

Universidad Católica de Santa María

Facultad de Ciencias Farmacéuticas, Bioquímicas y Biotecnológicas

Escuela Profesional de Ingeniería Biotecnológica



**“EVALUACION Y OPTIMIZACION DE LA REMOCION DE ARSENICO
TOTAL EN MEDIO ACUOSO SOBRE RESIDUOS BIOMASICOS DE MARLO
DE MAIZ (*Zea mays*) INERTES Y MODIFICADOS CON DIOXIDO DE
MANGANESO”**

Tesis presentada por los Bachilleres:

Neyra Paredes, Iris Alexandra

Portilla Rivas, Javier Jesús

Para optar por el Título profesional de:

Ingeniero Biotecnólogo

Asesor:

Dr. Villanueva Salas, José Antonio

Arequipa - Perú

2021

UCSM-ERP

UNIVERSIDAD CATÓLICA DE SANTA MARÍA

INGENIERIA BIOTECNOLOGICA

TITULACIÓN CON TESIS

DICTAMEN APROBACIÓN DE BORRADOR

Arequipa, 06 de Noviembre del 2021

Dictamen: 003850-C-EPIB-2021

Visto el borrador del expediente 003850, presentado por:

2006601232 - NEYRA PAREDES IRIS ALEXANDRA

2006244351 - PORTILLA RIVAS JAVIER JESUS

Titulado:

**EVALUACION Y OPTIMIZACION DE LA REMOCION DE ARSENICO TOTAL EN MEDIO ACUOSO
SOBRE RESIDUOS BIOMASICOS DE MARLO DE MAIZ (ZEA MAYS) INERTES Y MODIFICADOS
CON DIOXIDO DE MANGANESO**

Nuestro dictamen es:

APROBADO

**0201 - SALINAS SANCHEZ ARMANDO ANTONIO
DICTAMINADOR**



**2346 - MOLINA RODRIGUEZ FREDY NICOLAS
DICTAMINADOR**



**2394 - CORDOVA BARRIOS CINTHIA CAROL
DICTAMINADOR**



DEDICATORIA

DEDICATORIA DE IRIS ALEXANDRA NEYRA PAREDES

A Dios, por haberme dado la fortaleza necesaria para continuar cuando estuve a punto de caer, por guiar mis pasos y sobre todo, por el maravilloso regalo que me otorgó: mi Familia; por eso en primer lugar agradecerle a ÉL,

A mis padres, Kelly y Lucho, me enseñaron que la familia unida todo lo puede, y que con paciencia y tolerancia, Dios pone cada cosa en su lugar.

A mis hermanas, Laleska y Luisa, por su amor incondicional y sobre todo construir un vínculo que nunca se romperá.

A mi mamá Iris, quien con su sabiduría siempre supo guiarme cuando más lo necesité.

A mis tías, Jasmeth, Faride y Mirtha, por no abandonarme nunca e incentivar me a superarme siempre.

Gracias a todas las personas que ayudaron directa e indirectamente en la realización de este proyecto

DEDICATORIA DE JAVIER JESUS PORTILLA RIVAS

Agradezco a dios por haberme otorgado una familia maravillosa, en especial a mis padres, quienes han creído en mí siempre, dándome ejemplo de superación, humildad y sacrificio; enseñándome a valorar todo lo que tengo. A ellos dedico el presente trabajo, porque han fomentado en mí, el deseo de superación y de triunfo en la vida lo que ha contribuido a la consecuencia de este logro. Espero contar siempre con su valioso e incondicional apoyo.



RESUMEN

La presente investigación buscó evaluar y optimizar la remoción de arsénico total en medio acuoso sobre residuos biomásicos de marlo de maíz (*Zea mays*) inertes (RB) y modificados con permanganato de potasio (RBMOD). Para ello se recolectaron marlos de maíz los cuales fueron lavados, secados y tamizados, para luego ser modificados con permanganato de potasio. Además, se realizó la optimización de las condiciones de remoción de arsénico total mediante optimización secuencial de los factores: cantidad de adsorbente, pH, tamaño de partícula y modificación; siguiendo primero un diseño factorial para las variables para el ajuste a un modelo de primer orden y luego un diseño central compuesto para la identificación de puntos óptimos. Para complementar los estudios se realizó isoterma de adsorción y caracterización mediante Microscopia electrónica de barrido, EDX y análisis de Fluorescencia de Rayos X.

Se identificó que el proceso de modificación química con permanganato de potasio generó un rendimiento del 17.0 % para la fracción grande (entre 450 μm y 250 μm) (MODG) y un 4.20 % para la fracción pequeña (entre 250 y 150 μm) (MODP) debido que el agente activante favoreció la ruptura de enlaces de RB. Las condiciones óptimas de adsorción de arsénico total en medio acuoso fueron seleccionadas en dos etapas, primero se seleccionó tamaño de partícula pequeño (entre 250 y 150 μm) y RBMOD los cuales permitieron un 80.42 % y 80.08% de remoción de arsénico respectivamente. Seguidamente la optimización identificó la posibilidad de obtener un porcentaje de remoción de 94.30 % con 3g de adsorbente a pH 4, se concluyó además que el pH fue un factor no significativo sobre el proceso.

El proceso de remoción se ajustó al modelo de Freundlich y Halsey ($R^2=0.9754$) explicando una adsorción sólido-líquido, sobre una superficie heterogénea, porosa y en multicapa, con presencia del fenómeno de migración común en adsorbentes altamente porosos. Finalmente, mediante Microscopía electrónica de barrido (SEM) se observó el recubrimiento de la superficie porosa con arsénico, el análisis de EDX identificó un incremento del 1% entre MODP-Sin (0.27 %) y MODP-

Con (1.27 %), y el análisis de Fluorescencia de Rayos X identificó una concentración de arsénico total del 0.0055 % en MODP-Con y de 0.0002 % en MODP-Sin.

Por lo tanto, se concluyó que RBMOD bajo las condiciones de operación establecidas es capaz de permitir porcentajes de remoción de hasta 94.30 %, siendo éste una alternativa a emplear en procesos de tratamiento de efluentes.

Palabras clave: *arsénico, fluorescencia de rayos X, optimización, permanganato de potasio, SEM, EDX, Zea mays*



ABSTRACT

The present research prospect for to evaluate and optimize the adsorption of total arsenic in aqueous medium on biomass residues of inert corn (*Zea mays*) (RB) and modified with potassium permanganate (RMOD). For this, corn stalks were collected, which were washed, dried and sieved, to later be modified with potassium permanganate. Furthermore, the optimization of the total arsenic adsorption conditions was performed by sequential optimization of the factors: amount of adsorbent, pH, particle size and modification; following first a factorial design for the variables for the fit to a first order model and then a central compound design for the identification of optimal points. To complement the studies, adsorption and characterization isotherms were performed using scanning electron microscopy, EDX and X-ray Fluorescence analysis.

It was identified that the chemical modification process with potassium permanganate generated a yield of 17.0 % for the large fraction (between 450 μm and 250 μm) (MODG) and 4.20 % for the small fraction (between 250 and 150 μm) (MODP) due to that the activating agent favored the breaking of bonds of the RB. The optimal conditions for total arsenic adsorption in aqueous medium were selected in two stages, first, small particle size (between 250 and 150 μm) and biomass modified with permanganate were selected, which allowed 80.42 % and 80.08 % removal of arsenic respectively. Next, the optimization identified the possibility of obtaining a removal percentage of 94.30 % with 3 g of adsorbent at pH 4, it was also concluded that the pH was a non-significant factor on the process.

The adsorption process was adjusted to the Freundlich and Halsey model ($R^2 = 0.9754$) explaining a solid-liquid adsorption on a heterogeneous, porous and multilayer surface, with the presence of the common migration phenomenon in highly porous adsorbents. Finally, by means of scanning electron microscopy (SEM) the coating of the porous surface with arsenic was observed, the EDX analysis identified an increase of 1 % between MODP-Sin (0.27 %) and MODP-Con (1.27 %), and the X-ray fluorescence analysis identified a total arsenic concentration of 0.0055 % in MODP-Con and 0.0002 % in MODP-Sin.

Therefore, it was concluded that RMOD under the established operating conditions is capable of allowing removal percentages of up to 94.30 %, this being an alternative to be used in effluent treatment processes.

Palabras clave: *arsénico, fluorescencia de rayos X, optimización, permanganato de potasio, SEM, EDX, Zea mays*



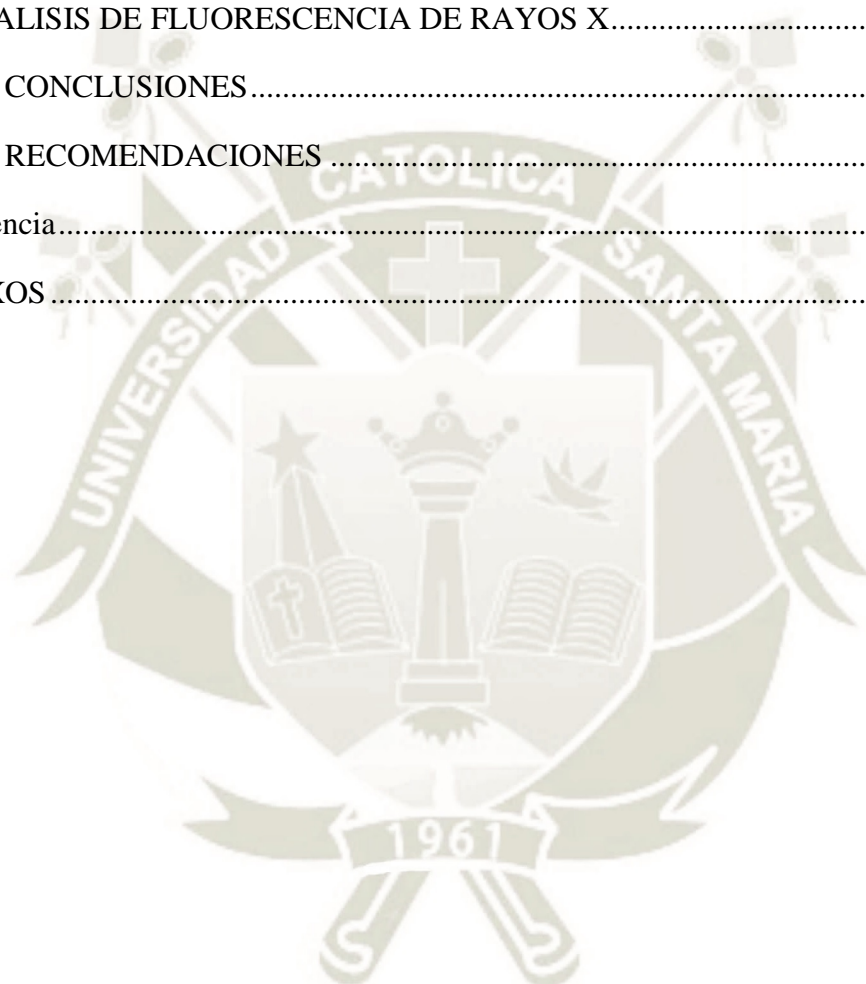
INDICE DE GENERAL

Contenido	II
.....	II
DEDICATORIA	III
DEDICATORIA DE JAVIER JESUS PORTILLA RIVAS	IV
RESUMEN	V
ABSTRACT	VII
INDICE DE GENERAL	1
INDICE DE TABLAS	5
INDICE DE FIGURAS	6
INDICE DE ANEXOS	7
INTRODUCCION	9
HIPOTESIS	12
VARIABLES E INDICADORES	14
CAPITULO 1	15
1.1. AGUA.....	16
1.2. ARSENICO	18
1.2.1. QUIMICA DEL ARSENICO.....	18
1.2.2. ARSENICO EN EL PERU Y EL MUNDO.....	23
1.2.3. TOXICIDAD DEL ARSENICO	24
1.2.4. ABSORCION DE ARSENICO	26
1.2.5. METODOS DE REMOCION DEL ARSENICO	26
1.3. MAIZ.....	26
1.3.1. PRODUCCION DE MAIZ EN EL PERU	27
1.3.2. FORMAS DE UTILIZACION DEL MAIZ EN EL PERU	28
1.3.3. RESIDUOS DEL CULTIVO DE MAIZ	29

1.3.4.	COMPOSICION DE MARLO DE MAIZ	32
1.4.	ADSORCION	32
1.4.1.	FACTORES QUE AFECTAN EL PROCESO DE ADSORCION EN SOLUCION ACUOSA.....	33
1.4.2.	PROPIEDADES DE TEXTURA DEL ADSORBENTE.....	34
1.4.3.	CARGA SUPERFICIAL DEL ADSORBENTE	34
1.4.4.	EFECTO DEL pH DE LA SOLUCION	35
1.4.5.	EFECTO DE LA TEMPERATURA.....	35
1.5.	BIOADSORCION	36
1.5.1.	FUNDAMENTOS FISICOQUIMICOS	36
1.5.2.	FACTORES QUE AFECTAN LA BIOADSORCION	37
1.5.3.	ISOTERMAS DE BIOADSORCION.....	37
1.5.3.1.	Isoterma de Freundlich	38
1.5.3.2.	Isoterma de Langmuir	39
1.6.	TECNICA DE ESPECTOFOTOMETRIA DE ABSORCION ATOMICA	41
1.7.	PLASMA CON ACOPLAMIENTO INDUCTIVO CON DETECTOR DE MASAS (ICP-MS)	42
1.8.	ESPECTROSCOPIA DE EMISION – PLASMA INDUCTIVO DE ARGON (ICP -OES)	42
1.9.	PLANTEAMIENTOS FACTORIALES	42
1.9.1.	EXPERIMENTOS FACTORIALES	43
1.9.1.1.	Metodología de superficies de respuesta	44
1.9.1.2.	Diseños para ajustar modelos de segundo orden: Diseño central compuesto 45	
1.10.	METODO COLORIMETRICO PARA LA DETECCION DE ARSENICO EN AGUAS 46	
	CAPITULO II.....	47
2.	MATERIALES Y METODOS.....	47

2.1 LUGAR DE EJECUCIÓN	48
2.2 MATERIALES	48
2.2.1 MUESTRAS Y/O UNIDADES BIOLÓGICAS.....	48
2.2.2 INSUMOS Y REACTIVOS QUÍMICOS.....	48
2.2.3 MATERIAL DE LABORATORIO	48
2.2.3.1 Material de vidrio.....	48
2.2.3.2 Equipos e instrumentación.....	49
2.2.4 OTROS.....	49
2.2.5 SOFTWARE	49
2.3. METODOS.....	50
2.3.1. RECOLECCION Y PRETRATAMIENTO DE LOS RESIDUOS BIOMÁSICOS DE MARLO DE MAIZ (<i>ZEA MAYS</i>).....	50
2.3.2. EVALUACION Y OPTIMIZACION DE LA REMOCION DE ARSENICO SOBRE RESIDUOS BIOMÁSICOS INERTES Y MODIFICADOS DE <i>ZEA MAYS</i> 50	
2.3.2.1. Validación del test de arsénico	50
2.3.2.2. Evaluación de la remoción de arsénico para cada tipo de residuo biomásico de marlo de maíz mediante un diseño factorial.	52
2.3.3. METODO ISOTERMAS	55
2.3.4. CARACTERIZACION DE RESIDUO BIOMÁSICO DE MARLO DE MAIZ (<i>ZEA MAYS</i>) MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO Y ANÁLISIS DE FLUORESCENCIA DE RAYOS X.....	55
CAPITULO III	57
3.1. EVALUACION DEL PROCESO DE MODIFICACIÓN QUÍMICA DE LOS RESIDUOS BIOMÁSICOS DE <i>ZEA MAYS</i>	58
3.2. EVALUACION Y OPTIMIZACION DE LOS RESIDUOS BIOMÁSICOS DE MARLO DE MAIZ	59
3.2.1. EVALUACION MEDIANTE MODELO FACTORIAL DE PRIMER ORDEN 59	

3.2.2. EVALUACION MEDIANTE MODELO DE SEGUNDO ORDEN	69
3.3. DESCRIPCION DE LA CAPACIDAD ADSORTIVA DE LOS RESIDUOS BIOMASICOS DEL MARLO DE MAIZ MEDIANTE ISOTERMAS	75
3.3.1. ISOTERMAS DE ADSORCION.....	75
3.3.2. CARACTERIZAR LOS RESIDUOS BIOMASICOS DE MARLO DE MAIZ (<i>Zea mays</i>) MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO Y ANALISIS DE FLUORESCENCIA DE RAYOS X.....	78
3.4. CONCLUSIONES.....	86
3.5. RECOMENDACIONES	88
Referencia.....	89
ANEXOS.....	96



INDICE DE TABLAS

Tabla 1 Variables.....	14
Tabla 2 Minerales de arsénico más frecuentes	20
Tabla 3. Clasificación botánica ⁽²³⁾	27
Tabla 4. Usos e industria del maíz.....	30
Tabla 5 Proporción de los diferentes componentes de una planta de maíz.....	31
Tabla 6. Proteína bruta y digestibilidad de la materia seca en diferentes componentes del rastrojo de maíz	31
Tabla 7. Factores y niveles del diseño experimental para la remoción de arsénico sobre residuos biomásicos de marlo de maíz (<i>Zea mays</i>)	52
Tabla 8. Matriz experimental para la remoción de arsénico sobre residuos biomásicos de marlo de maíz (<i>Zea mays</i>)	54
Tabla N°9. Porcentaje de remoción de arsénico por medio de residuos biomásicos de marlo de maíz (<i>Zea mays</i>)	60
Tabla 10. Análisis de varianza para la remoción de arsénico por medio de residuos biomásicos de marlo de maíz (<i>Zea mays</i>).....	63
Tabla 11. Comparaciones múltiples para porcentaje de remoción mediante HSD Turkey	65
Tabla 12. Porcentaje de remoción de arsénico por medio de residuos biomásicos de marlo de maíz (<i>Zea mays</i>) en puntos axiales.....	69
Tabla 13. Análisis de varianza para la remoción de arsénico en la región a optimizar..	72
Tabla 14. Valor óptimo de porcentaje de remoción de arsénico con residuos biomásicos de marlo de <i>Zea mays</i>	75
Tabla 15. Parámetros calculados para las isotermas de Freundlich y Langmuir.....	77
Tabla 16. Espectros de energía dispersiva de rayos X	83
Tabla 17 Composición porcentual de los elementos mediante análisis de fluorescencia de rayos X.....	84

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama de Pourbaix para arsénico. ⁽⁸⁾	21
Figura 2. Especiación de arsenito (As^{III}) y arseniato (As^V) en función del pH ⁽¹⁰⁾	22
Figura 3. Parámetros que exceden el ECA para gua según uso a nivel nacional ⁽¹⁷⁾	24
figura 4. componentes principales del marlo de maiz.....	32
Figura 5. Rendimientos del proceso de pretratamiento de los residuos biomásicos de marlo de maíz (<i>Zea mays</i>)	58
Figura 6. Diagrama de pareto para la remoción de arsénico por medio de residuos biomásicos de marlo de maíz (<i>Zea mays</i>)	61
Figura 7. Efectos principales de las variables sobre la remoción de arsénico por medio de residuos biomásicos de <i>Zea mays</i>	62
Figura 8. Gráfica de interacciones sobre la remoción de arsénico por medio de <i>residuos biomásicos de marlo de maíz (Zea mays)</i>	62
Figura 9. Representación gráfica de porcentaje de remoción de arsénico.....	68
Figura 10. Efectos principales de las variables sobre la optimización de remoción de arsénico.....	70
Figura 11. Representación gráfica de porcentaje de remoción de arsénico en región de optimización	73
Figura 12. Residuos biomásicos de marlo de mays (<i>Zea mays</i>) sin modificar vistos a Microscopía electrónica de barrido	80
Figura 13. Residuos biomásicos de marlo de mays (<i>Zea mays</i>) modificados con dióxido de manganeso vistos a Microscopía electrónica de barrido	881
Figura 14. Biomasa modificada de fracción pequeña (MODP) con presencia de arsénico en vista a microscopía electrónica de barrido.....	82

INDICE DE ANEXOS

ANEXO 1. Tabla de efectos del modelo de primer orden.....	96
ANEXO 2. Tabla de medias de factores e interacciones.....	97
ANEXO 3. Hoja de cálculo para Isotermas de adsorción	98
ANEXO 4. Resultados microscopía electrónica de barrido y SEM	99
ANEXO 5. Resultados fluorescencia de rayos X.....	108



LISTA DE ABREVIATURAS

RB: Residuos Biomásicos.

RBMOD: Residuos Biomásicos Modificados.

MODP: Modificado Pequeño.

MODG: Modificado Grande.

EDX: Espectrometría de Rayos X

SEM: Microscopia Electrónica de Barrido

FAO: Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación.

PBI: Producto Bruto Interno.

OMS Organización Mundial de la Salud.

ECA: Estándares de Calidad de Agua.

INEI: Instituto nacional de estadística e informática.

MINAGRI: Ministerio de Agricultura.

INIA: Instituto Nacional de Innovación Agraria.

PB: Producto Bruto.

ICP: Inductively Coupled Plasma

DCC: Diseño Central Compuesto.

INTRODUCCION

Los métodos convencionales de tratamiento de agua para la remoción de arsénico emplean insumos químicos formando residuos no biodegradables, aumentando así los costos y requerimientos técnicos de tecnologías más especializadas.

En Perú es necesario desarrollar técnicas de bajo costo y de aplicación fácil que permitan disminuir el riesgo a la salud a la que se exponen las comunidades debido a que se reportan niveles altos de arsénico en fuentes subterráneas y superficiales. Este elemento resulta ser tóxico y carcinogénico a dosis elevadas de 0.10 mg/L.

Existen metodologías que permiten reducir la concentración de arsénico en el agua, entre ellas la floculación-coagulación, la osmosis inversa y el paso del agua arsenical por mantos filtrantes de propiedades adsorbentes, tales como alúmina activada y óxido de hierro, entre otras. Dichas tecnologías no son completamente eficientes; los materiales y compuestos utilizados en procedimientos aplicados actualmente en la práctica provienen de fuentes no renovables y no son biodegradables lo que presenta un problema para su depósito⁵⁷.

La adsorción es una alternativa para el tratamiento de aguas con alto contenido de arsénico. La biosorción utiliza materiales de origen biológico, tales como: algas, hongos, bacterias, restos de vegetales etc., los cuales se encuentran en gran abundancia y son fácilmente transformables a biosorbentes. Los iones de metales pesados y metaloides se unen a los centros activos de biosorción del material biológico mediante la formación de complejos, quelatos, intercambio iónico, etc⁸⁷.

La biosorción capta pasivamente los iones metálicos; algunas biomásas inactivas tienen la propiedad de enlazar y acumular estos iones por diferentes mecanismos (adsorción física, complejación, intercambio iónico, etc). Esto implica que el mecanismo de eliminación no está controlado metabólicamente. La bioacumulación es un proceso activo, donde se eliminan los metales requiriendo que el organismo vivo tenga actividad metabólica^{88,89,90}.

La utilización de la biomasa muerta o sus productos derivados ayuda a eliminar el problema de toxicidad, presentando ventajas económicas en su mantenimiento y suplemento de nutrientes. Sin embargo, para la acumulación de metales las células vivas presentan más variedad de mecanismos.

Algunos autores han investigado las propiedades de adsorción de la cáscara de plátano y cascarilla de arroz, son biomásas que se encuentran como residuos abundantes en Perú y son eficientes en remoción de Arsénico. Por lo que se plantea estudiar como biosorbentes estos subproductos, contribuyendo así a mostrar un buen manejo de residuos sólidos agroindustriales. En la revista *Industrial & Engineering Chemistry Research*, estudiaron a las cáscaras de banano para remover metales en sus aguas residuales de industrias y en Brasil desarrollaron un filtro para metales pesados con residuos de esta misma fruta. También se han estudiado a la turba, madera, corteza de árboles, cáscara de banana, vainas de frijol de soya y algodón, salvado de arroz, aserrín, lana, cáscara de naranja entre otros, demostrado su capacidad para remover metales pesados del agua. Estos residuos se seleccionan específicamente para metales pesados y pueden ser dispuestos de una manera simple por incineración.

Un adsorbente natural (biosorbente) de bajo costo son los residuos agroindustriales como el marlo de maíz que presenta una propensión a adsorber metales pesados y metaloides, tales como As.

La biosorción resulta ser una de las tecnologías más prometedoras, no solamente por su bajo costo, sino porque se trata de un proceso rápido que permite tratar grandes volúmenes de agua con bajas concentraciones de metal en forma eficaz.

En el medio ambiente la reducción de los niveles de Arsénico en aguas representa uno de los retos ambientales prioritarios a nivel mundial, existen diferentes métodos para su remoción pero generan subproductos que contaminan al medio ambiente; la biosorción utiliza materiales biológicos para adsorber metales pesados y metaloides generando residuos de menor toxicidad que deterioren el ambiente.

Socialmente se podrá documentar los resultados obtenidos del presente trabajo siendo estos útiles para proyectos futuros y hallazgos importantes en cuanto a la depuración de aguas con arsénico con tecnologías biológicas y limpias.

Económicamente el biosorbente pueden ser residuos agrícolas que se encuentran en abundancia en la naturaleza y no son costosos; demostrando así, ser ventajoso ya que permiten su regeneración y su reutilización por varios ciclos de adsorción/desorción

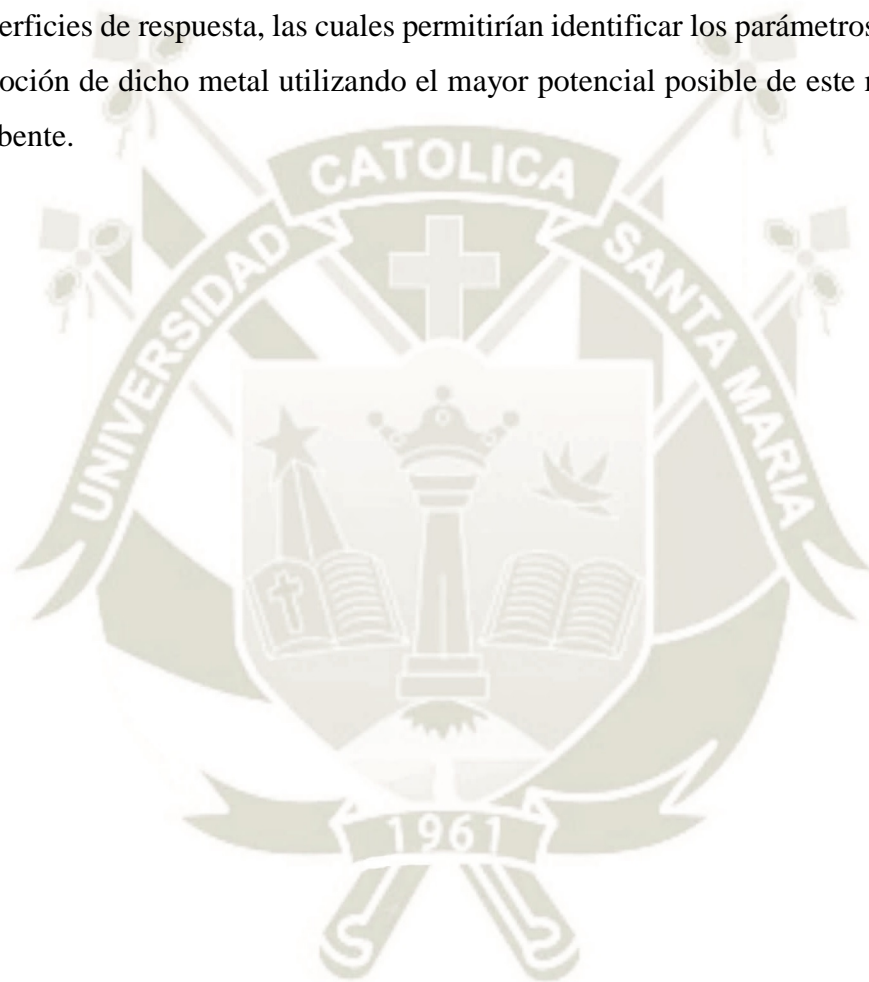
El presente trabajo se fundamenta en la remoción de arsénico con material biomásico de desecho de *Zea mays*; evaluando su modificación con dióxido de manganeso, el efecto de pH, concentración de biosorbente y tamaño de partícula. El

proyecto inició desde la recolección y preparación de los marlos de maíz, posteriormente se trabajó con agua sintética para realizar los experimentos en prueba de jarras, se ejecutó la optimización de las condiciones de remoción de arsénico siguiendo primero un diseño factorial para las variables y luego un diseño central compuesto para la identificación de puntos óptimos. Para determinar la capacidad máxima de adsorción se realizaron isothermas



HIPOTESIS

Debido a que los residuos de maíz contienen en su estructura porosidad y grupos funcionales capaces de adsorber arsénico, es posible mejorar el grado de adsorción mediante su modificación con dióxido de manganeso y optimizarlo con la metodología de superficies de respuesta, las cuales permitirían identificar los parámetros óptimos para la remoción de dicho metal utilizando el mayor potencial posible de este material como biosorbente.



OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Evaluar y optimizar la remoción de arsénico total en medio acuoso sobre residuos biomásicos de marlo de maíz (*Zea mays*) inertes y modificados con dióxido de manganeso.

OBJETIVOS ESPECIFICOS

1. Preparación y modificación química de residuos biomásicos de marlo de maíz.
2. Evaluar y optimizar la remoción de arsénico sobre residuos biomásicos de marlo de maíz teniendo como factores modificación química, tamaño de partícula, pH y cantidad de material
3. Determinar la capacidad de remoción de los residuos biomásicos del marlo de maíz mediante isotermas.
4. Caracterizar los residuos biomásicos de marlo de maíz mediante Microscopia Electrónica De Barrido y Análisis De Fluorescencia De Rayos X.

VARIABLES E INDICADORES

Tabla 1. Variables e Indicadores

Variables independientes	Indicadores
- Concentración del biosorbente	g/L
- pH	H+
- Tamaño de la partícula	μm
- Modificación	
Variables dependientes	Indicadores
- Adsorción de Arsénico	mg/L



CAPITULO 1

1. MARCO TEORICO

1.1. AGUA

Es la sustancia más abundante en la tierra, tiene la combinación de un volumen de oxígeno y dos de hidrógeno, es líquida, inodora, insípida, en pequeñas cantidades incolora y verdosa o azulada en grandes cantidades. Cubre las tres cuartas partes de la superficie terrestre. Sin embargo, diferentes factores limitan la disponibilidad para uso humano. Se conoce que más del 97 % del agua total del planeta se encuentra en los océanos, del 3 % restante, un 2.38 % aproximadamente, se encuentra en estado sólido¹.

El agua se puede obtener de distintas fuentes o reservas estas pueden ser naturales o artificiales:

Reservas de agua artificiales: son las masas de agua superficial que son creadas por actividad humana con la construcción de cauces artificiales que luego son rellenados de agua y renovados con el agua de las precipitaciones aquí encontraremos a las presas, lagos artificiales, embalses artificiales, también se pueden obtener mediante procesos artificiales como la desalinización de aguas naturales¹.

Reservas de aguas naturales: Son todas aquellas masas que se forman por procesos naturales, incluida las reservas de agua subterránea y agua de acuíferos bajo el nivel freático¹.

Las distintas fuentes y reservas de agua se fueron contaminando a consecuencia del desarrollo de la población mundial, dado que empezaron a incrementarse las aglomeraciones urbanas y distintos tipos de industria. El ciclo hidrobiológico del agua a consecuencia de la actividad humana contienen diversas sustancias que definen sus características, y por tanto, sus posibles usos, las múltiples sustancias que pueden ser encontradas en el agua pueden ser orgánicas o biodegradables e inorgánicas o biorresistentes, y pueden ubicarse en las mismas disueltas (solubles) o en suspensión (insolubles)².

Las principales fuentes de contaminación del agua son:

- **Microorganismos patógenos:** Aquí podemos encontrar a diferentes tipos de protozoos, virus, bacterias y otros organismos que transmiten enfermedades, estos contaminantes llegan al agua en las heces y otros restos orgánicos².
- **Desechos orgánicos:** Son los residuos orgánicos producidos por los seres humanos, ganados, etc. Incluyen heces y otros materiales².
- **Sustancias químicas inorgánicas:** en este grupo esta incluidos los ácidos, sales y metales tóxicos como el mercurio y el arsénico. Estas sustancias en grandes concentraciones pueden causar graves daños a los seres vivos².
- **Nutrientes vegetales inorgánicos:** Nitratos y fosfatos las plantas las necesitan para su crecimiento son sustancias solubles en agua, el crecimiento de algas y otros organismos provocan la eutrofización de aguas².
- **Compuestos orgánicos:** Son moléculas orgánicas como el petróleo, gasolina, plásticos plaguicidas, disolventes, detergentes, etc. Permanecen largos periodos de tiempo en el agua por sus estructuras moleculares difíciles de degradar².
- **Sedimentos y materiales suspendidos:** La turbidez y la sedimentación son algunos problemas que dificulta el tratamiento de este tipo de agua. Muchas partículas del suelo son arrastradas con el agua, junto con otros materiales que hay en suspensión, estas son la mayor fuente de contaminación del agua².
- **Sustancias radioactivas:** En el agua pueden estar presentes isotopos radioactivos solubles que se pueden ir acumulando a lo largo de las cadenas².
- **Contaminación térmica:** La liberación de agua caliente de las centrales de energía o procesos industriales eleva la temperatura de ríos o embalses a consecuencia disminuye su capacidad de contener oxígeno y afecta a la vida de los organismos².

Actualmente, existen varios métodos de tratamiento del agua, que incluyen tamizado, sedimentación, almacenamiento aeración y desinfección mediante ebullición, productos químicos, radiación solar y filtración, coagulación y floculación. Varias industrias realizan investigaciones y medidas para realizar un mejor aprovechamiento del agua a través de proyectos, monitoreo y plantas de tratamiento de este recurso vital².

Según la FAO, el Perú ocupa el noveno lugar en el ranking mundial de países con mayor cantidad de agua, dispone 2.5 billones de metros cúbicos anuales, del cual solo aprovecha el 1 % de agua disponible, solo se consume alrededor de 19 mil millones de metros cúbicos al año. El 11 % para el consumo de la población, 1 % en la industria, 1 % en la minería y el 87 % en la agricultura³.

En el Perú el agua se encuentra en tres vertientes donde la cantidad se distribuye de la siguiente manera:

- Vertiente del pacífico: 1.5 % 37 260 millones de metros cúbicos anuales. Aquí vive la mayoría de la población (64 %) donde se genera el 71 % del PBI nacional. El 59 % regresa al mar, en la vertiente del Pacífico se consume menos del 50 % del agua disponible. El resto regresa al mar³.
- Vertiente del atlántico: 98.2 % 2,438218 millones de metros cúbicos anuales, aquí vive el 32 % de la población donde se genera el 18 del PBI nacional³.
- Vertiente del Titicaca 0.3 %, 6873 millones de metros cúbicos anuales³.

1.2. ARSENICO

1.2.1. QUIMICA DEL ARSENICO

El arsénico es un elemento químico cuyo símbolo es As, y su número atómico es 33, en forma natural se encuentra en la corteza terrestre, está distribuido ampliamente en todo el medio ambiente, en el aire, agua y tierra¹.

El arsénico ha sido calificado químicamente como un metaloide, con propiedades tanto de metal como de elementos no metálicos. Sin embargo, en el ambiente el arsénico se encuentra combinado con otros elementos, como por ejemplo con oxígeno, cloro y azufre, a estas combinaciones se les conoce como arsénico inorgánico, y al arsénico combinado con carbono e hidrogeno como arsénico orgánico. La mayoría de los compuestos inorgánicos y orgánicos son polvos de color blanco que no se evaporan, no tienen olor y la mayoría no tiene ningún sabor en especial. Por esta razón, generalmente no se puede saber si el arsénico está presente en alimentos, agua y aire⁴⁻⁵.

El arsénico en la naturaleza es el vigésimo elemento en importancia con relación a su presencia en la corteza terrestre (3-5 mg/Kg), se moviliza en el medio ambiente a través de una combinación de procesos naturales (meteorización, actividad biológica, emisiones volcánicas), así como procesos antropogénicos (actividad minera, uso de combustibles fósiles, uso de pesticidas, herbicidas, desecantes, conservadores de la madera, y uso como aditivos de piensos). El arsénico aparece como un constituyente principal en más de 200 minerales (As nativo, arseniuros, sulfuros, óxidos, arsenatos y arsenitos)³. Los minerales más frecuentes se muestran en la Tabla 2.

La química del arsénico está basada en compuestos formados con arsénico (III) y arsénico (V), pero los compuestos significativos de arsénico son tres: arsenitos (As^{III}) y arseniatos (As^{V}) inorgánicos y compuestos orgánicos de arsénico. La presencia de estos compuestos dependerá del pH, grado de oxigenación presencia o ausencia de microorganismos o estado redox⁶.

Tabla 2. Minerales de arsénico más frecuentes⁶.

Mineral	Composición	Ocurrencia
Arsénico nativo	As	Venas hidrotermales
Nicolita	NiAs	Filonos y noritas
Realgar	As ₂ S ₃	Filonos, muchas veces asociado con oropimente, arcillas y carbonatos en "hot springs"
Oropimente	As ₂ S ₃	Venas hidrotermales, "hot springs". También como producto de sublimación de emanaciones volcánicas
Cobaltita	CoAsS	Depósitos de alta temperatura, rocas metamórficas
Arsenopirita	FeAsS	Mineral de As más abundante. Muy frecuente en filones
Tennantita	(Cu,Fe) ₁₂ As ₄ S ₁₃	Venas hidrotermales
Enargita	Cu ₃ AsS ₄	Venas hidrotermales
Arsenolita	As ₂ O ₃	Mineral secundario formado por oxidación de arsenopirita, arsénico nativo y otros minerales de arsénico
Claudetita	As ₂ O ₃	Mineral secundario
Escorodita	FeAsO ₄ .2H ₂ O	Mineral secundario
Annabergita	(Ni,Co) ₃ (AsO ₄) ₂ 8H ₂ O	Mineral secundario, en escorias
Hoernesita	Mg ₃ (AsO ₄) ₂ 8H ₂ O	Mineral en fisuras de rocas metamórficas
Conicalcita	CaCu(AsO ₄)(OH)	Mineral secundario
Farmacosiderita	Fe ₃ (AsO ₄) ₂ (OH) ₃ .5H ₂ O	Producto de oxidación de arsenopirita y otros minerales de arsénico

El arsénico en la naturaleza presenta 4 estados de oxidación: As^V , As^{III} y As^0 , corresponde a formas inorgánicas del As que se denominan de forma generalizada arseniato (As^V), arsenito (As^{III}) y el As elemental (As^0), dando lugar las dos primeras a los oxiácidos, ácido arsénico (H_3AsO_4) y ácido arsenioso (H_3AsO_3) o trióxido de arsénico (As_2O_3). Y la última forma (As^{-III}) es la asociada al compuesto volátil arsina (AsH_3) que es extremadamente tóxico⁶.

El diagrama de Pourbaix (figura 1), relaciona el potencial del voltaje y el pH, permitiendo conocer la predominancia de las diferentes especies de arsénico y sus estados de oxidación. Él arsénico se encuentra principalmente como especie disuelta formando oxianiones⁷.

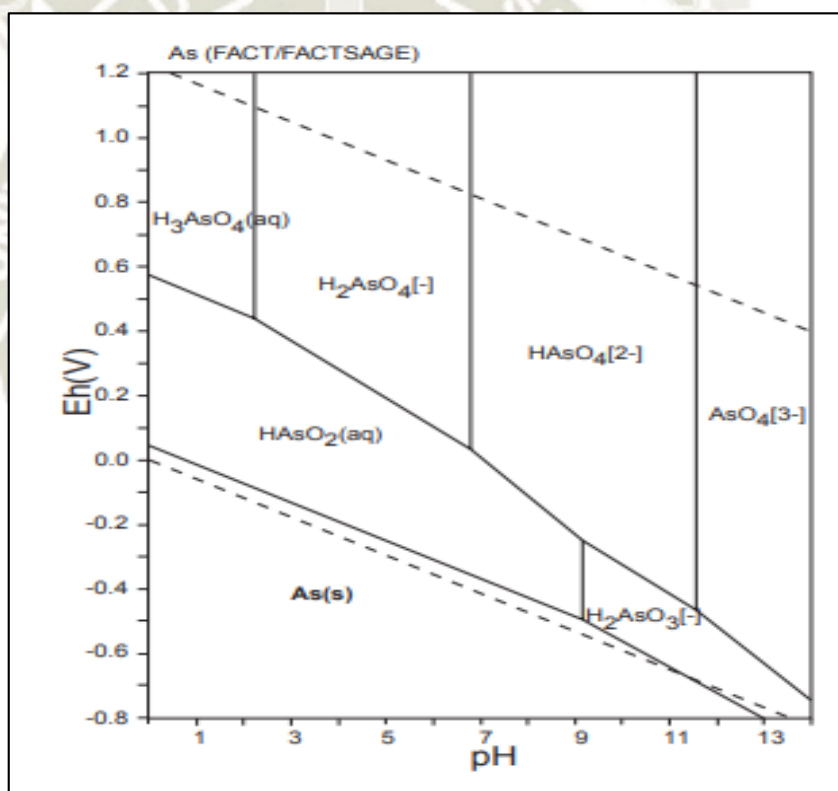
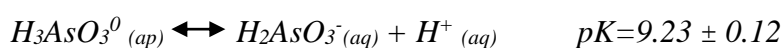


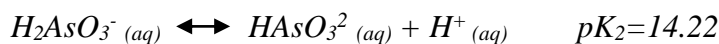
Figura 1. Diagrama de Pourbaix para arsénico⁸.

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

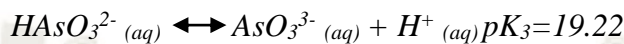


Ecuación 1

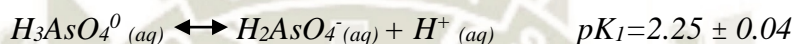
Las siguientes disociaciones del ácido arsenioso y sus constantes de disociación (pK_2 y pK_3 ocurren a mayores pH y las constantes de los productos de solubilidad de los minerales de arsenito no son confiables a partir de datos calorimétricos⁷.



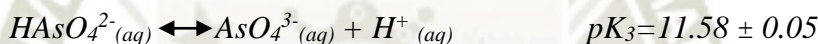
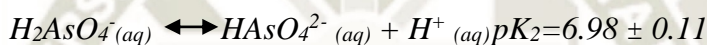
Ecuación 2



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



Ecuación 3



En la figura 2, se ve el porcentaje de las especies presentes de arsénico (III) y (V) de acuerdo al pH, en este se puede ver que a un pH en ambientes reducidos y anóxicos, mientras que a arsénico (V) estará como $H_2AsO_4^-$ y es dominante en ambientes oxidantes a pH ácidos en ambientes acuosos y aeróbicos⁹⁻⁷.

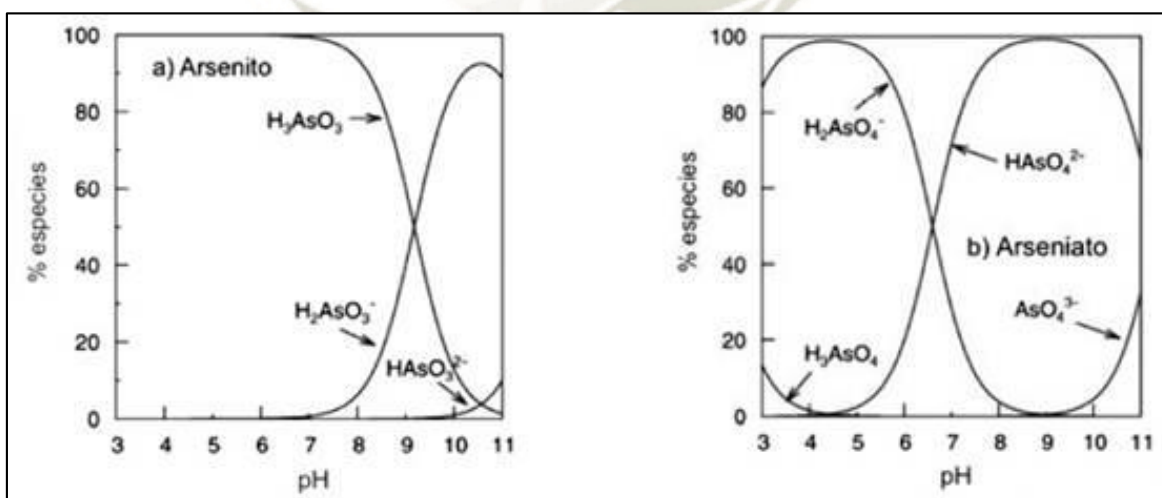


Figura 2. Especiación de arsenito (As^{III}) y arseniato (As^V) en función del pH¹⁰.

1.2.2. ARSENICO EN EL PERU Y EL MUNDO

El arsénico representa una amenaza importante para la salud pública cuando se encuentra en aguas subterráneas contaminadas; se estima que 200 millones de personas en todo el mundo están expuestas a concentraciones de arsénico en el agua que exceden los límites máximos permisibles recomendados de 10 $\mu\text{g/L}$. según lo establecido por la Organización Mundial de la Salud (OMS)¹¹.

La mayoría de la población expuesta al arsénico vive en países del sur de Asia como Bangladesh, Camboya, India, Nepal y Vietnam, con relación a depósitos mineros han sido reconocidas en numerosas partes del mundo siendo los casos más sobresalientes los de Ghana, Grecia, Tailandia, Chile y Estados Unidos¹².

Con respecto a la contaminación de arsénico en países latinoamericanos, el suelo y las aguas subterráneas contienen grandes concentraciones de As debido a la abundante roca volcánica y a las operaciones mineras que se encuentran en la región; las características geográficas y la contaminación permiten que se clasifique en tres regiones distintas: La llanura Chaco-Pampeana, la cordillera andina y América central, las altas concentraciones de arsénico se han encontrado en fuentes de agua potable, incluyendo lagos, manantiales, ríos y aguas subterráneas. Se estima que al menos 4.5 millones de personas en América Latina actualmente están bebiendo agua contaminada con arsénico los países más afectados son Argentina Chile Bolivia México y Perú con niveles hasta de 200 $\mu\text{g/L}$ de arsénico¹¹⁻¹³.

La refinación de metales pesados, factores naturales de origen geológico como la explotación minera, contaminan con arsénico las fuentes de agua para consumo humano. En el Perú, se han reportado niveles elevados de arsénico en agua de consumo humano por encima de los límites máximo permisible de la OMS en Tacna y Lima, la costa sur y central del país, respectivamente. De igual modo se ha reportado arsénico en agua subterránea de Huancavelica, en la sierra central. Un estudio más reciente analizo 151 fuentes de agua en 12 distritos del Perú (Achaya,

Ananea, Caracoto, Chucuito, Crucero, Juliaca, La Oroya, Lima, Platería, Collacachi, San Antón y Taraco), y reporto un 86 % (96/111) de las muestras de agua subterránea con concentraciones superiores a los 10 µg/L de arsénico que establecen las directrices de la OMS para agua potable. A nivel nacional hay un 55 % de incumplimiento de los Estándares de Calidad Ambiental (ECA) para agua de uso potable ¹⁴⁻¹⁵⁻¹⁶.

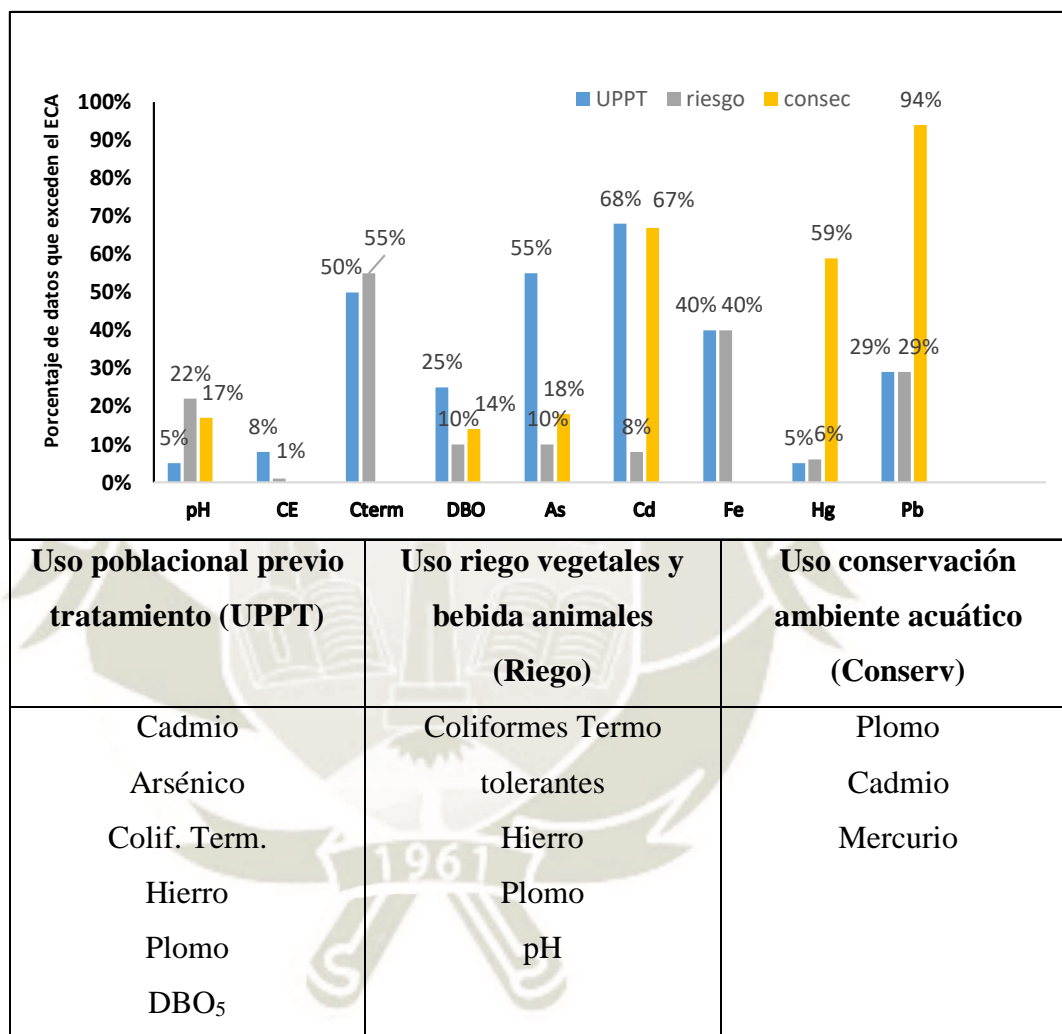


Figura 3. Parámetros que exceden el ECA para agua según uso a nivel nacional¹⁷.

1.2.3. TOXICIDAD DEL ARSENICO

El estado de oxidación del arsénico, estructura química del compuesto y la solubilidad en el medio biológico va generar su toxicidad. El grado de toxicidad varía según el derivado del arsénico. La arsina es el

compuesto más tóxico, es letal a dosis de 250 ppm o a dosis de 50 ppm durante 30 minutos. Le sigue el arsénico trivalente, cuya dosis letal es inferior a 5 mg/Kg de peso corporal, en algunas ocasiones cantidades considerablemente mayores no han causado la muerte debido a su expulsión inmediata por medio de vómitos originados por la gran irritación gástrica¹⁸.

El arsénico pentavalente requiere dosis entre 5-50 mg/Kg. De peso corporal para ser mortal. Y para compuestos orgánicos se considera de 0.1 – 0.5 g/Kg de peso corporal. La escala de toxicidad del arsénico decrece en el siguiente orden:

Arsina (H_3As) >As+3 inorgánico (arsenito) >As+3 orgánico>As+5 inorgánico (arseniato) >As+5 orgánico>compuestos arsenicales y arsénico elemental¹⁸.

La intoxicación por arsénico puede ocurrir en dos formas¹⁹.

- **Toxicidad aguda:** Dependiendo de la dosis se pueden presentar diversos síntomas y si esta es excesiva puede ser fatal. Se han observado síntomas de conjuntivitis, bronquitis y disnea, seguidos por molestias gastrointestinales y vómitos y posteriormente síntomas cardíacos y shock irreversible, con un curso temporal de horas. En casos fatales se descubrieron niveles de arsénico en sangre superiores a 3mg/L¹⁹.
- **Toxicidad crónica:** Los primeros síntomas de la exposición prolongada a altos niveles de arsénico inorgánico se observan generalmente en la piel e incluyen cambios de pigmentación, lesiones cutáneas callosidades en las palmas de las manos y las plantas de los pies, pérdida de peso, sueño, inflamación del hígado, déficit de aprendizaje, dificultades en la memoria, confusión mental, ansiedad y depresión¹⁹.

1.2.4. ABSORCION DE ARSENICO

Absorción de As por inhalación: En el aire, los compuestos inorgánicos están como partículas de arsenito y arseniato. Puede alcanzarse rápidamente una concentración nociva de partículas suspendidas en el aire cuando se dispersa, especialmente si está en forma de polvo²⁰.

Absorción por ingestión: Los alimentos y agua son las principales fuentes para las personas que no están expuestas ocupacionalmente al arsénico. Los efectos pueden aparecer de forma inmediata. La absorción por ingestión es rápida y está en un rango de 45 a 75 %²¹.

1.2.5. METODOS DE REMOCION DEL ARSENICO

La selección de la tecnología adecuada para la remoción de arsénico depende de varios factores incluyendo pH, concentración de arsénico, temperatura, presencia de otros contaminantes, entre otros. Al remover el arsénico para la producción de agua potable, las opciones de tratamientos están limitadas por las regulaciones que prohíben el uso de tecnologías que modifiquen la calidad del agua de manera significativa²¹.

Algunas de las alternativas para la remoción son la coagulación-filtración, oxidación-filtración, intercambio de iones, separación de membrana, etc²¹.

1.3. MAIZ

El maíz (*Zea mays*) es un cultivo de unos 7000 años de antigüedad, que se cultivaba por las zonas de América central y América del sur, es uno de los cereales más importantes para consumo humano y animal se cultiva para grano y para forrajes, por lo cual ocupa el tercer lugar nivel mundial. Se adapta ampliamente a diversas condiciones ecológicas edáficas²². Su clasificación botánica se muestra en la Tabla 3.

Tabla 3. Clasificación botánica²³.

Reino	Plantae
División	Magnoliophyta
Clase	Liliopsida
Subclase	Commelinidae
Orden	Poales
Familia	Poaceae
Subfamilia	Panicoideae
Tribu	Andropogoneae
Genero	Zea
Especie	z. mays
Nombre binomial	Zea mays L.

1.3.1. PRODUCCION DE MAIZ EN EL PERU

En el Perú, según el IV Censo Nacional Agropecuario realizado el año 2012, la superficie agrícola nacional fue de 7 125 008 hectáreas, de las cuales:

- Solo el 58.3 % del total (4 155 678 hectáreas) presentan cultivos
- El 41.7% se encuentran sin cultivos.

De la superficie agrícola con cultivos las dedicadas a maíz amarillo duro constituyen el 6.3% del total de la superficie y el maíz amiláceo constituye el 5,8% (INEI, 2013). Actualmente, en la región de la sierra, el 95% del área está dedicada a la producción de maíces amiláceos debido a que es utilizado por el agricultores para su consumo directo, ya sea como grano verde (choclo), grano seco (cancha), hervido (mote) o transformado artesanalmente (harina, bebidas, entre otros). Asimismo, la producción de maíz amiláceo para consumo en forma de choclo y cancha, son las más importantes fuentes de ingresos para los productores de este tipo de maíz en la sierra del país²⁴.

El maíz ha sido y sigue siendo uno de los productos más importantes en la alimentación nacional en la cultura productiva de la población rural de los andes peruanos. En el 2013, se obtuvo en el país una producción de 307 481 toneladas de maíz amiláceo, con una superficie cosechada de 216 832 hectáreas, dando un rendimiento promedio nacional de 1418 Kg/ha. El mismo año, la región del Cusco presentó la mayor producción de maíz amiláceo con un 26% de participación en la producción nacional de este tipo de maíz (MINAGRI, 2014) ²⁵.

1.3.2. FORMAS DE UTILIZACION DEL MAIZ EN EL PERU

- **Alimento:** referido al uso en la alimentación humana (verde-seca), directo o procesado y transformado de manera tradicional o artesanal en harina, en comidas y bebidas. En total se registran 459 usos del maíz en la alimentación humana²⁶.
- **Forraje:** utilizado en la alimentación animal o crianzas domésticas. Se han sistematizado 120 registros que incluyen todas las partes de la planta, ya sea verde o seca, fresco o procesado²⁶.
- **Medicinal:** se prepara solo o con otros productos. Tienen propiedades reconstituyentes, preventivas y curativas (nutraceutico). Se dispone 19 registros de este tipo de uso, principalmente en Cajamarca e Ica²⁶.
- **Combustible:** los tallos, hojas y coronta son utilizados como leña en las cocinas, hornos, fogatas u otras para producir calor o para cocinar, en las comunidades de Cajamarca, se sistematizaron seis formas de uso como combustible²⁶.
- **Mágico o ritual:** utilizado en ceremonias mágicas, que es parte de la tradición ancestral y/o religiosa de las comunidades. El INIA ha compilado 4 registros de esta forma de uso. Por ejemplo, en las comunidades emplean la variedad patasara para tratar el susto y

diferentes dolores corporales, también realizan pagos a la tierra para un buen inicio de siembras²⁶.

En la Tabla 4 se muestran las industrias del maíz según su uso.

1.3.3. RESIDUOS DEL CULTIVO DE MAIZ

El cultivo del maíz produce una gran cantidad de biomasa, de la cual el hombre cosecha apenas cerca del 50% en forma de grano. El resto, corresponde a diversas estructuras de la planta tales como caña, hoja, limbos y mazorca entre otros. La producción de biomasa residual que genera un cultivo de maíz de grano (cañas, hojas, chalas y mazorcas), fluctúa entre 20 a 35 toneladas por hectárea y en el maíz de choclo (cañas y hojas) varía entre 16 a 25 toneladas por hectárea. La proporción entre los componentes del residuo depende principalmente de la variedad, nivel de fertilización y tipo de cultivar (Tabla 4)²⁸.

Tabla 4. Usos e industria del maíz

	Almidones	Jarabes	Gluten	Germen	Dextrosa
Usos alimenticios	Sopas deshidratadas	Panadería y postres		Aceite	Jugos Cítricos
	Vegetales enlatados	Salsas		Aderezos	
	Productos cárnicos	Queso untable	Alimento Animal	Salsas	Saborizantes
	Polvo de hornear	Pasta de maní		Mayonesa	Gelatinas
	Panadería	Gaseosas		Margarina	Especies
	Pre cocidos	Sustitutos de leche		Excipientes	Vinagres
		Golosinas		Farmanutrientes	Vinos
	Mermeladas		Lecitina	Congelados	
	Aderezos			Enlatados	
Usos industriales	Abrasivos	Tintas y Colorantes	Limpieza	Jabones	Químicos
	Cartones	Explosivos	Forraje	Anticorrosivos	Industria de papel
	Baterías	Cromados		Industria textil	
	Químicos	Plastificantes		Gomas	Ácidos
	Gomas	Textil		Químicos	Sorbitol
	Emulsiones	Tabaco		Insecticidas	Rayón
	Tizas			Pinturas	Adhesivos
	Laminados de madera				Bebidas carbonadas
	Crayones				Etanol
	Fibra de vidrio				
	Adhesivos				
	Pinturas				
	Textil				
	Industria del cuero				
Insecticidas					
Otros	Artículos de limpieza				Combustible

Tomado de: Planeamiento Estratégico para la Industria del Maíz Peruano Diana

Milagros Arias Marín Carmen Akemi Kiyamu Suguimoto febrero 2018 ²⁸.

Tabla 5. Proporción de los diferentes componentes de una planta de maíz ²⁸.

Componente	Porcentaje del peso seco del maíz
Panoja	12.0
Tallos	17.6
Chalas	8.9
Total caña	38.5
Mazorca	11.8
Grano	49.7
Total espiga	61.5

Cada una de estas estructuras posee características físico-químicas propias, lo que le confiere un valor nutritivo muy diferente, dependiendo de si el residuo corresponde a maíz de grano o maíz para consumo fresco. Los tallos presentan las estructuras más lignificadas y de menor contenido de proteína bruta (3.1%) y las hojas entre 4 y 7 % ²⁸.

Tabla 6. Proteína bruta y digestibilidad de la materia seca en diferentes componentes del rastrojo de maíz²⁸.

Componente	PB	DIVMS
	%	
Hojas	4.5	55.6
Tallos	3.1	59.7
Chalas	4.7	69.1
Mazorcas	4.7	58.0
Cañas + Hojas	4.2	55.8

La pared celular presenta un mayor porcentaje de hemicelulosa que de celulosa. El bajo porcentaje de lignina en los restos de la planta del maíz lo hace más digestible que las pajas de cereales, siendo a su vez, más rico en azúcares solubles. Por estas razones, este residuo presenta un valor energético superior al de las pajas de cereales, fluctuando entre 1.69 y 2.1

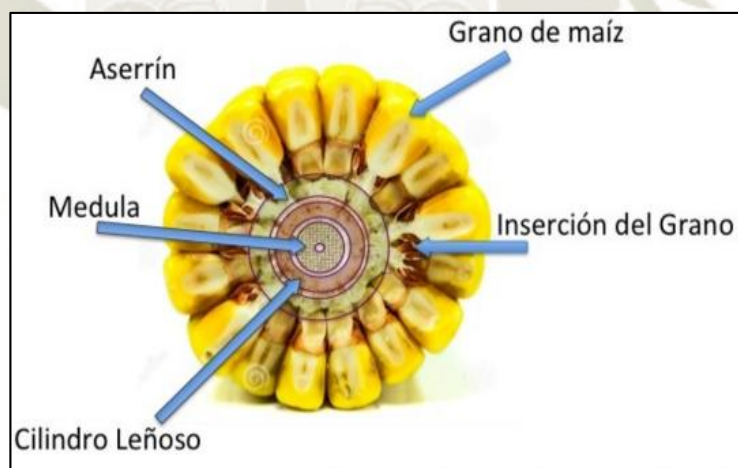
Mcal/k. La tasa de degradación de la materia seca a nivel del rumen es baja y lenta, alcanzando niveles del 22%, lo que afecta el consumo, que no supera los 1.2 a 1.5 kg/1000.75 para bovinos²⁸.

1.3.4. COMPOSICION DE MARLO DE MAIZ

El marlo de maíz tiene tres componentes principales: médula, aserrín y anillos similares a la madera. El proceso a que es sometido, separa la médula y el aserrín como un componente y la parte símil madera como otro²⁹.

Cada componente tiene diferentes tamaños y diferentes propiedades físicas y químicas. El componente símil madera es muy duro, denso, absorbente y con baja capacidad de flujo. El componente medula – aserrín es más suave, más liviano, y más absorbente, con una capacidad de flujo aceptable. En ninguna de sus dos formas contiene tanino²⁹.

Figura 4. Componentes principales del marlo de maíz²⁹.



1.4. ADSORCION

La adsorción es un proceso de separación que consiste en la transferencia de ciertos componentes de una fase fluida (líquida o gaseosa) hacia un sustrato sólido, dichos componentes quedan enlazados física o químicamente en la superficie del adsorbente. El adsorbente es un sólido altamente poroso, sus poros son de tamaño extremadamente pequeño dando lugar a que su superficie interna sea mayor que la

externa. Algunas moléculas son retenidas más fuertemente que otras debido a las diferencias en su peso molecular o polaridad, haciendo así que el proceso de adsorción sea selectivo³⁰.

La adsorción es un fenómeno superficial, la sustancia que se absorbe se llama adsorbato (ión o molécula) que es acumulado en la superficie mediante interacciones con ésta, mientras que el adsorbente es el sólido donde ocurre la adsorción; las fuerzas intermoleculares desequilibradas que existen en la superficie del sólido provocan la atracción o repulsión entre las moléculas que se encuentran en una superficie líquida y la superficie del sólido³¹.

Este proceso compromete que las sustancias sean concentradas en una superficie (interfase). El proceso puede ocurrir en una interfase que separa a dos fases, tales como líquido-líquido, gas-líquido, gas-sólido, o líquido-sólido³².

El adsorbente debe tener una eficiente superficie para absorber. Mediante la activación química o física, y por un costo razonable, pueden otorgar superficies específicas elevadas a diversos sustratos carbonados, lo que implica que el adsorbente más utilizado en tratamientos de agua sea el carbón activado³².

La experiencia demuestra que los carbones activados son adsorbentes de amplio espectro: en la superficie son fijadas las moléculas orgánicas, las moléculas más cortas, las que tienen menos de tres átomos de carbono como los alcoholes simples o ácidos orgánicos, son las que se fijan menos y las menos polares. Por el contrario, las moléculas más pesadas como los compuestos aromáticos e hidrocarburos sustituidos se fijan mejor³².

1.4.1. FACTORES QUE AFECTAN EL PROCESO DE ADSORCION EN SOLUCION ACUOSA

La adsorción en fase líquida- sólido se debe a las interacciones entre el soluto en solución y los sitios activos en la superficie del adsorbente; la capacidad de adsorción dependerá de todas aquellas variables o factores que influyan en estas interacciones, relacionados a las características o propiedades del adsorbente, soluto y solución³³.

1.4.2. PROPIEDADES DE TEXTURA DEL ADSORBENTE

Las propiedades de textura son el área específica, el volumen de los poros y el diámetro promedio de los poros. Estas propiedades permiten conocer la estructura porosa del adsorbente. El área específica representa el área de todos los poros del adsorbente. Estas propiedades se determinan por medio de un equipo de fisiorción de nitrógeno líquido y se usan varios métodos para interpretar los datos, entre los cuales se destaca el método BET (Brunauer-Emmet-Teller)³⁴.

Dichas propiedades son factores que afectan la disponibilidad y accesibilidad del área donde se efectúa la adsorción, por lo que la capacidad de adsorción depende de estas propiedades de textura. Esta capacidad de adsorción es influenciada por el área específica por ser un fenómeno superficial; sin embargo, en la adsorción en fase líquida-sólido normalmente no es muy importante la magnitud sino la cantidad de sitios activos presente en la superficie del adsorbente³².

Es bien sabido que el lugar donde se efectúa la adsorción es en el área interna de los poros. Las moléculas de un adsorbato se tienen que difundir a través de los poros y luego se absorben en un sitio activo. La difusión de la molécula de un soluto se efectúa siempre y cuando el diámetro del poro sea mayor que el diámetro de la molécula del soluto. Si la molécula del soluto tiene un diámetro molecular mayor o ligeramente menor al diámetro de los poros, entonces la molécula no puede penetrar a través del poro y no se absorbe, ya que no puede acceder al sitio activo³³.

1.4.3. CARGA SUPERFICIAL DEL ADSORBENTE

En solución acuosa normalmente la carga de un adsorbente está con carga positiva, neutra o negativa; esto va a depender de la presencia del tipo de iones, pH de la solución y de la naturaleza de la superficie de la solución. En la solución, los iones presentes interactúan con los grupos funcionales de la superficie generando la carga superficial de un adsorbente. Es importante conocer la distribución de la carga superficial

con respecto al pH de la solución ya que sirve de ayuda para comprender la adsorción de iones y su mecanismo de acción. El pH al cual el adsorbente tiene carga neutra es denominado punto de carga cero (PCC). Las concentraciones de H^+ y OH^- adsorbidos sobre la superficie son iguales en el PCC y, por tanto, la carga de la superficie es neutra. La carga superficial del adsorbente es positiva para valores de pH menores al PCC, neutra cuando el pH es igual al PCC y negativa para valores de pH mayores al PCC³⁶.

1.4.4. EFECTO DEL pH DE LA SOLUCION

En solución acuosa, uno de los factores principales en la adsorción de iones sobre sólidos porosos es el pH de la misma. El adsorbente con carga en su superficie y las especies iónicas formados por el adsorbato, son función del pH; por lo que influyen notablemente en el equilibrio de adsorción⁴⁶.

La carga de especies en el medio determina la adsorción por el grado de ionización de un compuesto en un pH alto o bajo. En el agua, la adsorción de contaminantes incrementa al disminuir el pH. Las cargas negativas en la superficie del carbón son neutralizadas al incrementar la concentración de iones hidronio; facilitando la difusión y la superficie activa del carbón se vuelve más disponible. Según el tipo de carbón este efecto es variable, dado que por la metodología de activación y los componentes de las materias primas dependen las cargas en las superficies del carbón³².

1.4.5. EFECTO DE LA TEMPERATURA

Cuando no hay gradientes de ningún tipo entre el soluto adsorbido en la superficie del adsorbente y el soluto en solución acuosa, ocurre el equilibrio de adsorción. El equilibrio de adsorción es tarea de la temperatura, ya que las interacciones entre el soluto y los sitios activos de la superficie dependen de la temperatura. La temperatura puede no afectar, favorecer o desfavorecer el equilibrio de adsorción dependiendo del soluto y adsorbente³⁷.

1.5. BIOADSORCION

Proceso físico-químico que incluye adsorción y absorción de moléculas e iones. Busca la remoción de metales pesados en aguas residuales industriales, usando materias biológicas (algas, hongos, bacterias, cáscaras de frutas y algunos tipos de biopolímeros) como sorbente; estas materias son de bajo costo y son abundantes en la naturaleza y su transformación a biosorbentes es económica³⁸.

Presenta dos fases; una sólida (biomasa) y una fase líquida (agua) donde se encuentra disuelta la sustancia de interés que será adsorbida (iones de metales pesados). Es exitosa cuando existe una gran afinidad entre los grupos funcionales de la biomasa y el contaminante, ya que este último debe ser atraído hacia el sólido y enlazado por diferentes mecanismos³⁹⁻⁴⁰.

1.5.1. FUNDAMENTOS FISICOQUIMICOS

En general, la extracción de metales mediante biomasa residual se atribuye a sus proteínas, carbohidratos y componentes fenólicos que contienen grupos carboxilo, hidroxilo, sulfatos, fosfatos y amino, los cuales presentan gran afinidad por los iones metálicos, facilitando su captación. Según el tipo de atracción que se dé entre el soluto y el adsorbente hay tres tipos de adsorción. La adsorción es eléctrica cuando se da por intercambio iónico, es decir, los iones que contiene la sustancia de interés se acumulan en una superficie del adsorbente como resultado de la atracción electrostática entre ambos. En cambio, si la molécula adsorbida está libre de trasladarse dentro de la interfase y no está fijada a la superficie en un lugar determinado, la adsorción se da por fuerzas de Van der Waals y toma el nombre de fisisorción. Sin embargo, si en los centros activos del adsorbente se forman enlaces fuertes por el adsorbato, la adsorción es química. En la quimisorción la especie adsorbida es transformada a una especie distinta, mientras que en la fisisorción la especie adsorbida conserva su naturaleza química⁴¹⁻⁴².

1.5.2. FACTORES QUE AFECTAN LA BIOADSORCION

Según Volesky, la capacidad de bioadsorción depende de ⁴³.

- El estado de la biomasa (viva o muerta),
- El tipo de biomasa utilizada, incluyendo su modificación,
- Los componentes que se encuentran en la solución, como la concentración inicial del ión metálico,
- El pH y la temperatura

Se reportó que en la bioadsorción no es importante el cambio de temperatura cuando se ubica entre 20 y 35 °C ⁴⁴. El parámetro más importante es el pH porque la solución con el metal se ve afectada, la actividad de los grupos funcionales en la biomasa y la competencia de los iones del metal⁴⁵.

La concentración de la biomasa en la solución influye en la captura específica; cuando la concentración de la biomasa es baja origina interferencias entre los sitios de captura, aun cuando se han demostrado que la disminución de la captura específica se debe a la reducción de la concentración metálica en la solución; por eso este factor es importante en cualquier aplicación de biomasa como biosorbente⁴⁵.

Para el efecto del tamaño de partícula, la adsorción se da en el interior de las partículas, sobre las paredes de los poros en puntos específicos. El volumen de adsorbato es directamente proporcional a la cantidad de adsorbato (soluto) adsorbido y este volumen es directamente proporcional al área externa y también la mayor área superficial la tiene una partícula pequeña, es decir mayor área de la superficie interna por su cantidad de poros por unidad de masa³⁸.

1.5.3. ISOTERMAS DE BIOADSORCION

Las isotermas de adsorción relacionan analíticamente la cantidad de un determinado componente adsorbido en una interfase con la concentración de este componente en el seno de la fase. El análisis del

ajuste de los datos experimentales obtenidos en el proceso a los distintos modelos de isothermas existentes, permiten estimar el grado de purificación que puede ser alcanzado, la cantidad de adsorbente requerido, y la sensibilidad del proceso respecto a la concentración del producto³⁸.

Las isothermas de adsorción son las funciones matemáticas que describen los procesos de adsorción. Se construyen relacionando la capacidad de adsorción del adsorbente (q) versus la concentración o presión en equilibrio de su precursor en el fluido, manteniendo constante las otras variables involucradas (pH , masa del adsorbente, tiempo de contacto, entre otras). Esta relación depende considerablemente de la temperatura del sistema, por ello se obtiene a temperatura constante. Los datos de adsorción pueden ser representados por varios modelos matemático, los mismos vinculan la concentración de electrolito que es adsorbido sobre la superficie mineral con la concentración de equilibrio de la solución que se pone en contacto con las partículas. Entre estos modelos, los más importantes son los de Langmuir, Freundlich, Lineal, Temkin, Elovich, Brunauer-Emmet- Teller (BET) y Dubinin. De todas las isothermas de adsorción, la físicamente más realista es la de Langmuir ya que es la única que captura el hecho de que la capacidad de adsorción del medio es finita⁴⁶.

Para sistemas de solutos simples, los modelos de Langmuir y Freundlich son dos modelos de isothermas de equilibrio de sorción; la de Langmuir se basa en una adsorción mono capa, y la de Freundlich está desarrollada para superficies heterogéneas. Estos modelos pueden ser aplicados a pH constante para la modelación del equilibrio de biosorción en presencia de un metal. Los parámetros de las ecuaciones pueden ser utilizados para comparar el rendimiento de los biosorbentes⁴⁷.

1.5.3.1. Isotherma de Freundlich

Está basado en la adsorción sobre una superficie energéticamente heterogénea; es decir, los sitios de adsorción con la misma energía de interacción adsorbato-adsorbente se

encuentran agrupados en pequeñas áreas, sugiriendo que los sitios de enlace no son equivalentes⁴⁸.

Se caracteriza por la siguiente ecuación;

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

Ecuación 4

Donde:

q_e es la concentración del soluto retenido en el adsorbente en el equilibrio (mg g^{-1})

C_e es la concentración de soluto en la solución en el equilibrio (mg L^{-1})

K_F es la medida de la capacidad del adsorbente ($\text{mg}^{1-1/n} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$)

n indica la intensidad de la adsorción.

K_F y n son parámetros determinados al graficar $\ln q_e$ vs. $\ln C_e$

$$\ln q_e = \ln K_F (1/n) \ln(C_e)$$

Ecuación 5

Ecuación atribuida a Freundlich (1906), pero que según Mantell (1951) fue previamente establecida por Boedecker y van Bemmelen, es un modelo clásico para describir la adsorción heterogénea. Es un modelo empírico con dos parámetros ajustables que no indica una capacidad de eliminación finita⁴⁸.

La isoterma de Freundlich se usa habitualmente para formular ecuaciones cinéticas para la reacción de síntesis de amoníaco sobre catalizador de hierro⁴⁸.

1.5.3.2. Isoterma de Langmuir

Se basa en la hipótesis que todos los centros activos de adsorción son equivalentes y que la capacidad de una molécula para unirse a la superficie es independiente de si hay o no posiciones próximas ocupadas. Además, la adsorción se restringe a

una monocapa y no existen interacciones laterales entre las moléculas del adsorbato⁴⁹.

Es el modelo no lineal más ampliamente utilizado para representar la adsorción homogénea es el modelo de Langmuir. Las suposiciones del modelo son:

1. El proceso de adsorción tiene lugar sobre una superficie homogénea.
2. Se forma una monocapa de adsorbato cuando se alcanza la saturación.
3. La energía de adsorción es constante.
4. las moléculas adsorbidas permanecen inmóviles.

Es válido para la adsorción sobre una superficie con un número finito de sitios idénticos, los cuales se consideran que están homogéneamente distribuidos sobre la superficie del adsorbente.

Se expresa de la siguiente manera:

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

Ecuación 6

Donde:

q_m y **b** son los parámetros de Langmuir relacionados a la máxima capacidad de adsorción y la energía de enlace de la adsorción, respectivamente.

q_e es la concentración del soluto retenido en el adsorbente en el equilibrio (mg g⁻¹)

C_e es la concentración de soluto en la solución en el equilibrio (mg L⁻¹).

Existen numerosos ejemplos en la bibliografía de aplicaciones de este modelo en estudios de bioadsorción. De hecho, más del 50% de las publicaciones referenciadas en la base de datos

científica Web of Science with Conference Proceedings que incluyen modelación de la bioadsorción, utilizan el modelo de Langmuir⁴⁹.

La ecuación precedente puede ser linealizada como se muestra a continuación:

$$\frac{C_e}{q_e} = \left(\frac{1}{q_m}\right) C_e + \frac{1}{b q_m}$$

Ecuación 7

$\left(\frac{C_e}{q_e}\right) vs C_e$

Donde:

b y **q_m** son calculados al graficar

1.6. TECNICA DE ESPECTOFOTOMETRIA DE ABSORCION ATOMICA

La espectrometría de absorción atómica mide la cantidad de luz que es absorbida por los átomos del analito a la longitud de onda resonante⁵⁰.

Las técnicas que destacan para la cuantificación de arsénico, son: la Espectrometría de Absorción Atómica con Generación de Hidruros (HG-AAS), la Espectrometría de Absorción Atómica con Horno de Grafito (GF-AAS) y Plasma de Acoplamiento Inductivo con Detector de Masas (ICP-MS), ya que permiten hacer la determinación a nivel de trazas, por ello son las metodologías indicadas en las normas oficiales para la cuantificación de arsénico. Pero estas técnicas no permiten realizar especiación de las muestras de arsénico, también consumen tiempo, tienen costos elevados, el manejo de los equipos adecuados necesitan personal con alta capacitación y no permiten análisis in situ⁵⁰.

1.7. PLASMA CON ACOPLAMIENTO INDUCTIVO CON DETECTOR DE MASAS (ICP-MS)

El ICP usa el plasma para ionizar todas las formas de arsénico, se usa en conjunto con MS para la eliminación de pretratamientos. Es una técnica extensamente aplicada a la detección de arsénico. Los cloruros presentes en la muestra son la interferencia principal, ya que se forma cloruro de argón ($40\text{Ar}_35\text{Cl}$) en el plasma, el cual tiene la misma masa que el arsénico (75As). ICP-MS tiene una elevada selectividad y sensibilidad, porque puede determinar niveles de traza de arsénico y realizar la determinación simultáneamente con Bi, Sb y Hg. El límite de detección reportado por Feng et al., 1998 alcanza el $0.012 \mu\text{g L}^{-1}$ ⁵¹.

1.8. ESPECTROSCOPIA DE EMISION – PLASMA INDUCTIVO DE ARGON (ICP -OES)

La espectroscopía de emisión (OES) se basa en la producción y detección de espectros de línea emitidos durante el proceso de desexcitación radiativa de electrones que sufren transiciones entre niveles excitados superiores y niveles excitados inferiores. Esos electrones pertenecen a las órbitas externas de los átomos y se llaman electrones ópticos. Los espectros de líneas son específicos de cada elemento y la adecuada selección de una línea y su aislamiento por medio de un sistema dispersivo permite al analista verificar la presencia de ese elemento y determinar su concentración. Un espectrómetro de emisión atómica mediante plasma inductivo de argón consiste en una fuente de radiación, un sistema de presentación e/o introducción de la muestra, un sistema óptico dispersivo, un detector y la correspondiente electrónica para adquisición, procesamiento y edición de resultados⁵¹.

1.9. PLANTEAMIENTOS FACTORIALES

Para optimizar procesos y productos, disminuyendo tiempo y costos y maximizando rendimiento han llevado a la búsqueda de técnicas sistemáticas de planeamiento de experimentos⁵².

Para resolver un problema experimental existen 3 métodos. El primer método, “one-at-a-time”, es el estudio de una variable a la vez donde es validada una de las variables estudiadas a diferentes condiciones y las demás son fijadas. Luego se fija el mejor valor encontrado y las otras variables se alteran hasta que todas ellas son consideradas. Este método es bastante ineficiente porque no detecta interacciones entre las variables por no explorar totalmente el espacio de soluciones. El segundo método tradicional es la búsqueda de un resultado a través de una matriz, donde se investigan todas las combinaciones para obtener una solución final; la ventaja de este método es que explora todo el espacio experimental pero tiene la desventaja que se necesita una gran cantidad de ensayos. Y el tercer método busca resolver el problema mediante un planteamiento experimental factorial, el cual se realiza usando un menor número de medidas y explorando todo el espacio experimental⁵².

Una metodología del planeamiento factorial asociada al análisis de superficies de respuesta es una herramienta fundamentada en la teoría estadística, que brinda información segura sobre un proceso, minimizando el empirismo que envuelven las técnicas de tentativa y error⁵³.

Este planteamiento reduce el número de experiencias y se obtiene una información más óptima, reduciendo el trabajo, tiempo y costo final; a su vez, analiza simultáneamente los factores verificando y cuantificando los efectos antagónicos y sinérgicos entre ellos; también optimiza más de una respuesta al mismo tiempo; calcula y valida el error experimental; y el profesional depende más de su competencia en su área que de sus conocimientos estadísticos⁵³.

1.9.1. EXPERIMENTOS FACTORIALES

El enfoque correcto para trabajar con varios factores es llevar a cabo un experimento factorial, así la estrategia experimental hace variar en conjunto los factores en lugar de uno a la vez⁵⁴.

Los experimentos delineados en esquemas factoriales son aquellos que envuelven combinaciones entre los niveles de dos o más factores. (Rodrigues & Lemma, 2009). En un experimento factorial se investigan

simultáneamente los efectos de cierto número de diferentes factores. Para poder estudiar conjuntamente varios factores se requiere encontrar un modelo que describa el comportamiento general del fenómeno en estudio y a optimizar la respuesta o variable independiente, así se combinan los niveles de los factores que optimizan esa respuesta, donde el número de planeamientos experimentales factoriales necesarios depende principalmente del número de variables independientes a ser estudiadas y del objetivo buscado⁵³.

1.9.1.1. Metodología de superficies de respuesta

Es el conjunto de técnicas matemáticas y estadísticas útiles en el modelado y el análisis de problemas donde una respuesta de interés es optimizada siendo influenciada por variables diversas⁵⁴.

Aquí se optimiza una o más variables de interés, determinando sus mejores condiciones de operabilidad. Para ello un conjunto de técnicas estadísticas es utilizado para que se pueda analizar y modelar la forma donde se muestra la influencia de la variable de interés con otras. Hay tres aspectos claves en dicha metodología: diseño, modelo y técnicas de optimización⁵⁵.

Para permitir la clasificación de los diseños, el análisis de superficie de respuesta usa el grado de los modelos polinomiales; los más usados son el modelo lineal o de primer orden y el modelo cuadrático o de segundo orden. Los diseños de segundo orden estudian los efectos de interacción y efectos cuadráticos, aparte de los efectos lineales; también son utilizados cuando se tiene establecida la región de respuesta óptima y se busca identificar dicha superficie de respuesta, así como también para explorar una superficie más. Las características del problema ayudan a la selección de estos diseños, es importante que cumplan ciertos requerimientos como capacidad para realizar estimaciones eficientes de los coeficientes del modelo y medir tanto el error experimental como la posible presencia de falta de ajuste⁵⁵.

Un diseño experimental para ajustar un modelo de segundo orden debe tener al menos tres niveles de cada factor (-1, 0, +1). Así como en el diseño de primer orden se desea la ortogonalidad, en éste se desea que sea un diseño rotatable. Si la varianza de la respuesta predicha en algún punto es función sólo de la distancia del punto al centro y no es una función de la dirección se deduce que el diseño es rotatable⁵⁵.

En la Metodología de Superficies de Respuesta se busca optimizar y se desconoce la ubicación del óptimo por lo que se utiliza un diseño donde las estimaciones precisas en todas direcciones sean proporcionadas; por eso es muy importante la rotabilidad⁵⁵.

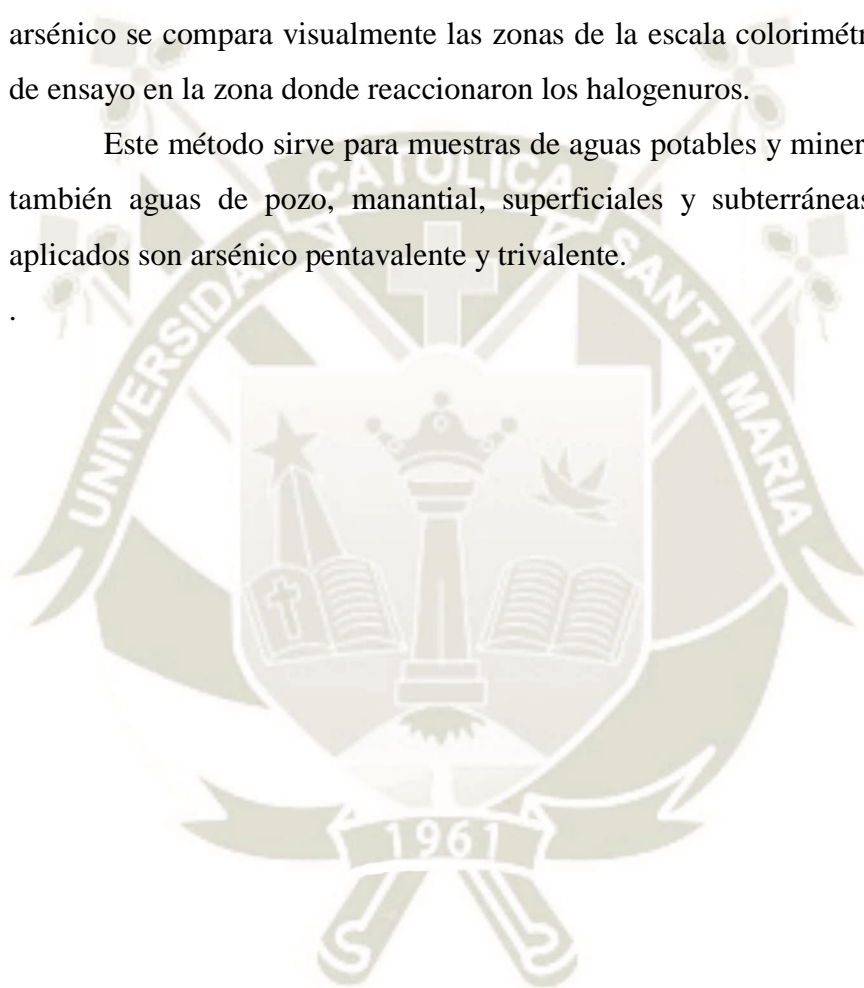
1.9.1.2. Diseños para ajustar modelos de segundo orden: Diseño central compuesto

También llamado Box Wilson es uno de los diseños más usados por su gran flexibilidad⁵⁵. Este diseño consiste en un factorial o factorial fraccionado 2^k , donde los factores son codificados de tal manera que el centro sea $(0,0,\dots,0)$, aumentado por $2k$ puntos axiales $(\pm\alpha, 0, 0,\dots, 0)$, $(0, \pm\alpha, 0,\dots, 0)$, $(0, 0, \pm\alpha,\dots, 0)$, $(0, 0, 0,\dots, \pm\alpha)$, y n_c puntos centrales $(0,0,\dots,0)$. Este diseño se convierte en rotatable mediante la elección de α , Otra propiedad útil del diseño es que puede “crecer” a partir de un diseño 2^k de primer orden, agregando puntos axiales y quizá algunos puntos centrales. Con la elección del número de puntos centrales (n^0), el diseño puede hacerse ortogonal o se puede transformar en uno de precisión uniforme. En un diseño de precisión, la varianza de la respuesta predicha en el origen es igual a la predicha a una distancia unitaria del origen. Este proporciona mayor protección que el ortogonal contra el sesgo de los coeficientes, debido a la presencia de términos de tercer y mayor orden⁵⁴.

1.10. METODO COLORIMETRICO PARA LA DETECCION DE ARSENICO EN AGUAS

En este método se adiciona cinc y un ácido sólido al agua a determina, se libera hidruro de arsénico. La tira de ensayo contiene bromuro de mercurio, la cual reacciona con la liberación del hidruro de arsénico formándose halogenuros pardoamarillos; para determinar semicuantitativamente la concentración de arsénico se compara visualmente las zonas de la escala colorimétrica con la tira de ensayo en la zona donde reaccionaron los halogenuros.

Este método sirve para muestras de aguas potables y minerales, así como también aguas de pozo, manantial, superficiales y subterráneas; los campos aplicados son arsénico pentavalente y trivalente.



CAPITULO II

2. MATERIALES Y METODOS



2.1 LUGAR DE EJECUCIÓN

La presente investigación se realizó en los laboratorio H-101 y H - 203 de la Universidad Católica de Santa María en la ciudad de Arequipa, Perú.

2.2 MATERIALES

2.2.1 MUESTRAS Y/O UNIDADES BIOLÓGICAS

Se utilizaron residuos biomásicos de marlo de maíz (*Zea mays*) mayormente de las especies Chullpi y Arequipeño, recolectados del mercado Andrés Avelino Cáceres ubicado en la ciudad de Arequipa-Perú.

Agua sintética con arsénico a una concentración de 0.5 mg/L preparada en el laboratorio H-203 de la Universidad Católica de Santa María.

2.2.2 INSUMOS Y REACTIVOS QUÍMICOS

- Agua destilada
- Solución patrón de Arsénico Merck
- Permanganato de potasio (MERK)
- Kit de análisis de arsénico (MERCKOQUANT)
- Buffer citrato - fosfato

2.2.3 MATERIAL DE LABORATORIO

2.2.3.1 Material de vidrio

- Probeta de 500 mL
- Probeta 100 mL
- Matraces 250 mL

- Beakers de 250 mL
- Pipetas 1 mL
- Pipetas de 5 mL
- Pipetas de 10 mL
- Pro-pipetas
- Fiolas 1000 mL
- Embudo cónico
- Embudo de Buchner
- Micro pipeta
- Espátula
- Bagueta
- Papel filtro
- Piseta
- Vaso precipitado
- Matraz kitasato

2.2.3.2 Equipos e instrumentación

- Balanza analítica Ohaus. Scout Pro
- Agitador magnético con calentador Fisatom.
- Bomba al vacío Millipore
- Molino manual (Corona)
- Estufa Optika
- Agitador magnético Biosan Intelli-Stirrer MSH-300i.
- Equipo de jarras

2.2.4 OTROS

- Cuchillo
- Bolsas
- Bolsas ziploc

2.2.5 SOFTWARE

- Statgraphics Centurion XV versión 15.2 (StatPoint INC. , Warrenton, Virginia, EEUU)

- Microsoft Office Excel Professional Plus 2010 (Microsoft Corporation, Redmon, Whashington, EEUU)

2.3.METODOS

2.3.1. RECOLECCION Y PRETRATAMIENTO DE LOS RESIDUOS BIOMASICOS DE MARLO DE MAIZ (*ZEA MAYS*)

Se recolectaron los residuos biomásicos de marlo de maíz (*Zea mays*) del mercado Andrés Avelino Cáceres ubicado en el distrito de José Luis Bustamante y Rivero - Provincia de Arequipa. Para iniciar el proceso los RB fueron enjuagados con agua destilada, triturados mecánicamente por medio de un molino de mano para luego llevarlo a una estufa para su secado; posteriormente, se realizó la molienda de la muestra en un Molinex (Oster) para que este pueda ser tamizado. La separación de muestra por tamaño de partículas se obtuvo utilizando tamices N° 60 y 100 correspondientes a 250 μm y 150 μm respectivamente.

Para la modificación de RB recubierto con dióxido de manganeso (MnO_2), se colocaron 20 gr de muestra tamizada con 200 ml de solución de KMnO_4 al 2%, dicha mezcla fue colocada en un agitador magnético con calentador (FISATOM) por un periodo de 60 minutos a una temperatura de 60 °C. Finalmente se filtró la fase sólida y se realizaron enjuagues sucesivos con agua destilada hasta la obtención de una solución filtrada translúcida, la torta resultante se dejó secar en la estufa a 60 °C durante 24 horas.

2.3.2. EVALUACION Y OPTIMIZACION DE LA REMOCION DE ARSENICO SOBRE RESIDUOS BIOMASICOS INERTES Y MODIFICADOS DE *ZEA MAYS*

2.3.2.1. Validación del test de arsénico

El método se basa en la adición de permanganato de potasio (AS-1), ácido malónico (AS-2) y la adición de un cinc en polvo y

wolframato de sodio (AS-3) para eliminación de iones sulfuro interferentes, en el proceso se libera hidruro de arsénico, que con bromuro de mercurio II contenido en la zona de reacción de la tira de ensayo, forma halogenuros pardo-amarillos mixtos de arsénico y mercurio. La concentración de arsénico III y arsénico V se determina semicuantitativamente por comparación visual de la zona de reacción de la tira de ensayo con las zonas de una escala colorimétrica.

Para la validación del test de Arsénico MQuant® (MERK) se realizó una curva de calibración con soluciones patrones de arsénico de 0.005, 0.010, 0.025, 0.05, 0.10, 0.25 y 0.50 mg/L, siendo las mismas concentraciones que las del intervalo de la escala colorimétrica de medida del kit de As empleado.

Para la evaluación se realizó la metodología propuesta en el inserto del kit; en el frasco de reacción se colocó 60 ml de la solución patrón de arsénico hasta la señal de enrase, se adicionó 2 gotas del reactivo AS-1 y se agitó ligeramente, luego se agregó una cucharada dosificadora de reactivo AS-2 y se agitó ligeramente hasta que el reactivo se disuelva completamente, por último, se agregó una cucharada dosificadora verde rasa de reactivo AS-3 y se cerró inmediatamente el frasco de reacción.

Seguidamente se desplegó hacia arriba el fijador de tiras negro integrado a la tapa rosca del frasco de reacción de manera que el punto blanco señale hacia el usuario, e inmediatamente se introdujo en la abertura la tira de ensayo con la zona de reacción hacia adelante hasta la raya de marcado; luego el fijador de tiras fue plegado totalmente para dejar en reposo por un lapso de 20 minutos, agitando ligeramente dos o tres veces en forma circular. Se evitó el contacto entre la tira de ensayo y la solución.

Transcurrido el tiempo, se retiró la tira para su lectura la cual fue realizada clasificando el color de la zona de reacción de acuerdo con una zona de color de la escala colorimétrica de la etiqueta

correspondiente al valor de medición en mg/L de As o un valor intermedio estimado proporcionado por el kit.

2.3.2.2. Evaluación de la remoción de arsénico para cada tipo de residuo biomásico de marlo de maíz mediante un diseño factorial.

Con el propósito de evaluar la habilidad para adsorber arsénico de los residuos biomásicos de marlo de maíz (*Zea mays*) se realizaron ensayos de remoción en un equipo de prueba de jarras teniendo como base un diseño factorial del tipo 2^k, es decir k factores con dos niveles cada uno. Para evitar realizar triplicados se empleó la adición de puntos centrales para los factores cuantitativos en base a las estrategias del diseño de experimentos⁵⁴. Los factores estudiados fueron cuatro: Adsorbente(g) (A), pH (B), tamaño de partícula (C) y modificación (D), tal y como se muestra en la tabla (Tabla 7).

Tabla 7. Factores y niveles del diseño experimental para la remoción de arsénico sobre residuos biomásicos de marlo de maíz (*Zea mays*)

FACTORES	-1	0	1
A: Adsorbente (g)	1	2	3
B: Ph	3	5	7
	Frac. Pequeña	-	Frac. Grande
C: Tamaño de partícula	250 um - 150 um	-	450 um - 250 um
D: Modificación	Sin modificar	-	Modificado

Elaboración propia

En el test de jarras se realizaron un total de 30 ensayos en base al arreglo experimental mostrado en la Tabla 7, para ello se colocó en un beaker 200 ml de solución de 0.5 mg/L de As con la cantidad establecida de adsorbato por un lapso de 90 minutos a 500 rpm. Culminado ello se filtró la solución y se procedió a medir la concentración final de arsénico mediante el test de Arsénico MQuant® (MERK) siguiendo el mismo procedimiento empleado

para la validación en base al inserto. El porcentaje de remoción será calculado mediante la ecuación 1.

$$\% R = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \times 100 \quad \text{Ecuación 8}$$

Donde:

$\%R$ = *porcentaje de remoción*

C_0 = *Concentración inicial*

C_f = *Concentración final*

Luego de evaluar los efectos de cada factor y su influencia, se seleccionó aquellos a ser optimizados empleando para ello la adición de puntos axiales. Es importante detallar que la ejecución de todos tratamientos se realizó de manera aleatoria.

Tabla 8. Matriz experimental para la remoción de arsénico sobre residuos biomásicos de marlo de maíz (*Zea mays*)

	Variables codificadas				Variables reales			
	A	B	C	D	Adsorbente	pH	Tamaño	Modificación
1	-1	-1	-1	1	1	3	Pequeño	Modificado
2	-1	1	-1	1	1	7	Pequeño	Modificado
3	1	-1	-1	1	3	3	Pequeño	Modificado
4	1	1	-1	1	3	7	Pequeño	Modificado
5	0	0	-1	1	2	5	Pequeño	Modificado
6	0	0	-1	1	2	5	Pequeño	Modificado
9	-1	-1	1	1	1	3	Grande	Modificado
10	-1	1	1	1	1	7	Grande	Modificado
11	1	-1	1	1	3	3	Grande	Modificado
12	1	1	1	1	3	7	Grande	Modificado
13	0	0	1	1	2	5	Grande	Modificado
14	0	0	1	1	2	5	Grande	Modificado
17	-1	-1	-1	-1	1	3	Pequeño	sin modificar
18	-1	1	-1	-1	1	7	Pequeño	sin modificar
19	1	-1	-1	-1	3	3	Pequeño	sin modificar
20	1	1	-1	-1	3	7	Pequeño	sin modificar
21	0	0	-1	-1	2	5	Pequeño	sin modificar
22	0	0	-1	-1	2	5	Pequeño	sin modificar
25	-1	-1	1	-1	1	3	Grande	sin modificar
26	-1	1	1	-1	1	7	Grande	sin modificar
27	1	-1	1	-1	3	3	Grande	sin modificar
28	1	1	1	-1	3	7	Grande	sin modificar
29	0	0	1	-1	2	5	Grande	sin modificar
30	0	0	1	-1	2	5	Grande	sin modificar

2.3.3. METODO ISOTERMAS

Para la evaluación de la remoción se colocó en el sistema de jarras 250 ml de diferentes concentraciones de solución de Arsénico (0.5, 0.25 y 0.1 mg/L) con 3 gramos de marlo modificado a 22°C a 90 min como tiempo de equilibrio. Transcurrido el tiempo de contacto se filtró y se midió el Arsénico no removido presente en la solución. Se realizaron los ajustes para la construcción de las isothermas de adsorción según las ecuaciones de Langmuir (Ecuación 9), Freundlich (Ecuación 10) y Halsey (Ecuación 11)⁷⁵.

$$q_e = q_{max} \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{Ecuación 9}$$

$$q_e = K_f \frac{C_e}{n} \quad \text{Ecuación 10}$$

$$q_e = \frac{1}{nH} \ln K_h - \frac{1}{nH} \ln C_e q_e \quad \text{Ecuación 11}$$

Donde:

q_e = cantidad de adsorbato en el equilibrio (mg/g)

C_e = Concentración de adsorbato en el equilibrio (mg/L)

N = Constante adimensional

K_L = constante de Langmuir

K_f = constante de Freundlich

K_h = constante de Halsey

2.3.4. CARACTERIZACION DE RESIDUO BIOMASICO DE MARLO DE MAIZ (*ZEA MAYS*) MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO Y ANÁLISIS DE FLUORESCENCIA DE RAYOS X

La caracterización de RB fue realizada mediante Microscopia electrónica de barrido (SEM-EDX) en el Laboratorio de Microscopía electrónica de la Universidad Católica de Santa María para obtener información sobre los elementos presentes en la muestra y las modificaciones superficiales en las mismas; así mismo, se realizaron análisis

de Fluorescencia de Rayos X (Rigaku-NexQC QuantEZ) en el Laboratorio de Investigación y servicios LABINVSERV de la Universidad Nacional de San Agustín con la finalidad de conocer la composición porcentual del residuo.

Los análisis se realizaron tanto en las muestras modificadas y sin modificar en presencia y ausencia de solución de arsénico, compactadas en una resina para evitar la volatilización de la muestra al ser analizada.





CAPITULO III

3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

3.1.EVALUACION DEL PROCESO DE MODIFICACIÓN QUIMICA DE LOS RESIDUOS BIOMASICOS DE ZEA MAYS

El pretratamiento de RB generó una pérdida de peso, en el proceso de secado la materia disminuyó su peso hasta un 20.51%, en el tamizado lo hizo hasta un 20.16% debido a que existen fracciones que son tanto mayores o menores al tamaño deseado y fueron separadas mediante tamices. En el caso de la fracción grande correspondiente al tamaño de partícula entre 450 μm y 250 μm al ser modificada pierde peso llegando a obtenerse un 17% de rendimiento, es decir que de cada 100 g sólo se obtienen 17 g de biomasa de fracción grande modificada (MODG); para la fracción pequeña de tamaño entre 250 y 150 μm el rendimiento fue de 4.20% lo que significa que por cada 100 gramos frescos de RB, se obtendrán solo 4.2 g de biomasa modificada de fracción pequeña (MODP) tal y como se muestra en la Figura 5.

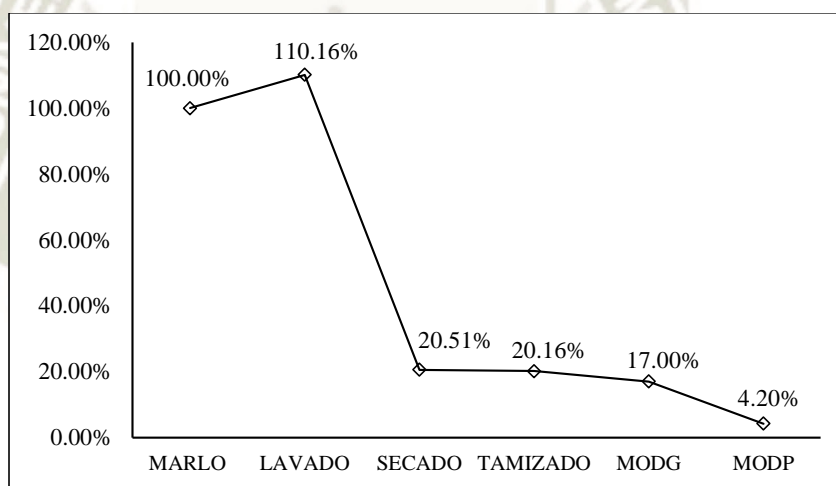


Figura 5. Rendimientos del proceso de pretratamiento de los residuos biomásicos de marlo de maíz (*Zea mays*)

El Permanganato de Potasio cumple la función de agente oxidante ya que es el responsable de la ruptura ó lisis de enlaces presentes en matrices orgánicas, tales como el residuo biomásico de marlo de maíz; el KMnO_4 oxida muchas moléculas tanto orgánicas como inorgánicas al lisar enlaces también modifica la estructura nativa del material generando espacios y capas dejando una matriz similar al de un carbón activado debido a la presencia de poros de diferentes tamaños y aumentando a su vez el área de superficie de contacto con el absorbato⁵⁶.

3.2.EVALUACION Y OPTIMIZACION DE LOS RESIDUOS BIOMASICOS DE MARLO DE MAIZ

3.2.1. EVALUACION MEDIANTE MODELO FACTORIAL DE PRIMER ORDEN

Los resultados obtenidos luego de ejecutar la matriz experimental, expresados como porcentajes de remoción (% R), se muestran en la Tabla 9. en la cual se evidencia un % R entre 40 y 97 % ; debido a que se ejecutó una matriz de tipo factorial de primer orden fue necesario identificar la influencia estadística de los factores y su comportamiento para la posterior optimización.

En la Figura 6, se muestra el diagrama de pareto en el cual se observa en orden descendiente los efectos de los factores estudiados sobre la adsorción de arsénico; así, se observa que el factor adsorbente (A), las modificaciones (D) e incluso pH (B) pueden incrementar la remoción de arsénico en 18.62 5%, 12.08 % y 4.03 % respectivamente y, tamaños de partícula grande (entre 450 um y 250 um) pueden reducir la capacidad de adsorción en un promedio de 13.75 %, la tabla de efectos complementaria se muestra en Anexos.

Tabla N°9. Porcentaje de remoción de arsénico por medio de residuos biomásicos de marlo de maíz (*Zea mays*)

Tratamiento	Variables codificadas				Variables reales				C ₀	C _f	% R
	Adsorbente	pH	Tamaño	Modificación	Adsorbente	pH	Tamaño	Modificación			
1	-1	-1	-1	1	1	3	pequeño	Modificado	0.5	0.13	74
2	-1	1	-1	1	1	7	pequeño	Modificado	0.5	0.07	86
3	1	-1	-1	1	3	3	pequeño	Modificado	0.5	0.05	90
4	1	1	-1	1	7	pequeño	Modificado	0.5	0.015	97	
5	0	0	-1	1	2	5	pequeño	Modificado	0.5	0.07	86
6	0	0	-1	1	2	5	pequeño	Modificado	0.5	0.07	86
9	-1	-1	1	1	1	3	grande	Modificado	0.5	0.24	52
10	-1	1	1	1	1	7	grande	Modificado	0.5	0.08	84
11	1	-1	1	1	3	3	grande	Modificado	0.5	0.07	86
12	1	1	1	1	3	7	grande	Modificado	0.5	0.09	82
13	0	0	1	1	2	5	grande	Modificado	0.5	0.16	68
14	0	0	1	1	2	5	grande	Modificado	0.5	0.15	70
17	-1	-1	-1	-1	1	3	pequeño	sin modificar	0.5	0.12	76
18	-1	1	-1	-1	1	7	pequeño	sin modificar	0.5	0.13	74
19	1	-1	-1	-1	3	3	pequeño	sin modificar	0.5	0.09	82
20	1	1	-1	-1	3	7	pequeño	sin modificar	0.5	0.07	86
21	0	0	-1	-1	2	5	pequeño	sin modificar	0.5	0.18	64
22	0	0	-1	-1	2	5	pequeño	sin modificar	0.5	0.18	64
25	-1	-1	1	-1	1	3	grande	sin modificar	0.5	0.3	40
26	-1	1	1	-1	1	7	grande	sin modificar	0.5	0.24	52
27	1	-1	1	-1	3	3	grande	sin modificar	0.5	0.09	82
28	1	1	1	-1	3	7	grande	sin modificar	0.5	0.13	74
29	0	0	1	-1	2	5	grande	sin modificar	0.5	0.2	60
30	0	0	1	-1	2	5	grande	sin modificar	0.5	0.19	62

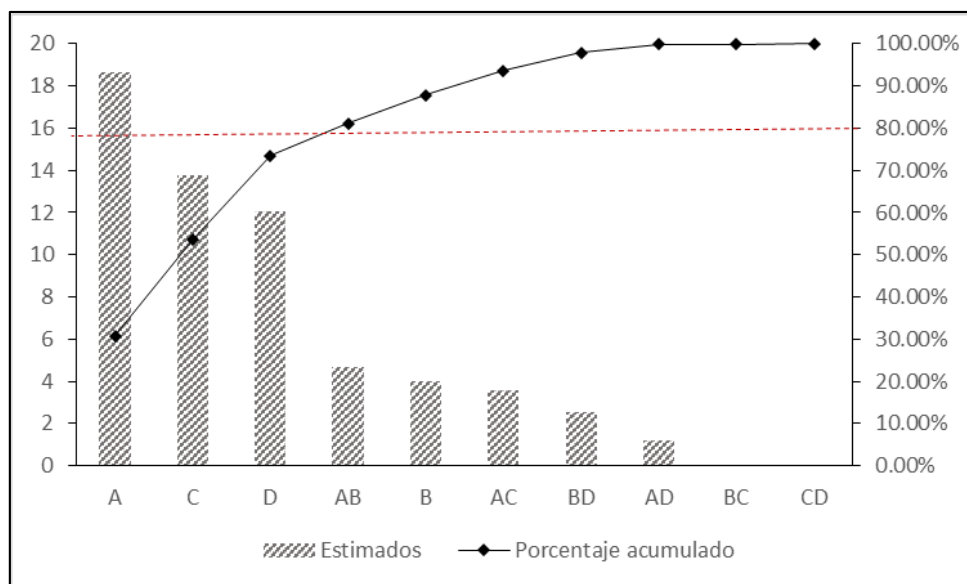


Figura 6. Diagrama de Pareto para la remoción de arsénico por medio de residuos biomásicos de marlo de maíz (*Zea mays*)

De igual manera, la gráfica de efectos (Figura 7) muestra el comportamiento generado sobre el % R con cada factor de manera individual. Cuando la cantidad de adsorbente desde fue de 1 a 3 g el % R se incrementó de 65 % hasta 83 % aproximadamente; cuando pH aumentó de 3 hasta 7 también generó un incremento pero que en magnitud fue menor tal y como muestra la figura, por su parte la modificación si tuvo un efecto positivo sobre la remoción pasando de 68 % con biomasa sin modificar a 80 % con biomasa modificada. El tamaño si mostró una influencia negativa sobre la remoción puesto que en tamaños pequeños (entre 250 y 150 μm) el % R fue de aproximadamente 80 % disminuyendo a fracciones grandes hasta 68 %. En todos los casos se observó un comportamiento de tipo lineal.

Mediante el diseño factorial desarrollado fue posible identificar que en el proceso de remoción de arsénico sobre RB no existe interacción entre los factores estudiados Adsorbente (A), pH (B), tamaño de partícula (C) y modificación (D) dentro de la región de estudio, es decir que al cambiar de condiciones simultáneamente dos o más factores no generan un cambio contrario en el proceso de adsorción.

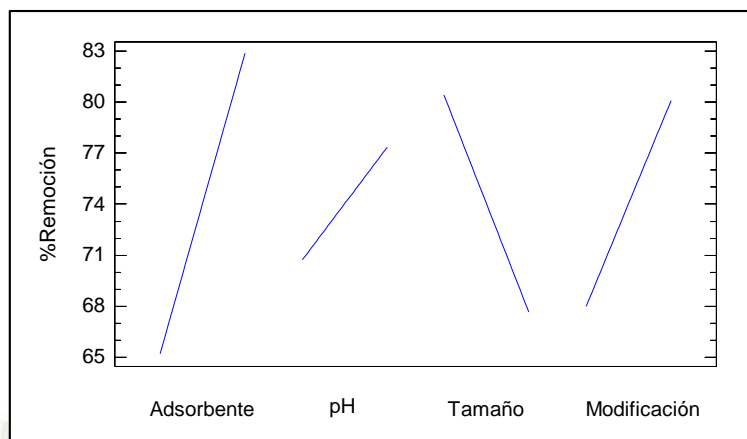


Figura 7. Efectos principales de las variables sobre la remoción de arsénico por medio de residuos biomásicos de marlo de maíz.

Por ejemplo, tal y como se muestra en la Figura 8, en la interacción pH-tamaño de partícula (BC) cuando se trabajó con tamaños pequeños (línea con signo negativo) y se ensayó con pH 3 el % R fue de 79 % y a pH 7 el % R fue de 83%; similar perfil se observa cuando el tamaño de partícula fue grande (línea con signo +), a pH 3 el % R fue de 64 % y a pH 7 fue de 72 %, es decir la tendencia se mantiene solo que a tamaños entre 45 μm y 25 μm el cambio generado es menor de forma casi paralela. Los promedios de las interacciones y efectos principales se muestran en Anexos.

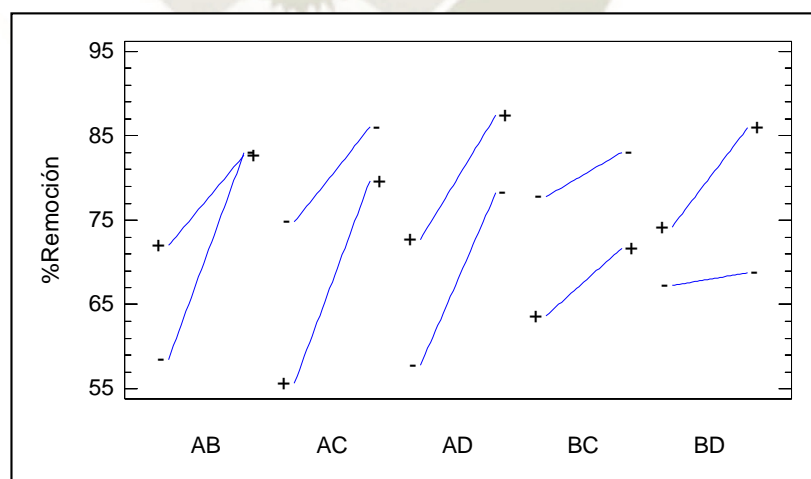


Figura 8. Gráfica de interacciones sobre la remoción de arsénico por medio de residuos biomásicos de marlo de maíz (*Zea mays*)

Para comprobar si dichos factores generaron cambios estadísticamente significativos para el proceso de remoción de arsénico, se realizó un Análisis

de varianza de tipo factorial (Tabla 10). Los factores Adsorbente (A), tamaño de partícula (C) y modificación (D) presentaron un valor-p menor a 0.05 con lo cual se afirma que son estadísticamente significativos para la remoción de arsénico con un 95% de confianza, y que ninguna interacción llegó a ser significativa en el proceso, con lo cual las decisiones tomadas fueron en base a los efectos principales de los factores mencionados.

Tabla 10. Análisis de varianza para la remoción de arsénico por medio de residuos biomásicos de marlo de maíz (*Zea mays*)

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:Adsorbente	1242.56	1	1242.56	21.54	0.0005
B:pH	175.563	1	175.563	3.04	0.1047
C:Tamaño	975.375	1	975.375	16.91	0.0012
D:Modificación	876.042	1	876.042	15.18	0.0018
AB	189.063	1	189.063	3.28	0.0934
AC	162.563	1	162.563	2.82	0.1171
AD	33.0625	1	33.0625	0.57	0.4626
BC	7.5625	1	7.5625	0.13	0.7231
BD	105.063	1	105.063	1.82	0.2002
CD	0.0416667	1	0.0416667	0.00	0.9790
Error total	750.062	13	57.6971		
Total (corr.)	4516.96	23			

Como se puede observar en la Tabla 10, las variables significativas en el proceso de remoción fueron en orden; Cantidad de Adsorbente (A), Tamaño de partícula (B) y por último la Modificación del adsorbente (D).

Empezando por la variable Adsorbente (A) es que se confirma la capacidad de adsorción de arsénico por los RB, al igual que en otros estudios como el de los investigadores de la Universidad de Coahuila en México, quienes probaron modificando cáscara de *Passiflora edulis* ó maracuyá, una especie altamente consumida en la región logrando resultados alentadores, en dicha investigación se deshidrató cascara y semillas de maracuyá, ambas por separado, la activación consistió en un proceso de hidrólisis alcalina con

NaOH y una posterior impregnación con iones de hierro. El material obtenido fue probado en aguas residuales de una industria local con altísimos niveles de Arsénico, lo que se observó fue que efectivamente el material en base a maracuyá interactuaba electroquímicamente con iones arsenito y arseniato reteniéndolos y en consecuencia incrementando la demanda bioquímica de oxígeno en dicha muestra de agua. Dicho proceso reportó un % de remoción de 99%⁵⁷. Confirmando la similitud de efectividad de los RB reportados en la unidad experimental N°4 en la Tabla 8, siendo el porcentaje de remoción 97%.

Además, en contraste con la presente investigación, la mazorca de maíz es un subproducto de diversas prácticas agrícolas y alimentarias y las modificaciones involucran una mayor viabilidad debido a que no requieren ninguna impregnación metálica; a su vez no se lleva a cabo ninguna interacción electroquímica sino un fenómeno físico de biosorción que se detalla con modelos de isothermas ampliamente conocidos y mostrados más adelante.

Otra investigación relevante es la de Miller, Spaulding & Simmerman, quienes optimizaron una metodología basada en el uso de quitosano (polímero derivado de la quitina extraída principalmente de la cáscara de moluscos y crustáceos) mediante su impregnación en dióxido de titanio, con ello lograron incrementar el área superficial del material y obteniendo una mejora aproximada del 30% de performance del material con biosorbente de arsénico en comparación con la versión de quitosano sin impregnar⁵⁸.

En comparación con este trabajo en el que se utilizó residuos biomásicos de marlo de maíz como materia prima, los beneficios de ésta materia prima radica en el costo, si se desea llevar a cabo un “*scale up*” del proceso, una impregnación en TiO₂ encarecería los costos, esto añadido al hecho de que el quitosano no es una materia prima “*per se*” sino que requiere de una modificación de la quitina para ser obtenido mientras que la fécula de maíz tiene un costo cercano a cero al ser un producto de desecho.

La remoción de arsénico ha sido observada en otras matrices como por ejemplo en suelos cultivados con arroz tanto como en los granos de arroz en sí mismo.

En 2008, investigadores del “Soil Science Department” en China notaron que la concentración de arsénico en un suelo de cultivo era inversamente proporcional al crecimiento del arroz cultivado en dichos suelos, de ello concluyeron que las raíces del cultivo de arroz son capaces de absorber arsénico incrementando así la biodisponibilidad de este elemento en el grano mismo de arroz (*Oryza Sativa*)⁵⁹.

Otro estudio del mismo año reveló que las raíces y las partes aéreas de un cultivo arroz absorben el 71 % y 53 % del arsénico transportado por el *Xenopus oocytes* (que es un tipo de anfibio)⁶⁰. Todo ello posiciona a los cultivos de arroz como un peligroso depósito de arsénico lo cual no es recomendable ya que es un alimento básico en la alimentación a nivel mundial. Ciertamente la cascarilla de arroz pudiese ser un candidato material con capacidad de retener contaminantes, pero ello resulta no ser cierto ya que tiene una composición compleja que requiere de lavados y procesos agresivos para su activación⁶¹.

Tabla 11. Comparaciones múltiples para porcentaje de remoción mediante HSD
Turkey

Variable	Nivel de la variable	% Remoción
Tamaño	Pequeño	80.42 ^a
	Grande	67.67 ^b
Modificación	Sin modificar	68.0 ^b
	Modificado	80.08 ^a

Además, la prueba de HSD Tuckey (Tabla 11) confirmó que, a tamaños de partícula pequeños, entre 250 y 450 um el % R de 80.42 % es mayor estadísticamente respecto al % R con fracciones grandes que llegan solo a 67.67 % ya que existe una relación inversamente proporcional entre el tamaño de partícula y el área superficial de contacto del adsorbente con el adsorbato

esto debido a que los tamaños pequeños de partículas poseen una mayor área superficial de contacto debido a generación de nuevas áreas de contacto⁶⁰.

La variable de Modificación (D) presentó un efecto significativo en la remoción, cuando se trabajó con permanganato de potasio como agente modificante. Estos resultados pueden ser comparados con el estudio realizado por investigadores de la Universidad autónoma de Nuevo León en México en 2011, donde se pretrató residuos de café con óxidos de manganeso, obteniendo un efecto positivo en la adsorción reportando valores de 85 % de remoción, superior en 28 % en comparación al adsorbente sin pretratar⁶².

Por otro lado en 2018, en la patente registrada por Alqadami se observó un 93 % de remoción de arsénico usando como adsorbente grafito modificado con MnO_2 , siendo que en el mismo estudio de patente se comparó el % R al modificar el adsorbente tanto con óxidos de manganeso como con óxidos de Hierro, confirmando que la modificación con manganeso tiene mayor especificidad para la remoción de Arsénico⁶³.

El efecto positivo se debe a que la modificación con óxido de manganeso en la remoción permiten mayores niveles de adsorción porque oxida y consecuentemente altera la estructura orgánica de los residuos biomásicos de marlo de maíz ya que se trata de un material compuesto en más del 70 % por carbohidratos de este modo al romperse enlaces C – C se generan capas y espacios vacíos en la estructura del RB adquiriendo así una alta porosidad que lo dota de una extraordinaria capacidad de acumular compuestos contaminantes en su interior⁶⁴⁻⁶⁵.

Manrique (2019), menciona que la relación de impregnación es importante para la activación de materiales lignocelulósicos puesto que favorece la formación de poros en el material y sin embargo, un exceso del mismo podría causar un material extremadamente fino e inestable que no podría ser empleado en procesos industriales⁶².

En otras investigaciones se probaron otros agentes activantes como pretratamientos, tal es el caso de los estudios realizados por Hualca-Sullpa (2017) donde se trabajó con *Zea mays* como adsorbente modificado con H_2SO_4 con el objetivo de aumentar la cantidad de lignina presente, activar los grupos funcionales del adsorbente y mejorar su adsorción de arsénico, dicho experimento obtuvo un 35,16 % de remoción, haciendo no viable su aplicación, además de ser el H_2SO_4 un reactivo químico controlado⁶⁶.

De igual manera en el estudio de Marín-Rangel (2013), se usaron cáscaras de limón como adsorbentes modificadas con $FeCl_3$, obteniendo un resultado de 51.8% de adsorción⁶⁷.

También se reportaron resultados de adsorbentes que no consideraron un pretratamiento de ningún tipo como la investigación hecha por Begazo-Valencia (2019) donde se utilizaron semillas de tumbo como adsorbentes para depurar efluentes industriales, obteniendo un 35.29% de remoción, el cual frente a otras investigaciones puede ser considerado como bajo⁶⁸.

Finalmente, para completar la evaluación del modelo de primer orden, se construyó la superficie de respuesta y la gráfica de contornos (Figura 8) correspondiente al modelo matemático predicho, mediante software (Statgraphics Centurión XV), el cual mostró un R^2 de 83.39 %, porcentaje de ajuste adecuado para realizar predicciones. En A) se muestra la gráfica de superficie de respuesta en la cual se observa una escala de colores que va desde celeste a rojo, siendo celeste menor % R y rojo mayor % R; la gráfica permitió ver claramente la presencia de un plano tridimensional correspondiente a un modelo matemático de primer orden sin interacción, pues existió ausencia de curvatura; así mismo las coloraciones rojas observadas en A) y B) en valores altos de adsorbente y pH simultáneamente indicaron que sería posible obtener mayores % R a mayores cantidades de adsorbente y pH.

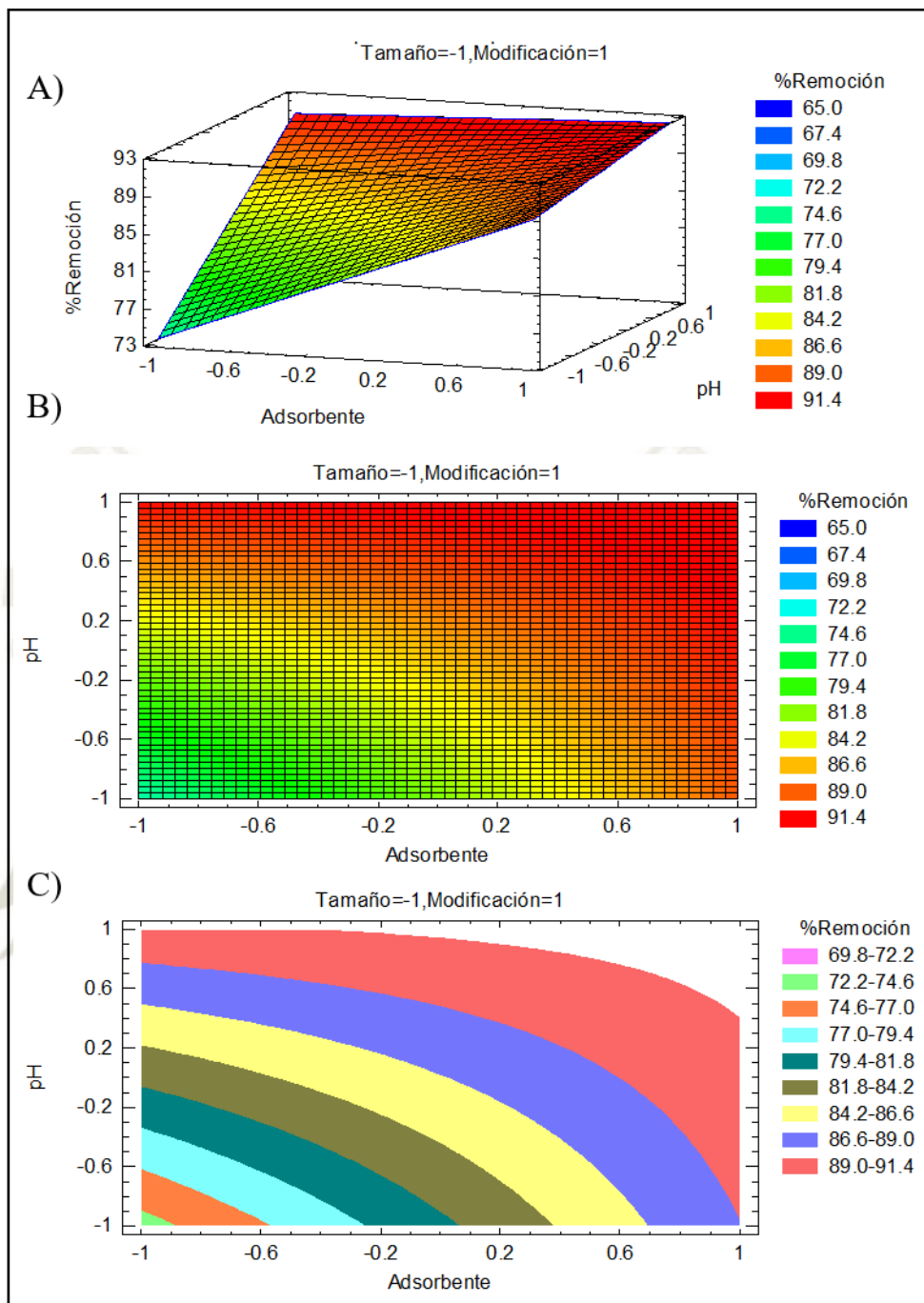


Figura 9. Representación gráfica de porcentaje de Remoción de arsénico.

A) Superficie de respuesta, B) Contornos continuos y D) Contornos por regiones

Es relevante indicar que el resultado del coeficiente de determinación (% R) oscila entre 0 % y 1 % (0 y 1 en términos probabilísticos) y mientras se aproxime más al valor 1 mayor será el ajuste del modelo a la variable que estamos intentando explicar. Del lado contrario si se acerca más a cero, menos ajustado estará el modelo y, por tanto, menos confiable será⁵⁴.

En consecuencia, se tomó como factores fijos la biomasa de *Zea mays* modificada de fracciones pequeñas (entre 250 μm y 150 μm) para la optimización de las condiciones de pH y cantidad de adsorbente mediante un modelo de segundo orden.

3.2.2. EVALUACION MEDIANTE MODELO DE SEGUNDO ORDEN

Con el análisis realizado se procedió a optimizar la cantidad de adsorbente necesaria y el pH requerido para el proceso de remoción de Arsénico tomando como variables fijas residuos biomásicos de marlo de maíz en tamaño de partícula pequeño (entre 250 μm y 150 μm) y con modificación con dióxido de manganeso. Los tratamientos correspondientes a los puntos axiales trabajados se muestran en la Tabla 12 en ella se detalla la ampliación de la región experimental llegando hasta 0.58 g y 3.4142 g de adsorbente, y a pH de 2.1 y 7.8 para los axiales -1.4142 y 1.4142 en lenguaje codificado.

Tabla 12. Porcentaje de remoción de arsénico por medio de residuos biomásicos de marlo de maíz (*Zea mays*) en puntos axiales

	Variables codificadas		Variables reales		C_0	C_f	% R
	Adsorbente	pH	Adsorbente	pH			
1	-1.4142	0	0.58	5	0.5	0.18	64
2	1.4142	0	3.40	5	0.5	0.06	88
3	0	-1.4142	2	2.1	0.5	0.08	84
4	0	1.4142	2	7.8	0.5	0.24	52
5	0	0	2	5	0.5	0.09	82
6	0	0	2	5	0.5	0.09	82

Los modelos de segundo orden tienen un comportamiento cuadrático, al ser graficados representan una parábola con un punto máximo o mínimo de inflexión, en este caso un mayor % R, el cual a valores anteriores o posteriores de él presenta una disminución de la respuesta deseada, es decir menor % R.

Este punto de inflexión señala al valor correspondiente de la variable como el punto óptimo. La variable (C), correspondiente a pH mostró este mismo comportamiento en otros estudios de remoción de arsénico, como el realizado por Mejía- Zamudio (2009), usando arena de zeolita como adsorbente en la Universidad de Sonora en México, resultando el valor óptimo de pH 6.5⁵³.

Además del trabajo realizado en residuos del café de Bustamante-Alcántara (2011) en la Universidad Autónoma de León, donde se reportó un claro declive en el % R de arsénico con valor de pH mayores a 5⁶².

En la Figura 10 se muestra el efecto de cada factor estudiado, observando un comportamiento lineal con pendiente positiva para la cantidad de adsorbente y un comportamiento cuadrático para el factor pH es decir se logró identificar el punto óptimo de operación para pH; sin embargo, fue necesario conocer si dichos factores fueron realmente significativos sobre el proceso para lo cual se realizó un análisis de varianza multifactorial.

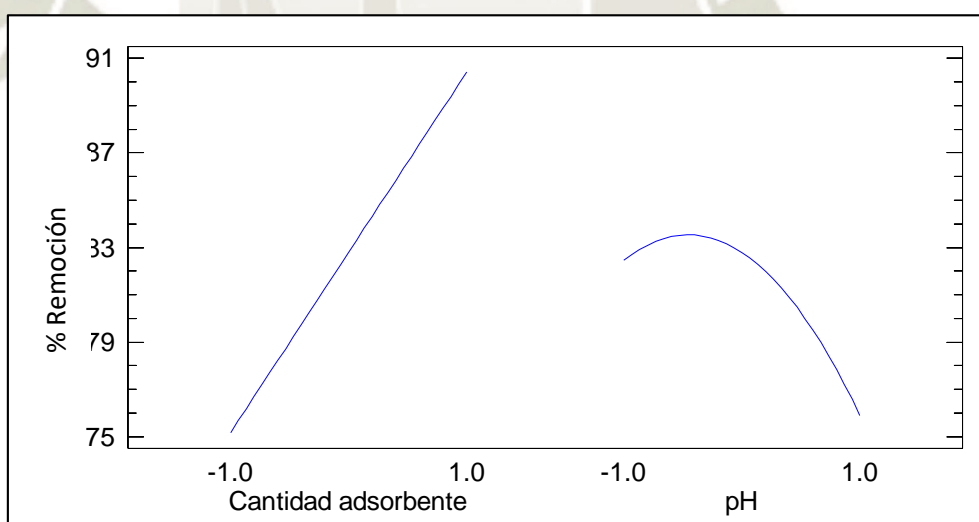


Figura 10. Efectos principales de las variables sobre la optimización de remoción de arsénico

En la Tabla 13 se muestra el análisis de varianza realizado al porcentaje de adsorción obtenido de la ejecución de los tratamientos correspondientes al diseño central compuesto (DCC) de un modelo de segundo orden. Se puede observar que el factor pH sigue siendo no significativo estadísticamente a un

95% de confianza (valor- $p=0.6407$) al igual que su término cuadrático con un valor- p de 0.3698, por tanto se puede decir que se ha identificado un comportamiento cuadrático para el factor pH y con ello su punto de operación óptimo, sin embargo, éste llega a ser no significativo sobre el proceso de adsorción del arsénico por lo que no se encontraron diferencias significativas en el porcentaje de remoción del metal entre los rangos de pH 2.1 y 7.8, con lo cual se puede concluir que el proceso de remoción puede llevarse a cabo con similar eficiencia en aguas ácidas sin necesidad de neutralizar el pH de todo el efluente contaminado, esto también tiene una semejanza con las investigaciones antes mencionadas de Mejía-Zamudio (2009) y de Bustamante- Alcántara (2011) donde, en ambos casos, el efecto del pH resultó ser no significativo, atribuyéndole el % R al adsorbente usado en cada investigación mas no al pH de reacción⁶²⁻⁶⁹.

Cabe resaltar que solo se consideraron valores entre 2.1 a 7.1 para la variable pH (C) debido a que, manteniendo el valor por debajo de 6.9 el arsénico se encuentra en solución como Acido arsénico, As(V), mientras que al variar este valor a pH más básicos cambia a Arsenato, As (III), precipitándose en la solución, lo que habría impedido la interacción con los residuos biomásicos de marlo de maíz y por ende el proceso de adsorción⁷⁰.

Este cambio en el arsénico es tan radical que hasta se considera la variación de pH como una manera de recuperar agua residual, como en la investigación realizada por Carro-Pérez (2014) donde se utilizó bentonita para subir el pH de las aguas residuales y separar el As presente mediante coagulación o floculación⁷¹.

Por su parte el factor Adsorbente fue significativo estadísticamente con un valor- p de 0.0340 en su forma lineal lo cual indica que el material adsorbente todavía tendría mayor capacidad de remoción a mayor biomasa, por ello el cálculo de la capacidad máxima de remoción fue realizada con las isotermas de adsorción.

Tabla 13. Análisis de varianza para la remoción de arsénico en la región a optimizar

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:Adsorbente	508.319	1	508.319	6.52	0.0340
B:pH	18.339	1	18.339	0.24	0.6407
BB	70.414	1	70.414	0.90	0.3698
Total error	623.845	8	77.9806		
Total (corr.)	1220.92	11			

En la Figura 11, se muestra la superficie de respuesta en A), construida a partir del modelo matemático generado para el porcentaje de remoción de Arsénico, observando el comportamiento de cada variable en forma tridimensional. En el eje X se encuentra la variable cantidad de adsorbente y en el eje Y el pH siendo el eje Z la respuesta evaluada como % de remoción de arsénico. La gráfica evidencia y corrobora el comportamiento lineal de Adsorbente (g) y la curvatura generada por el factor pH. Así mismo, se muestra una escala de colores que va desde una tonalidad azul hasta un rojo siendo menor porcentaje de adsorción azul y mayor porcentaje de remoción el color rojo alcanzando valores de hasta 94 %, dicha permite realizar predicciones y ploteos en valores de cantidad de adsorbente y pH de la solución para poder predecir el porcentaje de remoción a obtener dentro del rango estudiado. En Figura 11 .B) muestra la gráfica de contornos de la superficie de respuesta mostrada anteriormente, y no es más que la vista superior de la misma, por su parte en C) se muestran la misma gráfica de contornos pero con demarcación de regiones coloreadas dentro de las cuales se puede encontrar el mismo porcentaje de remoción dentro de un mismo color, se puede observar la zona de mayor adsorción a cantidades altas de adsorbente e intermedias de pH; sin embargo y cómo ya se mencionó anteriormente al ser pH no significativo es posible trabajar en todo el rango estudiado con variaciones mínimas en la adsorción, esto es de suma

importancia ya que los efluentes presentan pH determinados y no requerirán soluciones que regulen el valor para mejorar la adsorción.

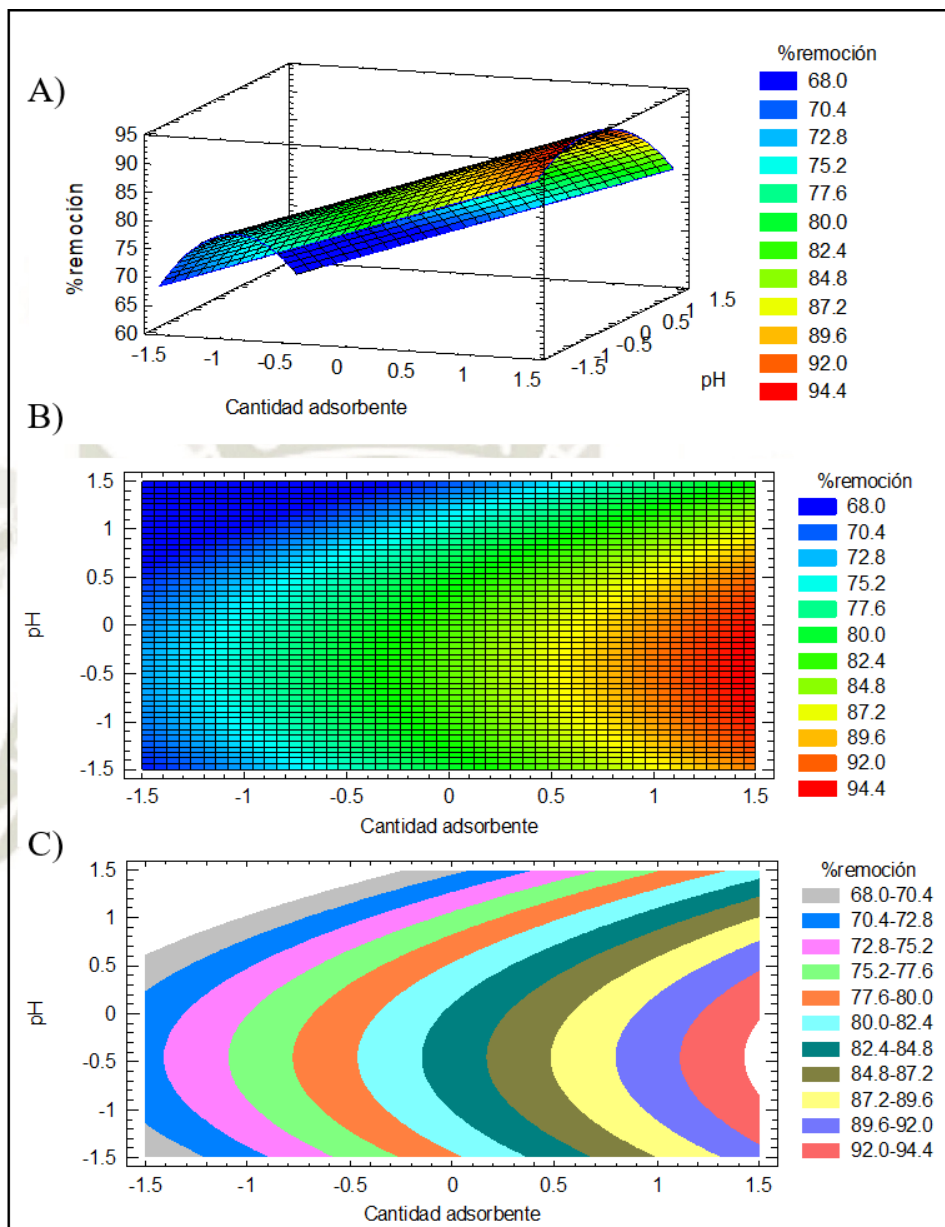


Figura 11. Representación gráfica de porcentaje de remoción de arsénico en región de optimización. A) Superficie de respuesta, B) Contornos continuos y D) Contornos por regiones

Otras investigaciones realizaron optimizaciones de remoción de arsénico como la investigación realizada por Abbad-Torres (2020) donde se optimizaron los parámetros para la adsorción de arsénico utilizando como adsorbente, cáscaras de naranja, se concluyó que las variables significativas fueron la cantidad de adsorbente, el tiempo de contacto y la temperatura, en

ese orden. No utilizaron el pH como una variable independiente, pero si fue monitoreado durante todo el proceso. Se obtuvo un % de remoción del 98 %. En esta investigación el pH de las unidades experimentales se mantuvo constante en un rango de 3.81 – 4.55 al agregar la cáscara de naranja. Cabe resaltar que prescindieron de una modificación de adsorbente⁷².

Zea-Linares (2017) realizó un estudio de optimización de la remoción de arsénico por cáscara de arroz modificada con óxidos de manganeso, donde se logró un 100 % de remoción de arsénico, concluyendo que las variables significativas en el proceso de optimización fueron la cantidad de adsorbente y la concentración inicial de Arsénico. A su vez especificaron que fue muy importante el tiempo de contacto entre el adsorbente y el adsorbato, no pudiendo ser menor de 120 minutos en todas las unidades experimentales. El pH nuevamente no mostró ser significativo⁷³.

En la Tabla 14 se muestra que es posible alcanzar un porcentaje de remoción de 94.30 % con una cantidad de adsorbente de 3 gramos y con pH 4; esto se describe de manera detallada con isotermas de adsorción.

Este 94.3 % de remoción es similar a los valores de 99 %, 95.5 %, 98 % y 100 % de remoción obtenidos respectivamente por los estudios de Iliná (2009) con cascara de maracuyá, la investigación de Rios-Elizalde (2014) con cáscara de banana en polvo, la de Abbad-Torres (2020) con cáscara de naranja y la realizada por Zea-Linares (2017) con cáscarilla de arroz modificada con MnO_2 ⁵⁷⁻⁷⁴⁻⁷²⁻⁷³.

Por otro lado, se observa que el pH no fue significativo debido a que el agente activante fue lo suficientemente fuerte para generar una porosidad óptima por lo que regular la acidez del medio resultaría en variaciones mínimas respecto al comportamiento del material.

Tabla 14. Valor óptimo de porcentaje de remoción de arsénico con residuos biomásicos de marlo de maíz.

<i>Factor</i>	<i>Bajo</i>	<i>Alto</i>	<i>Óptimo codificado</i>	<i>Óptimo real</i>	<i>% de remoción óptimo</i>
Cantidad adsorbente	-1.4142	1.4142	1.4142	3.40	94.30%
Ph	-1.4142	1.4142	-0.455078	4.08	

3.3. DESCRIPCION DE LA CAPACIDAD ADSORTIVA DE LOS RESIDUOS BIOMASICOS DEL MARLO DE MAIZ MEDIANTE ISOTERMAS

3.3.1. ISOTERMAS DE ADSORCION

Se realizó la construcción de isotermas de adsorción según el modelo de Langmuir y Freundlich los parámetros calculados se muestran en la Tabla 15, y las gráficas correspondientes en Anexos. Se observó que la adsorción expresada bajo el modelo de Freundlich presentó mayor ajuste ($R^2=0.9754$) al igual que el modelo de Halsey frente a la ecuación de Langmuir donde solo llegó a 0.8339. Éste resultado tiene consistencia por lo expresado por Freundlich (1924) el cual refiere que la isoterma es aplicable a los procesos de adsorción que ocurren en superficies heterogéneas, con distribución exponencial de sitios activos, de tipo físico y con capacidad de una multicapa, así mismo Nimibofa, 2017 hace referencia a que la isoterma de Halsey es empleada para la evaluación de la adsorción en multicapa con distancias grandes desde la superficie, es decir sobre superficies con poros internos.⁷⁵

Freundlich (1924), describo que la adsorción de un solo adsorbato en solución acuosa presenta un equilibrio reversible lo cual tiene concordancia con el parámetro n de Freundlich el cual es menor a 1 ($n=0.23$) indicando que hay una interacción poco intensa⁷⁶. Éste fenómeno sería explicado por el proceso de difusión al interior de las partículas porosas llamado difusión superficial o migración, que detalla dos etapas, primero el adsorbato se

difunde en el líquido llenado los poros y en paralelo las moléculas que fueron adsorbidas migran de una posición a otra del adsorbato, este proceso de migración superficial es característico de soluciones donde el disolvente es agua⁷⁶.

Una limitación importante de la ecuación de Freundlich es que no describe un límite en la capacidad de adsorción; teóricamente, la cantidad adsorbida podría ser infinita a medida que aumenta la concentración de soluto⁷⁸.

Hincapié et al, 2017 estudiaron residuos lignocelulósicos de café tostado y molido para la remoción de colorante naranja de metilo, encontrando un ajuste a la ecuación de Langmuir, esto se puede deber a que si bien es cierto se trata de un material lignocelulósico como el de marlo de maiz, el residuo trabajado por dichos autores no fue modificado lo cual no le generó mayor porosidad⁷⁹.

Así mismo Fowler y Guggenheim,1993 presentaron ajustes a la isoterma de Halsey en la adsorción de soluciones de naranja de metilo sobre carbon activado y Song et al en el 2014, también aplicó la isoterma de Halsey para el estudio de eliminaciones de iones de soluciones acuosas sobre carbón activado de cáscara de coco activado con KOH indicando que el alto coeficiente de correlación de le atribuye a la distribución heterogénea de sitios activos y a la adsorción multicapa en los carbones activados, haciendo esto suponer que nuestro RBMOD adoptó las propiedades de un carbón activado⁷⁶⁻⁸¹⁻⁷⁹⁻⁸²⁻⁷⁵⁻⁷⁸.

Tabla 15. Parámetros calculados para las isotermas de Freundlich y Langmuir

Isoterma	Constante	Valor
Freundlich	Kf	163681.6521
	N	0.23
	R2	0.9754
Langmuir	Qmax(mg/g)	-0.0048
	Kl (L/g)	-30.7023
	R2	0.8339
	Kn	16.031998
Halsey	N	0.23
	R2	0.9754

Los modelos Freundlich son ampliamente utilizados en procesos de adsorción no lineal, esto quiere decir que describe el fenómeno de adsorción bajo el supuesto de que el sustrato posee una superficie con espacios locales energéticos de adsorción heterogéneamente distribuidos⁷⁸.

En la Tabla 15 se observa un ajuste favorable para Freundlich con un factor de determinación de 0.9754, esto evidencia, como proponen Selim y Chang (2007) , que los sitios de mayor energía estarán ocupados preferentemente a concentraciones de solución más bajas y que al aumentar la concentración los sitios de energía disminuyen paulatinamente, conllevando a que se ocupen otros sitios de menor energía (superficie heterogénea) con lo que cuál se puede concluir que el comportamiento del equilibrio de adsorción es dependiente de la concentración⁸³.

Bajo nuestras condiciones experimentales el material adsorbente no llegó a su capacidad máxima de retención y esto se debe a que, como refiere Suzuki, el mejor ajuste al modelo Freundlich supone una absorción infinita siempre que se suministre arsénico a la solución⁷⁸.

De similar modo trabajaron Manning y Goldberg en la retención de As (III) y As (V) en suelos, proyecto en cuál tampoco se logró encontrar la capacidad máxima de adsorción con modelos de Isotermas y para lograr ello

adaptaron el modelo Langmuir al experimento para obtener data ploteable, en nuestro caso en particular no se puede hablar en términos de la isoterma de Langmuir debido a que el sustrato evaluado es altamente poroso siendo entonces recomendable realizar un estudio BET de adsorción de N_2 para calcular el área superficial y la capacidad máxima de adsorción⁸⁴.

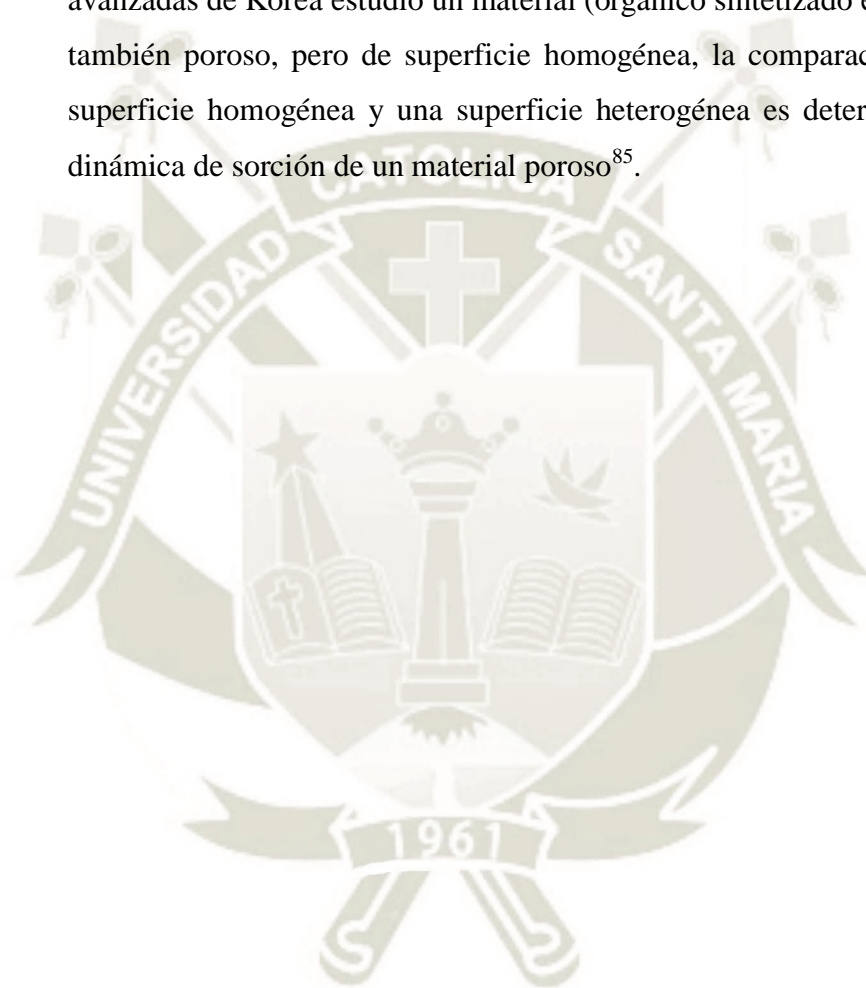
3.3.2. CARACTERIZAR LOS RESIDUOS BIOMASICOS DE MARLO DE MAIZ (*Zea mays*) MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO Y ANALISIS DE FLUORESCENCIA DE RAYOS X

Para complementar los resultados se realizó la caracterización de la fracción pequeña puesto que se definió fue la que presentó mejor capacidad de adsorción. Por ello en la Figura 12 se muestra los resultados de Microscopía electrónica de barrido (SEM) en RB sin modificar luego de estar en contacto con solución de arsénico (B) y sin ella (A) en aumentos de 1x, 200x, 400x y 500x. Por su parte en la Figura 12, se muestra la fracción pequeña de RBMOD en contacto con solución de arsénico (D) y sin ella (C) en aumentos de 1x, 100x, 400x y 500x. En A y B se observaron fracciones de mayor tamaño en una misma área a diferencia de las de C y D que correspondieron a la fracción modificada, es decir se evidenció que la modificación realizada generó partículas más pequeñas y porosas con mayor área superficial debido a la matriz de RB se ve lisada en su estructura molecular, se rompen enlaces glucídicos y se volatilizan distintos elementos dejando espacios vacíos de diferentes tamaños (mesoporos y microporos). Así mismo las fotografías evidenciaron, en ambos casos, que luego de someter el residuo a una solución de arsénico éste presenta una acumulación en la superficie (B y D) observándose partículas recubiertas como por una capa; en el caso de C1 se observan poros los cuales en D1 son de menor tamaño por el recubrimiento. Este fenómeno se observa claramente en las imágenes A3 versus B3 y C2 versus D2.

Así mismo, en la Figura 13, se muestra una imagen correspondiente a Microscopía electrónica de barrido (SEM) con escala de 1 mm, una vista más lejana de lo mostrado anteriormente para la fracción pequeña modificada en

presencia de arsénico (MODP-Con) en la que se observa una superficie altamente porosa con mesoporos mayormente ($2\text{nm} < X\text{nm} < 50\text{nm}$).

Como se sabe las fotografías obtenidas con microscopía electrónica permiten visualizar distancias de hasta 20 nm y son ampliamente utilizadas para observar la estructura superficial de un material determinado. Contrario al presente proyecto el departamento de química del Instituto de ciencias avanzadas de Korea estudió un material (orgánico sintetizado en laboratorio) también poroso, pero de superficie homogénea, la comparación entre una superficie homogénea y una superficie heterogénea es determinante en la dinámica de sorción de un material poroso⁸⁵.



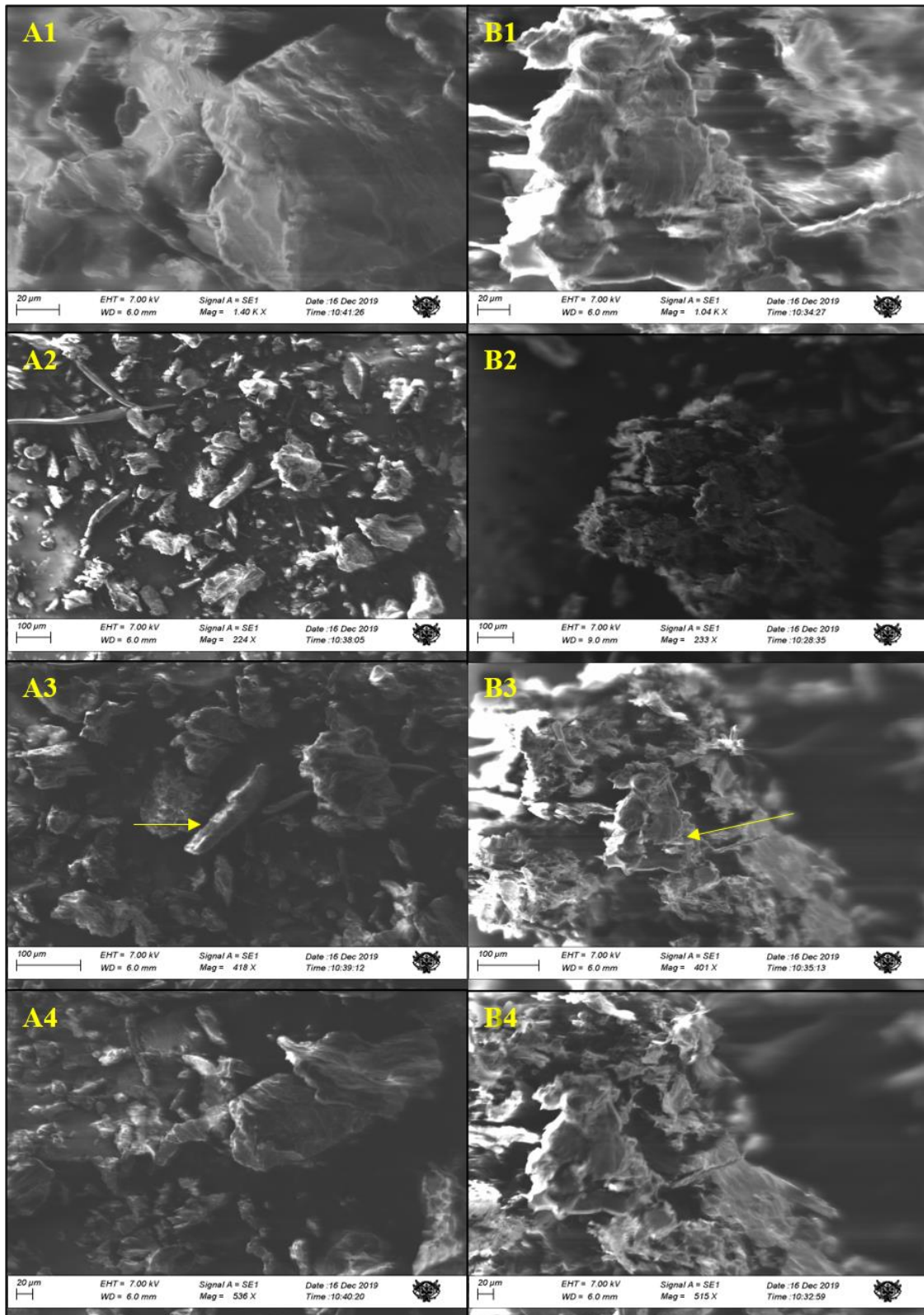


Figura 12. Residuos biomásicos de marlo de maíz (*Zea mays*) sin modificar vistos a Microscopía electrónica de barrido. Se muestran en A residuos sin presencia de arsénico y en B con presencia de arsénico en aumento 1x, 200x, 400x y 500x respectivamente.

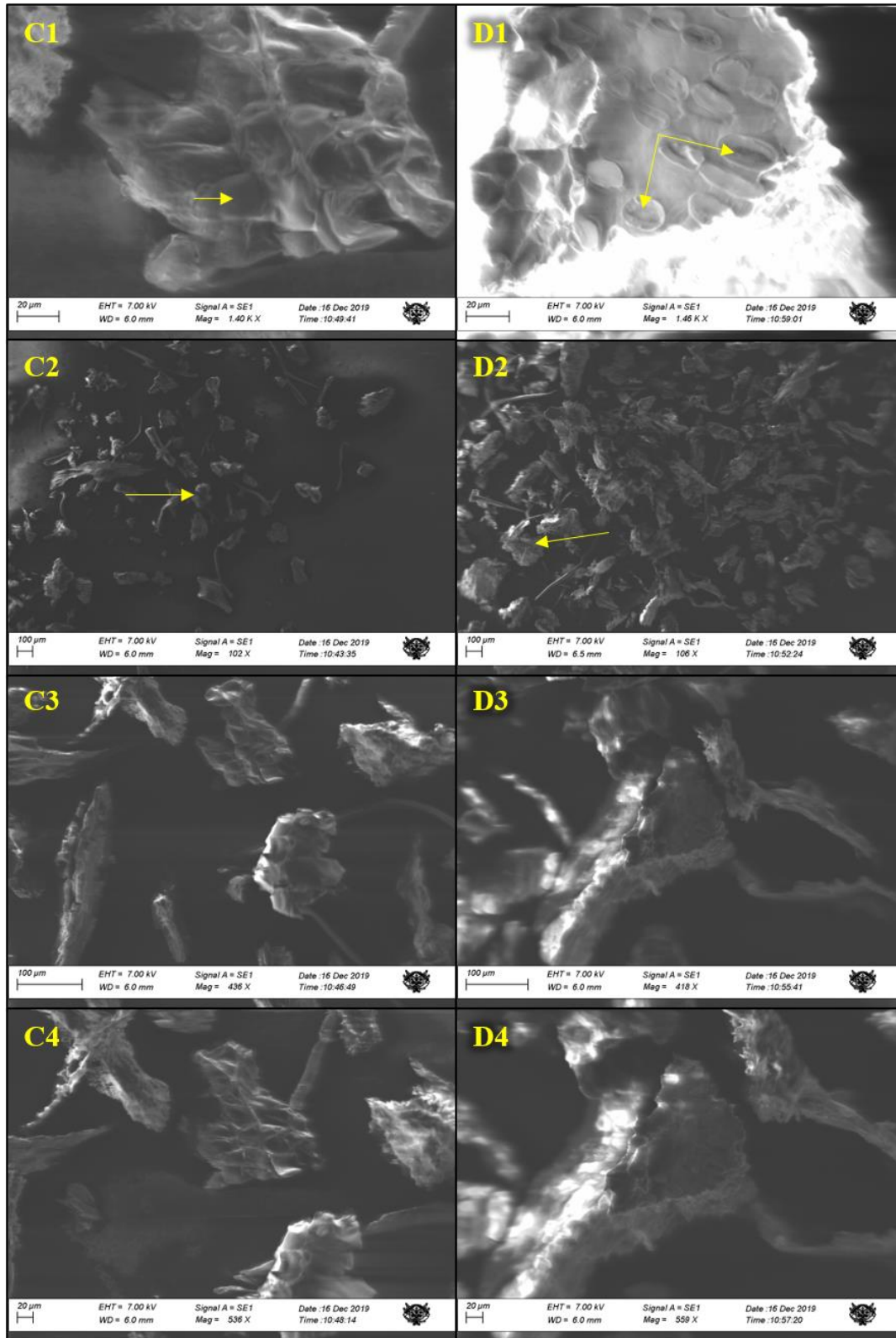


Figura 13. Residuos biomásicos de marlo de maíz (*Zea mays*) modificados con dióxido de manganeso vistos a Microscopía electrónica de barrido. Se muestran en C residuos sin presencia de arsénico y en D con presencia de arsénico en aumento 1x, 100x, 400x y 500x respectivamente.

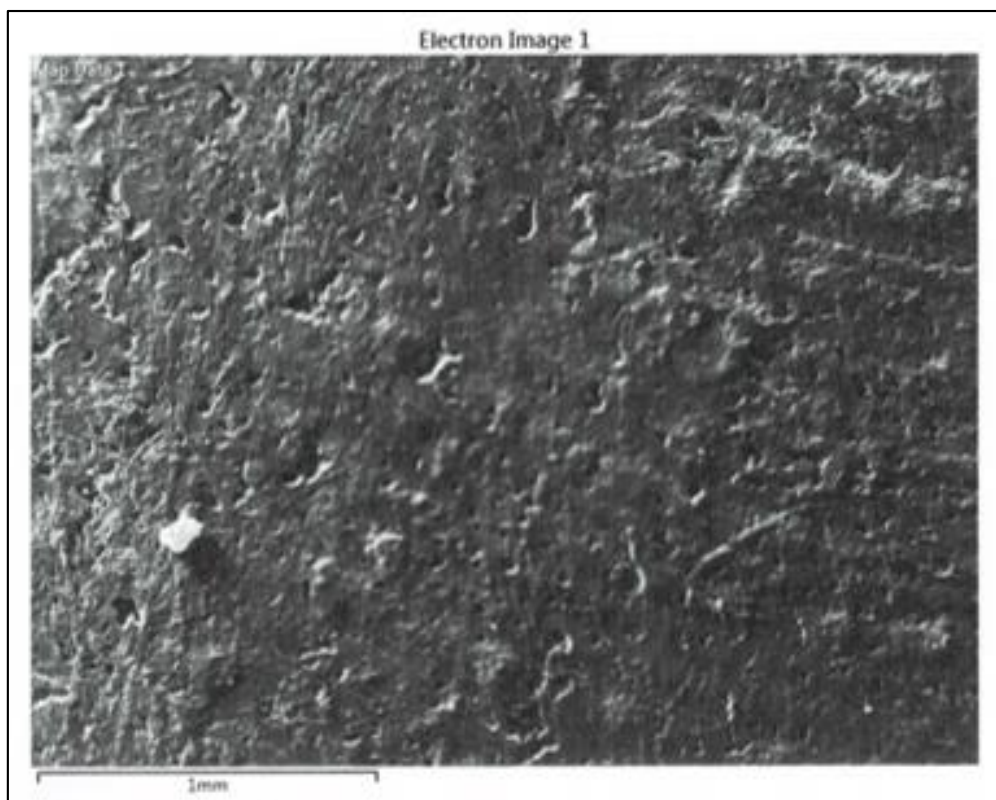


Figura 14. Residuo biomásico de marlo de maíz modificada de fracción pequeña (MODP) con presencia de arsénico en vista a microscopía electrónica de barrido.

Para identificar la composición elemental en la fracción pequeña modificada en presencia de arsénico (MODP-Con) y en la fracción pequeña modificada sin presencia de arsénico (MODP-Sin) se realizó espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDX) mostrando los resultados obtenidos en la Tabla 16. Se identificó en ambos sustratos la presencia mayoritaria de Carbono (C) de 72.57 % y 72.67 % en MODP-sin y MODP-Con respectivamente y de oxígeno en un 24.78 % y 24.71%. Esto evidencia que el material fue proveniente de un sustrato orgánico que sufrió ruptura de enlaces por el agente modificante dejando en su mayoría una estructura altamente porosa de carbono y oxígeno similar a la de un carbón activado.

Cabe recalcar que se empleó la línea de serie L para arsénico para excitar electrones del orbital L y evitar solapamiento con otros elementos. Se identificó, además, que en MODP-Sin la concentración de arsénico fue del

0.27 % y en MODP-Con fue de 1.27 %, un incremento de 1 % lo que corrobora que el RBMOD fue capaz de adsorber arsénico en su superficie.

El estudio de Mejía- Zamudio, quien trabajo con zeolita modificada con óxidos de manganeso como adsorbente reportó resultados de EDX que confirmaron dicha remoción subiendo desde un 0.8 % a 1.49 % de Arsénico, también complementó su investigación adjuntando imágenes obtenidas por microscopia electrónica de barrido, evidenciando la diferencia de tamaños de partículas entre la zeolita modificada y sin modificar⁶⁹.

Tabla 16. Espectros de energía dispersiva de rayos X

Elemento	Tipo de línea	MODP-Sin			MODP-Con		
		% Peso	% Peso Sigma	% atómico	% Peso	% Peso Sigma	% atómico
N	K series	0.00	0.46	0.00	0	0.46	0
O	K series	24.78	0.10	20.18	24.71	0.1	20.11
C	K series	72.57	0.10	78.71	72.67	0.1	78.78
Cl	K series	0.02	0.01	0.00	0.02	0.01	0
Si	K series	1.28	0.01	0.59	0.31	0.01	0.18
As	L series	0.27	0.00	0.10	1.27	0.01	0.59
Na	K series	0.31	0.01	0.17	0.28	0	0.1
Al	K series	0.09	0.00	0.04	0.22	0	0.07
K	K series	0.22	0.00	0.07	0.16	0	0.05
Ca	K series	0.16	0.00	0.05	0.1	0	0.05
Mn	K series	0.12	0.01	0.03	0.12	0.01	0.03
Fe	K series	0.12	0.01	0.03	0.11	0.01	0.02
Ti	K series	0.06	0.00	0.02	0.05	0	0.01
Total		100		100	100		100

Tabla 17. Composición porcentual de los elementos mediante Análisis de Fluorescencia de Rayos X

Elemento	Concentración %		
	Sin MOD-Sin	MODP-Sin	MODP-Con
O	97.9	97.3	98.1
K	0.904	0.266	0.0920
Si	0.422	0.319	0.255
P	0.201	0.206	0.134
Ca	0.187	0.165	0.208
Cl	0.167	0.0162	0.0222
S	0.124	0.0849	0.102
Fe	0.0595	0.0449	-
Zn	0.0188	0.0106	0.00074
Mn	0.0115	1.59	1.01
Cr	0.0101	-	-
Sn	0.0091	0.0061	0.0051
Ni	0.0068	0.0074	0.0062
Cu	0.0057	0.0058	0.0047
Ba	0.0019	0.0022	0.0019
Co	0.0019	0.0039	0.0030
Cd	0.0012	0.0010	0.0008
Rb	0.0008	0.0003	-
As	0.0008	0.0002	0.0055
Au	0.0006	0.0008	0.0007
Sr	0.0005	0.0005	0.0008
Pd	0.0003	0.0007	-
Ag	0.0003	0.0002	-
Br	0.0002	0.0003	0.0003

En la Tabla 17 se muestra también la composición porcentual de los elementos mediante Análisis de Fluorescencia de Rayos X, se identificó en la muestra sin modificar y sin arsénico en solución (Sin MOD-Sin) que la concentración de manganeso fue de 0.0115 %, incrementándose en MODP-

sin y MOP-Con hasta 1.59 % y 1.01 % debido a que fueron modificadas con solución de dióxido de manganeso. Así mismo, la concentración de arsénico en Sin MOD-Sin fue de 0.0008 % y en MODP-sin fue de 0.0002 % esto debido probablemente a que los valores son expresados en porcentaje y al incrementarse manganeso en cantidad a la muestra hizo que el peso total incremente y la concentración en porcentaje por lo tanto disminuyera. A su vez, si se identificó una variación importante en la concentración de arsénico en MODP-Con siendo de 0.0055 %, casi 30 veces más que en MODP-Sin, lo que corrobora la presencia y remoción de dicho elemento sobre el sustrato.

Como se puede ver en la Tabla 17, no se considera el elemento carbono, esto se debe a la naturaleza del examen mismo. La fluorescencia de rayos X es un técnica que permite determinar la presencia de algunos elementos, en detalle de aquellos que estén comprendidos entre el Sodio (número atómico $Z = 11$) y el Uranio (número atómico $Z = 92$) pero no es capaz de determinar elementos de bajo peso debido a que también tienen una baja energía de sus rayos X, entre estos elementos no detectables están el nitrógeno, el hidrógeno, el oxígeno y el carbono, para estos elementos la lecturas de fluorescencia son bajas y no fiables⁸⁶⁻⁸¹.

3.4. CONCLUSIONES

Se identificó que las condiciones óptimas de remoción de arsénico total en medio acuoso sobre residuos biomásicos de marlo de maíz: tamaño de partícula pequeño (entre 250 y 150 μm), con modificación del agente activante permanganato de potasio, cantidad de adsorbente 3 g y pH 4, sin ser éste último significativo al proceso. Se identificó que la remoción fue en multicapa sobre superficie heterogénea ajustándose a un modelo de Freundlich y Halsey. Los análisis de SEM, EDX y Análisis de Fluorescencia de Rayos X, confirmaron la remoción de arsénico sobre la superficie del RBMOD.

PRIMERA

La etapa de secado de los residuos biomásicos de marlos de maíz logró rendimientos del 20.51%, significando que por cada 100 g de biomasa fresca sólo se obtienen 20.51g de biomasa seca. El proceso de modificación química con permanganato de potasio generó un rendimiento del 17.0 % para la fracción grande (entre 450 μm y 250 μm) (MODG) y un 4.20% para la fracción pequeña (entre 250 y 150 μm) (MODP) debido que el agente activante permite la ruptura de enlaces.

SEGUNDA

Mediante el diseño factorial realizado para el ajuste de los valores de porcentaje de remoción, se identificó que las variables cualitativas: tamaño de partícula y modificación, fueron significativas sobre la remoción de arsénico, siendo los niveles fijados en tamaño de partícula pequeño (entre 250 y 150 μm) y biomasa modificada, permitiendo un 80.42 % y 80.08 % de remoción de arsénico respectivamente. La optimización sobre las variables cantidad de adsorbente y pH permitió identificar que el pH fue no significativo sobre el proceso de remoción; prediciendo un porcentaje de remoción de 94.30% con 3.4 g de adsorbente y pH 4.0 a concentraciones iniciales de 0.50 mg/L de arsénico en solución acuosa.

TERCERA

Se identificó un buen ajuste a las isothermas de Freundlich ($R^2=0.9754$) y de Halsey ($R^2=0.9754$) la cual explica una adsorción sólido-líquido. Se concluye por lo tanto que la remoción se da sobre una superficie heterogénea, porosa y en multicapa, con presencia del fenómeno de migración muy común en adsorbentes altamente porosos.

CUARTA

Mediante Microscopía electrónica de barrido (SEM) se observaron las superficies porosas las cuáles después de estar en contacto con la solución de arsénico presentaron un recubrimiento total. El análisis de EDX permitió corroborar la remoción de arsénico sobre RBMOD incrementándose un 1% entre MODP-Sin (0.27%) y MODP-Con (1.27%).

A su vez el Análisis de Fluorescencia de Rayos X identificó una variación importante en la concentración de arsénico, siendo en MODP-Con de 0.0055 % y en MODP-Sin de 0.0002 %, casi 30 veces más.

3.5. RECOMENDACIONES

- Se recomienda realizar pruebas de adsorción de N_2 para definir el área superficial por gramo, así como la distribución y el tamaño de poros en la muestra.
- Realizar modificaciones con otros agentes activantes sobre los residuos biomásicos de marlo *de maíz para* comparar la capacidad de remoción entre ellos.
- Realizar estudios con más metales y sus combinaciones para evidenciar mecanismos de competencia sobre los sitios activos.
- Realizar evaluaciones en aguas que tengan presencia de arsénico, para comparar su % de remoción con solución artificial.
- Realizar un scale-up a escala piloto para evaluar la efectividad del biomaterial en diseños de tecnologías de tratamiento de aguas, como son los filtros, tanques agitados, etc.

REFERENCIAS

1. Felez, M, El agua, situación actual del estado de la depuración biológica. Explicación de los métodos y sus fundamentos 2009, 1-36.
2. Sanchon M, Contaminación del agua, Ciencias de la tierra y del medio ambiente, 2002, 1-5.
3. Anuario de estadísticas ambientales 2019 (INED).
4. World health organization, arsenic, 2018.
5. Arsenic in Drinking-water, background document for development of world health organization 2011, 1-11
6. Lillo J. Peligros geoquímicos: arsénico de origen natural en las aguas, 2010. 1-33.
7. Henke, K., Arsenic: Environmental Chemistry, Health Threats and Waste Treatment, 2009.
8. Lu, P.; Zhu C.; Arsenic Eh-pH diagrams at 25 C and 1 bar. Environmental Earth Sciences 2011,, 62(8), , 1673-1683
9. Henke, K., Arsenic: Environmental Chemistry, Health Threats and Waste Treatment, 2009.
10. Montoya, R.; Airam, E.; Montañez Hernandez, L E.; Luevanos Escareço, M, P.; Balagurusamy, N.; impacto del arsénico en el ambiente y su transformación por microorganismos . terra latinoamericana (2015), 33 (2) , 103-118.
11. Chapter, the environmental geochemistry of arsenic, 2014, 5-12
12. Bauer, J. L., Agua y salud en el Peru, 2015, capítulo 5, Agua y salud.
13. Arsenic in Drinking-water, background document for development of world health organization 2011, 1-11
14. Van Geen, A., Bravo, C., Gil, V., Sherpa, S., and Jack, D. Lead exposure from soil in Peruvian mining towns: a national assessment supported by two contrasting examples. 2012. 1-10.
15. Reglamento de la calidad del agua para consumo humano, Decreto Supremo N° 031-2010-SA. Lima 2011.
16. Bermex, N., Novoa, Z., Korswagen, S., “Agua y Arsénico en Perú” 2016, secciones 1-5.
17. R.M. N° 389-2011/MINSA. Guía de prácticas clínica para el diagnóstico y tratamiento de la intoxicación por arsénico. (1-34)

18. Davey, D., Naidu, R., Farzana, K., Owens, G., Arsenic speciation and toxicity in biological systems, 2005.
19. Medina, M., Robles, P., Mendoza, M., Torres, C., Arsenic intake: Impact in human nutrition and health. Peruvian journal of experimental medicine and public health. 2018. vol 35 (1).
20. Bauer, J. L., Agua y salud en el Peru, 2015, capítulo 5, Agua y salud.
21. Castro de esparza, M. L., Natural arsenic in groundwaters of latin America, 2006, 1-14.
22. Maíz, de alimento sagrado a negocio del hambre Acción Ecológica Red por una América latina libre de transgénicos Quito- Ecuador 2004
23. Ccente L., Elaboración de alimento balanceado a partir de la coronta de maíz (zea mays), para animales menores Huancavelica Perú
24. Monterola H, CerdaD, Mira J. Los residuos agrícolas y su uso en la alimentación de rumiantes 1999
25. Alvarado, V.; Rios, N.; Efecto de tres abonos organicos en el rendimiento de Zea mays L. var. Blanco Imperial en Quiruvilca, Santiago de chuco, La Libertad Santiago de Chuco- La Libertad 2019
26. Instituto nacional de innovación agraria. Utilización tradicional del maíz en las Comunidades del Perú, lima-Perú 2008
27. Arias, M.; Akemi M, Planeamiento Estratégico para la Industria del Maíz Peruano febrero 2018
28. Monterola H, CerdaD, Mira J. Los residuos agrícolas y su uso en la alimentación de rumiantes 1999
29. Miranda R.; Produccion de absorbentes de hidrocarburos a partir del marlo de maíz, provincia de Salta-Argentina 2017.
30. Cuesta PMdl, Martínez ER. Operaciones de separación en Ingeniería Química. Métodos de cálculo Málaga Ud, editor. España: Prentice Hall; 2004.
31. J.A MD, Gullón M. Types of Carbon Adsorbents and their production Dept. CE, editor. Spain: Universidad de Alicante; 2006.
32. Weber WJ. Control de la calidad del agua, procesos fisicoquímicos: ed. reverté; 1979.
33. Marta I. Litter JB. Iberoarsen, Tecnologías económicas para el abatimiento de arsénico en aguas cyted , editor. Argentina; 2010.

34. Brunauer S. EPH,TE. adsorption of gases in multimolecular layers: J. Am. Chem Soc 60; 1938.
35. Brokris J.O.M. OT. The electrocatalysis of oxygen evolution on perovskites. In.: J.Electrochem. Soc. 131; 1984. p. 290-302.
36. Babic B.M. MSK,PMJ,KBV. Point of zero charge and intrinsic equilibrium constants of activated carbon cloth. In.: Carbon 37; 1999. p. 477-481.
37. R. LR. Importancia y aplicaciones de la adsorción en fase líquida. In R. LR. Sólidos porosos, Preparación, Caracterización y Aplicaciones. Bogotá, Colombia: J.C. Moreno Pijaran; 2007. p. 164-211.
38. C. Tejada-Tovar, A. Villabona-Ortiz y L. Garcés-Jaraba, “Adsorción de metales pesados en aguas residuales usando materiales de origen biológico”, Tecno Lógicas, vol. 18, no. 34, pp. 109-123, 2015.
39. R. O. Cañizares-Villanueva, “Biosorción de metales pesados mediante el uso de biomasa microbiana,” Rev. Latinoam. Microbiol., vol. 42, pp. 131-143, 2000.
40. R. K. Gautam, A. Mudhoo, G. Lofrano, and M. C. Chattopadhyaya, “Biomass-derived biosorbents for metal ions sequestration: Adsorbent modification and activation methods and adsorbent regeneration,” J. Environ. Chem. Eng., vol. 2, no. 1, pp. 239-259, Mar. 2014
41. C. A. J. Appelo and D. Postma, Geochemistry, groundwater and pollution, Second Edi. CRC Press, 2005, p. 683
42. I. Tuñón, “Superficies sólidas: adsorción y catálisis heterogénea,” 2009.
43. Volesky, B. (1994) Advances in biosorption of metals: selection of biomass types. FEMS Microbiol. Rev. 14: 291-30
44. Aksu, Z., Sag, Y. y Kutsal, T. (1992) The biosorption of copper by *C. vulgaris* and *Z. ramigera*, Environ Technol, 13.
45. J, Antonio Trelles (2013) Biosorción de arsenico en medio acuoso empleando biomasa vegetal inerte. Universidad nacional de ingeniería. Lima-peru
46. Carro, P. M. (2009). Remediación de aguas con arsénico mediante mecanismos de adsorción y floculación. Córdoba
47. K. Y. Foo and B. H. Hameed, “Preparation, characterization and evaluation of adsorptive properties of orange peel based activated carbon via microwave induced K₂CO₃ activation,” Bioresour. Technol., vol. 104, pp. 679-86, Jan. 2012
48. Izquierdo, J. F., Cunill, F., Tejero, J., Iborra, M., & Fité, C. (2004). Cinética de las reacciones químicas. Barcelona, España: Universidad de Barcelona

49. Lazo, J. C., Navarro, A. E., Sun-Kou, M. R., & Llanos, B. P. (2008). Síntesis y caracterización de arcillas organofílicas y su aplicación como adsorbentes del fenol. *Soc Quím Perú*, 3-19.
50. López, V. E. (2013). Cuantificación del arsénico (iii) con beta-ciclodextrina por voltamperometría de redisolución anódica. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Hidalgo - México.
51. Litter, Armienta, & Farias. (2009). Metodologías analíticas para la determinación y especiación del arsénico en aguas y suelos. (m. litter, m. armienta, & s. farías, edits.) Argentina: cyted.
52. Haaland, P. (1989). *Experimental Design in Biotechnology*. New York: Marcel Dekker, INC.
53. Box, G. H. (1978). *Statistics for experimenters: An introduction to designs, data analysis and model building*. New York: Wiley.
54. Montgomery, D. (1991). *Diseño y Análisis de Experimentos*. Grupo Editorial Iberoamérica.
55. Siqueiros, A. (2004). Aplicación de la metodología de superficies de respuesta para el mejoramiento de la calidad del aceite de soya. Tesis, Universidad de Sonora, División de ciencias exactas y naturales departamento de matemáticas, Ermosillo, Sonora.
56. Rathnayake DN, Korotta-Gamage SM, Kastl G. Effect of KMnO₄ treatment of granular activated carbon on the removal of natural organic matter. *Western Sydney University Research Collection*. 2017; 71(201-206).
57. Iliná A, Martínez-Hernandez JL, Segura-Cisneros P, Villareal-Sanchez J, Gregorio- Jauregui KM. Biosorción de arsénico en materiales derivados de maracuyá. *Rev. Int. Contam. Ambient*. 2009; 25(201-216).
58. Miller SM, Spaulding ML, Zimmerman JB. Optimization of capacity and kinetics for a novel bio-based arsenic sorbent, TiO₂-impregnated chitosan bead. *National Library of Medicine*. 2011; 17(5745 -5754).
59. Xu X, McGrath SP, Meharg AA, Zhao FJ. Growing Rice Aerobically Markedly Decreases Arsenic Accumulation. *Environmental Science and Technology*. 2008; 15(5574 - 5579).
60. Ma JF, Yamaji N, Mitani N, Xu XY. Transporters of arsenite in rice and their role in arsenic accumulation in rice grain. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. 2008; 29(9931 - 9935).

61. Manrique-Murillo JL. Evaluación de la Capacidad Desulfurante de la Cascarilla de Arroz Transformada Como Alternativa Competente en el Tratamiento de Biogás. Repositorio de Tesis UCSM - Arequipa. 2019.
62. Bustamante-Alcantara E. Adsorción de metales pesados en residuos de. Repositorio de Tesis de Posgrado de la Universidad Autonoma de Nuevo Leon. 2011 Setiembre.
63. Alqadami AA, Khan MA, Alothman ZA, Alsohaimi OH, inventors; Magnetic polymer nanocomposite for removal of divalent heavy metal ions from water. Estados Unidos patent US10245576B1. 2018.
64. Villafuerte U, Obispo E, Maza S, Macavilca E. Elaboración de snack de maíz amarillo duro (*Zea mays*). Ciencia e Investigación UNMSM. 2015; 18 (2)(73-77).
65. Rosas-Castor JM, Hinojosa-Reyes L. Arsenic accumulation in maize crop (*Zea mays*): A review. Science of the Total Environment. 2014 August; 488(176-187).
66. Huallpa-Sullpa WM. Biosorción con panca de maíz (*Zea mays*) para la remoción de Arsénico en aguas contaminadas a nivel de laboratorio. Repositorio de Tesis Universidad Cesar Vallejo. 2017.
67. Marin-Rangel V, Martinez-Flores E, Cortés- Martínez R, Alfaro-Cuevas R. Biosorción De Arsenico (V) Utilizando Residuos De Limón (*Citrus aurantifolia* var. XIV Congreso Nacional de Biotecnología y Bioingeniería. 2013.
68. Begazo-Valencia YP, Pareja-Molina SJ. Biosorción de arsénico utilizando biomásas secas en aguas superficiales. Repositorio de Tesis UNSA - Arequipa. 2019.
69. Mejía Zamudio F, Valenzuela-García JL, Aguayo-Salinas S, Meza-Figueroa D. Adsorción De Arsénico En Zeolita Natural Pretratada. Rev. Intl. Contm. Ambient. 2009; 25(4)(217-227).
70. Cooper H, Langford D, Shriver F, Atkins P. Inorganic Chemistry; 1992.
71. Franco F, Carro-Pérez ME. Remoción de arsénico en agua mediante procesos de coagulación-floculación. 2014 Mayo; 30(2).
72. Abbad-Torres C, Choquecota-Mena R, Ticona-Quispe P, Sanga-Franco M, Gutierrez-Flores I. Bioadsorción de arsénico del agua del río Locumb utilizando cáscara de naranja (*Citrus sinensis*), Tacna. Universidad Nacional Jorge Basadre. 2020; 26(Q).
73. Zea-Linares V. Remoción de arsénico (iii) y (v) de soluciones acuosas mediante el proceso de biosorción. Repositorio de Tesis UCSM - Arequipa. 2017.

74. Rios-Elizalde PE. Cinética De Bioadsorción De Arsénico Utilizando Cáscara. Repositorio de Tesis Universidad Tecnica de Machala. 2014.
75. Nimibofa Ayawei ANEDW. Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms. Journal of Chemistry. 2017.
76. Freundlich, H. Kolloidchemie und Biologie. Naturwissenschaften.1924.
77. Komiyama H,&SJM. Surface diffusion in liquid-filled pores. AIChE Journal. 1974;; p. 1110-1117.
78. Suzuki M,&SM. Adsorption engineering Tokyo: Kodansha; 1990.
79. Hincapié Mejía G,CCS,&RLA. Estudio termodinámico de la adsorción de un colorante azóico por medio de un residuo lignocelulósico en medio acuoso. Ingeniería y Desarrollo. 2018;; p. 97-118.
80. Song C,WS,CM,TP,SM,&GG. Adsorption studies of coconut shell carbons prepared by KOH activation for removal of lead (II) from aqueous solutions. Sustainability. 2014;; p. 86-98.
81. Guggenheim RHFaEA. Statistical Thermodynamics Londres: Cambridge University Press; 1939.
82. N. Ayawei ATEDWaEDD. Adsorption of congo red by Ni/Al-CO₃: equilibrium, thermodynamic and kinetic studies. Oriental Journal of Chemistry. 2015;; p. 1307–1318.
83. Selim H. Arsenic Adsorption in Soils: Second-Order and Multireaction Models. 2007; 172(6).
84. Zydney AL, Resi VR. Bioseparations: Membrane Processes. Materials Research Institute (MRI). 2011; 5(22).
85. Kruk M, Jaroneic M, Sakamoto Y, Terasaki O, Ryoo R, Ko CH. Determination of Pore Size and Pore Wall Structure of MCM-41 by Using Nitrogen Adsorption, Transmission Electron Microscopy, and X-ray Diffraction. Journal of Physical-Chemistry. 2000; 104(2).
86. De la Cruz-Echaccaya EF. Fluorescencia de rayos X y su aplicación en la determinación de elementos químicos en determinadas. Repositorio de Tesis UNMSM. 2018.
87. Ghimire K.N., Inoue K., Yamagchi H., Makino K. y Miyajima T. (2003). Adsorptive separation of arsenate and arsenite anions from aqueous medium by using orange waste. Water Res. 37, 4945-4953

88. Veglió, F. Y. B., F. 1997. Removal of metals by biosorption: a review. *Hydrometallurgy*, 44(3), 301-316
89. Zouboulis, A. I. T., E.G.; Matis, K.A. y Hancock, I.C 1999. Removal of toxic metals from aqueous mixtures. Part 1: Biosorption, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 74, 429-436
90. Zhang, Y. Y. B., C. 2005. A comparison of the properties of polyurethane immobilized Sphagnum moss, seaweed, sunflower waste and maize for the biosorption of Cu, Pb, Zn and Ni in continuous flow packed columns. *Water research*, 40(4), 778-798.



ANEXOS

ANEXO. Tabla de efectos del modelo de primer orden

<i>Efecto</i>	<i>Estimado</i>	<i>Error Estd.</i>	<i>V.I.F.</i>
Promedio	74.0417	1.5505	
A:Adosrbente	18.625	3.79793	1.0
B:Ph	4.025	3.79793	1.0
C:Tamaño	-13.75	3.101	1.0
D:Modificación	12.0833	3.101	1.0
AB	-4.675	3.79793	1.0
AC	3.575	3.79793	1.0
AD	-1.175	3.79793	1.0
.00BC	0.075	3.79793	1.0
BD	2.525	3.79793	1.0
CD	-0.0533333	3.101	1.0

	Efecto estimado	Efecto absoluto	Porcentaje del estimado	porcentaje acumulado
A	18.625	18.625	30.75%	30.75%
C	-13.75	13.75	22.70%	53.46%
D	12.0833	12.0833	19.95%	73.41%
AB	-4.675	4.675	7.72%	81.13%
B	4.025	4.025	6.65%	87.78%
AC	3.575	3.575	5.90%	93.68%
BD	2.525	2.525	4.17%	97.85%
AD	-1.175	1.175	1.94%	99.79%
BC	0.075	0.075	0.12%	99.91%
CD	-0.0533333	0.0533333	0.09%	100.00%

ANEXO. Tabla de medias de factores e interacciones

<i>Nivel</i>	<i>Recuento</i>	<i>Media</i>	<i>Error Estándar</i>	<i>Límite Inferior</i>	<i>Límite Superior</i>	
MEDIA GENERAL	24	74.0417	1.5505	70.692	77.3913	
Tamaño						
-1	12	80.4167	2.19274	75.6795	85.1538	
1	12	67.6667	2.19274	62.9295	72.4038	
Modificación						
-1	12	68.0	2.19274	63.2629	72.7371	
1	12	80.0833	2.19274	75.3462	84.8205	
Tamaño por Modificación						
-1	-1	6	74.3333	3.101	67.634	81.0326
-1	1	6	86.5	3.101	79.8007	93.1993
1	-1	6	61.6667	3.101	54.9674	68.366
1	1	6	73.6667	3.101	66.9674	80.366

ANEXO. Hoja de cálculo para Isotermas de adsorción

	Co (mg/L)	Ce (mg/L)	qe	qt=V(Co-Ct)/W
1	0.5	0.03	0.039166667	qt cantidad
2	0.25	0.024	0.018833333	
3	0.1	0.02	0.006666667	

FREUNDLICH

	Log Ce	log qe	Ecuacion	R2	n	kf
	-	-	Y=4.3274x+5.21		0.231	163681.65
1	1.5228787	1.4070833	4	0.9754	1	2
	-	-			4.327	
2	1.6197887	1.7250721			4	
	-	-				
3	-1.69897	2.1760912				

LANGMUI

R

	Ce	ce/qe	Ecuacion	R2	qmax	kl
					-	-
		0.7659574	y=-		0.004	30.702312
1	0.03	5	212.46x+6.920	0.8339	7	1
		1.2743362				
2	0.024	8				
3	0.02	3				

HALSEY

	ln(1/Ce)	lnqe	Ecuacion	R2	n	kn
			- y=-		0.231	
1	3.5065579	3.2399292	4.3271x+12.01	0.9754	1	16.031998
	3.7297014	-				
2	5	3.9721269				
	3.9120230	-				
3	1	5.0106352				

ANEXO. Resultados microscopía electrónica de barrido y SEM

Universidad Católica
de Santa María

VICERRECTORADO
DE INVESTIGACIÓN

INFORME DE ENSAYO
N° DE INFORME: ANA16L19.000034C

Nombre del Cliente : Javier Jesús Portilla Rivas/ Iris Neyra paredes
 Dirección del Cliente : Mariscal Castilla s/n Characato
 DNI : 45208857
 Condición del Muestreado : POR EL CLIENTE
 Descripción : Marlon de maíz modificado sin arsénico
 Tamaño de muestra : 1 muestra
 Fecha de Recepción : 13/12/2019
 Fecha de Inicio del Ensayo : 16/12/2019
 Fecha de Emisión de Informe : 16/12/2019
 Página : 1 de 1

I. PARÁMETROS DE ANÁLISIS:

PARÁMETROS	
Software	SmartSEM ZEISS
Voltaje	7 Kv
WD	6 mm
Detector	Electrones secundarios
Modo	Alto vacío

OBSERVACIONES:

- Los resultados emitidos en el presente informe se relacionan únicamente a las muestras ensayadas y no deben ser utilizados como una certificación de conformidad con normas de producto o como certificado del sistema de calidad de la entidad que lo produce. Este documento no debe ser reproducido, sin autorización escrita del Laboratorio de Microscopía Electrónica.


O.J. Tijerina Lopez Trujillo Lozano
 Asistente de Laboratorio
 Laboratorio de Microscopía Electrónica



VICERRECTORADO
DE INVESTIGACIÓN



Universidad Católica
de Santa María

INFORME DE ENSAYO

Nº DE INFORME: ANA16L19.000034D

Nombre del Cliente	: Javier Jesús Portilla Rivas/ Iris Neyra paredes
Dirección del Cliente	: Mariscal Castilla s/n Characato
DNI	: 45208857
Condición del Muestreado	: POR EL CLIENTE
Descripción	: Marlon de maíz modificado con permanganato de potasio más arsénico
Tamaño de muestra	: 1 muestra
Fecha de Recepción	: 13/12/2019
Fecha de Inicio del Ensayo	: 16/12/2019
Fecha de Emisión de Informe	: 16/12/2019
Página	: 1 de 1

I. PARÁMETROS DE ANÁLISIS:

PARÁMETROS	
Software	SmartSEM ZEISS
Voltaje	7 Kv
WD	6 mm
Detector	Electrones secundarios
Modo	Alto vacío

OBSERVACIONES:

- Los resultados emitidos en el presente informe se relacionan únicamente a las muestras ensayadas y no deben ser utilizados como una certificación de conformidad con normas de producto o como certificado del sistema de calidad de la entidad que lo produce. Este documento no debe ser reproducido, sin autorización escrita del Laboratorio de Microscopía Electrónica.



Q.F. Tatyssa Lynn Trujillo Lozano
Asistente de Laboratorio
Laboratorio de Microscopía Electrónica



VICERRECTORADO
DE INVESTIGACIÓN



Universidad Católica
de Santa María

INFORME DE ENSAYO

N° DE INFORME: ANA16L19.000034A

Nombre del Cliente	: Javier Jesús Portilla Rivas/ Iris Neyra paredes
Dirección del Cliente	: Mariscal Castilla s/n Characato
DNI	: 45208857
Condición del Muestreado	: POR EL CLIENTE
Descripción	: Marlon de maíz sin modificar más arsénico
Tamaño de muestra	: 1 muestra
Fecha de Recepción	: 13/12/2019
Fecha de Inicio del Ensayo	: 16/12/2019
Fecha de Emisión de Informe	: 16/12/2019
Página	: 1 de 1

I. PARÁMETROS DE ANÁLISIS:

PARÁMETROS	
Software	SmartSEM ZEISS
Voltaje	7 Kv
WD	6 mm
Detector	Electrones secundarios
Modo	Alto vacío

OBSERVACIONES:

- Los resultados emitidos en el presente informe se relacionan únicamente a las muestras ensayadas y no deben ser utilizados como una certificación de conformidad con normas de producto o como certificado del sistema de calidad de la entidad que lo produjo. Este documento no debe ser reproducido, sin autorización escrita del Laboratorio de Microscopía Electrónica.



O.S. Yajaira Lopez Trujillo Lozano
Asistente de Laboratorio
Laboratorio de Microscopía Electrónica

INFORME DE ENSAYO

N° DE INFORME: ANA10A20.000037

Nombre del Cliente	: Javier Jesús Portilla Rivas/ Iris Neyra paredes
Dirección del Cliente	: Mariscal Castilla s/n Characato
DNI	: 45208857
Condición del Muestreado	: POR EL CLIENTE
Descripción	: Marlon de maíz modificado con permanganato de potasio más arsénico
Tamaño de muestra	: 1 muestra
Fecha de Recepción	: 10/01/2020
Fecha de Inicio del Ensayo	: 10/01/2020
Fecha de Emisión de Informe	: 14/01/2020
Página	: 1 de 1

I. PARÁMETROS DE ANÁLISIS:

PARÁMETROS	
Software	SmartSEM ZEISS/ AZTEC ONE
Voltaje	20 Kv
WD	8.5 mm
Detector	Electrones secundarios
Modo	Alto vacío

OBSERVACIONES:

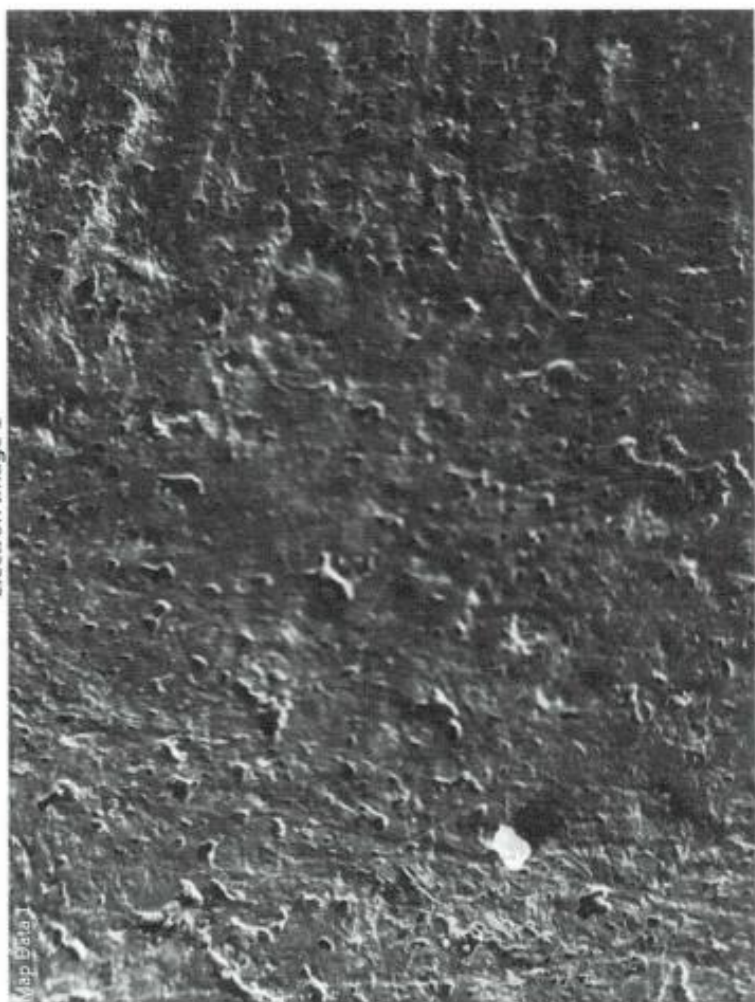
- Los resultados emitidos en el presente informe se relacionan únicamente a las muestras ensayadas y no deben ser utilizados como una certificación de conformidad con normas de producto o como certificado del sistema de calidad de la entidad que lo produce. Este documento no debe ser reproducido, sin autorización escrita del Laboratorio de Microscopía Electrónica.


 Q.F. Teodoro Lozano Frajillo Lozano
 Asistente de Laboratorio
 LME Laboratorio de Microscopía Electrónica

1/10/2020

Project marlon As

Electron Image 1



1/10/2020

Project marlon As

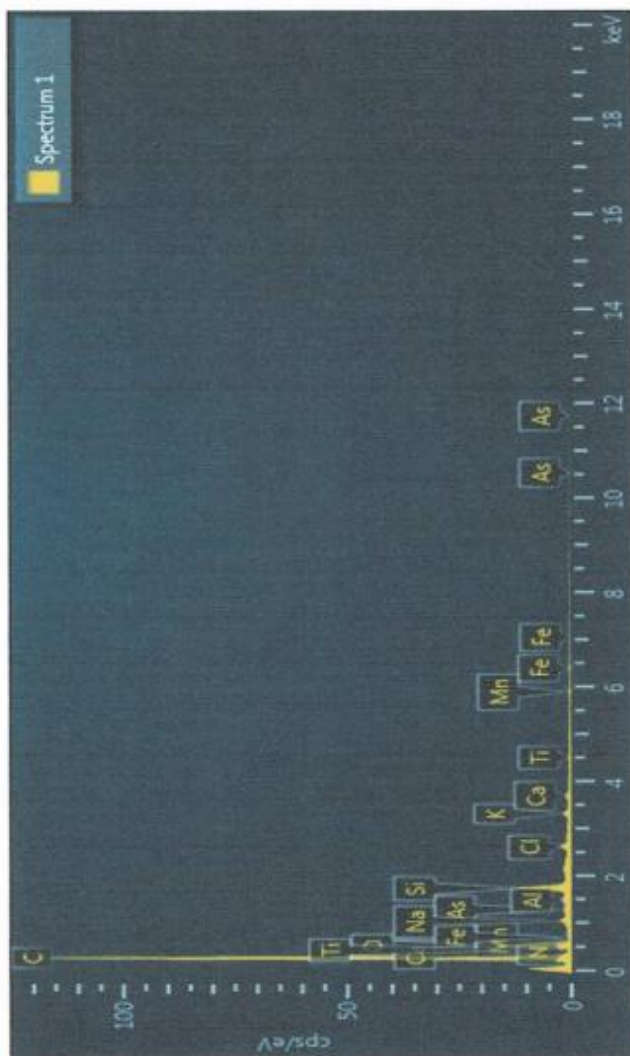
SPECTRUM 1

ELEMENT	Line Type	Weight %	Weight % Sigma	Atomic %
N	K series	0.00	0.46	0.00
O	K series	24.78	0.10	20.18
C	K series	72.57	0.10	78.71
CL	k series	0.02	0.01	0.00
SI	K series	1.28	0.01	0.59
AS	L series	0.27	0.00	0.10
NA	K series	0.31	0.01	0.17
AL	K series	0.09	0.00	0.04
K	K series	0.22	0.00	0.07
CA	K series	0.16	0.00	0.05
MN	K series	0.12	0.01	0.03
FE	K series	0.12	0.01	0.03
TI	K series	0.06	0.00	0.02



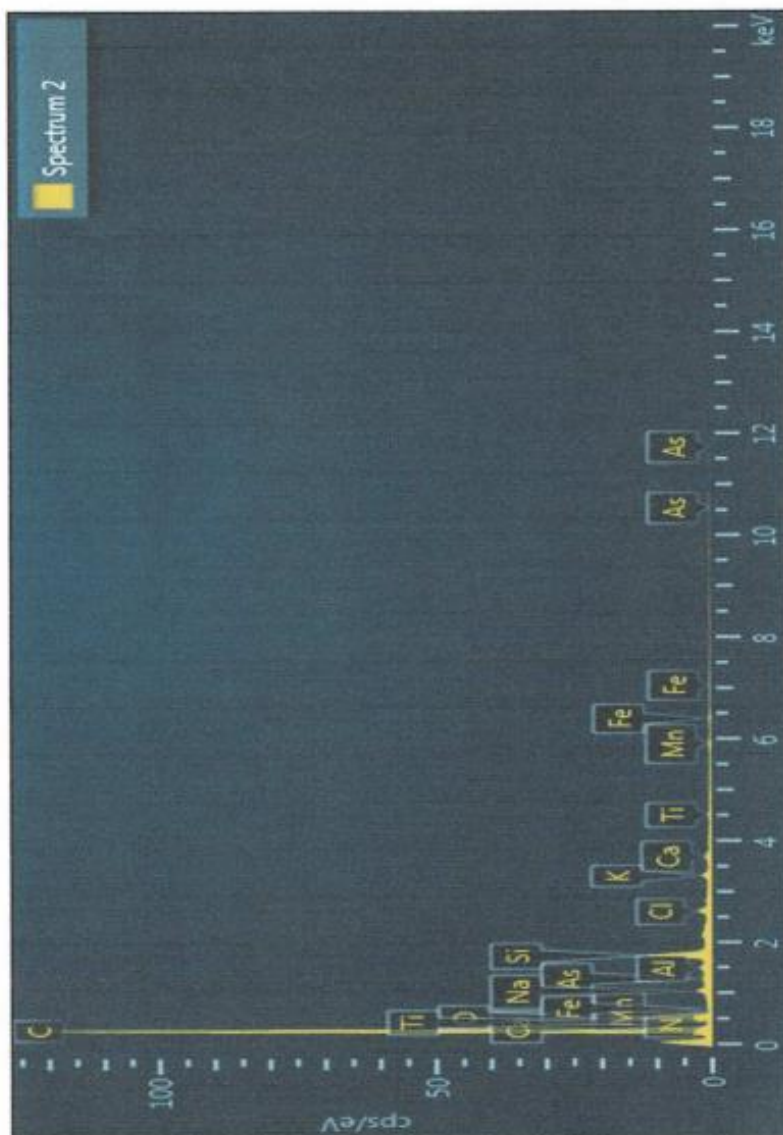
1/10/2020

Project marlon As



1/10/2020

Project marlon As



1/10/2020

Project marlon As

SPECTRUM 2

ELEMENT	Line Type	Weight %	Weight % Sigma	Atomic %
N	K series	0.00	0.46	0.00
O	K series	24.71	0.10	20.11
C	K series	72.67	0.10	78.78
CL	K series	0.02	0.01	0.00
NA	K series	0.31	0.01	0.18
SI	K series	1.27	0.01	0.59
AS	L series	0.28	0.00	0.10
K	K series	0.22	0.00	0.07
CA	K series	0.16	0.00	0.05
AL	K series	0.10	0.00	0.05
MN	K series	0.12	0.01	0.03
FE	K series	0.11	0.01	0.02
TI	K series	0.05	0.00	0.01
TOTAL		100.00		100.00



ANEXO. Resultados fluorescencia de rayos X



UNSA
UNIVERSIDAD NACIONAL DE SAN AGUSTÍN DE AREQUIPA

Laboratorio de
Investigación y Servicios
LABINVSERV

INFORME DE ENSAYOS

N° DE REPORTE:	22241-20
CLIENTE:	IRIS NEYRA PAREDES
DIRECCIÓN:	AREQUIPA
ENSAYO SOLICITADO:	FLUORESCENCIA DE RAYOS X
PRODUCTO	MARLO DE MAIZ EN POLVO
CANTIDAD DE MUESTRA	01
FECHA DE RECEPCION:	Martes, 14 de enero de 2020
CARACTERISTICAS Y CONDICIONES:	BOLSA DE PLASTICO CON CIERRE HERMETICO
FECHA DE ENTREGA DE RESULTADOS:	Miércoles, 15 de enero de 2020.
REFERENCIA	MUESTRA PROPORCIONADA POR EL CLIENTE
PROCEDENCIA	MUESTRA SIN MODIFICAR
CÓDIGO DE MUESTRA	28325

LOS RESULTADOS OBTENIDOS CORRESPONDEN AL ANÁLISIS SOLICITADO EN LA MUESTRA RECIBIDA.
ESTE FORMATO NO SERÁ REPRODUCIDO SIN AUTORIZACIÓN DEL LABORATORIO LABINVSERV

Página 1 de 2



UNSA
UNIVERSIDAD NACIONAL DE SAN AGUSTÍN DE AREQUIPA

Laboratorio de
Investigación y Servicios
LABINVSERV

INFORME DE ENSAYOS

REPORTE N°: 22241-20

COMPONENTE [Elemento]	CONCENTRACIÓN (%)
O	97.9
K	0.904
Si	0.422
P	0.201
Ca	0.187
Cl	0.167
S	0.124
Fe	0.0595
Zn	0.0188
Mn	0.0115
Cr	0.0101
Sn	0.0091
Ni	0.0068
Cu	0.0057
Ba	0.0019
Co	0.0019
Cd	0.0012
Rb	0.0008
As	0.0008
Au	0.0006
Sr	0.0005
Pd	0.0003
Ag	0.0003
Br	0.0002

Emitido en Arequipa, el 15 de enero de 2020.

Página 1 de 2



Dr. Juan Reyes Larico
Jefe de Laboratorio
RCQP - 348




Anal. Qm. Ruth Begazo Guillén
Químico Responsable

Av. Independencia s/n Arequipa - Pabellón de Química - Laboratorio 108 - Primer Piso
Teléfono (054) 220360 / E-mail: fcnf_labinserv@unsa.edu.pe



UNSA
UNIVERSIDAD NACIONAL DE SAN AGUSTÍN DE AREQUIPA

Laboratorio de
Investigación y Servicios
LABINVSERV

INFORME DE ENSAYOS

N° DE REPORTE: 22243-20
CLIENTE: IRIS NEYRA PAREDES
DIRECCIÓN: AREQUIPA
ENSAYO SOLICITADO: FLUORESCENCIA DE RAYOS X
PRODUCTO MARLO DE MAIZ EN POLVO
CANTIDAD DE MUESTRA 01
FECHA DE RECEPCION: Martes, 14 de enero de 2020
CARACTERISTICAS Y CONDICIONES: BOLSA DE PLASTICO CON CIERRE HERMETICO
FECHA DE ENTREGA DE RESULTADOS: Miércoles, 15 de enero de 2020.
REFERENCIA MUESTRA PROPORCIONADA POR EL CLIENTE
PROCEDENCIA MUESTRA MODIFICADA + ARSENICO $KMnO_4$
CÓDIGO DE MUESTRA 28327

LOS RESULTADOS OBTENIDOS CORRESPONDEN AL ANÁLISIS SOLICITADO EN LA MUESTRA RECIBIDA.
ESTE FORMATO NO SERÁ REPRODUCIDO SIN AUTORIZACIÓN DEL LABORATORIO LABINVSERV

Página 1 de 2



INFORME DE ENSAYOS

REPORTE N°: 22243-20

COMPONENTE [Elemento]	CONCENTRACIÓN (%)
O	98.1
Mn	1.01
Si	0.255
Ca	0.208
P	0.134
S	0.102
K	0.0920
Fe	0.0399
Sc	0.0225
Cl	0.0222
Zn	0.0074
Ni	0.0062
As	0.0055
Sn	0.0051
Cu	0.0047
Co	0.0030
Ba	0.0019
Cd	0.0008
Sr	0.0008
Au	0.0007
Br	0.0003
Zr	(0.0001)

Emitido en Arequipa, el 15 de enero de 2020.

Página 1 de 2


Dr. Juan Reyes Larico
Jefe de Laboratorio
RCQP - 348




Anal. Qm. Ruth Bégazo Guillén
Químico Responsable



INFORME DE ENSAYOS

N° DE REPORTE:	22242-20
CLIENTE:	IRIS NEYRA PAREDES
DIRECCIÓN:	AREQUIPA
ENSAYO SOLICITADO:	FLUORESCENCIA DE RAYOS X
PRODUCTO	MARLO DE MAIZ EN POLVO
CANTIDAD DE MUESTRA	01
FECHA DE RECEPCION:	Martes, 14 de enero de 2020
CARACTERISTICAS Y CONDICIONES:	BOLSA DE PLASTICO CON CIERRE HERMETICO
FECHA DE ENTREGA DE RESULTADOS:	Miércoles, 15 de enero de 2020.
REFERENCIA	MUESTRA PROPORCIONADA POR EL CLIENTE
PROCEDENCIA	MUESTRA MODIFICADA $KMnO_4$
CÓDIGO DE MUESTRA	28326

LOS RESULTADOS OBTENIDOS CORRESPONDEN AL ANÁLISIS SOLICITADO EN LA MUESTRA RECIBIDA.
ESTE FORMATO NO SERÁ REPRODUCIDO SIN AUTORIZACIÓN DEL LABORATORIO LABINVSERV

Página 1 de 2