, se calculó los valores óptimos de las variables evaluadas (Tabla 22), siendo un pH de 4.2; una concentración inicial de 0.1mg/L y una cantidad de adsorbente de 12g/L las óptimas para remover el 100% de arsénico (V) presente.

Tabla 22. Valores codificados óptimos para la remoción de arsénico (V)

<i>Factor</i>	<i>Óptimo Codificado</i>
pH	-0.541903
Concentración inicial As	-1.78885
Cantidad de adsorbente	1.78885

El rango de pH ideal obtenido para la remoción de arsénico (V) por Markovski *et al.* fue de 4.0-7.0 con un 100% de remoción a una concentración de 0.1mg/L utilizando como biosorbente cascara de huevo recubierta con dióxido de manganeso⁸⁷. Esto se debe a las especies de arsénico (V) presentes en este rango, que al estar cargadas negativamente, son atraídas a la superficie del material que está cargada positivamente.

Quédraogo *et al.* evaluó la remoción de arsénico (V) utilizando cascarilla de arroz recubierta con dióxido de manganeso, obteniendo el pH óptimo en un rango de 3.0-6.0⁶¹, esto coincide con lo hallado en este trabajo donde el rango evaluado de pH obtuvo porcentajes de remoción entre 50-70% cuando se usó una cantidad de adsorbente de 5.0g/L y aumentó hasta valores entre 90-100% cuando se dobló la cantidad de adsorbente. La razón de una mayor remoción en este

rango se debe a que a pH menores de 6.0, la superficie está cargada positivamente, favoreciendo la adsorción, mientras que a pH por encima de 8.0, al estar cargada negativamente la superficie, las especies de arsénico (V) presentes HAsO_4^- y HAsO_4^{2-} también cargadas negativamente, se repelen⁶¹.

Optimización de múltiples respuestas

Una vez hallados los valores óptimos de las variables evaluadas tanto para arsénico (III) como arsénico (V), se realizó una optimización de respuestas múltiples, en la que se halló los valores óptimos para la remoción de ambos simultáneamente, ya que es natural encontrar arsénico en agua en ambas formas. Para esto, se contrastó los resultados obtenidos en ambos casos y se halló los valores óptimos codificados (Tabla 23), para poder alcanzar un porcentaje de remoción del 100% para arsénico (III) y (V). Los valores reales fueron: pH 5.0, concentración inicial 0.1mg/L y cantidad de adsorbente 9.6g/L.

Tabla 23. Valores codificados óptimos para la remoción de arsénico (III) y (V)

<i>Factor</i>	<i>Óptimo Codificado</i>
pH	0.346065
Concentración inicial As	-1.57728
Cantidad de adsorbente	0.825963

La gráfica de superficie de respuesta (Figura 23), mostró el comportamiento de la remoción de arsénico (III) y (V) en términos de deseabilidad, siendo 1 el 100% de remoción. En ésta, se observó que para ambas formas de arsénico una menor concentración inicial favorece la remoción.

La cantidad de adsorbente en esta gráfica se mantuvo constante, siendo el valor utilizado el de 0.825963 (valor codificado) que representa 9.6g/L ya que es el valor óptimo hallado. Con respecto al

pH, se vio que en toda la región evaluada se obtienen altos porcentajes de remoción, cercanos al 100%, siendo el valor óptimo de pH de 5.0, codificado en 0.34 aproximadamente, donde se obtiene una remoción total de ambos.

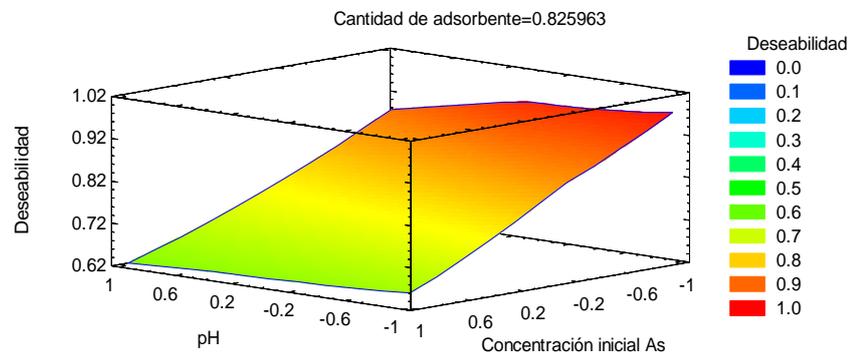


Figura 23. Gráfica de superficie de respuesta para la optimización dual de arsénico (III) y (V)

Esto concuerda con lo obtenido por Zhang *et al.* donde al realizar un estudio batch para remover arsénico (III) y (V) presente en solución, se obtuvo una remoción mayor cercana al 100% cuando trabajaron en un rango de pH entre 4.0 y 5.0 utilizando como adsorbente un óxido binario de hierro y manganeso, al aumentar el pH se observó una disminución del porcentaje de remoción tanto de arsénico (III) como arsénico (V)⁸⁸.

Nabi *et al.* utilizó nanopartículas de dióxido de titanio dopadas con hierro para remover arsénico (III) y (V) de soluciones acuosas, para arsénico (V) el porcentaje de remoción se mantuvo (90%) hasta un pH de 7.0, a partir del cual la eficiencia de remoción disminuyó, esto se puede explicar debido a que el potencial de superficie del adsorbente es positivo hasta 7.0 y negativo a pH mayores.

En el caso de arsénico (III), si bien el efecto del pH fue igual que para arsénico (V), el porcentaje de remoción fue menor probablemente debido a la falta de atracción electrostática ya que el arsénico (III) se encuentra en su forma neutra⁸⁹.

La capacidad de remover arsénico (III) con nanopartículas asociadas a manganeso fue evaluada, donde se obtuvieron porcentajes entre 97 y 100% de remoción al trabajar en un rango de pH de 3.0 a 7.0⁹⁰. Éste trabajo tiene un proceso de adsorción similar al de la adsorción con la cascarilla de arroz modificada, donde primero existe un paso de oxidación del arsénico (III) y finalmente la adsorción de arsénico (V) en la superficie del material biosorbente.

Otro método para preparar dióxido de manganeso utilizando KMnO_4 y MnCl_2 en condiciones alcalinas fue utilizado para recubrir arena y evaluar la eficiencia de remoción de 1.0mg/L arsénico (III) y (V), utilizando 1g/L de adsorbente; los porcentajes obtenidos fueron entre 60 y 80% y el tiempo de contacto necesario fue de 2 horas⁶⁸.

3.6. Determinación de la cinética e isoterma de adsorción que describe el proceso

3.6.1. Cinética del Proceso de adsorción

La cinética permite conocer el mecanismo de adsorción y las velocidades que controlan este proceso como el transporte de masa y proceso de la reacción química⁹¹; están basados en los valores más altos del coeficiente de determinación R^2 que permite mediar la conformidad de los resultados experimentales frente a los calculados a partir de las ecuaciones de pseudo primer y pseudo segundo orden.

Para la cinética de pseudo primer orden se utilizó la ecuación de Lagergren:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$$

Al integrar la ecuación, aplicando las condiciones $t = 0$ a $t = t$ y $q_t = 0$ si $q_t = q_e$, se obtiene⁹²:

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

Donde q_e y q_t son la capacidad de sorción en el equilibrio y a un tiempo “ t ” dadas en mg/g y k_1 es la constante de velocidad (min^{-1})^{52,93}.

La ecuación de Ho de pseudo segundo orden se expresa de la siguiente forma⁹⁴:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$$

Donde q_e y q_t son la capacidad de sorción en el equilibrio y a un tiempo “ t ” dadas en mg/g y k_2 es la constante de velocidad de la cinética de pseudo segundo orden ($\text{g}/\text{mg min}$). Las condiciones para integración de la ecuación son: $t = 0$ a $t = t$ y $q_t = 0$ si $q_t = q_e$ que genera la siguiente ecuación.⁹²

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t}$$

De esta ecuación, se obtiene el valor $h = kq_e^2$ que es la velocidad inicial de sorción ($\text{mg}/\text{g}\cdot\text{min}$)⁵⁹.

Para arsénico (III) y (V) se evaluaron tanto la cinética de pseudo primer como de pseudo segundo orden, tomando alícuotas a diferentes intervalos de tiempo a partir de una solución con una concentración inicial de 1.0mg/L a un pH de 5.0 y una cantidad de adsorbente de 9.6g/L en un volumen final de 40mL.

Los resultados obtenidos para arsénico (III) se muestran en la Tabla 24, a partir de estos se graficó la cinética de pseudo primer orden y pseudo segundo orden (Figura 24) para evaluar cual se ajusta mejor al proceso de adsorción utilizando la función SOLVER de Excel mediante el método de los mínimos cuadrados.

Para determinar la cinética que rige el proceso se evaluó el coeficiente de determinación R^2 , el valor que más se acerca a 1 es el de la ecuación de pseudo segundo orden (0.9978).

Tabla 24. Capacidad adsortiva de arsénico (III)

Tiempo, minutos	1 mg/g	2 mg/g	3 mg/g	Promedio, mg/g	DS
0	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
5	0.0613	0.0528	0.0591	0.0578	0.0043
10	0.0681	0.0609	0.0642	0.0644	0.0035
15	0.0790	0.0688	0.0723	0.0734	0.0051
20	0.0816	0.0732	0.0752	0.0767	0.0043
40	0.0840	0.0863	0.0847	0.0850	0.0011
60	0.0876	0.0839	0.0841	0.0852	0.0020

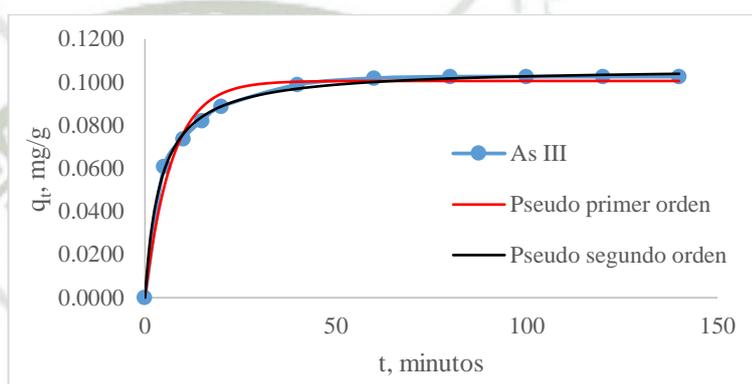


Figura 24. Gráfica de la cinética de pseudo primer y pseudo segundo orden para arsénico (III)

Tabla 25. Parámetros cinéticos de pseudo primer y segundo orden para arsénico (III)

Pseudo Primer Orden	
k_1, min^{-1}	0.1414
q_e teórico, mg/g	0.1004
q_e experimental, mg/g	0.0852
R^2	0.9796
Pseudo Segundo Orden	
$k_2, \text{g/mg.min}$	2.2835
q_e teórico, mg/g	0.1068
q_e experimental, mg/g	0.0852
R^2	0.9978
$h, \text{mg/g.min}$	0.0260

También se comparó el valor de la capacidad de sorción en equilibrio (q_e) teórico que fue de 0.1068 con respecto al valor experimental que fue de 0.0852, al ser similares se valida que la cinética de pseudo segundo orden rige este proceso.

Resultados similares fueron hallados por Maliyekkal *et al.* que al utilizar una alúmina recubierta de dióxido de manganeso para remover arsénico (III) el modelo cinético de pseudo segundo y los valores cinéticos hallados fueron los que mejor representaron el mecanismo de adsorción⁶⁷.

De igual forma, se evaluó la cinética de adsorción para arsénico (V), a partir de los resultados experimentales obtenidos (Tabla 26) y se evaluó cual modelo se adaptaba mejor a los datos comparando los coeficientes de determinación (R^2) obtenidos de la Figura 25 que representa los modelos cinéticos de pseudo primer y pseudo segundo orden respectivamente.

Tabla 26. Capacidad adsortiva de arsénico (V)

Tiempo, minutos	1 mg/g	2 mg/g	3 mg/g	Promedio, mg/g	DS
0	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0044
5	0.0635	0.0585	0.0431	0.0550	0.0036
10	0.0775	0.0690	0.0600	0.0688	0.0052
15	0.0793	0.0721	0.0613	0.0709	0.0044
20	0.0791	0.0720	0.0644	0.0718	0.0012
40	0.0796	0.0718	0.0645	0.0720	0.0021
60	0.0827	0.0725	0.0644	0.0732	0.0044

Al comparar los coeficientes de regresión lineal obtenidos (Tabla 27), se obtuvo un mayor R^2 (0.9969) con la cinética de pseudo segundo orden y esto se confirmó al comparar el q_e experimental obtenido (0.0876) y el q_e teórico calculado (0.0732) ya que son similares.

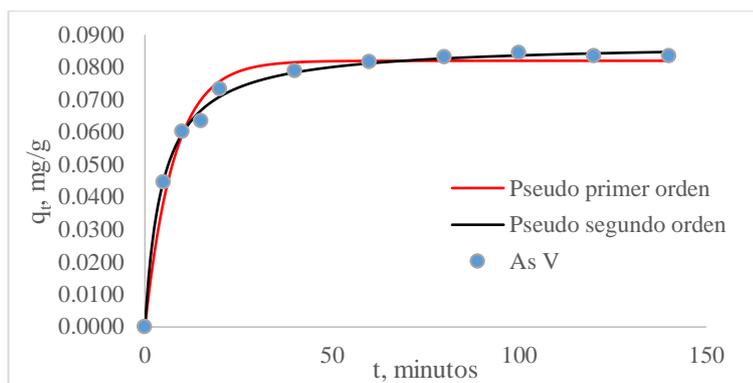


Figura 25. Gráfica de la cinética de pseudo primer y pseudo segundo orden para arsénico (V)

Tabla 27. Parámetros cinéticos de pseudo primer y segundo orden para arsénico (V)

Pseudo Primer Orden	
k_1, min^{-1}	0.1281
q_e teórico, mg/g	0.0820
q_e experimental, mg/g	0.0732
R^2	0.9846
Pseudo Segundo Orden	
$k_2, \text{g/mg.min}$	2.4357
q_e teórico, mg/g	0.0876
q_e experimental, mg/g	0.0732
R^2	0.9969
$h, \text{mg/g.min}$	0.0187

Los resultados obtenidos tanto para arsénico (III) como para arsénico (V) mostraron que ambos procesos se rigen mediante una cinética de pseudo segundo orden. Esta describe satisfactoriamente procesos de adsorción de iones metálicos, colorantes, herbicidas, aceites y sustancias orgánicas en soluciones⁹⁵.

La cinética de pseudo segundo orden describe la quimisorción o adsorción química relacionada con las fuerzas de valencia a través del intercambio de electrones entre el adsorbente y el adsorbato como fuerzas covalentes e intercambio iónico, es decir, la adsorción de

iones metálicos se da por intercambio iónico entre los grupos funcionales de la superficie.⁹⁵⁻⁹⁶

A partir de este modelo se asume que el paso limitante del proceso de adsorción es la quimisorción⁹⁷.

3.6.2. Isotermas

Las isotermas de adsorción describen como el soluto interactúa con el adsorbente y evalúa la distribución del soluto entre la fase sólida y líquida a partir del coeficiente de distribución, para que esta se dé es necesario que se alcance el equilibrio de retención en la reacción y que todos los otros parámetros físicoquímicos sean constantes⁹⁸.

Es importante la influencia de la temperatura en el proceso de sorción, por esto, la temperatura se debe mantener constante y ser especificada.

Los parámetros físicoquímicos y la termodinámica de la reacción nos permiten saber cómo se da el proceso de adsorción, propiedades de la superficie y el grado de afinidad de los adsorbentes⁹⁹.

El modelo de Langmuir asume una adsorción en monocapa, donde la adsorción ocurre en un número finito y definido de sitios que son idénticos y equivalentes, donde no ocurren interacciones laterales ni impedimento estérico entre las moléculas adsorbidas, incluso en sitios adyacentes, cada sitio adsorbe una molécula⁶⁰, es una adsorción homogénea, donde cada molécula tiene una entalpia y energía de activación constante. Gráficamente se observa una meseta cuando se alcanza el equilibrio.

La ecuación que representa esta isoterma es^{24, 100}:

$$q_e = \frac{Q_o b C_e}{1 + b C_e}$$

Donde q_e es la capacidad adsorptiva en el equilibrio (mg/g), b es la constante de Langmuir (dm^3/mg), C_e es la concentración en el equilibrio y Q_o es la máxima capacidad de adsorción en monocapa (mg/g).

La isoterma de adsorción de Freundlich describe una adsorción no ideal y reversible donde se forma una multicapa de adsorción con una distribución desigual. En esta primero se ocupan los sitios con una fuerza de unión mayor hasta que la energía de adsorción disminuye exponencialmente y acaba el proceso de adsorción. Es un modelo de adsorción competitiva⁶⁰.

Esta isoterma se aplica a sistemas heterólogos.

La ecuación que describe la isoterma de adsorción de Freundlich se muestra a continuación^{24, 101}:

$$q_e = K_F C_e^{1/n}$$

Donde q_e es la capacidad adsorptiva en el equilibrio (mg/g), K_F es la constante de la isoterma de Freundlich (mg/g)(dm^3/g)ⁿ relacionada a la capacidad de adsorción, C_e es la concentración en el equilibrio (mg/L) y n es la intensidad de adsorción.

Se evaluó las isotermas de Langmuir y Freundlich para arsénico (III) y (V) a tres temperaturas (15,25 y 35°C), variando la cantidad de adsorbente en cada ensayo a una concentración constante de 1.0mg/L y a un pH de 5.0. Después de esto, se graficó cada isoterma y se evaluó el coeficiente de determinación encontrado.

Los resultados obtenidos para arsénico (III) se encuentran en la Tabla 28, estos fueron calculados utilizando el software Excel y la función SOLVER que permite ajustar datos a funciones no lineales utilizando la técnica de los mínimos cuadrados. Las Figuras 26-28 muestran los resultados obtenidos ajustados a las isotermas de Langmuir y Freundlich a diferentes temperaturas

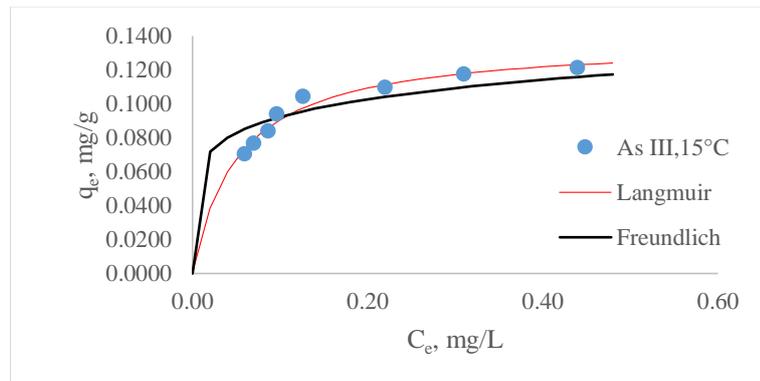


Figura 26. *Isotermas de Langmuir y Freundlich para la adsorción de arsénico (III) a 15°C*

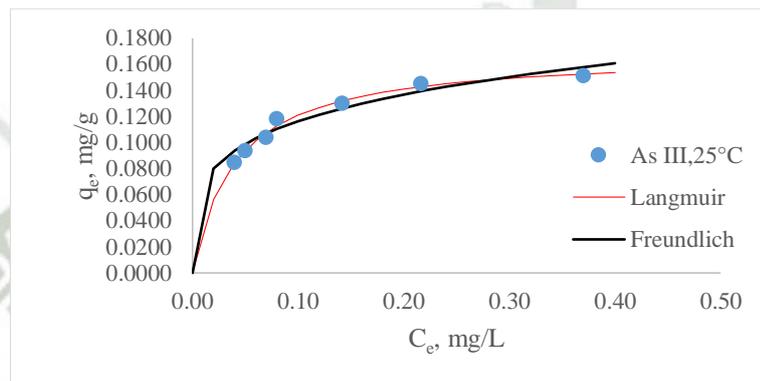


Figura 27. *Isotermas de Langmuir y Freundlich para la adsorción de arsénico (III) a 25°C*

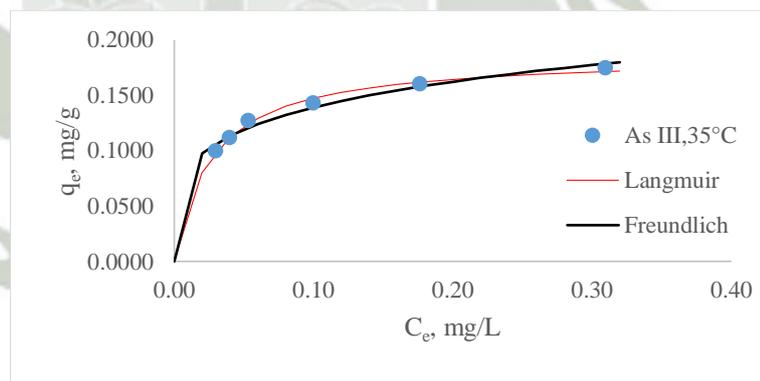


Figura 28. *Isotermas de Langmuir y Freundlich para la adsorción de arsénico (III) a 35°C*

Los coeficientes de determinación R^2 para la isoterma de Langmuir a diferentes temperaturas (0.9633, 0.9861 y 0.9902) fueron mayores que los R^2 obtenidos en las isotermas de Freundlich (0.7722, 0.9290, 0.9712) por lo que se infiere que el tipo de adsorción que se da en la adsorción de arsénico (III) utilizando cascarilla de arroz modificada

con dióxido de manganeso sigue el modelo de Langmuir que describe una adsorción en monocapa sobre la superficie del adsorbente.

También se pudo observar que la máxima capacidad de adsorción (Q_o) incrementó a medida que se incrementó la temperatura en el proceso de adsorción. Esto se debe a que a mayor temperatura, la unión de los iones metálicos a la superficie se ven favorecidas y el proceso es endotérmico¹⁰².

Tabla 28. Constantes de las isotermas de Langmuir y Freundlich para arsénico (III) a diferentes temperaturas.

Isoterma de adsorción	Temperatura, °C		
Langmuir	15	R^2	0.9633
		b , (dm ³ /mg)	19.3136
		R_L	0.0469
		Q_o , (mg/g)	0.1374
	25	R^2	0.9861
		b , (dm ³ /mg)	25,1240
		R_L	0.0369
		Q_o , (mg/g)	0.1689
		35	R^2
b , (dm ³ /mg)	37.9981		
R_L	0.0250		
Q_o , (mg/g)	0.1859		
Freundlich	15	R^2	0.7722
		K_F , (mg/g)(dm ³ /g) ⁿ	1.87x10 ⁻⁶
		n	6.4958
	25	R^2	0.9290
		K_F , (mg/g)(dm ³ /g) ⁿ	0.0010
		n	4.2967
	35	R^2	0.9712
		K_F , (mg/g)(dm ³ /g) ⁿ	0.0013
		n	4.5192

La constante de Langmuir b representa el grado de afinidad de adsorción que tiene el adsorbato por el adsorbente¹⁰³ y se ve que el valor de esta constante aumenta a medida que se aumenta la temperatura pasando de 19,3136 dm³/mg a 15 °C hasta 37,9981

dm^3/mg a $35\text{ }^\circ\text{C}$, por lo que se puede decir que al aumentar la temperatura se favorece la adsorción de arsénico (III) en la cascarilla de arroz recubierta con dióxido de manganeso.

Luo *et al.* halló resultados similares al remover arsénico (III) y (V) utilizando óxido de grafito modificado con Fe_3O_4 y dióxido de manganeso, donde para ambos casos la isoterma que mejor se adapta a los resultados obtenidos fue la de Langmuir ¹⁰⁴.

De igual forma para arsénico (V), se evaluó las isotermas para hallar la que mejor se adapta a los datos experimentales obtenidos a diferentes temperaturas (Fig.29-31). Las constantes de las isotermas evaluadas se encuentran en la Tabla 29, en este se observó que la isoterma de Langmuir es la que mejor describe el proceso con un R^2 de 0.9467, 0.9925 y 0.9811 para las temperaturas de 15, 25 y $35\text{ }^\circ\text{C}$ respectivamente.

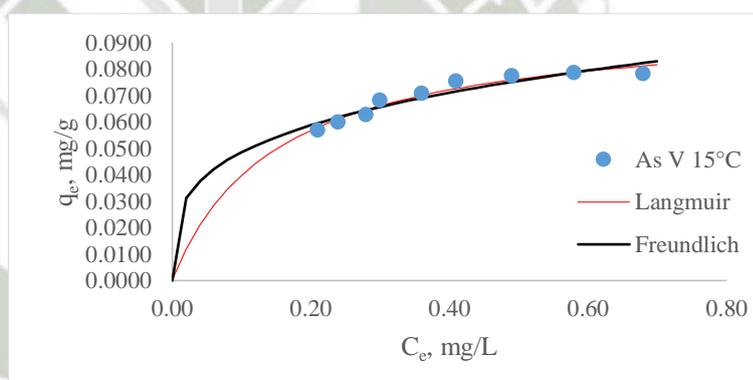


Figura 29. Isotermas de Langmuir y Freundlich para la adsorción de arsénico (V) a $15\text{ }^\circ\text{C}$

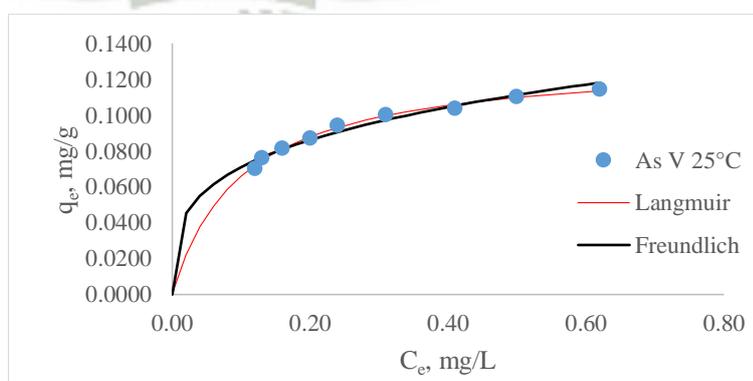


Figura 30. Isotermas de Langmuir y Freundlich para la adsorción de arsénico (V) a $25\text{ }^\circ\text{C}$

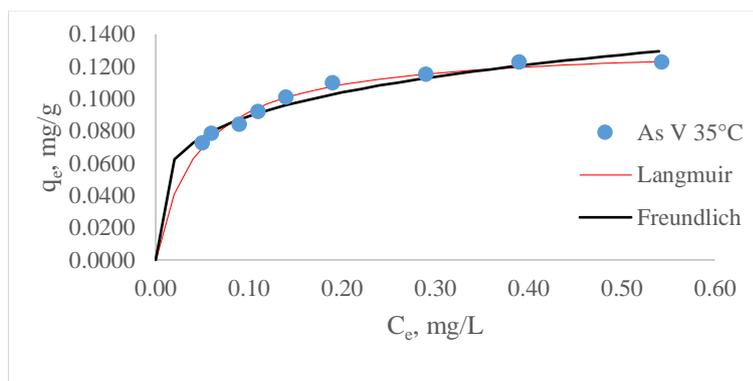


Figura 31. Isotermas de Langmuir y Freundlich para la adsorción de arsénico (V) a 35°C

El parámetro de equilibrio R_L fue mayor de cero y menor que 1, por lo que el proceso de adsorción es favorable.

Tabla 29. Constantes de las isotermas de Langmuir y Freundlich para arsénico (V) a diferentes temperaturas.

Isoterma de adsorción	Temperatura, °C				
Langmuir	15		R^2	0.9467	
			$b, (dm^3/mg)$	6.7356	
			R_L	0.1145	
			$Q_o, (mg/g)$	0.0989	
			R^2	0.9925	
			$Q_o, (mg/g)$	0.1319	
	25		$b, (dm^3/mg)$	9.9952	
			R_L	0.0834	
			$Q_o, (mg/g)$	0.1319	
			R^2	0.9811	
			$b, (dm^3/mg)$	22.0681	
			R_L	0.0415	
35		$Q_o, (mg/g)$	0.1334		
		R^2	0.8940		
		15		$K_F, (mg/g)(dm^3/g)^n$	0.0002
				n	3.6302
				R^2	0.9681
		25		$K_F, (mg/g)(dm^3/g)^n$	0.0008
n	0.2790				
R^2	0.9447				
35		$K_F, (mg/g)(dm^3/g)^n$	0.0002		
		n	4.5211		

La máxima capacidad de adsorción Q_0 al igual que la constante de Langmuir b aumentó a medida que aumentó la temperatura, lo que indica que el proceso se ve favorecido por la temperatura.

En el estudio realizado por Markovski *et al.* para remover arsénico (V) utilizando cascara de huevo recubierta con dióxido de manganeso también se halló que la isoterma de Langmuir describe el proceso de adsorción⁸⁷.

Esto demuestra que la adsorción de arsénico (III) y (V) utilizando cascarilla de arroz recubierta con dióxido de manganeso se da mediante una adsorción monocapa descrita por la isoterma de Langmuir.



CONCLUSIONES

- Se preparó y modificó químicamente la cascarilla de *Oryza sativa* (arroz) utilizando dióxido de manganeso a partir de una solución 2% de KMnO_4 .
- Se caracterizó la cascarilla de *Oryza sativa* (arroz) modificada mediante espectroscopia infrarroja, obteniéndose picos característicos de material lignocelulósico y un pico que revela la presencia de manganeso en el material.
- Se evaluó la capacidad de remoción de arsénico (III) y (V) por parte de la cascarilla de *Oryza sativa* (arroz) donde se alcanzó un 100% de remoción para arsénico (III) a partir de una concentración inicial de 5.5mg/L, pH 2.9 y 7.5g/L de cantidad de adsorbente; de la misma forma, se removió el 100% de arsénico (V) a partir de una concentración inicial de 5.5mg/L utilizando un pH de 4.7 y 12g/L de adsorbente.
- Se determinaron los valores óptimos de pH, cantidad de adsorbente y concentración inicial que fueron 5.0, 9.6g/L y 0.1mg/L respectivamente durante 120 minutos para una remoción del 100% de arsénico (III) y (V).
- Se determinó la cinética e isoterma de adsorción que mejor describen el proceso de remoción, siendo la cinética de pseudo segundo orden y la isoterma de Langmuir las que mejor se ajustaron a los resultados obtenidos.

RECOMENDACIONES

- Evaluar la eficiencia de la cascarilla de arroz en una solución que contenga diferentes iones metálicos a fin de evaluar la afinidad de éste material.
- Evaluar el proceso de adsorción de arsénico (III) y (V) en un sistema continuo.



REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Hadjittofi, L.; Prodromou, M.; Pashalidis, I., Activated biochar derived from cactus fibres—preparation, characterization and application on Cu (II) removal from aqueous solutions. *Bioresource technology* 2014, *159*, 460-464.
2. Goodman, L. S.; Brunton, L. L.; Lazo, J. S.; Parker, K. L., *Las bases farmacológicas de la terapéutica*. Editorial Medica Panamericana: 2007.
3. Bulka, C. M.; Jones, R. M.; Turyk, M. E.; Stayner, L. T.; Argos, M., Arsenic in drinking water and prostate cancer in Illinois counties: An ecologic study. *Environmental research* 2016, *148*, 450-456.
4. Sadee, B. A.; Foulkes, M. E.; Hill, S. J., A study of arsenic speciation in soil, irrigation water and plant tissue: A case study of the broad bean plant, *Vicia faba*. *Food chemistry* 2016, *210*, 362-370.
5. Brahman, K. D.; Kazi, T. G.; Afridi, H. I.; Baig, J. A.; Arain, S. S.; Talpur, F. N.; Kazi, A. G.; Ali, J.; Panhwar, A. H.; Arain, M. B., Exposure of children to arsenic in drinking water in the Tharparkar region of Sindh, Pakistan. *Science of The Total Environment* 2016, *544*, 653-660.
6. Ministerio de Salud, D. G. d. S. A. *Informe N°002806-2014/DSB/DIGESA*; DIGESA: Lima 2014; p 10.
7. Ambiente, M. d., Decreto Supremo N°015-2015-MINAM. Lima, 2015; p 7.
8. Chávez, J. V., Fuentes de agua y contaminación fisicoquímica uentes de agua y contaminación fisicoquímica. 2001.
9. de Esparza, M. C., The presence of arsenic in drinking water in Latin America and its effect on public health. *J. Bundschuh, P. Bhattacharya (Eds.), Natural Arsenic in Groundwater of Latin America, Arsenic in the Environment* 2008, *1*, 17-29.
10. De Gregori, I.; Fuentes, E.; Rojas, M.; Pinochet, H.; Potin-Gautier, M., Monitoring of copper, arsenic and antimony levels in agricultural soils impacted and non-impacted by mining activities, from three regions in Chile. *Journal of Environmental Monitoring* 2003, *5* (2), 287-295.
11. Prodromou, M.; Pashalidis, I., Copper (II) removal from aqueous solutions by adsorption on non-treated and chemically modified cactus fibres. *Water Science & Technology* 2013, *68* (11).
12. Ahluwalia, S. S.; Goyal, D., Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater. *Bioresource technology* 2007, *98* (12), 2243-2257.
13. Fomina, M.; Gadd, G. M., Biosorption: current perspectives on concept, definition and application. *Bioresource technology* 2014, *160*, 3-14.
14. Bhatnagar, A.; Sillanpää, M., Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment—a review. *Chemical Engineering Journal* 2010, *157* (2), 277-296.
15. Faust, S. D.; Aly, O. M., *Adsorption Processes for Water Treatment*. Elsevier Science: 2013.
16. Ang, T. N.; Ngoh, G. C.; Chua, A. S. M.; Lee, M. G., Elucidation of the effect of ionic liquid pretreatment on rice husk via structural analyses. *Biotechnology for biofuels* 2012, *5* (1), 67.
17. Ahmaruzzaman, M.; Gupta, V. K., Rice husk and its ash as low-cost adsorbents in water and wastewater treatment. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2011, *50* (24), 13589-13613.
18. Ahuja, S., *Chemistry and Water: The Science Behind Sustaining the World's Most Crucial Resource*. Elsevier Science: 2016.
19. Hunter, P. R.; MacDonald, A. M.; Carter, R. C., Water supply and health. *PLoS medicine* 2010, *7* (11), e1000361.
20. Drenkhan, F.; Carey, M.; Huggel, C.; Seidel, J.; Oré, M. T., The changing water cycle: climatic and socioeconomic drivers of water-related changes in the Andes of Peru. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Water* 2015, *2* (6), 715-733.
21. Farooq, U.; Kozinski, J. A.; Khan, M. A.; Athar, M., Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents—a review of the recent literature. *Bioresource technology* 2010, *101* (14), 5043-5053.
22. Park, D.; Yun, Y.-S.; Park, J. M., The past, present, and future trends of biosorption. *Biotechnology and Bioprocess Engineering* 2010, *15* (1), 86-102.

23. Michalak, I.; Chojnacka, K.; Witek-Krowiak, A., State of the art for the biosorption process—a review. *Applied biochemistry and biotechnology* 2013, 170 (6), 1389-1416.
24. Dada, A.; Olalekan, A.; Olatunya, A.; Dada, O., Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of Zn²⁺ unto phosphoric acid modified rice husk. *IOSR Journal of Applied Chemistry* 2012, 3 (1), 38-45.
25. Santosa, S. J.; Siswanta, D.; Sudiono, S.; Utarianingrum, R., Chitin–humic acid hybrid as adsorbent for Cr (III) in effluent of tannery wastewater treatment. *Applied Surface Science* 2008, 254 (23), 7846-7850.
26. Vijayaraghavan, K.; Yun, Y.-S., Bacterial biosorbents and biosorption. *Biotechnology advances* 2008, 26 (3), 266-291.
27. Dhankhar, R.; Hooda, A., Fungal biosorption—an alternative to meet the challenges of heavy metal pollution in aqueous solutions. *Environmental technology* 2011, 32 (5), 467-491.
28. Demirbas, A., Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: a review. *Journal of hazardous materials* 2008, 157 (2), 220-229.
29. Ngo, H. H.; Guo, W.; Zhang, J.; Liang, S.; Ton-That, C.; Zhang, X., Typical low cost biosorbents for adsorptive removal of specific organic pollutants from water. *Bioresource technology* 2015, 182, 353-363.
30. Jamil, M.; Rana, I. A.; Ali, Z.; Awan, F. S.; Shahzad, Z.; Khan, A. S., Estimation of genetic diversity in rice (*Oryza sativa* L.) genotypes using Simple Sequence Repeats. *Molecular Plant Breeding* 2013, 4 (36).
31. Acevedo, M.; Castrillo, W.; Belmonte, U., Origen, Evolución y Diversidad del Arroz. *Agronomía Trop.* 56 (2): 151-170. 2006.
32. System, I. T. I. *Oryza sativa* (accessed 2017).
33. *Morfología de la planta de arroz: Guía de estudio*. CIAT: 1978.
34. B, V. D.; R, C. P. M.; O, F. M., *Producción eco-eficiente del arroz en América Latina*. CIAT: 2010.
35. El-Said, A., Biosorption of Pb (II) ions from aqueous solutions onto rice husk and its ash. *Journal of American science* 2010, 6 (10), 143-150.
36. Soltani, N.; Bahrami, A.; Pech-Canul, M.; González, L., Review on the physicochemical treatments of rice husk for production of advanced materials. *Chemical Engineering Journal* 2015, 264, 899-935.
37. Johar, N.; Ahmad, I.; Dufresne, A., Extraction, preparation and characterization of cellulose fibres and nanocrystals from rice husk. *Industrial Crops and Products* 2012, 37 (1), 93-99.
38. Palacios, Ò.; Capdevila, M., Toxicology (Pb, Hg, Cd, As, Al, Cr, and Others)-3.04.
39. Henke, K., *Arsenic: environmental chemistry, health threats and waste treatment*. John Wiley & Sons: 2009.
40. Montoya, R.; Airam, E.; Montañez Hernández, L. E.; Luévanos Escareño, M. P.; Balagurusamy, N., Impacto del arsénico en el ambiente y su transformación por microorganismos. *Terra Latinoamericana* 2015, 33 (2), 103-118.
41. Lu, P.; Zhu, C., Arsenic Eh–pH diagrams at 25 C and 1 bar. *Environmental Earth Sciences* 2011, 62 (8), 1673-1683.
42. Van Dang, S.; Kawasaki, J.; Abella, L. C.; Auresenia, J.; Habaki, H.; Kosuge, H.; Doan, H. T., Removal of arsenic from simulated groundwater by adsorption using iron-modified rice husk carbon. *Journal of Water and Environment Technology* 2009, 7 (2), 43-56.
43. Nordstrom, D. K.; Majzlan, J.; Königsberger, E., Thermodynamic properties for arsenic minerals and aqueous species. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 2014, 79 (1), 217-255.
44. Henke, K. R., Waste treatment and remediation technologies for arsenic. *Arsenic: Environmental chemistry, health threats and waste treatment* 2009, 351-430.
45. Safety, T. M. C. f. O. H. a., *Arsenic and its inorganic compounds (with the exception of arsine) [MAK Value Documentation, 2005]* 2012.
46. Saleh, T. A.; Agarwal, S.; Gupta, V. K., Synthesis of MWCNT/MnO₂ and their application for simultaneous oxidation of arsenite and sorption of arsenate. *Applied Catalysis B: Environmental* 2011, 106 (1), 46-53.
47. Heyrovský, M., Polarography—past, present, and future. *Journal of Solid State Electrochemistry* 2011, 15 (7-8), 1799-1803.

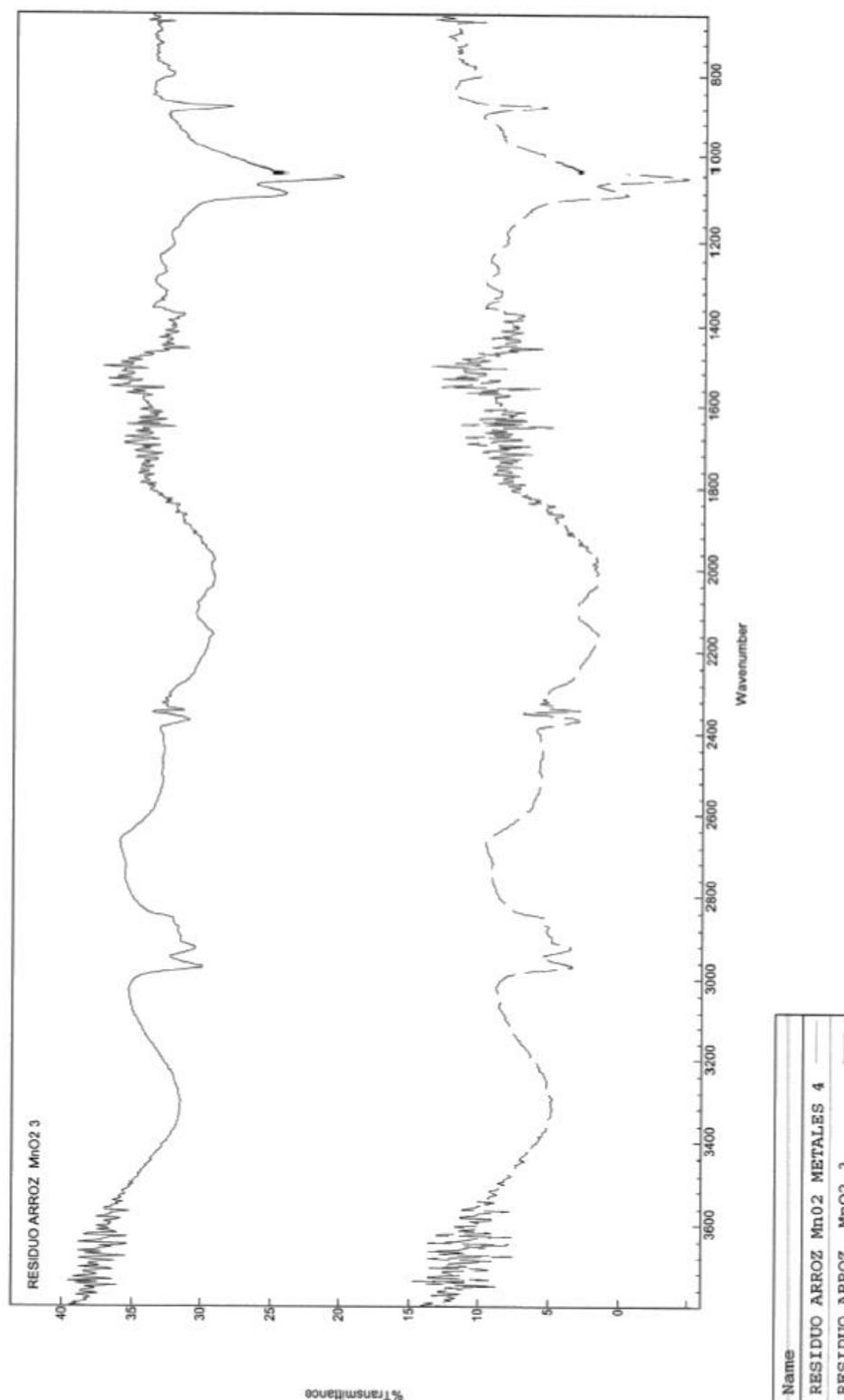
48. Braungardt, C., Evaluation of Analytical Instrumentation. Part XXVI: Instrumentation for Voltammetry. *Analytical Methods* 2015, 7 (4), 1249-1260.
49. Rouessac, F.; Rouessac, A., *Chemical analysis: modern instrumentation methods and techniques*. John Wiley & Sons: 2013.
50. Mirceski, V.; Komorsky-Lovric, S.; Lovric, M., *Square-Wave Voltammetry: Theory and Application*. Springer Berlin Heidelberg: 2007.
51. Gupta, V. K.; Jain, R.; Radhapyari, K.; Jadon, N.; Agarwal, S., Voltammetric techniques for the assay of pharmaceuticals—a review. *Analytical biochemistry* 2011, 408 (2), 179-196.
52. He, Y.; Zheng, Y.; Locke, D. C., Cathodic stripping voltammetric analysis of arsenic species in environmental water samples. *Microchemical journal* 2007, 85 (2), 265-269.
53. Feldsine, P.; Abeyta, C.; Andrews, W. H., AOAC International methods committee guidelines for validation of qualitative and quantitative food microbiological official methods of analysis. *Journal of AOAC International* 2002, 85 (5), 1187-1200.
54. Nharingo, T.; Zivurawa, M.; Guyo, U., Exploring the use of cactus *Opuntia ficus indica* in the biocoagulation–flocculation of Pb (II) ions from wastewaters. *International Journal of Environmental Science and Technology* 2015, 12 (12), 3791-3802.
55. Prodromou, M.; Pashalidis, I., Europium adsorption by non-treated and chemically modified *Opuntia ficus indica* cactus fibres in aqueous solutions. *Desalination and Water Treatment* 2016, 57 (11), 5079-5088.
56. Calero, M.; Hernáinz, F.; Blázquez, G.; Martín-Lara, M.; Tenorio, G., Efecto de diferentes tratamientos químicos en las características sorbentes de residuos derivados de la industria olivarera. *Afinidad* 2010, 67 (548).
57. Fernández-López, J. A.; Angosto, J. M.; Avilés, M. D., Biosorption of hexavalent chromium from aqueous medium with *Opuntia* biomass. *The Scientific World Journal* 2014, 2014.
58. Lagergren, S., About the theory of so-called adsorption of soluble substances. 1898.
59. Ho, Y.-S.; McKay, G., Pseudo-second order model for sorption processes. *Process biochemistry* 1999, 34 (5), 451-465.
60. Limousin, G.; Gaudet, J.-P.; Charlet, L.; Sznknect, S.; Barthes, V.; Krimissa, M., Sorption isotherms: a review on physical bases, modeling and measurement. *Applied Geochemistry* 2007, 22 (2), 249-275.
61. Ouédraogo, I. W.; Pehlivan, E.; Tran, H. T.; Paré, S.; Bonzi-Coulibaly, Y. L.; Zachmann, D.; Bahadir, M., Removal of arsenic (V) from aqueous medium using manganese oxide coated lignocellulose/silica adsorbents. *Toxicological & Environmental Chemistry* 2016, 98 (7), 736-747.
62. Ardelean, I.; Horea, C., FTIR spectroscopic investigations of MnO-P~2O~5-TeO~2 glasses. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* 2006, 8 (3), 1111.
63. Zhao, W.; Liu, F.; Feng, X.; Tan, W.; Qiu, G.; Chen, X., Fourier transform infrared spectroscopy study of acid birnessites before and after Pb²⁺ adsorption. *Clay Minerals* 2012, 47 (2), 191-204.
64. Maliyekkal, S. M.; Lisha, K. P.; Pradeep, T., A novel cellulose–manganese oxide hybrid material by in situ soft chemical synthesis and its application for the removal of Pb (II) from water. *Journal of Hazardous Materials* 2010, 181 (1), 986-995.
65. Amin, M. N.; Kaneco, S.; Kitagawa, T.; Begum, A.; Katsumata, H.; Suzuki, T.; Ohta, K., Removal of arsenic in aqueous solutions by adsorption onto waste rice husk. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2006, 45 (24), 8105-8110.
66. Takamatsu, T.; Kawashima, M.; Koyama, M., The role of Mn²⁺-rich hydrous manganese oxide in the accumulation of arsenic in lake sediments. *Water Research* 1985, 19 (8), 1029-1032.
67. Maliyekkal, S. M.; Philip, L.; Pradeep, T., As (III) removal from drinking water using manganese oxide-coated-alumina: performance evaluation and mechanistic details of surface binding. *Chemical Engineering Journal* 2009, 153 (1), 101-107.
68. Bajpai, S.; Chaudhuri, M., Removal of arsenic from ground water by manganese dioxide-coated sand. *Journal of Environmental Engineering* 1999, 125 (8), 782-784.
69. Manning, B. A.; Fendorf, S. E.; Bostick, B.; Suarez, D. L., Arsenic (III) oxidation and arsenic (V) adsorption reactions on synthetic birnessite. *Environmental Science & Technology* 2002, 36 (5), 976-981.

70. Roy, P.; Mondal, N. K.; Bhattacharya, S.; Das, B.; Das, K., Removal of arsenic (III) and arsenic (V) on chemically modified low-cost adsorbent: batch and column operations. *Applied Water Science* 2013, 3 (1), 293-309.
71. Goswami, A.; Raul, P.; Purkait, M., Arsenic adsorption using copper (II) oxide nanoparticles. *Chemical Engineering Research and Design* 2012, 90 (9), 1387-1396.
72. Feng, L.; Cao, M.; Ma, X.; Zhu, Y.; Hu, C., Superparamagnetic high-surface-area Fe₃O₄ nanoparticles as adsorbents for arsenic removal. *Journal of hazardous materials* 2012, 217, 439-446.
73. Salameh, Y.; Albadarin, A. B.; Allen, S.; Walker, G.; Ahmad, M., Arsenic (III, V) adsorption onto charred dolomite: charring optimization and batch studies. *Chemical Engineering Journal* 2015, 259, 663-671.
74. Chaudhuri, M.; Mohammed, M. A., Arsenic (III) Immobilization on Rice Husk. *Journal of Science and Technology* 2012, 4 (2).
75. STATGRAPHICS, STATGRAPHICS® Centurion XVI Manual de usuario. Estados Unidos, 2010; p 297.
76. Zhang, H., On the distribution of software faults. *IEEE Transactions on Software Engineering* 2008, 34 (2), 301-302.
77. Mondal, P.; Majumder, C.; Mohanty, B., Effects of adsorbent dose, its particle size and initial arsenic concentration on the removal of arsenic, iron and manganese from simulated ground water by Fe³⁺ impregnated activated carbon. *Journal of Hazardous Materials* 2008, 150 (3), 695-702.
78. Maiti, A.; DasGupta, S.; Basu, J. K.; De, S., Adsorption of arsenite using natural laterite as adsorbent. *Separation and Purification Technology* 2007, 55 (3), 350-359.
79. Tian, Y.; Wu, M.; Lin, X.; Huang, P.; Huang, Y., Synthesis of magnetic wheat straw for arsenic adsorption. *Journal of hazardous materials* 2011, 193, 10-16.
80. Möller, T.; Sylvester, P., Effect of silica and pH on arsenic uptake by resin/iron oxide hybrid media. *Water research* 2008, 42 (6), 1760-1766.
81. Anirudhan, T.; Unnithan, M. R., Arsenic (V) removal from aqueous solutions using an anion exchanger derived from coconut coir pith and its recovery. *Chemosphere* 2007, 66 (1), 60-66.
82. Giasuddin, A. B.; Kanel, S. R.; Choi, H., Adsorption of humic acid onto nanoscale zerovalent iron and its effect on arsenic removal. *Environmental Science & Technology* 2007, 41 (6), 2022-2027.
83. Gupta, K.; Bhattacharya, S.; Chattopadhyay, D.; Mukhopadhyay, A.; Biswas, H.; Dutta, J.; Ray, N. R.; Ghosh, U. C., Ceria associated manganese oxide nanoparticles: synthesis, characterization and arsenic (V) sorption behavior. *Chemical Engineering Journal* 2011, 172 (1), 219-229.
84. Mamindy-Pajany, Y.; Hurel, C.; Marmier, N.; Roméo, M., Arsenic (V) adsorption from aqueous solution onto goethite, hematite, magnetite and zero-valent iron: effects of pH, concentration and reversibility. *Desalination* 2011, 281, 93-99.
85. Chowdhury, S. R.; Yanful, E. K., Arsenic and chromium removal by mixed magnetite-maghemite nanoparticles and the effect of phosphate on removal. *Journal of Environmental Management* 2010, 91 (11), 2238-2247.
86. Wu, K.; Liu, R.; Liu, H.; Zhao, X.; Qu, J., Arsenic (III, V) adsorption on iron-oxide-coated manganese sand and quartz sand: comparison of different carriers and adsorption capacities. *Environmental Engineering Science* 2011, 28 (9), 643-651.
87. Markovski, J. S.; Marković, D. D.; Đokić, V. R.; Mitrić, M.; Ristić, M. Đ.; Onjia, A. E.; Marinković, A. D., Arsenate adsorption on waste eggshell modified by goethite, α -MnO₂ and goethite/ α -MnO₂. *Chemical Engineering Journal* 2014, 237, 430-442.
88. Zhang, G.; Qu, J.; Liu, H.; Liu, R.; Wu, R., Preparation and evaluation of a novel Fe-Mn binary oxide adsorbent for effective arsenite removal. *Water Research* 2007, 41 (9), 1921-1928.
89. Deedar, N.; Aslam, I., Evaluation of the adsorption potential of titanium dioxide nanoparticles for arsenic removal. *Journal of Environmental Sciences* 2009, 21 (3), 402-408.
90. Gupta, K.; Maity, A.; Ghosh, U. C., Manganese associated nanoparticles agglomerate of iron (III) oxide: synthesis, characterization and arsenic (III) sorption behavior with mechanism. *Journal of hazardous materials* 2010, 184 (1), 832-842.
91. Liu, Y.; Shen, L., From Langmuir kinetics to first-and second-order rate equations for adsorption. *Langmuir* 2008, 24 (20), 11625-11630.

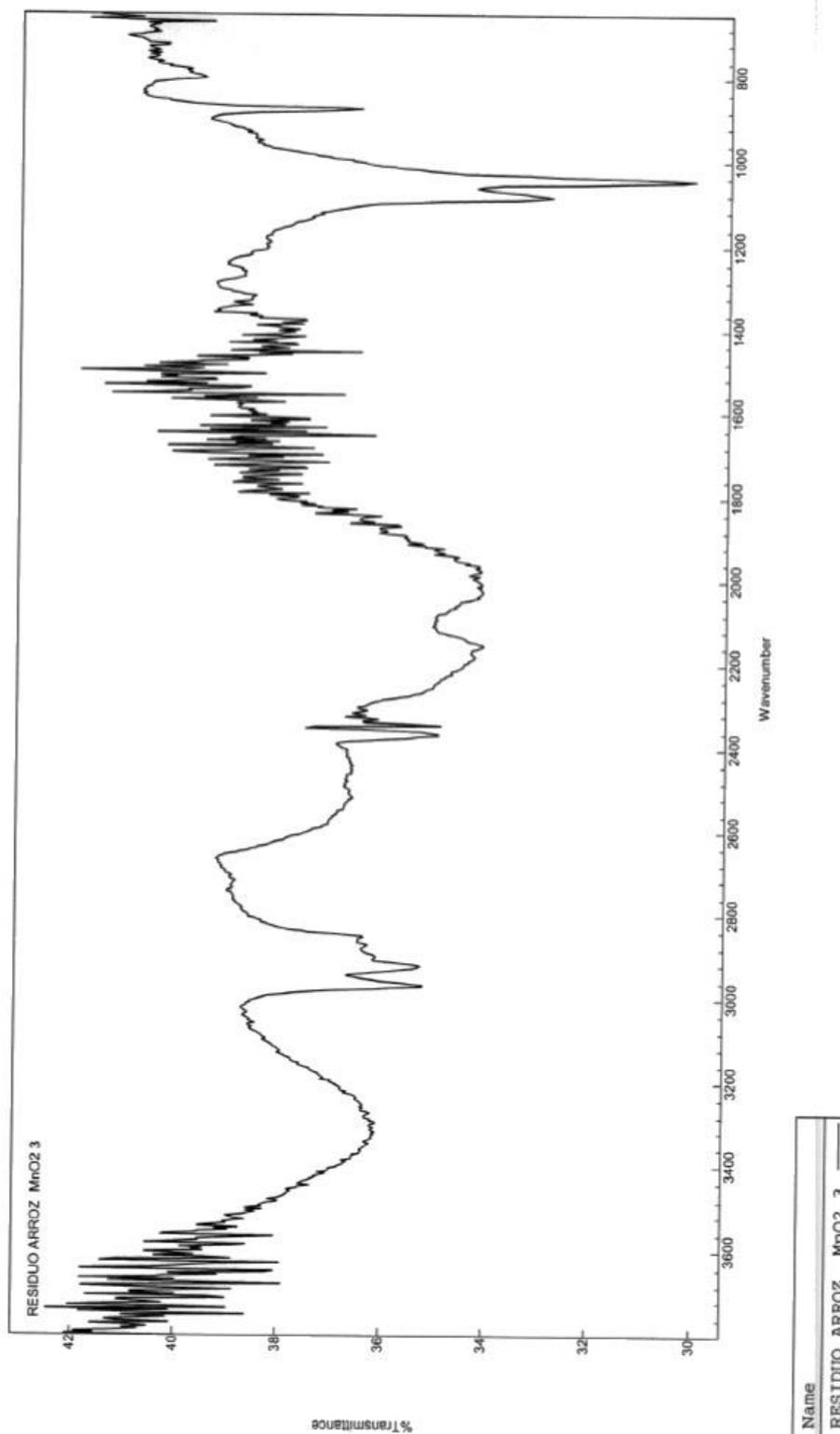
92. Qiu, H.; Lv, L.; Pan, B.-c.; Zhang, Q.-j.; Zhang, W.-m.; Zhang, Q.-x., Critical review in adsorption kinetic models. *Journal of Zhejiang University-Science A* 2009, *10* (5), 716-724.
93. Aly, Z.; Graulet, A.; Scales, N.; Hanley, T., Removal of aluminium from aqueous solutions using PAN-based adsorbents: characterisation, kinetics, equilibrium and thermodynamic studies. *Environmental Science and Pollution Research* 2014, *21* (5), 3972-3986.
94. Wu, F.-C.; Tseng, R.-L.; Huang, S.-C.; Juang, R.-S., Characteristics of pseudo-second-order kinetic model for liquid-phase adsorption: A mini-review. *Chemical Engineering Journal* 2009, *151* (1), 1-9.
95. Ho, Y.-S., Review of second-order models for adsorption systems. *Journal of hazardous materials* 2006, *136* (3), 681-689.
96. Murillo, Y. S.; Giraldo, L.; Moreno, J. C., Determinación de la cinética de adsorción de 2, 4-dinitrofenol en carbonizado de hueso bovino por espectrofotometría uv-vis. *Revista colombiana de química* 2011, *40* (1).
97. Crini, G.; Badot, P. M., *Sorption Processes and Pollution: Conventional and Non-conventional Sorbents for Pollutant Removal from Wastewaters*. Presses universitaires de Franche-Comté: 2010.
98. Kim, H.; Kang, S.-O.; Park, S.; Park, H. S., Adsorption isotherms and kinetics of cationic and anionic dyes on three-dimensional reduced graphene oxide macrostructure. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 2015, *21*, 1191-1196.
99. Bulut, E.; Özacar, M.; Şengil, İ. A., Adsorption of malachite green onto bentonite: equilibrium and kinetic studies and process design. *Microporous and mesoporous materials* 2008, *115* (3), 234-246.
100. Foo, K.; Hameed, B. H., Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical engineering journal* 2010, *156* (1), 2-10.
101. Pérez, N.; Sánchez, M.; Rincón, G.; Delgado, L., Study of the behavior of metal adsorption in acid solutions on lignin using a comparison of different adsorption isotherms. *Latin American applied research* 2007, *37* (2), 157-162.
102. Mittal, A.; Kurup, L.; Mittal, J., Freundlich and Langmuir adsorption isotherms and kinetics for the removal of Tartrazine from aqueous solutions using hen feathers. *Journal of hazardous materials* 2007, *146* (1), 243-248.
103. Yeddou, N.; Bensmaili, A., Equilibrium and kinetic modelling of iron adsorption by eggshells in a batch system: effect of temperature. *Desalination* 2007, *206* (1-3), 127-134.
104. Luo, X.; Wang, C.; Luo, S.; Dong, R.; Tu, X.; Zeng, G., Adsorption of As (III) and As (V) from water using magnetite Fe₃O₄-reduced graphite oxide-MnO₂ nanocomposites. *Chemical Engineering Journal* 2012, *187*, 45-52.

ANEXOS

Anexo 1. Espectro infrarrojo de la cascarilla de arroz recubierta con dióxido de manganeso a) antes y b) después de la remoción de arsénico.



Anexo 2. Espectro infrarrojo de la cascarilla de arroz recubierta con dióxido de manganeso.



Anexo 3. Espectro infrarrojo de la cascarilla de arroz recubierta con dióxido de manganeso después de la remoción de arsénico.

