UNIVERSIDAD NACIONAL DE MOQUEGUA

ESCUELA PROFESIONAL DE INGENIERÍA AMBIENTAL

DETERMINACIÓN DE LAS CARACTERÍSTICAS FISICOQUÍMICAS EN LA BIOSORCIÓN DE As (V), Pb (II) y Cd (II) A TRAVÉS DEL CAROZO DE ACEITUNA (*Olea europaea*), A NIVEL DE LABORATORIO.

TESIS

PRESENTADO POR:

VERA DORA CONDORI YUPANQUI

Para optar el Título Profesional de:

INGENIERO AMBIENTAL

MOQUEGUA – PERÚ

2022

UNIVERSIDAD NACIONAL DE MOQUEGUA

ESCUELA PROFESIONAL DE INGENIERIA AMBIENTAL

TITULO PROFESIONAL DE INGENIERO AMBIENTAL

DETERMINACIÓN DE LAS CARACTERÍSTICAS FISICOQUÍMICAS EN LA BIOSORCIÓN DE As (V), Pb (II) y Cd (II) A TRAVÉS DEL CAROZO DE ACEITUNA (*Olea europaea*), A NIVEL DE LABORATORIO.

Tesis sustentada y aprobada el 30 de noviembre de 2022; estando el jurado calificador y asesor, integrado por:

PRESIDENTE

Dr. HEBERT HERNÁN SOTO GONZALES

PRIMER MIEMBRO

Dr. RENE GERMAN SOSA VILCA

SEGUNDO MIEMBRO

M.Sc. PAULINO FLAVIO RIOS ZAPANA

ASESOR

Mg. JOSÉ ANTONIO VALERIANO ZAPANA

UNAM
UNIVERSIDAD NACIONAL DE MOQUEGUA

ESCUELA PROFESIONAL DE
INGENIERÍA AMBIENTAL

Folio Nº 031

ACTA DE SUSTENTACIÓN

I. Modalidad:

Tesis : [X]
Trabajo de Suficiencia Profesional : [ ]
Otro: ..... : [ ]

II. Documento de aprobación para la sustentación:

Resolución de facultad Nº 333-2022-FACIA-UNAM

Fecha: 30-NOVIEMBRE-2022

III. El jurado ha dictaminado la (el) TESIS, TITULADO:
"DETERMINACION DE LAS CARACTERISTICAS FISICOQUIMICAS EN LA BIOSORCION DE As(V), Pb(II) y Cd(II) A TRAVÉS DEL CAROZO DE ACEITUNA (Olea europaea), A NIVEL DE LABORATORIO"

Bachiller: VERA DORA CONDORI YUPANQUI

Asesor Principal: MG. JOSÉ ANTONIO VALERIANO ZAPANA

Co-Asesor: .....

IV. Se dictamina:

Como: APROBADO por UNANIMIDAD la sustentación de manera:

Presencial [X] Virtual [ ]

Con nota: TRECE (13) por lo que; Sí [X] No [ ]

Opta el Título Profesional de INGENIERO AMBIENTAL.

Siendo las 13:42 horas, del 30 de NOVIEMBRE del año 2022 se procede con la firma en conformidad de lo dictaminado por el Jurado.

HEBERT H. SOTO GONZALES
Presidente

Ronald Germán Sosa Vilca
Primer Miembro

Paulino Ruiz Zapana
Segundo Miembro

VERA DORA CONDORI YUPANQUI
Bachiller
70162395

DEDICATORIA

A mis abuelos Marcelino y Crisóstomo que ahora me cuidan desde el cielo.

A mis padres Dora y Orlando, y a mi hermano Gerson por poner toda su confianza en mí y apoyarme incondicionalmente a cumplir con cada uno de mis objetivos personales y profesionales como el que estoy cumpliendo ahora.

AGRADECIMIENTO

A Dios, por darme la fuerza necesaria en momentos de adversidad, por haber guiado cada uno de mis pasos y permitirme llegar a este momento.

A la Universidad Nacional de Moquegua, Escuela Profesional de Ingeniería Ambiental, por brindarme todas las facilidades para el desarrollo de esta tesis.

Agradecer al Programa Nacional de Investigación Científica y Estudios Avanzados (PROCIENCIA) del Consejo Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación Tecnológica (CONCYTEC) por el financiamiento de la presente tesis (Contrato N° 365-2019-FONDECYT).

A mi asesor Mg. José Valeriano por permitirme ser parte del equipo FONDECYT, y brindarme el apoyo oportuno y asesoramiento durante el desarrollo de la tesis.

A la Lic. Judith Meléndez por su apoyo incondicional y haber compartido su experiencia y conocimiento durante este proceso.

A Leonel Sahuanay por acompañarme y brindarme su apoyo en todo momento.

Al Sr. Edgar de la empresa procesadora "Aceitunas de Ilo S.A.", que amablemente me brindó las muestras de carozo de aceituna.

A todas mis amistades que creyeron en mí, y me brindaron palabras de aliento y motivación para seguir adelante y cumplir con este objetivo.

RESUMEN

La presencia de metales pesados en las aguas superficiales se puede dar de forma natural o antropogénica, los cuales pueden producir efectos negativos en la salud de las personas. Sin embargo, existen diversas investigaciones que estudian la eficiencia de los biosorbentes provenientes de diferentes residuos agroindustriales para la remoción metales pesados en aguas contaminadas. El presente estudio seleccionó al carozo de aceituna (*Olea europaea)*, residuo generado por la industria olivícola que se desarrolla en la provincia de Ilo, región Moquegua. La presente investigación se basó en determinar las características fisicoquímicas en la biosorción de As (V), Pb (II) y Cd (II) aplicando el carozo de aceituna, el cual se obtuvo de la empresa Aceitunas de Ilo S.A. Para ser utilizado como biosorbente, pasó por un proceso de tratamiento físico (lavado, secado, triturado y tamizado), seleccionándose los tamaños de 75 µm, 150 µm y 300 µm, los cuales se sometieron a tratamiento químico con NaOH (0.1 N) con el fin de ser utilizado como biosorbente para el estudio de la biosorción de As (V), Pb (II) y Cd (II) en soluciones acuosas con concentración inicial de 50 ppm, en concentración de biosorbente de 5, 10 y 15 g/L, a pH 6.8, mediante sistema batch, en agitación de 200 rpm por 24 h a temperatura ambiente. Posterior a ello, los ensayos se filtraron y se enviaron al laboratorio CERPER S.A. para el análisis cuantitativo de metales mediante Espectroscopia de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES). Obteniendo el máximo porcentaje de biosorción de 99.91%, 10.4% y 1.93% para Pb (II), Cd (II) y As (V) respectivamente.

Palabras claves: Biosorción, carozo de aceituna, plomo y cadmio.

ABSTRACT

The presence of heavy metals in surface waters can occur naturally or anthropogenic, they can produce negative effects on people's health. However, there are various investigations that study the efficiency of biosorbents from different agro-industrial residues for the removal of heavy metals in contaminated water. The present study selected the olive stone (Olea europaea), residue generated by the olive industry that takes place in the province of Ilo, Moquegua region. The present investigation was based on determining the physicochemical characteristics in the biosorption of As (V), Pb (II) and Cd (II) applying the olive stone, which was obtained from the company Aceitunas de Ilo S.A. To be used as a biosorbent, it went through a physical treatment process (washing, drying, grinding and sieving), selecting the sizes of 75 µm, 150 µm and 300 µm, which were subjected to chemical treatment with NaOH (0.1 N) with in order to be used as a biosorbent for the study of the biosorption of As (V), Pb (II) and Cd (II) in aqueous solutions with an initial concentration of 50 ppm, in a biosorbent concentration of 5, 10 and 15 g/ L, at pH 6.8, using a batch system, stirring at 200 rpm for 24 h at room temperature. After that, the tests were filtered and sent to the CERPER S.A. laboratory. for the quantitative analysis of metals by Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES). Obtaining the maximum percentage of biosorption of 99.91%, 10.4% and 1.93% for Pb (II), Cd (II) and As (V) respectively.

Keywords: Biosorption, olive stone, lead and cadmium.

ÍNDICE GENERAL

INTRODUCCIÓN 13

I. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA 15

1.1. Descripción y formulación del problema 15

1.2. Objetivos 17

1.3. Justificación e importancia 17

1.4. Hipótesis 18

1.5. Variables 19

II. MARCO TEÓRICO 20

2.1. Antecedentes 20

2.2. Bases Teóricas 23

2.3. Definición de términos 37

III. METODOLOGÍA 43

3.1. Tipo y nivel de investigación 43

3.2. Ámbito temporal y espacial 43

3.3. Población y muestra 43

3.4. Instrumentos 44

3.5. Procedimientos 46

3.6. Análisis de datos 57

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN 58

V. CONCLUSIONES 94

VI. RECOMENDACIONES 95

VII. REFERENCIAS 96

VIII. ANEXOS 105

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Principales tecnologías convencionales para la remoción de metales pesados del agua de bebida. 28

Tabla 2. Ventajas y desventajas de la aplicación de biomasa inerte. 29

Tabla 3. Factores que Influyen en la Biosorción de contaminantes en sistema Bach 31

Tabla 4. Composición química del carozo de aceituna 36

Tabla 5. Características fisicoquímicas del carozo sucio, con pulpa y finos, y el mismo carozo después de su limpieza. 38

Tabla 6. Diseño experimental 56

Tabla 7. Porcentaje de pérdida del carozo de aceituna por procedimiento 58

Tabla 8. Distribución de muestra tamizada por tamaño de partícula. 59

Tabla 9. Porcentaje de pérdida de masa durante el pre-tratamiento. 59

Tabla 10. PH del carozo de aceituna (*Olea europaea*) sin tratamiento y con tratamiento. 60

Tabla 11. Contenido catiónico del carozo de aceituna (*Olea europaea*) sin tratamiento y con tratamiento. 61

Tabla 12. Porcentaje de ceniza, peso equivalente, acidez libre y metoxilo del carozo de aceituna (*Olea europaea*) sin tratamiento y con tratamiento..... 64

Tabla 13. Resultados concentración final de As (V), Cd (II) y Pb (II)..... 68

Tabla 14. Porcentaje de remoción para As (V), Cd (II) y Pb (II). 69

Tabla 15. Resumen de resultados promedio por tratamiento aplicado. 70

Tabla 16. Análisis de la varianza (ANOVA) entre los niveles del tamaño y concentración del carozo de aceituna (*Olea europaea*)..... 71

Tabla 17. Análisis de la varianza (ANOVA) entre los niveles del tamaño y concentración del carozo de aceituna (*Olea europaea*) sobre la biosorción de As (V)..... 72

Tabla 18. Prueba de homogenidad de varianzas..... 75

Tabla 19. Análisis de la varianza (ANOVA) entre los niveles del tamaño y concentración del carozo de aceituna (*Olea europaea*) en la biosorción de Cd (II) 76

Tabla 20. Análisis de la varianza (ANOVA) entre los niveles del tamaño y concentración del carozo de aceituna (*Olea europaea*) sobre la biosorción de Cd (II)..... 77

Tabla 21. Prueba de Tukey para medias del factor concentración 79

Tabla 22. Prueba de homogenidad de varianzas..... 81

Tabla 23. Análisis de la varianza (ANOVA) entre los niveles del tamaño y concentración del carozo de aceituna (*Olea europaea*) en la biosorción de Pb (II)..... 82

Tabla 24. Análisis de la varianza (ANOVA) entre los niveles del tamaño y concentración del carozo de aceituna (*Olea europaea*) sobre la biosorción de Pb (II). 83

Tabla 25. Prueba de homogenidad de varianzas..... 86

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama de procesos para la preparación de biosorbente usando biomasas naturales..... 33

Figura 2. Corte transversal de la fruta del olivo. 36

Figura 3. Diagrama de flujo de la biomasa del carozo de aceituna (*Olea europaea*). 46

Figura 4. Curva de calibración para calcular la cantidad de Hierro en la muestra 52

Figura 5. Curva de calibración para calcular la cantidad de Fósforo en la muestra. 54

Figura 6. % Ca y Mg presente en el carozo de aceituna (*Olea europaea*) en relación con el tamaño de partícula (75 µm, 150 µm y 300 µm) y con el tipo de tratamiento (* p<=0.05; ** p<=001, *** p<=0.001). 62

Figura 7. Concentración de P (mg/kg) presente en el carozo de aceituna (*Olea europaea*) en relación con el tamaño de partícula (75 µm, 150 µm y 300 µm) y con el tipo de tratamiento (* p<=0.05; ** p<=001, *** p<=0.001). 62

Figura 8. Concentración de Fe (mg/kg) presente en el carozo de aceituna (*Olea europaea*) en relación con el tamaño de partícula (75 µm, 150 µm y 300 µm) y con el tipo de tratamiento (* p<=0.05; ** p<=001, *** p<=0.001). 63

Figura 9. Porcentaje de ceniza presente en el carozo de aceituna (*Olea europaea*) en relación con el tamaño de partícula (75 µm, 150 µm y 300 µm) y con el tipo de tratamiento (* p<=0.05; ** p<=001, *** p<=0.001) 65

Figura 10. Peso equivalente presente en el carozo de aceituna (*Olea europaea*) en relación con el tamaño de partícula (75 µm, 150 µm y 300 µm) y con el tipo de tratamiento (* p<=0.05; ** p<=001, *** p<=0.001). 66

Figura 11. Acidez libre presente en el carozo de aceituna (*Olea europaea*) en relación con el tamaño de partícula (75 µm, 150 µm y 300 µm) y con el tipo de tratamiento (* p<=0.05; ** p<=001, *** p<=0.001). 67

Figura 12. Porcentaje de metoxilo presente en el carozo de aceituna (*Olea europaea*) en relación con el tamaño de partícula (75 µm, 150 µm y 300 µm) y con el tipo de tratamiento (* p<=0.05; ** p<=001, *** p<=0.001). 67

Figura 13. Gráfico de cajas. Comparación de medias de los diferentes tratamientos tamaño (75 µm, 150 µm y 300 µm) y concentración (5 g/L, 10 g/L y 15 g/L). 73

Figura 14. Efectos principales As (V) por efecto de los niveles del tamaño (75 µm, 150 µm y 300 µm) y de la concentración (5 g/L, 10 g/L y 15 g/L). .. 73

Figura 15. Grafica de normalidad de los residuos a un nivel de confianza del 95%. 74

Figura 16. Prueba de igualdad de varianzas: arsénico vs. tamaño; concentración.. 75

Figura 17. Gráfico de cajas. Comparación de medias de los diferentes tratamientos: tamaño (75 µm, 150 µm y 300 µm) y concentración (5 g/L, 10 g/L y 15 g/L). *p<=0.05, **p<0.01 ***p<0.001 78

..... 78

Figura 18. Gráfico de interacción para Cd (II) por efecto de los niveles del tamaño (75 µm, 150 µm y 300 µm) y de la concentración (5 g/L, 10 g/L y 15 g/L). 78

Figura 19. Prueba de Tukey para el factor concentración (5 g/L, 10 g/L y 15 g/L). *p<=0.05, **p<0.01 ***p<0.001. 79

Figura 20. Grafica de normalidad de los residuos a un nivel de confianza del 95% 80

Figura 21. Prueba de igualdad de varianzas: cadmio vs. tamaño; concentración.81

Figura 22. Gráfico de cajas. Comparación de medias de los diferentes tratamientos tamaño (75 µm, 150 µm y 300 µm) y concentración (5 g/L, 10 g/L y 15 g/L). 84

Figura 23. Gráfico de interacción para Pb (II) por efecto de los niveles del tamaño (75 µm, 150 µm y 300 µm) y de la concentración (5 g/L, 10 g/L y 15 g/L). 84

Figura 24. Grafica de normalidad de los residuos a un nivel de confianza del 95% 85

Figura 25. Prueba de igualdad de varianzas: plomo vs. tamaño; concentración . 86

Figura 26. Recolección de residuo agroindustrial de la empresa procesadora "Aceitunas de Ilo S.A." para pruebas preliminares..... 105

Figura 27. Residuo Agroindustrial recién procesado, recolectado de la empresa procesadora "Aceitunas de Ilo S.A."..... 105

Figura 28. Primer lavado de residuo agroindustrial..... 105

Figura 29. Segundo lavado de residuo agroindustrial 105

Figura 30. Tercer lavado de residuo agroindustrial..... 106

Figura 31. Cuarto lavado de residuo agroindustrial..... 106

Figura 32. Vista de residuo agroindustrial y carozo limpio..... 106

Figura 33. Secado de carozo en estufa..... 107

Figura 34. Carozo pretriturado limpio..... 107

Figura 35. Polvillo y semillas resultantes de la limpieza del carozo..... 107

Figura 36. Carozo triturado en columna de tamices..... 107

Figura 37. Tamices en agitación..... 108

Figura 38. Tamaño de partícula de 75 µm..... 108

Figura 39. Tamaño de partícula de 150 µm..... 108

Figura 40. Tamaño de partícula de 300 µm..... 108

Figura 41. Pesado de NaOH 109

Figura 42. Pesado de carozo natural de 150 µm..... 109

Figura 43. Tratamiento básico de carozo de aceituna en los 03 tamaños..... 109

Figura 44. Decantación de biosorbente tratado 110

Figura 45. Evaluación de agua post decantado 110
Figura 46. Decantación de primer lavado 110
Figura 47. Decantación de segundo lavado 110
Figura 48. Decantación del tercer lavado 110
Figura 49. Filtración de agua de tercer lavado con papel filtro poroso y fino ... 111
Figura 50. Carozo de aceituna tratado resultante de la decantación. 111
Figura 51. Carozo de aceituna tratado seco. 112
Figura 52. Análisis de humedad 112
Figura 53. Pesado y almacenamiento de carozo tratado 112
Figura 54. Preparación de soluto 118
Figura 55. Solución de As (V), Pb (II) y Cd (II) 50 ppm 118
Figura 56. Sales de fosfato de potasio y fosfato de sodio. 119
Figura 57. Preparación de buffer fosfato (0.2 M) 119
Figura 58. Verificación de pH de buffer fosfato 119
Figura 59. Tratamientos de biosorción 120
Figura 60. Sistema Batch 120
Figura 61. Filtración de muestra 121
Figura 62. Almacenamiento de muestra 121

SIGLAS Y ABREVIATURAS

As	Arsénico
AOAC	Asociación de Comunidades Analíticas
Cd	Cadmio
ECA	Estándar de Calidad Ambiental
IDEAM	Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales
INACAL	Instituto Nacional de Calidad
INEN	Servicio Ecuatoriano de Normalización
NTE	Norma Técnica Ecuatoriana
OMS	Organización Mundial de la Salud
PA	Para análisis
Pb	Plomo
PTAP	Planta de Tratamiento de Agua Potable

INTRODUCCIÓN

Los recursos hídricos superficiales contribuyen considerablemente al crecimiento económico de un país, y pueden utilizarse con diferentes propósitos como la pesca, riego, transporte, generación de energía, turismo y recreación. Sin embargo, estos son muy susceptibles a la contaminación por actividades antrópicas, que pueden incorporar contaminantes derivados de industrias, zonas urbanas, agricultura y minería.

En el Perú, existe una gran variedad de industrias y actividades productivas, extractivas y de servicios formales, así como actividades informales, con la diferencia que el primero cuenta con instrumentos de gestión ambiental y asumen obligaciones ambientales que son supervisadas por el estado. Sin embargo, en ambos casos se realizan vertimientos de agentes contaminantes que deterioran la calidad de los recursos hídricos, debido a que pueden contener elementos tóxicos como los metales pesados: plomo, mercurio, cadmio, arsénico, aluminio, cromo, cobre, hierro, entre otros, los cuales se dispersan en el ambiente y alcanzan a los cuerpos de agua superficiales y subterráneas de forma directa o indirectamente (Reyes et al., 2016).

Por otro lado, el Perú cada año experimenta un importante crecimiento demográfico principalmente en la región de la costa, incrementándose la demanda servicios de agua que en muchos casos no es de buena calidad debido a la presencia de contaminantes como los metales pesados que son considerados como uno de los problemas ambientales más urgentes, porque tiene efectos adversos sobre el medio ambiente y la salud humana, por su movilidad, toxicidad y gran capacidad de bioacumulación en el sistema hídrico (Saneamiento Técnico Regional de Agua y Saneamiento, 2016).

Existen diversas técnicas de tratamiento convencional que tienen costos elevados, por ello diversas investigaciones han centrado su atención en los residuos agroindustriales como potencial biosorbente de aguas contaminadas con metales pesados. La biosorción es una tecnología alternativa que continua en estudio sobre la eficiencia de las distintas biomasas inertes (residuos agroindustriales), y su viabilidad depende de las características fisicoquímicas del agua a tratar, biosorbentes, equipos de proceso, regeneración y/o recuperación de metales.

I. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

1.1. Descripción y formulación del problema

Según la Organización Mundial de la Salud (OMS) indica que existen muchos productos químicos que pueden contribuir significativamente a la mejora de nuestra calidad de vida, salud y bienestar, si son utilizados correctamente. Pero otros, son altamente peligrosos y pueden afectar negativamente nuestra salud y medio ambiente si se manejan de manera inadecuada. La producción y uso de productos químicos sigue creciendo en todo el mundo, especialmente en los países en desarrollo, por ello la OMS presenta recomendaciones de gestión de riesgos para diez productos químicos o grupos de productos químicos de gran preocupación para la salud pública, entre ellos están: el arsénico, cadmio y plomo (Organización Mundial de la Salud, 2020)

Según estudio del Banco Mundial sobre el Perú, reportó que casi el 50% de los recursos hídricos del país no cumplen con los estándares de calidad de agua de las categorías de uso para el consumo humano, riego o preservación de los ecosistemas acuáticos. Mientras que, en las zonas rurales, las personas se encontraban expuestas al consumo de agua sin una calidad adecuada; y alrededor del 8% de muertes por factores relacionados a la salud ambiental se originaba por el inadecuado acceso al agua, sanidad e higiene (Saneamiento Técnico Regional de Agua y Saneamiento, 2016)

El Perú por sus características naturales presenta riesgos relacionados con las fuentes de agua, por ejemplo, en el norte del país existe una contaminación de fondo asociada al cadmio; en el centro del país, al plomo; y en la zona sur, al arsénico, por su naturaleza volcánica. Existen riesgos importantes asociados con estos metales pesados en las fuentes de agua subterránea que se utilizan para el consumo (Villena, 2018).

Por su elevada toxicidad, el impacto causado en salud por exposición prolongada o por bio-acumulación de metales pesados resulta alarmante. Dependiendo del tipo de metal o metaloide, se producen afecciones que van desde daños en órganos vitales hasta desarrollos cancerígenos (Reyes et al., 2016). La severidad y el daño de estos metales dependen del tiempo, nivel de exposición, susceptibilidad de la

persona y además de la ruta por la cual el metal sea absorbido (Alejandro et al., 2019).

En el año 2018, se realizó un Diagnóstico regional de calidad de agua para consumo humano de Moquegua, evidenciando que algunos sistemas de abastecimiento de agua en los distritos de Carumas, Cuchumbaya, Moquegua, Torata, Chojata, Coalaque, La Capilla y Lloque contienen principalmente niveles de arsénico que superan los Estándares de Calidad Ambiental (ECA) para Agua, Categoría 1, Sub Categoría A, A1, mientras que en los distritos de San Cristóbal, Ichuña, Matalaque, Omate, Puquina y Ubinas el parámetro de plomo también supera el ECA en algunos sistemas de abastecimiento de agua (Dirección Regional de Salud Moquegua, 2019)

Asimismo, el Instituto Nacional de Salud realizó análisis de orina en estudiantes del centro poblado de Yacango, distrito Torata, departamento Moquegua, estableciendo que varios niños cuyas edades oscilan entre 06 a 12 años, tienen presencia de arsénico y cadmio en la sangre en la mayoría supera varias veces el límite permisible de 0.20 As/µg/L (microgramos por litro de sangre). Una de las causas podría estar asociada al consumo de agua sin tratamiento, debido a que son captados de ojos de agua de la quebrada Torata, además en la zona cuentan con un reservorio donde solo se realiza cloración ("Sesenta niños de colegio tienen exceso de arsénico en sangre", 2019). Posterior a ello, se realizaron estudios médicos en niños y adolescentes en las localidades de Pachas y Carumas, presentándose el mismo problema, 26 y 40 menores respectivamente, tienen arsénico en la sangre superando el límite permisible ("Ársénico Puede Provocar Cáncer", 2019)

Por otro lado, la industria olivícola está creciendo en el Perú, sobre todo en el sur. En Ilo se cuenta con una importante superficie olivícola dispersa total de 479.21 ha que comprende mayoritariamente en el distrito de El Algarrobal, teniendo una producción alrededor de 200 t/anuales de aceituna de mesa de la variedad sevillana y aceite de olivo en su mejor momento unos 3000 L (Municipalidad Provincial de Ilo, 2019). Siendo el carozo de aceituna el subproducto sólido más abundante generado principalmente por la producción de aceite de oliva. Dicho residuo se dispone en las inmediaciones de las empresas productoras, sin ningún tipo de tratamiento (Rivera, 2018).

1.1.1. Planteamiento del problema general

¿Cuáles son las características fisicoquímicas en la biosorción de As (V), Pb (II) y Cd (II) a través del carozo de aceituna (*Olea europaea)*?

1.2. Objetivos

1.2.1. Objetivo General

Determinar las características fisicoquímicas en la biosorción de As (V), Pb (II) y Cd (II) a través del carozo de aceituna (*Olea europaea)*.

1.2.2. Objetivos Específicos

- Determinar el contenido catiónico, ceniza, peso equivalente, acidez libre y grupos metoxilo del carozo de aceituna (*Olea europaea)*.
- Determinar el efecto del tamaño de partícula del carozo de aceituna (*Olea europaea)* en la biosorción de As (V), Pb (II) y Cd (II).
- Determinar el efecto de la concentración del carozo de aceituna (*Olea europaea)* en la biosorción de As (V), Pb (II) y Cd (II).

1.3. Justificación e importancia

La presencia de metales pesados en el agua de consumo humano es una problemática que se da con frecuencia en nuestro país, y quienes se encuentran mayormente expuestos son las poblaciones de las zonas rurales donde los pobladores carecen de agua potable y consumen el agua superficial o subterránea directamente de la fuente sin ningún control.

Diversos estudios sostienen que los metales pesados en aguas son tóxicos y acumulativos, trayendo consigo consecuencias severas para el ser humano. Frente a los resultados obtenidos en el Diagnóstico regional de la calidad de agua para consumo humano realizado en el año 2018, se identificó en 69 localidades las personas se encuentran expuestas a los metales pesados, como arsénico y plomo, es decir, 44 localidades tienen arsénico, 22 localidades plomo y 03 localidades arsénico y plomo, esto en las provincias de Mariscal Nieto y General Sánchez

Cerro. Mientras que la provincia de Ilo se detectó que al ingreso de Planta de Tratamiento de Agua Potable (PTAP I) Cata Catas Fuente Ite y PTAP I Cata Catas Mezcla (Ite y Pasto Grande) no cumplen con los ECA para el parámetro de Arsénico. Por lo que, recomiendan establecer procesos de tratamiento en los sistemas que no cumplen con alcanzar los niveles aceptables en la calidad física, química y microbiológica del agua destinada al consumo humano, así como evaluar el uso de fuentes alternas para proveer en condiciones inocuas a la población (Dirección Regional de Salud Moquegua, 2019).

Se han estudiado diferentes métodos con grado de éxito variable para la reducción de la contaminación del agua; algunos de ellos tienen alto costo de funcionamiento (Ahmad & Danish, 2018), sin embargo, la biosorción ha surgido como un método prometedor, con alta eficiencia incluso con bajas concentraciones de metales, bajo costo, de fácil operación, permitiendo la recuperación y reutilización del biosorbente así como la recuperación del metal y sin efectos perjudiciales sobre el medio ambiente, considerándose una posible alternativa de solución a la contaminación de los recursos hídricos (Salazar, 2017).

El carozo de aceituna (*Olea europaea*) es un residuo agroindustrial de bajo costo y fácil obtención, que según estudios han demostrado que posee una gran capacidad para retener iones metálicos (Romero, 2017), por lo que se pretende demostrar si tienen la capacidad de biosorber As (V), Pb (II) y Cd (II).

Rivera (2018) refiere que a partir de 2 kg de aceituna de la variedad sevillana se obtienen 300 g de carozo y, para producir 1 L de aceite de oliva se requiere aproximadamente 5 kg de aceituna. La empresa Aceitunas de Ilo S.A. produce 150 000 L de aceite de oliva al año, requiriendo 750 000 kg de aceituna para generarlos, por lo que se puede decir que la empresa genera 112 500 kg de carozo de aceituna anualmente, los cuales pueden ser utilizados como biosorbentes.

1.4. Hipótesis

Las características fisicoquímicas del carozo de aceituna (*Olea europaea*) tienen un efecto significativo en la biosorción de As (V), Pb (II) y Cd (II).

1.5. Variables

1.5.1. Variable independiente:

Caracterización fisicoquímica del carozo de aceituna (*Olea europaea*).

Indicadores

- Tamaño de partícula del carozo de aceituna*:* 300 µm 150 µm y 75 µm
- Concentración del carozo de aceituna*:* 5 g/L, 10 g/L y 15 g/L.

1.5.2. Variable dependiente:

Biosorción de As (V), Pb (II) y Cd (II).

Indicadores

- Porcentaje de biosorción de As (V), Pb (II) y Cd (II)

II. MARCO TEÓRICO

2.1. Antecedentes

2.1.1. Internacional

Santos-Domínguez et al. (2017), analizó la capacidad de remoción de arsénico (As V) en solución por la biomasa modificada del hongo *Aspergillus niger*. Obteniendo la mayor bioadsorción (69% con 1 mg/L del metaloide) a las 24 horas, a pH de 6.0, 28 °C y 1 g de biomasa modificada. Respecto a la temperatura, la más alta remoción fue a los 28 °C, con un 69% de remoción a las 24 horas. A mayor concentración de arsénico fue menor la remoción, y al aumentar la concentración del bioadsorbente, la remoción es más eficiente (96% con 5 g de biomasa). Además, removió eficientemente el metaloide in situ (56% de remoción en agua natural contaminada con 1 mg 100 mL-1 de As (V) en 24 horas con 1 g de biomasa). Por lo tanto, la biomasa modificada se puede utilizar para eliminar el arsénico de aguas residuales industriales.

Biron (2016), realizó la preparación, caracterización y aplicación del carozo de aceituna (*Olea europea L.*) como biosorbente en la remoción del colorante violeta de metilo de solución acuosa, obteniendo condiciones favorables usando 500 mg de adsorbente, velocidad de agitación 100 rpm, pH 8.0, tiempo de contacto de 45 min y concentración inicial del sorbato de 20 mg/L. Por lo que, en base al modelo de Liu la capacidad máxima de biosorción del carozo de aceituna fue de 28.6 mg/g y 38.3 mg/g para las temperaturas de 25 °C y 60 °C respectivamente, concluyendo que la aplicación del carozo de aceituna para eliminar el colorante de violeta de metilo de efluentes textiles sintéticos, fue eficiente, demostrando que se puede utilizar en el tratamiento de aguas industriales coloreadas.

Amar et al. (2020) evaluó los huesos de aceituna molidos, como biosorbente para la eliminación de metales pesados como Cd (II), Cu (II), Pb (II) y Cr (VI) de efluentes acuosos, investigando el efecto de los diferentes parámetros, como el tiempo de contacto, el pH, la cantidad de adsorbente y la concentración inicial de metal, en el proceso de sorción. Obteniendo el máximo porcentaje de remoción para 1 mg/L de cadmio, cobre y plomo, 77.4%, 80.5% y 94.5% respectivamente, a pH 6 con 5 g/L de sorbente. En el caso del Cr (VI) obtuvo un porcentaje de remoción del 46% en 2 h a pH 2 empleando mayor cantidad de adsorbente (10 g/L) y una

concentración inicial de 2 mg/L. Asimismo, obtuvo capacidades máximas de biosorción de 0.557, 0.3 y 0.581 mg/g para Cu (II), Cd (II) y Pb(II), respectivamente.

Al-Qahtani (2016) en su estudio, usando diferentes residuos de cortezas de frutas (cáscaras de plátano, kiwi y mandarina), obtuvo que la máxima eliminación se dio a una dosis de adsorbente de 2.0 g y una concentración inicial de 10 mg/L, el tamaño de partícula de 1 mm mostró una mayor capacidad de retención del metal, la eliminación del metal fue superior a pH 6.0. Concluyendo que el tamaño de partícula es un parámetro importante relacionado con la capacidad de biosorción, asimismo, la adsorción es drásticamente dependiente del pH, la dosis de adsorbente y el tiempo de contacto.

Singh et al. (2018) en su estudio, refiere que se han desarrollado varios métodos para la purificación del agua, pero se ha encontrado que el método de adsorción es eficiente y efectivo, utilizándose varios tipos de adsorbentes para eliminar diferentes contaminantes; por lo que la eficiencia de adsorción depende del tipo de adsorbente, adsorbato, pH de la solución, concentración de contaminante y temperatura.

2.1.2. Nacional

Salazar & Zea (2015) en su estudio concluyó que el factor que afecta en mayor proporción al proceso de biosorción fue el pretratamiento (NaOH y HCl), asimismo, estableció que los valores óptimos para el proceso de biosorción de Cadmio (II) y Plomo (II); el valor óptimo de pH fue 6,1 el tamaño de partícula fue la Fracción 1 y el tiempo de contacto determinado a partir de la cinética de biosorción se obtuvo a partir de los 40 min donde alcanzó el equilibrio.

Romero (2017) en su investigación utilizó pepa de aceituna molida también conocido como carozo de aceituna, con la finalidad de disminuir la concentración de metales Plomo y Zinc en efluentes de mina utilizando el método de un sistema discontinuo y con agitación constante. El proceso se realizó con tiempo de agitación de 60 y 90 min para distintos pesos de pepa de aceituna (5 g y 10 g) por cada 2 L de muestra de efluente. Obteniendo en promedio una eficiencia del 96,1% para

Plomo y 87,6% para Zinc. Concluyendo que la pepa de aceituna es eficiente para la absorción de metales Plomo y Zinc en efluentes mineros.

Rosas (2019) en su investigación analizó la posibilidad de emplear el hueso de olivo procesado también llamado carozo de aceituna, sometido a un pre-tratamiento básico, como removedor de iones cromo trivalente. A un pH 4 regulado con solución buffer, se estudió el efecto de la concentración de biosorbente utilizado (10 y 20 g/L), tamaño de partícula del biosorbente (250 y 296 µm) y el tipo de solución (sintética y real). De acuerdo a los resultados obtenidos, al tamaño de partícula de 250 µm y a una concentración de biosorbente igual a 20 g/L se obtuvo una remoción máxima de 67,84% de cromo (III) en una solución sintética; para la solución real (efluente) la remoción máxima se alcanzó a la misma concentración y tamaño de partícula hallada en la muestra sintética, cuyo valor alcanzó el 66.82% de remoción de cromo (III) y la remoción total del cromo (VI) presente, donde el tamaño de partícula resultó la variable con mayor significancia.

Delgado (2021) en su estudio aplicando hueso de aceituna natural también conocido como carozo alcanzó una remoción de As(V) del 99 al 99.7 % a condiciones de pH 9 en solución sintética de sulfuro de arsénico a concentración inicial de 50 g/L y dosis de biosorbente 50 g/L, y al aplicar estas condiciones optima en agua natural no logró remover nada, por lo que cambiar la evaluación a pH 7 y pH 5, alcanzando la remoción Arsénico del 7% a pH 7 principalmente, por lo que concluye que la pepa de aceituna es un muy buen adsorbente de arsénico (V).

2.2. Bases Teóricas

2.2.1. Metales pesados

La denominación "metal pesado" es ampliamente empleado en el ámbito científico. Según la definición más difundida, los elementos comprendidos bajo esta denominación presentan densidad mayor a 4 g/cm^3, con números atómicos por encima de 20, pesos atómicos mayores a 44.956, excluyendo a los grupos Alcalino y Alcalinotérreos (Soto-Benavente et al., 2020). Aunque algunos son imprescindibles para el desarrollo de las funciones vitales de los organismos, los denominados esenciales como cobalto, cobre, hierro, manganeso, molibdeno, zinc, vanadio y estroncio, en cantidades excesivas son perjudiciales e incluso letales para los seres vivos. Los metales pesados no esenciales comúnmente implicados en problemas de contaminación de las aguas subterráneas son: cromo, cadmio, mercurio, plomo, arsénico y antimonio (Pabón et al., 2020).

Los metales son persistentes, es decir, no pueden ser creados o degradados, ni mediante procesos biológicos ni antropogénicamente. Una vez que han entrado en los ecosistemas acuáticos, se transforman a través de procesos biogeoquímicos y se distribuyen entre varias especies con distintas características fisicoquímicas (Reyes et al., 2016). Incluso cuando se encuentran presentes en cantidades bajas e indetectables, la recalcitrancia y consiguiente persistencia de los metales pesados en cuerpos de agua, implica que a través de procesos naturales como la biomagnificación, su concentración pueda llegar a ser tan elevadas que comiencen a volverse tóxicas (Tapia, 2021).

Tamay (2019) menciona algunas de las principales actividades industriales generadoras de metales pesados como: la minería de metales, extracción de minerales, fundiciones, metalúrgica, alineaciones y aceros, gestión de residuos, galvanoplastia, pinturas y pigmentos y baterías. Por lo que su toxicidad va a depender de su especie química, persistencia o tendencia a bioacumularse, lo cual puede representar un riesgo para la salud humana y ambiental.

La OMS en el año 2010 publicó una relación de los diez contaminantes de mayor preocupación para salud pública, donde se encuentran al plomo, mercurio, cadmio y arsénico como los principales metales pesados (Instituto Nacional de Salud, 2019).

a) Arsénico

Es un elemento que se encuentra ampliamente distribuido en todo el medio ambiente. La presencia del arsénico en el agua se puede encontrar principalmente en forma inorgánica, como arsenito (As^{+3}) y arsenato (As^{+5}) (Medina-Pizzali et al., 2018); los arsenitos son más tóxicos que el arsenato esto se debe a que se juntan con mayor facilidad a los grupos sulfhídrico de las proteínas estos predominan en las aguas subterráneas, en cambio el As(V) se comporta como ácido débil, forma complejos con sulfuros y es estable en ambientes ricos de oxígeno como las aguas superficiales (Huallpa, 2017).

Debido a sus propiedades metálicas y no metálicas que posee el arsénico, se encuentra clasificado en el grupo de los metaloides. Puede estar en forma libre o asociado a otros minerales. Su distribución y contaminación en los mantos acuíferos es generado tanto de forma natural (erupciones volcánicas, aguas geotermales, composición de las rocas que están en inmersas en los pozos de las aguas subterráneas), como antropogénica (actividades agrícolas, mineras, industriales, quema de combustibles) (Martínez-Luévanos et al., 2018).

La exposición al arsénico deriva de varias fuentes como el uso y manufactura de pesticidas y herbicidas, minería y metalurgia, fundición y refinación de metales, uso de combustibles fósiles, uso de medicamentos y remedios, contacto con maderas prensadas y tratadas con preservantes arsenicales, ingesta de agua contaminada y alimentos, siendo estas dos últimas las formas de exposición no ocupacional (Medina-Pizzali et al., 2018).

La exposición humana al arsénico puede ocurrir mediante tres vías principales: por inhalación de aire, por ingestión de alimentos y agua, y por absorción dérmica. La exposición prolongada del arsénico tanto en la población general como en los trabajadores puede provocar lesiones específicas en la piel (cáncer en la piel, cáncer del pulmón). La exposición crónica del arsénico en el agua de bebida causa lesiones y los niveles de concentración de arsénico en orina, sangre, cabello y uñas se consideran como marcadores de exposición (Leguía & Puma, 2016). Las especies de arsénico orgánico, abundantes en los mariscos, son mucho menos dañinas para la salud y el cuerpo las elimina fácilmente (Santos-Domínguez et al., 2017).

b) Cadmio

Es un metal que forma parte del grupo IIB de la tabla periódica, con un peso atómico de 112.41; la forma iónica del cadmio (Cd^{2+}); se ha estimado que 300,000 t de cadmio son liberadas al medio ambiente cada año de las cuales 4,000 a 13,000 t son derivadas de las actividades humanas (Tapia, 2021).

Es un metal que no tiene función biológica esencial, pero que puede interferir con el desarrollo neurológico normal por diversos mecanismos. Se libera al medioambiente por la combustión de los combustibles fósiles, minería (procesamiento de metales más valiosos, como el Zinc y el Cobre), y fábricas de producción industrial, fangos de aguas residuales, fertilizantes con fosfatos, baterías de Níquel-Cadmio, pigmentos para elaborar tintes, uso en plásticos, entre otros. Se utiliza como pigmentos en 9%; en galvanización y electrodeposición en 7% y como estabilizador de plásticos en 1.2%. En el agua se encuentra con un estado de oxidación de +2 (Salazar & Zea, 2015).

El cadmio es persistente en el ambiente, pero no es un elemento esencial para ser humano por lo que al ser absorbido por el organismo puede provocar osteoporosis, enfisema pulmonar, cáncer de pulmón, cáncer de próstata, hipertensión, diversas cardiopatías y retraso en la habilidad verbal de los niños (Leguía & Puma, 2016).

En general, la población está expuesta al cadmio principalmente por dos vías: la oral a través del agua e ingesta de comida contaminada con cadmio (hojas de vegetales, granos, cereales, frutas, vísceras animales y pescado); la segunda vía es a través de la inhalación de partículas de cadmio durante las actividades industriales en personas laboralmente expuestas, mientras que en la población general, la inhalación es principalmente debida al humo de cigarro que contiene cadmio; por lo que la exposición e inhalación de este es considerado altamente peligroso (Reyes et al., 2016).

Asimismo, de acuerdo con el Instituto Nacional de Salud indica que alrededor de un 5% del cadmio en los alimentos es asimilado por el cuerpo humano, este porcentaje puede aumentar hasta el 15% si hay deficiencia de hierro. El cadmio se acumula principalmente en hígado y riñón. La toxicidad crónica del cadmio produce daño renal e hipertensión, así como lesiones óseas y pulmonares. Por lo que, los compuestos de cadmio han sido clasificados por la Agencia Internacional

de investigación de cáncer (IARC) como probablemente cancerígenos. La toxicidad del Cadmio depende de la concentración y el tiempo de exposición, sin embargo, presenta 04 características por las que se le considera altamente tóxico (Salazar, 2017):

- Efectos adversos para el hombre y medioambiente.
- Produce bioacumulación.
- Alta persistencia en el medio ambiente.
- Puede recorrer grandes distancias con el viento y en corrientes de agua.

c) Plomo

Es un elemento químico flexible que se funde con suma facilidad cuyo símbolo es Pb, número atómico 82, masa atómica 207.2, número de oxidación es +2 y +4, de color blanco azulado, con tendencia de color grisáceo (Licares, 2019). El plomo es uno de los metales más usados, ubicuos conocidos por los humanos, es detectable en prácticamente todas las fases del medio ambiente y los sistemas biológicos. Los niveles medio ambientales de plomo han sido incrementados al menos más de 1,000 veces en los últimos tres siglos como resultado de la actividad humana, el gran incremento ocurrió entre 1950 y 2000 (Calixto & Gaona, 2019).

La utilización de plomo anual está en tres millones de toneladas, el 40% se utiliza en forma metálica, 35% en compuestos químicos y 25% en aleaciones. En construcción se utiliza 12%; (pigmentos, soldadura suave, fabricaciones de forros para cables y otros), mientras 6%; para la fabricación de municiones, fabricación de juguetes y otros (Licares, 2019). El plomo es un metal altamente tóxico que está presente de forma natural en la corteza terrestre y que se acumula en el organismo a nivel de diversos órganos, como el cerebro, hígado, riñones y huesos donde produce graves enfermedades (Salazar & Zea, 2015).

La principal vía de exposición para la población general es por la ingesta de comida y aire, mientras que la exposición ocupacional a plomo ocurre en los trabajadores de plantas de esmaltado e industrial de refinería, manufactura de baterías, plásticos y pinturas. Los niños son en particular sensibles a los efectos de este metal para los cuales es considerado como un riesgo medio ambiental primario. El plomo ingresa al cuerpo a través de la absorción intestinal por medio de la ingestión; a los pulmones ingresa a través de la inhalación y en la piel por adsorción; el plomo que

ha ingresado al organismo es transportado por medio del torrente sanguíneo a todos los órganos y tejidos. Una vez que el plomo ha sido absorbido puede acumularse en huesos, dientes, hígado, pulmón, riñón, cerebro y bazo; asimismo, es capaz de atravesar la barrera hematoencefálica y placenta. La vida media de plomo puede ser considerada más larga en niños que en adultos, el plomo en la sangre tiene una vida estimada de 35 días, mientras que en tejidos blandos es de 40 días y en hueso de 20 a 30 años (Licares, 2019).

2.2.2. Tecnologías para remoción de metales pesados

En las últimas décadas, se han desarrollado varios métodos para eliminar los iones metálicos en el agua de bebida, principalmente basados en procesos físicos, químicos y biológicos. Las técnicas más comúnmente utilizadas para eliminar metales pesados del agua incluyen: precipitación química y filtración, reducción química, intercambio iónico, procesos de membrana y adsorción (Pabón et al., 2020).

Tabla 1. Principales tecnologías convencionales para la remoción de metales pesados del agua de bebida.

Método	Ventaja	Desventaja
Coagulación y Filtración	– Costo inicial relativamente bajo. Cuando se usa en sistemas a gran escala puede ser una tecnología costo-efectiva. – Operación relativamente simple (cuando se compara con las otras tecnologías listadas). – Químicos comúnmente disponibles.	– Tolerancia limitada a las variaciones de pH (para sulfuros) – Puede verse afectado por la presencia de sólidos suspendidos. – Se producen lodos tóxicos. – Baja efectividad, particularmente cuando las concentraciones son bajas (entre 1 y 100 mg/L) y especialmente para el As (III). – En algunos casos se requiere de pre-oxidación.
Oxidación química o reducción	– Proceso relativamente simple, de bajo costo, pero lento. – Oxida otras impurezas y elimina contaminación microbiana (cuando se usa cloro o similar como agente oxidante).	– Se requiere el uso de químicos. – Puede verse afectado por la presencia de solidos suspendidos. – La remoción de arsénico es parcial. – Sensible a las condiciones ambientales.
Intercambio iónico	– Técnica relativamente conocidas, definidas y comercialmente disponibles. – Efluente de alta pureza. – Alta efectividad.	– Tolerancia limitada a las variaciones de pH. – Puede verse afectado por la presencia de solidos suspendidos. – Produce residuos tóxicos. – Se requiere de instalación y regeneración. – Requiere de operación y mantenimiento altamente tecnificado. – Costo relativamente alto.
Procesos de membrana	– Técnica bien definida y alta eficiencia en la remoción – No produce residuos sólidos tóxicos – Capaz de remover otros contaminantes	– Tolerancia limitada a las variaciones de pH. – Puede verse afectado por la presencia de solidos suspendidos. – Costo de instalación y mantenimiento altos. – Operación y mantenimiento altamente calificados. – Se producen aguas residuales tóxicas.
Adsorción	– Relativamente conocida y comercialmente disponible (uso de sorbentes convencionales) – Alta efectividad. – Se puede obtener un efluente de alta pureza.	– Tolerancia limitada a las variaciones de pH. – Puede verse afectado por la presencia de sólidos suspendidos. – Produce materiales de residuos tóxicos. – Operación y mantenimiento altamente calificados. – Costo relativamente alto.

Fuente: (Sarria-Villa et al., 2020; Trelles, 2013)

2.2.3. Biosorción

La biosorción se plantea como una alternativa técnica y económicamente viable, tanto por su capacidad de depuración como por el moderado coste de operación que tiene y; así mismo, por ser considerada una tecnología "limpia" para la eliminación de metales pesados presentes en efluentes industriales (Salazar & Zea, 2015).

El término biosorción se refiere al fenómeno de captación pasiva de metales (orgánicos e inorgánicos) a partir de soluciones acuosas, en el que se usa material biológico: inertes o vivos (Salas & Sarcco, 2017).

Tabla 2. Ventajas y desventajas de la aplicación de biomasa inerte.

BIOMASA INERTE	
VENTAJAS	**DESVENTAJAS**
1. No necesita nutrientes.	1. Rápida saturación.
2. Procesos no gobernados por limitaciones metabólicas.	2. El secuestro por adsorción es sensible al pH.
3. La selección de la técnica de inmovilización no está gobernada por limitaciones de toxicidad.	3. El estado de valencia del metal no puede ser alterado biológicamente, por ejemplo, para dar formas menos solubles.
4. Los metales pueden ser liberados fácilmente y recuperados.	4. Las especies organometálicas no son susceptibles de degradación.
5. Procesos rápidos y eficientes en la retirada de metales, la biomasa se comporta como un intercambiador de iones.	5. La mejora de estos procesos biológicos es limitada ya que las células no efectúan un metabolismo; la producción de agentes adsorbentes ocurre durante la etapa de crecimiento.

Fuente: Tejada-Tovar et al. (2015)

La biosorción es un proceso fisicoquímico, que incluye los fenómenos de adsorción y absorción de moléculas o iones. Para que el proceso de biosorción se pueda realizar con éxito, debe existir gran afinidad entre biosorbente y el contaminante, ya que este debe ser atraído y enlazado, por diferentes mecanismos (Salas & Sarcco, 2017). Por otro lado, el uso de biomasa inerte presenta ciertas ventajas sobre las células vivas, debido a que no es necesaria la adición de nutrientes, la biomasa es inmune a la toxicidad o condiciones de operación adversas de operación, la recuperación de metales es más fácil por medio de tratamientos que permiten la regeneración de la biomasa (Aguilar & Flores, 2018).

2.2.3.1. Mecanismo de biosorción

La biosorción es un proceso que involucra dos fases, una sólida (sorbente) y otra líquida (solvente) que contiene la especie que a ser sorbida (Salazar, 2017). Por otro lado, la compleja estructura de los biosorbentes involucra el uso de diferentes mecanismos para la remoción de los diversos contaminantes, los cuales no han sido completamente comprendidos. Existen muchos grupos químicos funcionales que pueden atraer y secuestrar contaminantes, dependiendo del tipo de biosorbente, como amida, amina, carbonilo, carboxilo, hidroxilo, sulfhidrilo, fosfato y entre otros. Sin embargo, la presencia de estos grupos funcionales no garantiza una biosorción exitosa de los contaminantes (Dávila, 2019).

Con el paso de los años, se han sugerido distintos mecanismos de biosorción, como la adsorción física, intercambio iónico, complejación y microprecipitación; asimismo, se considera que en el proceso de biosorción de metales pesados puede aparecer más de uno de los mecanismos mencionados, razón por la cual, en muchos casos, es difícil explicar los mecanismos que tienen lugar en un proceso de biosorción establecido (Rosas, 2019).

2.2.3.2. Factores que influyen en la biosorción

El sistema se ve afectado precisamente por varios componentes que permiten o no pueden realizar una buena biosorción, tales como: componentes contaminantes (tamaño y valencia de los compuestos), parámetros físicos y químicos. (Temperatura, pH, tiempo de contacto, fuerza iónica) (Licares, 2019).

Tabla 3. Factores que Influyen en la Biosorción de contaminantes en sistema Bach

Factor	Efecto sobre la biosorción de contaminantes
pH de la solución	El pH creciente mejora la eliminación de metales catiónicos o tintes básicos, pero reduce el de los metales aniónicos o colorantes ácidos.
Temperatura	Generalmente mejora la eliminación biosorptiva de contaminante adsortivo al aumentar la actividad de la superficie y la energía cinética del adsorbato, pero que también puede dañar la estructura física del biosorbente.
Fuerza iónica	Reduce la remoción por biosorción al competir con el (ab)sorbato por los 'sitios de captura' del biosorbente.
Concentración inicial del contaminante	Cuando esta aumenta, incrementa la cantidad de contaminante biosorbido por unidad de peso de biosorbente, pero disminuye la eficiencia de eliminación.
Dosificación del biosorbente	Disminuye la cantidad de contaminante biosorbido por unidad de peso de biosorbente, pero aumenta su eficiencia de eliminación.
Tamaño del biosorbente	En procesos en sistemas en lote (sistema *batch*), las muestras de biosorbente de tamaño reducido son favorables debido a que incrementa el área superficial del biosorbente.
Aumento de la velocidad de agitación	En los sistemas acuosos apropiados mejora la tasa de eliminación biosortiva de la adsorción del contaminante, al minimizar la resistencia de transferencia de masa, pero puede dañar la estructura física del biosorbente.
Presencia de otros contaminantes en la solución	Incluida la competencia por sitios de unión u otras interferencias. El aumento de la concentración de contaminantes competidores normalmente reducirá la eliminación biosortiva del contaminante objetivo.

Fuente: Mondragón (2018).

a) Efecto del pH

El pH de la solución acuosa controla los procesos de adsorción de metales en diferentes adsorbentes siendo un factor importante, debido a que los iones de hidrógeno se constituyen en un adsorbato fuertemente competitivo. La adsorción de iones metálicos depende tanto de la naturaleza de la superficie adsorbente como de la distribución de las especies químicas del metal en la solución acuosa. El valor del pH de la fase acuosa es el factor más importante tanto en la adsorción de cationes como de aniones, siendo el efecto distinto en ambos casos. Así, mientras que la adsorción de cationes suele estar favorecida para valores de pH superiores a 4.5, la adsorción de aniones prefiere un valor bajo de pH, entre 1.5 y 4 (Tejada-Tovar et al., 2015).

Mancilla-Villa et al. (2017) refiere que en soluciones ácidas se produce una competencia de los iones H+ con los cationes metálicos por los sitios de intercambio. Al aumentar el pH, los metales pesados son removidos de la solución acuosa. Por lo tanto, la retención de los cationes metálicos aumenta en la medida que el pH sea más alto y se reduce al acidificarse el agua.

b) Efecto del tamaño de partícula

El tamaño de partícula del biosorbente afecta tanto a la capacidad de adsorción como a la velocidad de la reacción. La existencia de un mayor número de centros activos disponibles para la reacción y la mayor facilidad con que el adsorbato puede acceder a los centros activos, son las causas del aumento de la capacidad de retención con la disminución del tamaño de partícula (Salas & Sarcco, 2017).

Tejada Tovar et al. (2016), evaluó tres tamaños de partícula determinando que se obtiene una mayor capacidad de remoción de plomo a tamaños de partícula de 0.5 mm de zuro de maíz.

c) Efecto de la dosis de biosorbente

La dosificación de un biosorbente influye fuertemente en el grado de biosorción. En muchos casos, las dosis más bajas de biosorbente producen captaciones más altas. Un aumento de la concentración de biomasa generalmente aumenta la cantidad de soluto biosorbido, debido al aumento del área superficial del biosorbente, lo que a su vez aumenta el número de sitios de unión. Sin embargo, la

cantidad de soluto biosorbido por unidad de peso de biosorbente disminuye con el aumento de la dosis de biosorbente que puede deberse a la interacción compleja de varios factores. Un factor importante en dosis altas de sorbente es que el soluto disponible es insuficiente para cubrir completamente los sitios intercambiables disponibles en el biosorbente, lo que generalmente resulta en una baja absorción de soluto (Abdi & Kazemi, 2017).

2.2.4. Tipo de Biosorbente

Existe una gran cantidad de excedentes orgánicos provenientes del agro o de industrias, entre ellos, por ejemplo, los restos de frutas y hortalizas generados en el proceso productivo y el consumo. Estos se caracterizan por presentar compuestos como la lignina, la celulosa y la hemicelulosa, además de proteínas, azúcares y lípidos que a su vez están compuestos de grupos funcionales considerados intercambiadores iónicos, siendo los principales: carboxílicos, hidroxilos, amino y fenólicos. Estos residuos tienen como ventaja que pueden utilizarse con o sin tratamiento. Son de bajo costo y están fácilmente disponibles, pues muchos de estos se llevan a rellenos sanitarios. Algunos ejemplos de materiales biosorbentes de metales pesados son: cáscaras u otros excedentes de frutas como la manzana, banano, café, naranja, tallos de uva, aserrín, residuos de industria papelera, corteza o viruta de árboles, cascarilla de arroz y nuez, entre otros (Carvajal-Florez & Marulanda, 2020).

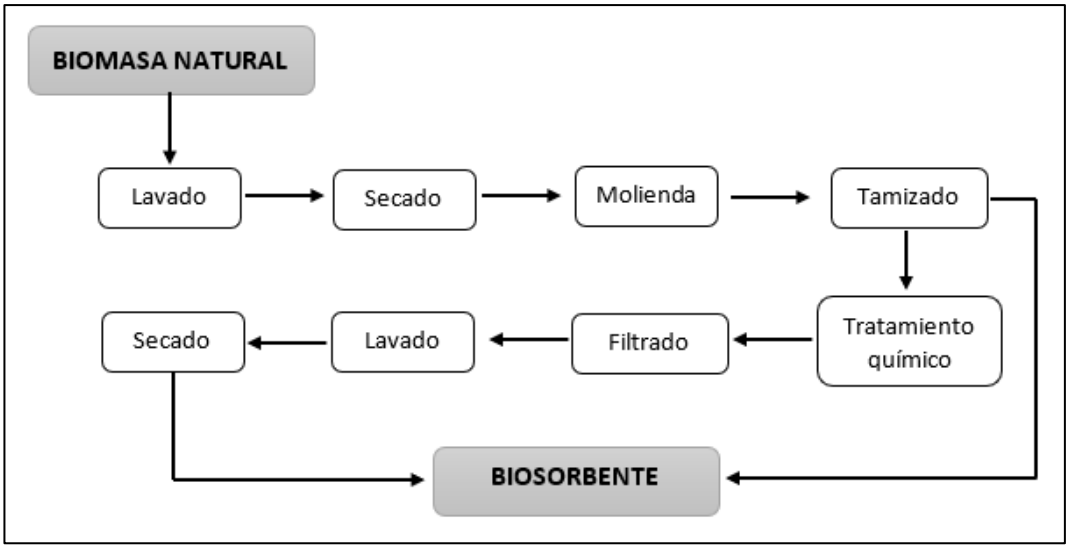


Figura 1. Diagrama de procesos para la preparación de biosorbente usando biomasas naturales (Rosas, 2019).

Estudios previos señalan que realizar el pretratamiento del biosorbente en la mayoría de los casos tiene como objetivo mejorar y aumentar la capacidad de biosorción. El pretratamiento puede ser un lavado con agua, con ácidos o con bases, o de temperatura Cuando el pretratamiento de la biomasa se realiza con agentes alcalinos aumenta su capacidad de biosorción con algunos metales (Hernández, 2019).

Torres et al. (2017) describe que la modificación de características químicas se puede realizar mediante:

- **Tratamiento Ácido:** Aumenta los grupos funcionales ácidos en la superficie del carbón activado y aumenta las propiedades quelantes con los iones metálicos, sin embargo, puede disminuir el área superficial y el volumen de poro. Se pueden llevar a cabo con la aplicación de ácido sulfúrico, ácido clorhídrico o nítrico.
- **Tratamiento Básico:** Puede producir reacciones que aumenten el número de grupos carboxílicos disponibles en la superficie del sólido, así como, aumentar la carga negativa superficial permitiendo una mayor retención de cationes. Se pueden llevar a cabo con la aplicación de hidróxido de sodio, calcio o de amonio.

Además de los mencionados, existen otros como lavado del biosorbente utilizando detergentes, tratamiento con compuestos orgánicos e inorgánicos como soda cáustica, metanol y formaldehido (Salazar & Zea, 2015).

A su vez la modificación de características físicas se puede realizar a través del calor lo cual permitiría aumentar el área superficial y el volumen de poro del biosorbente, pero ello, disminuye las moléculas de oxígeno de los grupos funcionales que se encuentran en la superficie. Asimismo, existen otros tratamientos físicos como calentamientos/ebullición, congelación/descongelación, secado, liofitilización, vacío, disrupción mecánica, etc (Salazar & Zea, 2015).

En las últimas décadas, varios residuos agrícolas han sido explorados como biosorbentes de bajo costo. Las investigaciones se han enfocado en el aprovechamiento de los materiales residuales y los subproductos que se generan a lo largo de las operaciones realizadas para utilizarlos como adsorbentes en su forma natural o modificados física o químicamente. Algunos biosorbentes no son

selectivos y se unen a una amplia gama de metales pesados sin prioridad específica, mientras que otros son específicos para ciertos tipos de metales, dependiendo de su composición química (Salazar, 2017).

2.2.5. Aceituna (*Olea europaea*)

El olivo es un árbol perennifolio que presenta de 4 a 8 m de altura según su variedad, pudiendo permaneces vivo durante cientos de años. Su tronco es grueso y la corteza de color gris a verde grisáceo, la ramificación natural tiende a producir una copa bastante densa, compuesta por hojas de forma lanceolada y apariencia coriácea que impiden la evaporación del agua (Barranco et al., 2017).

Clasificación taxonómica del Olivo (Horacio, 2020):

- Dominio: Eukaryota o Eucoriontes
- Reino: Plantae
- División: Magnoliophyta
- Clase: Magnoliophyta
- Orden: Lamiales
- Familia: Oleaceae
- Género: Olea
- Especie: O. europaea

La aceituna (*Olea europaea*) es un fruto del árbol de olivo que consta de tres partes (Salazar & Zea, 2015):

- **Epicarpio:** también denominado piel o cáscara, este es un tejido protector que representa alrededor del 1.0 al 3.0% del peso de la aceituna. La propia piel está cubierta por una capa de cera, que representa del 45 al 70% del peso de la piel. y contiene concentraciones variables de los principales pigmentos de ésta como: clorofila, carotenoides y antocianinas.
- **Mesocarpio:** también denominado carne o pulpa, junto con la piel representan la porción comestible de aceitunas, que comprende 70-80% de la fruta entera. Es una reserva de todos los constituyentes de ésta, tales como: agua, aceite, ácido oxálico, succínico, málico y cítrico, ácidos grasos libres, azucares como glucosa, fructosa entre otros componentes.

- **Endocarpio:** también denominado hueso o carozo representa del 18-22% del peso total. En éste, se encuentra la semilla o grano que contiene una alta cantidad de aceites (22-27 %).

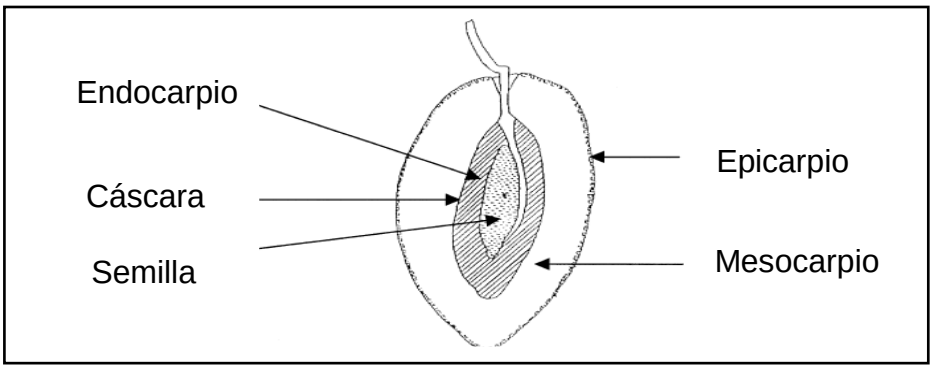


Figura 2. Corte transversal de la fruta del olivo.

Fuente: Salazar & Zea (2015)

El carozo de aceituna es uno de los residuos sólidos más importantes que genera la industria del olivar tanto la de aderezo como la de extracción de aceite, por lo que se han encontrado algunas formas de aprovechamiento debido a sus grandes volúmenes de generación. Por lo que la composición química del carozo de aceituna ha sido objeto de investigación (Rosas, 2019).

Tabla 4. Composición química del carozo de aceituna

COMPONENTE	%
Celulosa	29.79 – 37.46
Hemicelulosa	21.45 – 27.64
Lignina	20.63 – 26.16
Holocelulosa	21.69
Agua	5.43
Compuestos grasos	Negligible
Carbono	52.34
Hidrógeno	7.11
Nitrógeno	0.03
Azufre	<0.1
Oxígeno	40.47
Cenizas	0.37

Fuente: Biron (2016).

El Consejo Oleícola Internacional (COI) clasifica a las aceitunas de mesa en los siguientes tipos: verdes, color cambiante, tipo negras y ennegrecidas.

- Verdes: son las aceitunas de frutos recogidos durante el ciclo de maduración, antes del envero y cuando han alcanzado un tamaño normal. Estas aceitunas son firmes, sanas y resistentes a una suave presión entre los dedos y no tienen otras manchas distintas de las de su pigmentación natural. La coloración del fruto podrá variar del verde al amarillo paja.
- De color cambiante: obtenidas de frutos con color rosado, rosa vinoso o castaño, recogidos antes de su completa madurez, sometidos o no a tratamientos alcalinos y listas para su consumo.
- Negras: obtenidas de frutos recogidos en plena madurez o poco antes de ella, pudiendo presentar, según la zona de producción y época del acopio, un color negro rojizo, negro violáceo, violeta oscuro, negro verdoso o castaño oscuro.
- Ennegrecidas por oxidación: son las obtenidas de frutos que no estando totalmente maduros han sido oscurecidos mediante oxidación y han perdido el amargor mediante tratamiento con lejía alcalina, debiendo ser envasadas en salmuera y preservadas mediante esterilización con calor.

Según el Ministerio de Comercio Exterior y Turismo, en el Perú las variedades de olivo son en su mayoría de origen europeo y provienen especialmente de España, Italia y Portugal. Las principales variedades cultivadas son la Sevillana, Ascolana y Liguria, que se describen a continuación.

- Sevillana: Es la variedad más antigua del país conocida como "criolla", se produce en varios lugares: Huaral, Ica, Pisco, Bella Unión, Yauca, La Ensenada, Mejía, Mollendo, Ilo y Tacna. El árbol es de tamaño grande, de color negro-morado intenso a la madurez, es la mejor variedad para la preparación de aceitunas botija, machacada y seca por todos los métodos criollos, estos tipos de conservas de aceitunas son las de mayor demanda en el mercado nacional.
- Ascolana Ternera: Es una de las principales variedades italianas de mesa. Árbol de tamaño mayor que mediano, rústico, de producción semi-temprana, autofértil. Es una variedad apta para conserva, produciendo frutas

de buenas características, pero de cutícula muy delicada y pulpa blanca, que se madura fácilmente al ser cosechada, se utilizada en las irrigaciones de la Ensenada y Tacna.

- Liguria: Es una variedad aceitera introducida al país procedente de Chile. Árbol de gran tamaño, muy productivo. Utilizada exclusivamente para extraer aceite.

Tabla 5. Características fisicoquímicas del carozo sucio, con pulpa y finos, y el mismo carozo después de su limpieza.

PARÁMETRO	CAROZO DE ACEITUNA SUCIO	CAROZO DE ACEITUNA LIMPIO
Humedad (%)	21.04	18.87
Cenizas (%)	0.74	0.55
Volátiles (%)	81.22	83.96
Carbono (%)	51.1	52.0
Hidrógeno (%)	5.8	5.7
Nitrógeno (%)	0.20	0.14
Azufre (%)	0.019	0.018
Oxígeno (%)	410.9	41.7
Cloro (mg/kg)	2248	200
Contenido graso (%)	0.07	0.32
Aluminio (mg/kg)	1.62	3.23
Bario (mg/kg)	1.08	1.08
Calcio (mg/kg)	606.85	590.18
Hierro (mg/kg)	0	0
Magnesio (mg/kg)	30.75	70.41
Fósforo (mg/kg)	53.94	86
Potasio (mg/kg)	169.92	1294.85
Silicio (mg/kg)	0	0
Sodio (mg/kg)	2178.73	12.88
Titanio (mg/kg)	3.24	2.69

Nota: Todos los parámetros son expresados en base seca, excepto la humedad.

Fuente: Mata (2015).

2.2.6. Tipo de metal

Las propiedades físicas y químicas de los metales condicionan su comportamiento en disolución que, a su vez, da lugar a una interacción diferente con la superficie del sólido. Como consecuencia, la capacidad de retención de los sólidos depende también del tipo de metal que se considere. Algunos autores han relacionado la diferencia de afinidad de algunos sólidos por ciertos metales con la electronegatividad del metal (Salas & Sarcco, 2017).

2.3. Definición de términos

- **Biosorbente:** Son materiales naturales disponibles en grandes cantidades, o ciertos productos residuales de operaciones industriales o agrícolas, que pueden ser utilizados con el fin de la captura de contaminantes, debido a su bajo costo (Calixto & Gaona, 2019).
- **Biosorción:** Es un proceso fisicoquímico que incluye fenómenos de adsorción y absorción de moléculas y iones; y ocurre cuando los cationes de los metales se unen por interacciones electrostáticas a los sitios aniónicos que se encuentran en los biosorbentes. Estos sitios que sirven como centros activos para la biosorción se encuentran ubicados en los grupos carboxilo, hidroxilo, amino, sulfónico, que forman parte de la estructura de la mayoría de los polímeros de origen natural (Vásquez, 2019).
- **Carga Catiónica:** Los oligoelementos o micronutrientes son necesarios en pequeñas cantidades para los organismos, pero tóxicos una vez pasado ciento limite. Las plantas superiores requieren de 7 oligoelementos principalmente para su subsistencia. Pueden dividirse en dos grupos: los elementos que forman cationes (Fe, Mn, Zn, Cu) y los que forman aniones (Cl, B, Mo) (Mejía, 2016).
- **Carozo de aceituna:** Corresponde al endocarpio de la aceituna, pero es comúnmente llamado carozo de aceituna. Es uno de los residuos sólidos más importantes que produce la industria del olivo, tanto la de mesa como la de extracción de aceite, por lo que debido a su producción masiva se han encontrado algunos métodos para su aprovechamiento. El carozo de aceituna triturado también se utiliza como biosorbente (Rosas, 2019).

- **Cenizas:** Es un término analítico equivalente al residuo inorgánico que queda después de calcinar la materia orgánica, es decir son todos aquellos componentes no volátiles (sales, iones, etc.) que, a unas condiciones de determinadas, sometida la muestra a calores extremos, siguen permaneciendo presentes, aunque sea en forma de cenizas. La cantidad depende de la cantidad de sodio, potasio y fósforo entre otros metales y sales contenidos en la muestra. En algunos casos se determina el contenido de ciertos macrominerales como calcio, fósforo y magnesio; los cuales se analizan generalmente mediante espectrofotometría de absorción atómica o colorimetría. En general, las cenizas suponen menos del 5% de la materia seca de los alimentos (Rosario & Delgado, 2017).
- **Desmetoxilación:** Es la eliminación de grupos metoxilo de cadena corta de la pectina. La primera etapa de dicha hidrólisis es la eliminación de un número variable de grupos metoxilos, quedando finalmente como ácido poligalacturónico, también llamado ácido péptico, completamente libre de metoxilo, que corresponde a la siguiente reacción (Licares, 2019):

$$R\text{-}COOCH3 + NaOH = R\text{-}COO^- + CH3OH + Na^+$$

- **Fósforo en Residuos Agrícolas:** Es un nutriente esencial para el crecimiento y desarrollo de las plantas (Álvaro, 2019). Gran parte del fósforo disponible es absorbido por los constituyentes del suelo. El aporte de fósforo de fuentes externas al suelo incluye tanto fertilizantes minerales como estiércoles, residuos y otros materiales (Brady & Weil, 2016). Existe una necesidad por cubrir los requerimientos de un elemento esencial en nuestras vidas, lo que ha potenciado la reutilización del fósforo contenido en los residuos orgánicos, pero teniendo en consideración los problemas medioambientales que puede provocar este cambio (Álvaro, 2019).
- **Hierro en Residuos Agrícolas:** El hierro en las plantas es un microelemento esencial para su desarrollo. Su papel es clave porque interviene en la síntesis de la clorofila y participa en otros procesos enzimáticos y metabólicos sin los cuales las plantas no pueden llevar a cabo su ciclo vital. La deficiencia de hierro se manifiesta en forma de clorosis férrica, pero ésta no se produce por su ausencia en el suelo sino a causa de

su baja disponibilidad como hierro asimilable por la planta. El hierro en las plantas tiene como función principal la generación de clorofila. Cuando existe carencia de hierro las hojas más jóvenes se vuelven de un color amarillento ante la incapacidad de la planta de producir clorofila. Cuando la clorosis férrica es más severa la pérdida de coloración puede afectar a las hojas más adultas. Con el tiempo también puede producirse necrosis, desecación y caída de estas, algo que termina por afectar a la producción. El hierro es uno de los elementos más abundantes en la tierra. Está presente en la mayoría de los suelos, pero en una forma insoluble, es decir se encuentra bloqueado y no puede ser asimilado por las raíces (SEIPASA, 2021). El hierro no es asimilable para la planta en suelos con altas concentraciones de carbonatos y bicarbonatos, que disminuyen su solubilidad y movilidad. El pH del suelo es el que determina la disponibilidad del hierro en las plantas y del resto de micronutrientes. La cantidad de hierro asimilable disminuye a medida que se incrementa la alcalinidad del suelo. Así, cuanto más ácido es el suelo mayor es la cantidad de hierro a disposición de la planta (SEIPASA, 2021).

- **Metales:** En cuanto a la densidad, no todos son tóxicos, incluso hay algunos metales que el cuerpo humano necesita, pero en general se puede decir que los metales minerales, son tóxicos. Cuando se dice que los metales pesados son tóxicos, se refiere a su relación con el medio ambiente, en esta relación los metales pesados como el mercurio, se reconocen altamente peligrosos para el medio ambiente, lo mismo pasa con el plomo, que se considera tóxico en contacto directo con el ser humano, y por ende expuesto al medio ambiente, causa daños irreparables. El cadmio y el talio, que también son metales pesados, si bien se encuentran en menor proporción, también son dañinos para el medio ambiente. Metales pesados como el cobre, zinc y cromo, a pesar de ser muy usados, en la industria, pero en contacto directo con el ser humano causa problemas de salud, que son irreparables. Metales de menor peso, como berilio y el aluminio, a pesar de no ser enteramente pesados, al estar expuestos al ser humano generan toxicidad, lo mismo pasa con el arsénico, que es un semimetal (Atte, 2021)

- **Potasio en Residuos Agrícolas:** Es un macronutriente esencial que requieren las plantas para alimentarse y ejecutar sus funciones vitales. El potasio mejora el régimen hídrico de la planta y aumenta su tolerancia a la sequía, heladas y salinidad. Las plantas bien provistas con K sufren menos de enfermedades (Chiriguay, 2020).
- **Residuos agroindustriales:** Son materiales de desecho de la industria agrícola. Particularmente por su contenido de celulosa, muestran potencial capacidad de sorción para varios contaminantes. son una opción viable para la remediación de agua y aguas residuales, en lugar de usar carbón activado o resinas de intercambio iónico; debido a su única composición química, disponibilidad en abundancia, naturaleza renovable, bajo costo y efectividad (Salazar, 2017).
- **Sistema batch:** Conocido también como prueba de jarras. Este sistema, consisten en mezclar y agitar una cantidad determinada de compuesto a adsorber con disoluciones a diferentes concentraciones del soluto estudiado. En la mayoría de las investigaciones se trabaja en batch debido a la rapidez del proceso a la hora de sacar resultados y poder trabajar a escala muy reducida en cuanto al uso tanto del adsorbente como del adsorbato (Saavedra, 2019).

III. METODOLOGÍA

3.1. Tipo y nivel de investigación

Por su finalidad la presente investigación es aplicada, porque busca la aplicación o utilización de los conocimientos existentes, a la vez que se adquieren otros (Vargas, 2009), es decir, dar a conocer qué características físico-químicas del carozo de aceituna (*Olea europaea*) permiten la biosorción de As (V), Pb (II) y Cd (II).

Por el método de manipulación de datos la presente investigación es cuantitativa, debido a que se obtendrán datos producto de la medición de las variables, que serán analizados mediante método estadístico, permitiendo confirmar o rechazar la hipótesis planteada.

La presente investigación por su naturaleza es explicativa por que busca describir el comportamiento y establecer una relación causal de las variables dependiente e independiente.

3.2. Ámbito temporal y espacial

El presente estudio de investigación se desarrolló durante los meses de diciembre de 2019 a noviembre de 2021, en el Laboratorio de procesos industriales y ambientales y el Laboratorio de suelos de la Escuela Profesional de Ingeniería Ambiental de la Universidad Nacional de Moquegua (Filial Ilo).

3.3. Población y muestra

La población está conformada por el total de los residuos agroindustriales de carozo de aceituna generados por las productoras de aceituna del Valle de El Algarrobal.

El tipo de muestreo corresponde al no probabilístico por conveniencia según el criterio del investigador. Según Otzen & Manterola (2017), la muestra por conveniencia permite seleccionar las muestras de casos accesibles, fundamentado en la conveniente accesibilidad y proximidad de los sujetos para el investigador.

En este caso, se trabajó con una muestra de 21.5 kg de carozo de aceituna, residuo agroindustrial del procesamiento de crema de aceituna.

3.4. Instrumentos

3.4.1. Materiales

- Bandejas Inox.
- Bureta de automática Dr. Schilling, marca Fortuna.
- Crisol de Porcelana
- Desecador de vidrio con silica gel.
- Embudo de filtración de vidrio.
- Espátula para pesaje de muestra.
- Fiola de 100 mL, 500 mL y 1 L.
- Frasco de vidrio de 4 L.
- Frasco de plásticos, color blanco de 250 mL.
- Matraz Erlenmeyer de 125 mL y 250 mL.
- Papel filtro cuantitativo, filtración rápida N° 388
- Papel filtro cuantitativo, filtración semi-rápida N° 389.
- Papel filtro cuantitativo, filtración lenta N° 390
- Papel Parafilm.
- Pinzas para crisoles de mango largo de 50 cm
- Pipeta volumétrica de 5 mL y 10 mL
- Pizeta.
- Probeta de 100 mL.
- Soporte Universal
- Tamices A.S.T.M. de N° 50, 100 y 200.
- Vaso precipitado de 100 mL, 250 mL, 500 mL.
- Vidrio de reloj

3.4.2. Reactivos

- Agua destilada.
- Agua oxigenada al 3%.
- Agua ultrapura.
- Ácido Ascórbico P.A., marca Merck.
- Ácido Clorhídrico P.A., marca Merck.
- Indicador azul de bromotimol P.A.
- Fosfato dihidrógeno de potasio P.A, marca Merck.

- Hidróxido de sodio P.A., marca JT Beaker.
- Molibdato de Amonio P.A., marca Merck.
- Nitrato de Potasio P.A., marca Merck.
- Solución Buffer pH 10.
- Solución de ácido nítrico.
- Solución de Etilendiaminotetraacético (EDTA), marca Merck.
- Solución de Tiocianato de Amonio, marca Merck
- Solución estándar de Arsénico, Ácido de arsénico, marca Supelco.
- Solución estándar de Plomo, Nitrato de plomo, marca Merck.
- Solución estándar de Cadmio, Nitrato de cadmio, marca Supelco.
- Solución estándar de hierro, marca Merck.
- Indicador Negro de Eriocromo T (NET).
- Tartrato antimonil P.A., marca Merck.

3.4.3. Equipos

- Agitador de Tamices, marca Matest.
- Agitador magnético con calefacción con placa cerámica, marca Velp Scientifica.
- Agitador orbital, vaiven intercambiables, marca Lab Companion OS-3000.
- Analizador de humedad, con 2 decimales, precisión de 0.01%, marca Sartorius, modelo MA37-1.
- Balanza Analítica, sensibilidad 0.1 mg, marca Sartorius, modelo Entris 2241-1S.
- Balanza Electrónica de 40 kg, marca Opalux.
- Cabina de seguridad de extracción de gases, marca ESCO, modelo EFD-4B8.
- Espectrofotómetro Genesys 10S UV-VIS, marca Thermo.
- Estufa, Marca Pol-Eko-Aparatura SP.J.
- Molino de martillos, marca Vulcano.
- Medidor multiparámetro portátil, marca HACH, modelo HQ40D.
- Mufla, marca Protherm Furnaces, modelo PLF 150/9.

3.4.4. Otros

- Balde de 20 L, transparente, con dispensador.
- Bolsa Zic Ploc con cierre hermético.
- Cocina eléctrica, marca Renaware.
- Colador de plástico de 21.5 cm.
- Molino manual, marca Corona.
- Olla de 6 L, marca Renaware.

3.5. Procedimientos

La presente investigación constó de 07 etapas que se describen a continuación:

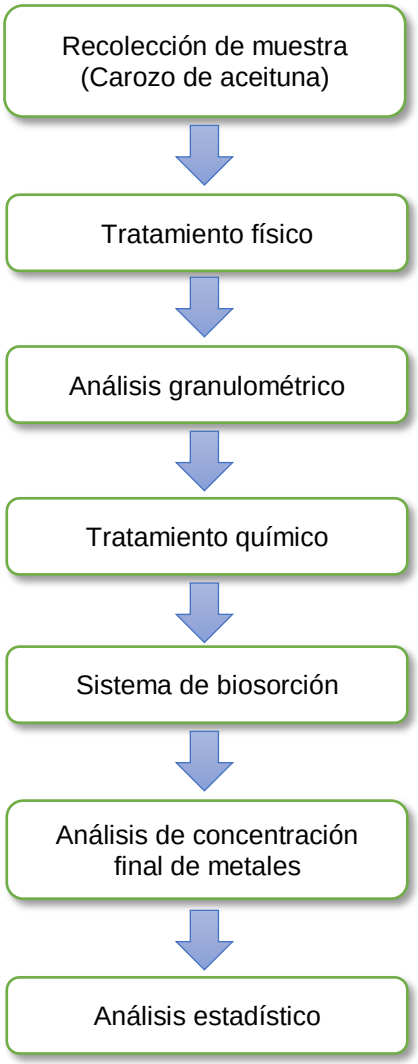


Figura 3. Diagrama de flujo de la biomasa del carozo de aceituna (*Olea europaea*).

3.5.1. Recolección de muestra

La muestra de carozo de aceituna fue obtenida de la empresa procesadora "Aceitunas de Ilo S.A.", ubicada en el distrito de El Algarrobal, provincia de Ilo. Basándose en pruebas experimentales previas se recolectó 21.5 kg de este residuo agroindustrial, producto del procesamiento de la crema de aceituna negra (Sevillana), en el cual contiene restos de pulpa, piel y el carozo de aceituna que será utilizado en la presente investigación.

3.5.2. Caracterización fisicoquímica del carozo de aceituna (*Olea europaea*)

3.5.2.1. Tratamiento físico

a) Lavado con fricción con agua potable

El residuo agroindustrial fue colocado en dos baldes de 20 L, se agregó 15 L de agua potable para el primer lavado y para los siguientes 10 L de agua potable en cada una, y mediante movimientos de fricción manual se procedió a retirar la pulpa del carozo. En el agua de lavado la piel y los restos de pulpa se ubicaron en la superficie (Rosas, 2019), por lo que utilizando un colador fue retirado poco a poco, este procedimiento se repitió 4 veces, hasta obtener el carozo limpio de color café claro (Figura 32) libre de restos de pulpa y piel, y un agua de lavado traslucido.

b) Lavado con Agua Destilada y/o Osmotizada

Posterior a ello se dejó reposar la muestra en 8 L de agua destilada por 24 h (Rosas, 2019). Pasado este tiempo, se pudo observar que el agua quedó ligeramente pigmentada, y se procedió a escurrir.

c) Lavado con agua caliente

Para eliminar materia orgánica soluble en agua y grasa presente, se colocó 4 kg de carozo limpio en una olla y se agregó 5 L de agua destilada, utilizando una cocina eléctrica se hizo hervir durante 60 min (Salazar & Zea, 2015), pasado ese tiempo se enjuagó con agua destilada, dos veces, y finalmente se escurrió.

d) Secado

El carozo limpio fue distribuido bandejas inox, y se colocaron en la estufa a 105 °C por 24 horas para la eliminar la humedad (Huallpa, 2017).

3.5.2.2. Análisis granulométrico

El carozo de aceituna limpio y seco, en su interior lleva una semilla que debe ser retirada para quedarnos sólo con el carozo (Salazar & Zea, 2015), para ello se realizó el siguiente procedimiento:

a) Pretriturado

Empleando un molino manual, se trituró partiendo a la mitad el carozo de aceituna entero sin dañarlo, para separar la semilla del interior del carozo de aceituna.

b) Tamizado

El carozo pretriturado, se colocó en el colador y se agitó ligeramente a fin de separar el polvillo generado por el triturado.

c) Extracción de la semilla de la pepa de aceituna

Se procedió a seleccionar manualmente separando a un lado el carozo limpio y por otro, las semillas.

d) Triturado del carozo limpio

El carozo limpio, seco y sin semilla se llevó a triturar a un molino de martillo para reducir su tamaño a casi pulverizado.

e) Granulometría o tamizado del carozo triturado.

Con tamices A.S.T.M. N° 50, 100 y 200, se apilaron y colocaron en el agitador de tamices durante 15 min, separando la muestra en tres fracciones con tamaños de partícula de 75 µm, 150 µm y 300 µm, respectivamente, los cuales fueron almacenados en envases herméticos plásticos para su posterior tratamiento.

Del proceso de obtención del biosorbente se evaluó el porcentaje de pérdida de la biomasa, que fue determinado por la diferencia entre el peso de la muestra inicial y el peso de la muestra final (en cada paso realizado) aplicando la ecuación de acuerdo con (Anexo 3), así como el rendimiento general del carozo de aceituna mediante la aplicando la fórmula del Anexo 4 (Hernández, 2019).

3.5.3. Tratamiento químico

3.5.3.1. Procedimiento de Pretratamiento

Las 03 fracciones obtenidas del carozo de aceituna fueron pretratadas en relación de 100 mL de solución NaOH (0.1 N) por cada gramo de biosorbente (Salazar & Zea, 2015) y se siguieron los siguientes pasos:

- Se pesó 35 g de biosorbente y se colocó en un frasco de vidrio de 4 L, se adicionó 3.5 L de solución de NaOH (0.1N), para luego colocarlo en el agitador magnético a 600 rpm, logrando una agitación homogénea de toda la solución. Se dejó en agitación por 24 h a temperatura ambiente.
- Posterior al tiempo transcurrido, se procedió a decantar por 4, 3 y 2 h para los tamaños de partícula 75 µm, 150 µm y 300 µm respectivamente, para evacuar el agua sobrenadante lo más limpio y traslúcido posible.
- A fin de eliminar el excedente de solución alcalina, se realizaron tres (03) lavados con agua destilada repitiendo el paso anterior, hasta alcanzar pH neutro en el agua de lavado (Salazar & Zea, 2015).
- Para la medición de pH del agua de lavado, se tomó 100 mL del agua sobrenadante del tercer lavado y fue filtrado con papel filtro poroso y luego papel filtro fino y se midió el pH.
- Finalmente, luego del lavado, se procedió a secar el biosorbente a 60 ºC en la estufa por 24 h (Rosas, 2019) en bandejas de vidrio; para su adecuada conservación se almacenó el biosorbente con valores de 5-6% de humedad en bolsas herméticas.

Durante el proceso de pretratamiento de las fracciones del carozo de aceituna se produjo una pérdida de biosorbente, la cual fue determinado por la diferencia entre el peso de la muestra inicial (antes del pretratamiento) y el peso de la muestra final (después del proceso de tratamiento básico) de acuerdo con la ecuación del Anexo 3 (Hernández, 2019).

3.5.4. Determinación de pH del biosorbente

La determinación del pH se realizó de acuerdo a la norma NTE INEN 1519:1987. En un matraz Erlenmeyer se pesó 2 g de carozo de aceituna y agregó 18 mL de agua destilada, se colocó en agitación a 150 rpm por 30 min, culminado el tiempo se dejó reposar la solución durante 10 min, y se procedió a realizar la medición por el

método del potenciómetro (Ramón, 2018), este procedimiento se aplicó al carozo de aceituna sin tratamiento y con tratamiento.

3.5.1. Determinación de Cenizas

La determinación de cenizas totales del material biosorbente (carozo de aceituna procesado) se realizó mediante el método gravimétrico, siguiendo la metodología descrita por los métodos oficiales de análisis de la AOAC 2.173, 2005. El método se basa en la destrucción de la materia orgánica presente en la muestra por calcinación y determinación gravimétrica del residuo (Rosas, 2019).

Se pesó de 1 g de biosorbente en un crisol de porcelana previamente preparado y con peso conocido, posterior a ello se llevó a la mufla a 600 °C durante 4 h. Se retiró el crisol de la mufla, se dejó enfriar ligeramente y luego se colocó en un desecador de sílica gel como agente para controlar la humedad. Se completó el enfriamiento hasta temperatura ambiente y se procedió al pesaje para el cálculo de cenizas de la muestra (Anexo 6).

3.5.2. Determinación de Calcio y Magnesio

Este método nos permite determinar la dureza total de alimentos previo tratamiento (cenizas disueltas en medio ácido), mediante la titulación de las sales de calcio y de magnesio con una solución valorada de EDTA (Etilendiaminotetracetico), con solución amortiguadoras buffer (pH 10) e indicador específico para dureza total Negro de Eriocromo T (NET), según normativa IDEAM – Dureza total en agua con EDTA por volumetría – TP0341-2007-Versión 02.

Se disolvió las cenizas obtenidas en el crisol a temperatura ambiente con 5 mL de agua y 5 mL de ácido clorhídrico concentrado, se cubrió con vidrio reloj e hirvió cuidadosamente 5 min en la placa calefactora. Una vez alcanzada temperatura ambiente, se transfirió cuantitativamente a un matraz aforado de 100 mL con agua destilada y se aforó.

Posterior a ello se midió con una pipeta volumétrica 10 mL de muestra previamente tratada (cenizas disueltas en medio ácido según procedimiento), se vertió en un matraz de 250 mL, se adicionó 10 mL de buffer de pH = 10 y se agregó 3 gotas del indicador, en este caso NET, cuidadosamente se agitó y finalmente se tituló con EDTA, hasta que cambie de color morado rojizo a un azul.

Reacción durante la titulación

$$Ca^{+2} + C_{10}H_{14}O_8N_2Na_2 \rightarrow \prod C_{10}H_{10}O_8N_2Na_2Ca + 2\ H^+$$

Reacción con el indicador

$$C_{10}H_{14}O_8N_2Na_2 + C_{20}H_{12}O_7N_3NaS \rightarrow \prod C_{30}H_{22}O_{13}N_5Na_3S + 2H_2O$$

3.5.3. Determinación de Hierro total

La determinación de Hierro Total según Norma Técnica Ecuatoriana Voluntaria Determinación de Hierro Total Soluble. NTE INEN 1908:2013-INEN, basado en los iones férricos en presencia de los iones tiocianato dan lugar a la formación de complejos intensamente coloreados de rojo de acuerdo a la siguiente reacción:

$$Fe3+ + nSCN- \longrightarrow Fe(SCN)3+n$$

Curva de Calibración:

Los patrones de calibración se prepararon colocando las siguientes alícuotas:

Volumen Sol. Standard (mL)	Volumen Final Patrón (mL)	Concentración Sol. Patrón (mg/L)
1	100	0.5
2	100	1.0
3	100	1.5
4	100	2.0

Se transfirió 1, 2, 3 y 4 mL de solución standard de hierro a fiolas aforados de 100 mL y diluyó con 10 mL de agua destilada.

En otra fiola aforado de 100 mL se agregó 10 mL de agua destilada empleado como blanco. A cada fiola aforado, en el orden indicado y mezclado después de cada agregado, se colocó 5 mL de ácido nítrico (1:1); 50 mL de agua destilada, 1 mL de agua oxigenada (3%) y 20 mL de SCNNH4 y llevó a 100 mL y se mezcló.

Medición de la absorbancia de los patrones:

Se transfirió una porción de cada solución al tubo de lectura y medió la absorbancia contra el blanco a 480 nm, inmediatamente de desarrollado el color. Se graficó la absorbancia en función de los miligramos de hierro de cada solución patrón.

Preparación de muestra:

Se disolvió las cenizas obtenidas en el crisol a temperatura ambiente con 5 mL de agua y 5 mL de ácido clorhídrico concentrado, se cubrió con vidrio reloj e hirvió cuidadosamente por 5 min en la placa calefactora. Una vez alcanzada temperatura ambiente, se transfirió cuantitativamente a un matraz aforado de 100 mL con agua destilada y se aforó.

Procedimiento de Muestra:

Se transfirió 10 mL de la solución anterior a una fiola de 100 mL, se agregó ácido nítrico (1:1) 5 mL, se adicionó 45 mL de agua ultra pura y se agitó.

Se agregó 1 mL de agua oxigenada y mezcló. Luego se agregó 20 mL de tiocianato de amonio, y se aforó con agua ultra pura a 100 mL y se mezcló.

Finalmente, se transfirió una porción adecuada al tubo de lectura (celda de absorción de luz de 1 cm) y se medió la absorbancia a 480 nm. Con el valor obtenido se buscó en la curva de calibración los miligramos de hierro presentes en la solución incógnita.

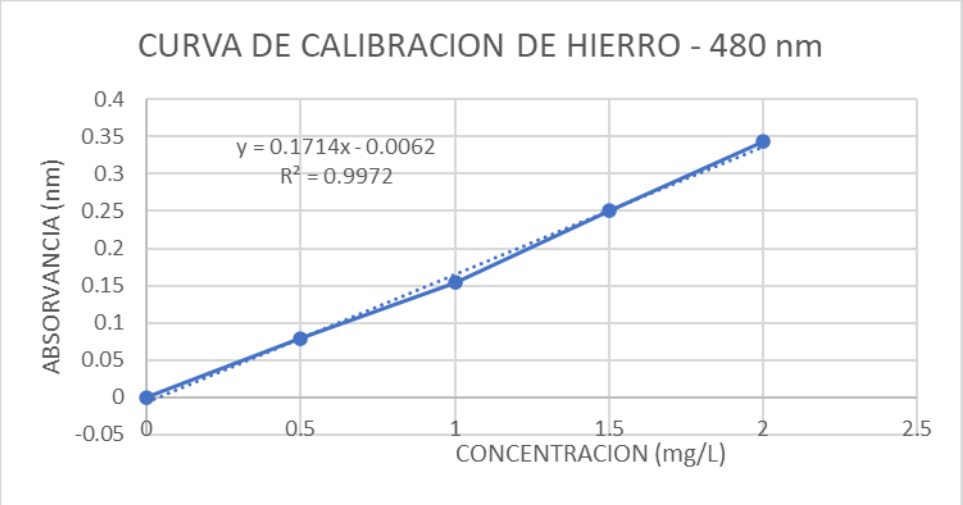


Figura 4. Curva de calibración para calcular la cantidad de Hierro en la muestra

Concentración (mg/L)	Absorbancia (nm)
0	0
0.5	0.079
1	0.154
1.5	0.25
2	0.343

Pendiente (m) = 0.17.14

Intersección (b) = 0.0062

$$Y = mX + b$$

$$X = (Y - b)/m$$

3.5.4. Determinación de Fósforo total

La determinación del Fósforo Total en alimentos según la Norma Colombiana IDEAM TP0340 Fósforo Total en Agua por Digestión Ácida Método del Ácido Ascórbico. 2004. Versión 02, Basado en Método AOAC Nº 985.11 aplicado en el procedimiento basado en la formación de un complejo coloreado de fosfomolibdato que en presencia de ácido ascórbico se reduce a azul de molibdeno y cuya absorbancia se lee a una longitud de onda de 885 nm.

Preparación de muestra:

Se disolvió las cenizas obtenidas en el crisol a temperatura ambiente, con 5 mL de agua y 5 mL de ácido clorhídrico concentrado, se cubrió con vidrio reloj e hirvió cuidadosamente 5 min en la placa calefactora. Una vez alcanzada temperatura ambiente, se transfirió cuantitativamente a un matraz aforado de 100 mL con agua destilada y se aforó.

Curva de Calibración:

Se secó 2 g de fosfato dihidrógeno de potasio a 105 ºC durante 2 h.

Se pesó 0.816 g de KH_2PO_4 y enrasó a 1 L (solución estándar I).

Se preparó una solución con µmol/L a partir de la solución anterior (Solución Estándar II).

Se preparó soluciones de concentraciones: 0.60, 1.20, 1.8, 2.4, 3.0, 3.6 y 0.42 µmol/L a partir de la solución Estándar II.

Luego se tomó 25 mL de cada solución y agregó 2.5 mL de la mezcla de reactivos (Anexo 9), se agitó y esperó 30 min.

Se tomó lectura de la absorbancia en el espectrofotómetro a una longitud de onda de 885 nm, utilizando una celda de 1 cm. Y se halló el factor R por regresión lineal.

De la Muestra:

Se preparó la mezcla de reactivos, de acuerdo con el Anexo 9 calculado para 12 muestras.

A 25 mL de muestra se agregó 2.5 mL de la mezcla de reactivos y se agitó. Después de 30 min, se midió el coeficiente de absorbancia (extinción) de la muestra a 885 nm empleado un espectrofotómetro y usando una celda de 1 cm de paso para muestras concentradas.

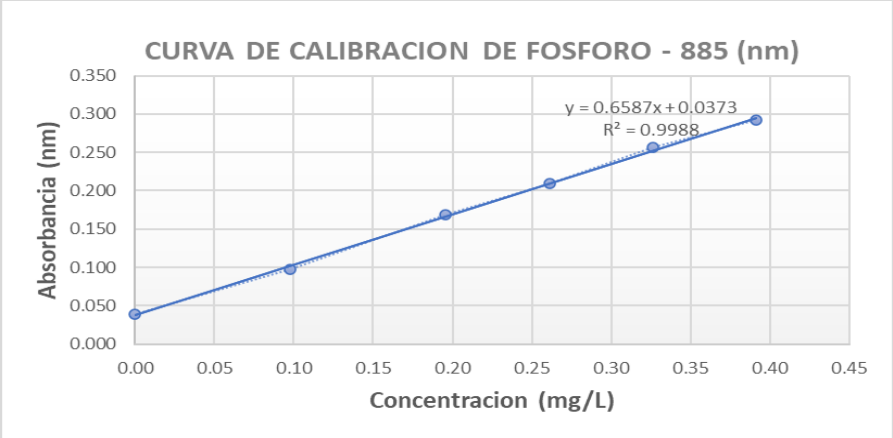


Figura 5. Curva de calibración para calcular la cantidad de Fósforo en la muestra.

Concentración (mg/L)	Absorbancia (nm)
0.00	0.039
0.10	0.097
0.20	0.169
0.26	0.209
0.33	0.256
0.39	0.292

Pendiente (m) = 0.6587

Intersección (b) = 0.0373

$$Y = mX + b$$
$$X = (Y - b)/m$$

3.5.5. Determinación de Peso equivalente y Acidez Libre

Para la determinación del peso equivalente por titulación y de acidez libre se empleó la técnica de Owens.

Se pesó en un vidrio de reloj 500 mg de biosorbente, se trasladó a un matraz Erlenmeyer de 250 mL y agregó 5 mL de alcohol 96% para humedecerlo. Luego se agregó 1 g de cloruro de sodio P.A. y mezcló. Se agregó 100 mL de agua destilada, luego se mezcló bien evitando las proyecciones sobre las paredes del matraz, y se agregó 6 gotas de solución de NaOH (0.1 N) hasta la aparición de color azul estable por 20 segundos. Finalmente se guardó esta solución para la determinación del contenido de metoxilo.

Para el cálculo del peso equivalente y acidez libre se aplicaron las fórmulas del Anexo 11.

3.5.6. Determinación del contenido de metoxilo

De la solución empleada para la determinación del peso equivalente, se agregó 25 mL de NaOH (0.25 N). Se agitó y tapó el matraz Erlenmeyer, y se dejó en reposo por 30 min a temperatura ambiente. Luego se agregó 25 mL de solución de ácido clorhídrico 0.25 N, se agitó y seguidamente se tituló con solución de NaOH 0.1 N hasta la aparición de color azul estable por 20 segundos.
Para el cálculo respectivo se aplicó la fórmula del Anexo 12.

3.5.7. Experimento de biosorción

3.5.9.1. Preparación de Sorbato

A partir de soluciones estándar de concentración 1000 ppm de Arsénico, Cadmio y Plomo, se preparó por dilución, soluciones de 50 ppm de cada metal por separado, para ajustar el pH a 6.8, se añadió el buffer fosfato de 0.2 M de acuerdo con la tabla de proporciones de Sigma-Aldrich (Anexo 13), se agitó y verificó el pH.

3.5.9.2. Biosorción por sistema batch

El sistema de batch para el proceso de biosorción se armó de acuerdo con el diseño experimental.

Tabla 6. Diseño experimental

Tratamiento	Variables	
	Tamaño (µm)	Dosis (g/L)
1	75	5
2	75	10
3	75	15
4	150	5
5	150	10
6	150	15
7	300	5
8	300	10
9	300	15

En matraces de 250 mL se añadió 200 mL de sorbato y se agregó el biosorbente de acuerdo con los tratamientos establecidos. Los tratamientos se prepararon por triplicado y por cada metal. Luego se colocaron en el agitador orbital a 200 rpm, por 24 h a temperatura ambiente. Posterior a ello, las muestras se filtraron, y se almacenaron en frascos de plástico blanco para el análisis respectivo.

3.5.9.3. Análisis de concentración final de metales

Las muestras fueron enviadas al laboratorio CERPER S.A. acreditado por INACAL para la cuantificación de los de metales (Arsénico, Plomo y Cadmio).

3.5.9.4. Determinación de porcentaje de biosorción de Arsénico (V), Cadmio (II) y Plomo (II)

Se realizó mediante la aplicación de la siguiente fórmula:

$$\%R = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100$$

Dónde:

R: Biosorción o adsorción

Ci: Concentración inicial del sistema.

Cf: Concentración final del sistema.

3.6. Análisis de datos

Para el almacenamiento de los datos se usó las hojas de cálculo de Microsoft Excel. Para el análisis estadístico y los gráficos se realizó utilizando el OriginPro versión 2021b y MINITAB V19. Las estadísticas descriptivas se presentan como media ± desviación estándar (DE). La significancia estadística se determinó en un nivel de probabilidad, $p < 0.05$.

Se realizó un análisis de varianza (ANOVA) para dos factores para evaluar el efecto del tamaño de partícula (75 µm, 150 µm y 300 µm), concentración del carozo de aceituna (5 g/L, 10 g/L y 15 g/L) y de la interacción entre ambos (tamaño*concentración) en la biosorción de As (V), Cd (II) y Pb (II). Aquellos tratamientos que tuvieron significancia estadística ($p<0.05$) se realizó la prueba de Tukey post-hoc, para determinar el efecto de los niveles de cada factor a un nivel de confianza del 95%.

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Resultados

4.1.1. Caracterización fisicoquímica del carozo de aceituna (*Olea europaea*)

4.1.1.1. Tratamiento físico

Los procedimientos aplicados para la obtención del biosorbente de carozo de aceituna provocaron una reducción respecto al residuo agroindustrial recolectado, que se detallan en la siguiente tabla:

Tabla 7. Porcentaje de pérdida del carozo de aceituna por procedimiento

Procedimiento	Peso (kg)		%Pérdida
	Inicial	Final	
Residuo agroindustrial recolectado	21.530	-	0.00%
Lavado con fricción	21.530	11.680	45.75%
Lavado con agua destilada	11.680	11.620	0.51%
Lavado con agua caliente	11.620	10.485	9.77%
Secado	10.485	8.020	23.51%
Pre-triturado (separación de polvillo y semilla)	8.020	7.060	11.97%
Triturado en molino de martillo	7.060	6.700	5.10%
Tamizado de carozo triturado	6.700	4.980	25.67%

La tabla anterior muestra que la variación más importante se da en el proceso de lavado por fricción manual del residuo agroindustrial con una pérdida del 45.75%, los cuales corresponden a los restos de pulpa y piel impregnados en carozo de aceituna. Asimismo, la cantidad de semilla y polvillo extraído alcanza la cantidad de 1 kg aproximadamente. Del proceso de tamizado se obtuvo que 4.980 kg de la muestra cumplen con el tamaño de partícula requerido.

Tabla 8. Distribución de muestra tamizada por tamaño de partícula.

Tamaño de partícula	Cantidad (kg)	Porcentaje
75 µm	1.895	38.05%
150 µm	1.324	26.59%
300 µm	1.761	35.36%
Muestra total obtenida del tamizado	4.980	100.00%

Finalmente, de los datos obtenidos, tenemos que el rendimiento del carozo de aceituna como biosorbente es del 31.12%, cabe precisar que el porcentaje (25.67% - Tabla 7) registrado en el procedimiento de tamizado, no corresponde necesaria a "pérdida", sino que representa la muestra con tamaño de partícula >300 µm, es decir, no pasaron el tamiz del tamaño requerido para el presente estudio, por lo que puede volver a ser procesado en el molino de martillo para su utilización.

4.1.1.2.Tratamiento químico

Los tratamientos químicos limpian la superficie de los biosorbentes y eliminan los compuestos lignocelulósicos de los mismos (Martín-Lara et al., 2013), provocando una reducción de la masa del carozo de aceituna. El tratamiento de carozo natural con NaOH provocó una pérdida de masa de 12.77% en promedio de las fracciones tratadas. Asimismo, es importante señalar que la disminución de la muestra se debe a la pérdida durante la manipulación de muestras (principalmente en el lavado).

Tabla 9. Porcentaje de pérdida de masa durante el pre-tratamiento.

Tamaño de partícula	Muestra inicial	Muestra final			%Pérdida
	Carozo natural (g)	Carozo tratado (g)	pH (*)	%Humedad	
75 µm	210.00	180.00	7.09	5.22	14.29
150 µm	210.00	183.00	7.29	6.29	12.86
300 µm	210.00	186.57	7.06	5.36	11.16

(*) El pH corresponde al agua de lavado.

4.1.1.3. Determinación de pH del carozo de aceituna

En el Tabla 10, muestra que el carozo de aceituna en su estado natural o sin tratamiento posee un pH ácido de 4.10, y al ser sometido a tratamiento básico pasa a un pH alcalino de 9.21.

Tabla 10. PH del carozo de aceituna (*Olea europaea*) sin tratamiento y con tratamiento.

Condición	Tamaño de Partícula	Lectura 1	Lectura 2	Lectura 3	PH Promedio	PH Final
Sin Tratamiento	75 µm	4.08	4.08	4.07	4.08	4.10
		4.08	4.08	4.07	4.08	
	150 µm	4.09	4.12	4.12	4.11	
		4.10	4.11	4.10	4.10	
	300 µm	4.09	4.1	4.1	4.10	
		4.12	4.14	4.14	4.13	
Con Tratamiento	75 µm	9.08	9.07	9.06	9.07	9.21
		9.05	9.05	9.04	9.05	
	150 µm	9.37	9.38	9.37	9.37	
		9.34	9.35	9.34	9.34	
	300 µm	9.23	9.23	9.23	9.23	
		9.18	9.19	9.19	9.19	

4.1.2. Determinación del contenido catiónico, ceniza, peso equivalente, acidez libre y grupos metoxilo del carozo de aceituna (*Olea europaea*).

4.1.2.1. Determinación del contenido catiónico

En la Tabla 11, se observa el contenido catiónico del carozo de aceituna (*Olea europaea*) con tratamiento y sin tratamiento en relación con el hidróxido de sodio (NaOH) y el tamaño de partícula (75 µm, 150 µm y 300 µm). El promedio del porcentaje de Ca y Mg fluctúa entre 20 ± 0.1 % – 30 ± 2.9 %. En la figura 6 se observa que no existe diferencias significativas (p>0.05) entre % Ca y Mg en los tratamientos. En relación con el tamaño de partícula sin tratamiento se observa que existe diferencias significativas (p<=0.05) en el % Ca y Mg entre el tamaño de 75 µm y 300 µm), con tratamiento no existe diferencias significativas (p>0.05) entre los tamaños de partícula.

Tabla 11. Contenido catiónico del carozo de aceituna (*Olea europaea*) sin tratamiento y con tratamiento.

Condición	Tamaño (µm)	Ca y Mg (% *10^{-2}) Media ± DE	P (mg/kg) Media ± DE	Fe (mg/kg) Media ± DE
sin tratamiento	75	30 ± 2.9	62.009 ± 3.302	24.109 ± 0.084
	150	26 ± 2.8	63.266 ± 1.204	8.292 ± 1.067
	300	20 ± 0.1	49.047 ± 2.078	3.256 ± 1.641
con tratamiento	75	28 ± 0.1	0.000 ± 0.000	16.019 ± 0.056
	150	28 ± 0.1	0.000 ± 0.000	11.408 ± 1.615
	300	30 ± 2.9	0.000 ± 0.000	1.512 ± 0.826

Los datos se expresan como media ± desviación estándar (DE).

En relación con el contenido de fósforo se observa que no presenta concentraciones de P (mg/kg) para el carozo de aceituna sometido con tratamiento del NaOH (Tabla 11 y Figura 7), el carozo de aceituna sin tratamiento se observa que presenta mayor contenido de P (63.266 ± 1.204 mg/kg) para el tamaño de partícula de 150 µm, existen diferencias significativas (p<=0.05) entre los diferentes tamaños de partícula.

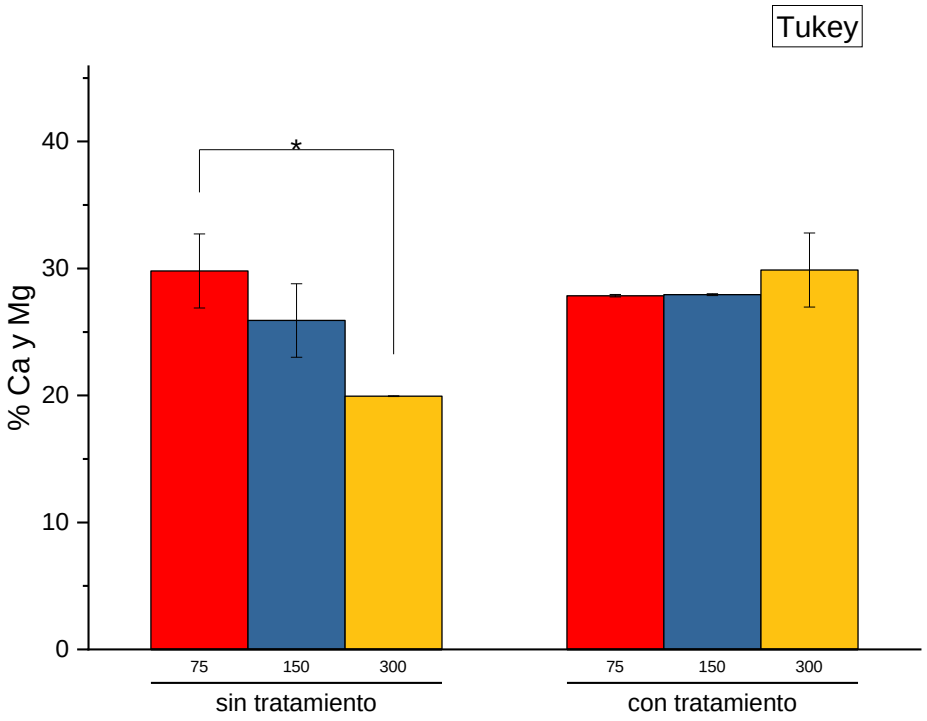


Figura 6. % Ca y Mg presente en el carozo de aceituna (*Olea europaea*) en relación con el tamaño de partícula (75 µm, 150 µm y 300 µm) y con el tipo de tratamiento (* p<=0.05; ** p<=001, *** p<=0.001).

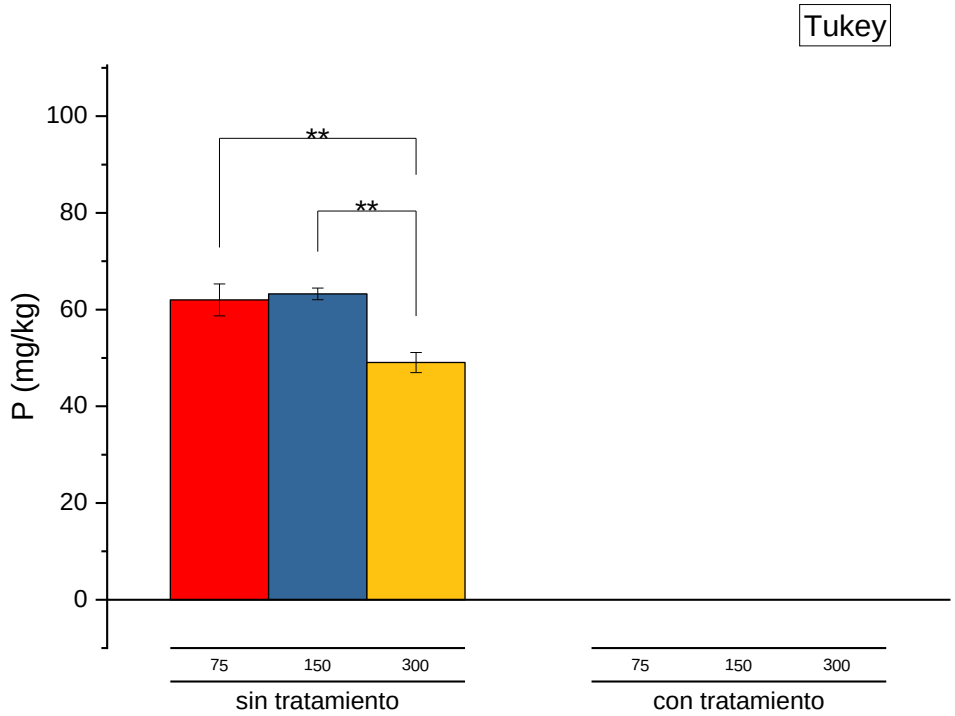


Figura 7. Concentración de P (mg/kg) presente en el carozo de aceituna (*Olea europaea*) en relación con el tamaño de partícula (75 µm, 150 µm y 300 µm) y con el tipo de tratamiento (* p<=0.05; ** p<=001, *** p<=0.001).

En relación con el contenido de hierro (Fe) se observa que existen diferencias significativas entre el carozo de aceituna en forma natural y sometido con NaOH (Tabla 11 y Figura 8). El carozo de aceituna sin tratamiento y con tratamiento se observa que presentan mayor contenido de Fe (24.109 ± 0.084 mg/kg y 16.019 ± 0.056 mg/kg) para el tamaño de partícula de 75 µm respectivamente (Tabla 3) y existente diferencia altamente significativas (p<=0.001) entre los tamaños de partícula para el carozo natural y con tratamiento tal como se observa en la Figura 8.

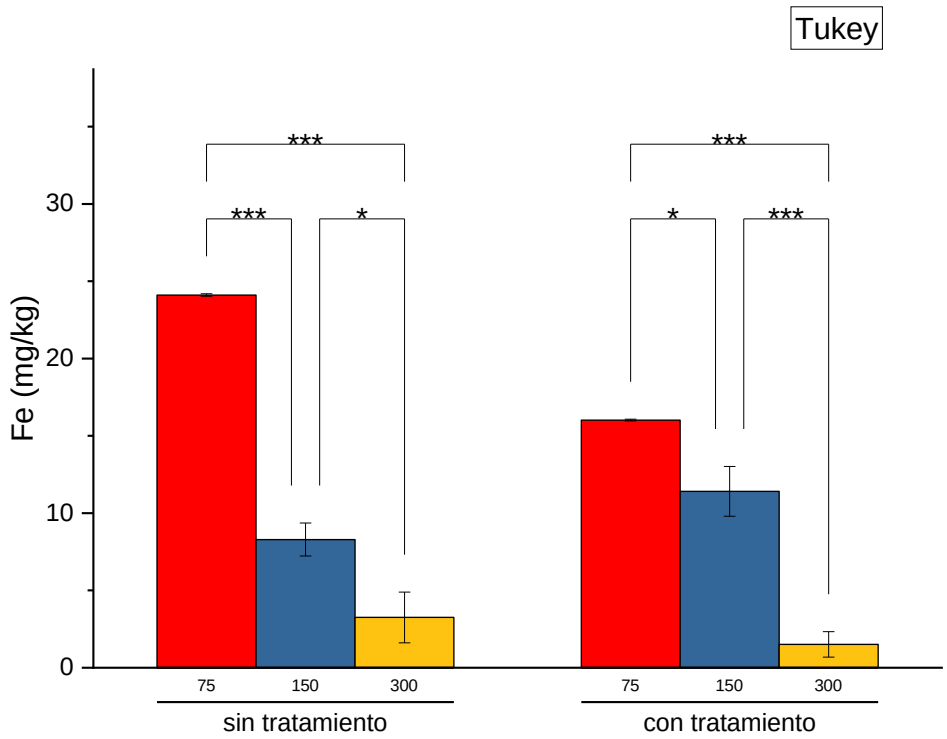


Figura 8. Concentración de Fe (mg/kg) presente en el carozo de aceituna (*Olea europaea*) en relación con el tamaño de partícula (75 µm, 150 µm y 300 µm) y con el tipo de tratamiento (* p<=0.05; ** p<=001, *** p<=0.001).

4.1.2.2. Determinación del contenido de ceniza, peso equivalente, acidez libre y grupos metoxilo del carozo de aceituna (*Olea europaea*).

En la Tabla 12, se observa que el porcentaje de ceniza, peso equivalente, acidez libre y grupos metoxilo del carozo de aceituna (*Olea europaea*) sin tratamiento y con tratamiento de hidróxido de sodio (NaOH) y con los diferentes tamaños de partícula (75 µm, 150 µm y 300 µm). Los mayores % de ceniza (1.542 ± 0.051 % - 1.484 ± 0.047 %) se observan en el carozo de aceituna con tratamiento en comparación al carozo natural (0.563 ± 0.008 % - 0.563 ± 0.008) en relación con el tamaño de partícula el mayor % de ceniza se observa con el tamaño de 75 µm (0.874 ± 0.011 % y 1.542 ± 0.051 %) respectivamente con tratamiento y natural (Figura 9). Existen diferencias significativas ($p<=0.05$) entre el tamaño de 75 µm y 300 µm para el carozo en forma natural, para el carozo con tratamiento se observa que no existe diferencias significativas ($p>0.05$) con el tamaño de partícula en relación % de ceniza.

Tabla 12. Porcentaje de ceniza, peso equivalente, acidez libre y metoxilo del carozo de aceituna (*Olea europaea*) sin tratamiento y con tratamiento

Condición	Tamaño (µm)	Ceniza (%)	Log_{10}(Peso Eq.)	Acidez Libre (Carboxilos libres mEq/g)	Metoxilo (%)
		Media ± DE	Media ± DE	Media ± DE	Media ± DE
Sin tratamiento	75	0.874 ± 0.011	5.046 ± 0.000	0.009 ± 0.000	4.387 ± 0.022
	150	0.732 ± 0.033	5.071 ± 0.036	0.009 ± 0.001	3.643 ± 0.022
	300	0.563 ± 0.008	5.349 ± 0.069	0.005 ± 0.001	3.767 ± 0.022
Con tratamiento	75	1.542 ± 0.051	0.000 ± 0.000	0.000 ± 0.000	2.449 ± 0.044
	150	1.512 ± 0.152	0.000 ± 0.000	0.000 ± 0.000	2.341 ± 0.022
	300	1.484 ± 0.047	0.000 ± 0.000	0.000 ± 0.000	1.566 ± 0.022

Los datos se expresan como media ± desviación estándar (DE).

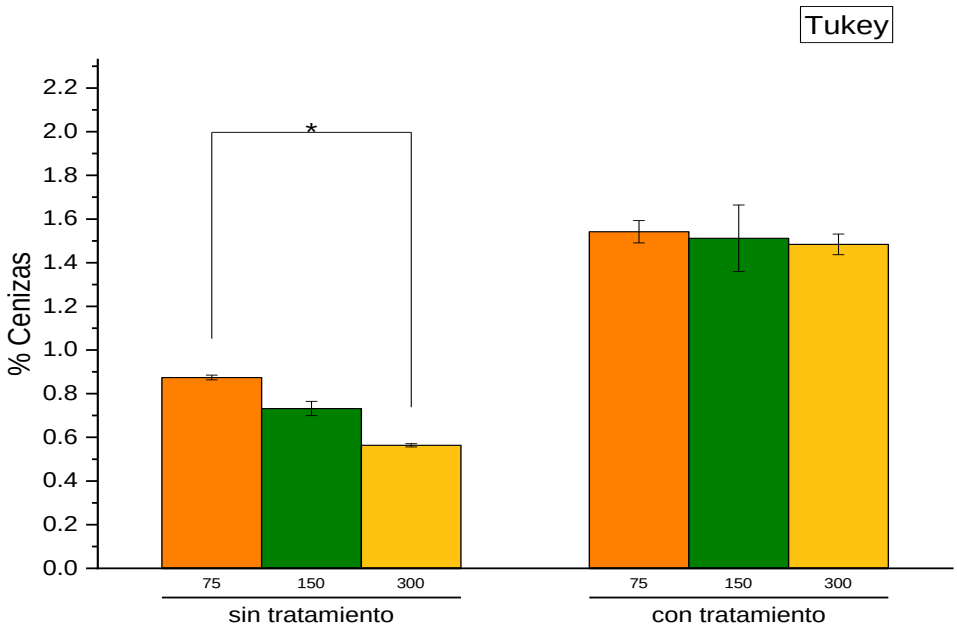


Figura 9. Porcentaje de ceniza presente en el carozo de aceituna (*Olea europaea*) en relación con el tamaño de partícula (75 µm, 150 µm y 300 µm) y con el tipo de tratamiento (* p<=0.05; ** p<=001, *** p<=0.001)

En la Tabla 12 y Figura 10, se observa que el peso equivalente para el carozo en forma natural los valores están entre 5.046 - 5.349 Peso eq. Presentado diferencias significativas (p<=0.05) entre los tamaños de partícula (75 µm, 150 µm y 300 µm). Para el carozo con tratamiento se observa que no presenta valores para el peso equivalente para los diferentes tamaños de partícula.

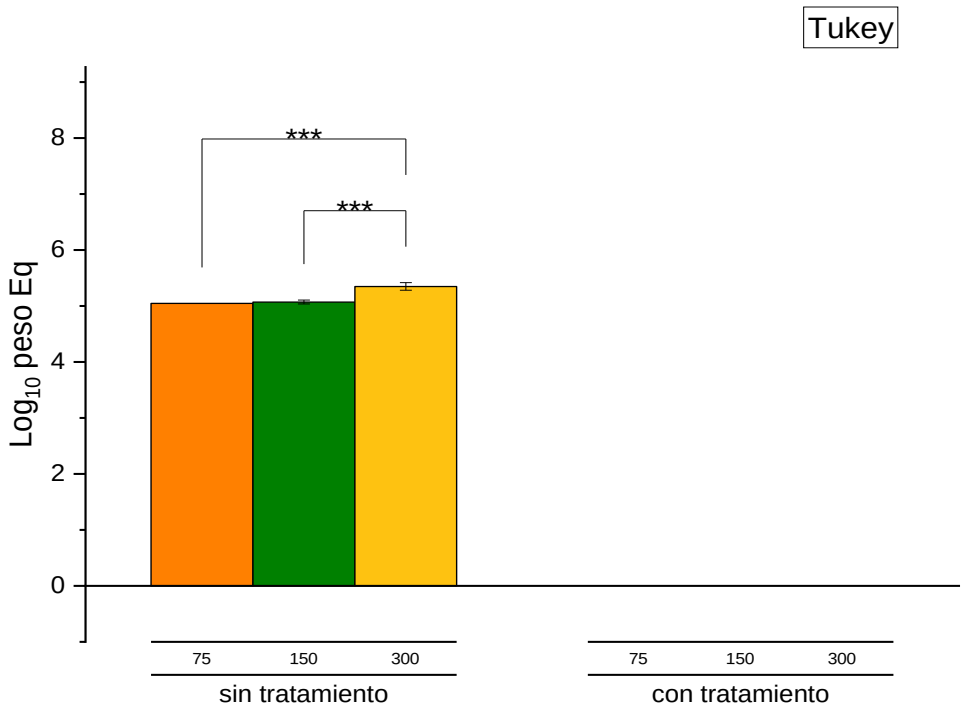


Figura 10. Peso equivalente presente en el carozo de aceituna (*Olea europaea*) en relación con el tamaño de partícula (75 µm, 150 µm y 300 µm) y con el tipo de tratamiento (* p<=0.05; ** p<=001, *** p<=0.001).

En la Tabla 12 y Figura 11, se observa que la acidez libre para el carozo en forma natural los valores están entre 0.005 – 0.009 Carboxilos libres mEq/g. Presentado diferencias significativas (p<=0.05) entre los tamaños de partícula (75 µm, 150 µm y 300 µm). Para el carozo con tratamiento se observa que no presenta valores para la acidez libre para los diferentes tamaños de partícula.

En la Tabla 12 y Figura 12, se observa que los mayores % de metoxilo está entre 3.767 ± 0.022 % - 4.387 ± 0.022 % para el carozo sin tratamiento. Para el carozo con tratamiento se observan que él % de Metoxilo está entre 2.449 ± 0.044 % - 1.566 ± 0.022 %. En relación con el tamaño de partícula el mayor % de metoxilo se observa para el tamaño de 75 µm, 4.387 ± 0.022 % y 2.449 ± 0.044 % respectivamente tanto para el carozo con tratamiento y natural (Figura 12). Existen diferencias significativas (p<=0.05) entre los diferentes tamaños de partícula.

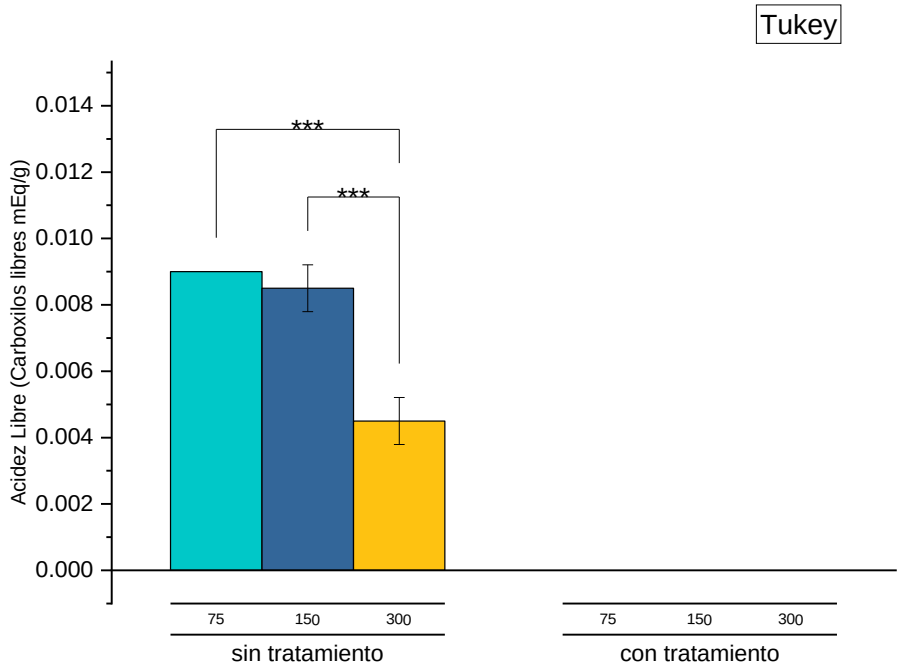


Figura 11. Acidez libre presente en el carozo de aceituna (*Olea europaea*) en relación con el tamaño de partícula (75 µm, 150 µm y 300 µm) y con el tipo de tratamiento (* p<=0.05; ** p<=001, *** p<=0.001).

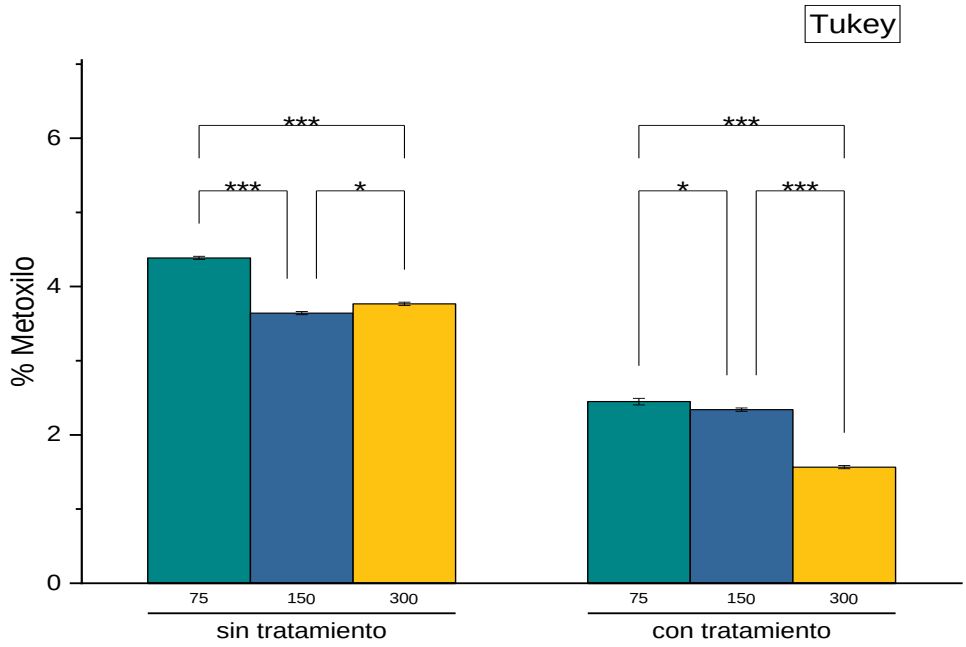


Figura 12. Porcentaje de metoxilo presente en el carozo de aceituna (*Olea europaea*) en relación con el tamaño de partícula (75 µm, 150 µm y 300 µm) y con el tipo de tratamiento (* p<=0.05; ** p<=001, *** p<=0.001).

4.1.3. Resultado de Análisis de concentración final de metales

De acuerdo al informe de ensayo emitido por el laboratorio CERPER S.A. acreditado por INACAL, el análisis para la cuantificación de metales (As, Cd y Pb) se realizó mediante Espectrometría de Masas de Plasma (ICP-MS), obteniéndose los siguientes resultados:

Tabla 13. Resultados concentración final de As (V), Cd (II) y Pb (II).

Ensayo	Tamaño (µm)	Dosis (g/L)	Concentración Final (mg/L)		
			As (V)	Cd (II)	Pb (II)
BC 1.0	75	5	51.7	48.2	0.414
BC 1.1	75	5	50.1	48.6	<0.007
BC 1.2	75	5	53.5	47.6	0.227
BC 2.0	75	10	53.5	47.7	1.207
BC 2.1	75	10	52.3	47.1	<0.007
BC 2.2	75	10	53.2	47.3	0.388
BC 3.0	75	15	52	44.9	<0.007
BC 3.1	75	15	49.5	45	0.125
BC 3.2	75	15	50.6	44.5	<0.007
BC 4.0	150	5	49.2	45.7	0.123
BC 4.1	150	5	51.3	47.5	<0.007
BC 4.2	150	5	51.1	47.4	0.373
BC 5.0	150	10	51.6	46.9	2.231
BC 5.1	150	10	48.9	47	1.003
BC 5.2	150	10	48.2	45.3	<0.007
BC 6.0	150	15	49.4	43.8	0.074
BC 6.1	150	15	52.2	46.7	<0.007
BC 6.2	150	15	52.9	46	0.161
BC 7.0	300	5	49.6	47	1.09
BC 7.1	300	5	51.5	47.9	0.299
BC 7.2	300	5	50.1	46.8	1.544
BC 8.0	300	10	52.1	47.5	0.119
BC 8.1	300	10	49.9	46.5	0.848
BC 8.2	300	10	52	46.9	0.551
BC 9.0	300	15	49.8	44.6	0.274
BC 9.1	300	15	50.4	46.6	<0.007
BC 9.2	300	15	49.4	44.1	0.301

4.1.4. Determinación de porcentaje de biosorción de Arsénico (V), Cadmio (II) y Plomo (II)

De los datos reportados por el laboratorio CERPER S.A. se realizó el cálculo de porcentaje de biosorción a tratamiento aplicado con sus réplicas respectivas.

Tabla 14. Porcentaje de remoción para As (V), Cd (II) y Pb (II).

Ensayo	Tamaño (µm)	Dosis (g/L)	Porcentaje de biosorción		
			%As	%Cd	%Pb
BC 1.0	75	5	-3.400	3.600	99.172
BC 1.1	75	5	-0.200	2.800	99.986
BC 1.2	75	5	-7.000	4.800	99.546
BC 2.0	75	10	-7.000	4.600	97.586
BC 2.1	75	10	-4.600	5.800	99.986
BC 2.2	75	10	-6.400	5.400	99.224
BC 3.0	75	15	-4.000	10.200	99.986
BC 3.1	75	15	1.000	10.000	99.750
BC 3.2	75	15	-1.200	11.000	99.986
BC 4.0	150	5	1.600	8.600	99.754
BC 4.1	150	5	-2.600	5.000	99.986
BC 4.2	150	5	-2.200	5.200	99.254
BC 5.0	150	10	-3.200	6.200	95.538
BC 5.1	150	10	2.200	6.000	97.994
BC 5.2	150	10	3.600	9.400	99.986
BC 6.0	150	15	1.200	12.400	99.852
BC 6.1	150	15	-4.400	6.600	99.986
BC 6.2	150	15	-5.800	8.000	99.678
BC 7.0	300	5	0.800	6.000	97.820
BC 7.1	300	5	-3.000	4.200	99.402
BC 7.2	300	5	-0.200	6.400	96.912
BC 8.0	300	10	-4.200	5.000	99.762
BC 8.1	300	10	0.200	7.000	98.304
BC 8.2	300	10	-4.000	6.200	98.898
BC 9.0	300	15	0.400	10.800	99.452
BC 9.1	300	15	-0.800	6.800	99.986
BC 9.2	300	15	1.200	11.800	99.398

Tabla 15. Resumen de resultados promedio por tratamiento aplicado.

Ensayo	Tamaño (µm)	Dosis (g/L)	Concentración Final (mg/L)			Porcentaje de biosorción		
			As (V)	Cd (II)	Pb (II)	%As	%Cd	%Pb
BC 1.0	75	5	51.77	48.13	0.22	0.00	3.73	99.57
BC 2.0	75	10	53.00	47.37	0.53	0.00	5.27	98.93
BC 3.0	75	15	50.70	44.80	0.05	0.33	10.40	99.91
BC 4.0	150	5	50.53	46.87	0.17	0.53	6.27	99.66
BC 5.0	150	10	49.57	46.40	1.08	1.93	7.20	97.84
BC 6.0	150	15	51.50	45.50	0.08	0.40	9.00	99.84
BC 7.0	300	5	50.40	47.23	0.98	0.27	5.53	98.04
BC 8.0	300	10	51.33	46.97	0.51	0.07	6.07	98.99
BC 9.0	300	15	49.87	45.10	0.19	0.53	9.80	99.61

La Tabla 15 muestra que el mayor porcentaje se biosorción corresponde al Pb (II) alcanzando el valor de 99.91% para el tamaño de partícula 75 µm y concentración de biosorbente de 15 g/L, para el Cd (II) se alcanzado el valor de 10.40% para el tamaño de partícula de 75 µm y concentración de biosorbente de 15 g/L, finalmente y en menor porcentaje el As (V) con 1.93% para tamaño de partícula 150 µm y concentración de biosorbente de 10 g/L.

En base a los resultados obtenidos y condiciones de biosorción aplicados, tenemos que la capacidad de biosorción del carozo de aceituna es de 3.33 mg Pb (II) /g de carozo de aceituna, 0.35 mg Cd (II) / g de carozo de aceituna y 0.04 mg As (V) / g de carozo de aceituna.

4.1.5. Determinación del efecto del tamaño de partícula del carozo de aceituna (*Olea europaea*) en la biosorción de As (V), Cd (II) y Pb (II)

4.1.5.1. Efecto del tamaño de partícula y concentración del carozo de aceituna (*Olea europaea*) en la biosorción de As (V)

La Tabla 16. ANOVA, se muestra en las filas el tamaño, concentración y tamaño*concentración que corresponde a la variabilidad debida a los efectos de cada uno de los factores: tamaño (75 µm, 150 µm y 300 µm), concentración (5 g/L, 10 g/L y 15 g/L) y de la interacción entre ambos (tamaño*concentración). En esta primera etapa se busca responder las siguientes interrogantes: ¿afecta en una forma distinta en la biosorción de As (V) cuando se usa diferentes concentraciones del carozo de aceituna?, ¿afecta en una forma distinta en la biosorción de As (V) cuando se usa diferentes tamaños de partícula del carozo de aceituna?. Para responder a estas preguntas, comenzamos comprobando si ¿existe diferencia en la biosorción del As (V) en función a la combinación de los factores de tamaño y concentración?, se plantea la siguiente hipótesis.

H_0=No hay interacción entre los niveles del tamaño y concentración del carozo de aceituna que influya la biosorción de arsénico.

H_1= Existe interacción entre los niveles del tamaño y concentración del carozo de aceituna que influya la biosorción de arsénico.

Tabla 16. Análisis de la varianza (ANOVA) entre los niveles del tamaño y concentración del carozo de aceituna (*Olea europaea*)

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Tamaño	2	9.967	4.9837	2.87	0.083
Concentración	2	1.734	0.8670	0.50	0.615
Tamaño*concentración	4	15.128	3.7820	2.18	0.113+
Error	18	31.233	1.7352		
Total	26	58.063			

+ No existen diferencias significativas (p>0.05)

Para ello observamos el valor del estadístico (F= 2.18) que contrasta la hipótesis correspondiente a la interacción entre ambos factores (H_0: ($\tau\beta$) ij = 0). Dicho valor deja a la derecha un Sig. = 0.113, mayor que el nivel de significación 0.05. Por lo tanto, la interacción entre ambos factores no es significativa.

4.1.5.2. Efecto del factor tamaño de partícula y concentración del carozo de aceituna (*Olea europaea*) en la biosorción de As (V)

La Tabla 17. ANOVA, se muestra en las filas el tamaño, concentración que corresponde a la variabilidad debida a los efectos de cada uno de los factores, en este caso buscamos evaluar el efecto de los niveles del tamaño (75 µm, 150 µm y 300 µm) en la biosorción As (V) y el efecto de los niveles de la concentración (5 g/L, 10 g/L y 15 g/L) en la biosorción As (V). Para lo cual se plantea la siguiente hipótesis a un nivel de significancia del 5% (α=0.05).

H_0=No hay efecto de los niveles del tamaño de partícula del carozo de aceituna sobre la biosorción de As (V).
H_0= No hay efecto de los niveles de la concentración del carozo de aceituna sobre la biosorción de As (V).

Tabla 17. Análisis de la varianza (ANOVA) entre los niveles del tamaño y concentración del carozo de aceituna (*Olea europaea*) sobre la biosorción de As (V).

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Tamaño	2	9.967	4.9837	2.36	0.117+
Concentración	2	1.734	0.8670	0.41	0.668+
Error	22	46.361	2.1073		
Falta de ajuste	4	15.128	3.7820	2.18	0.113
Error puro	18	31.233	1.7352		
Total	26	58.063			

+ No existen diferencias significativas (p>0.05).

La Tabla 17, muestra dos únicas fuentes de variación, lo efectos principales de los dos factores (Tamaño y Concentración), y se ha suprimido la interacción entre ambos. Se observa que el valor de la Suma de Cuadrados del error de este modelo (46.361) se ha formado con los valores de las Sumas de cuadrados del error y de la interacción del modelo anterior (31.223 + 15.128 = 46.361). Observando los valores de los p-valores, 0.117 y 0.668 asociados a los contrastes principales, se deduce que los dos efectos no son significativos a un nivel de significación del 5%. Deducimos que ni el tamaño y la concentración del carozo de aceituna tienen efectos distintos en la biosorción del As (V).

En la figura 13, podemos observar la comparación de medias de la interacción de los diferentes tratamientos en el cual se puede observar que no existe diferencias en las medias de la concentración de As (V) por efecto de los niveles del tamaño (75 µm, 150 µm y 300 µm) y de la concentración (5 g/L, 10 g/L y 15 g/L) de igual manera en la figura 14.

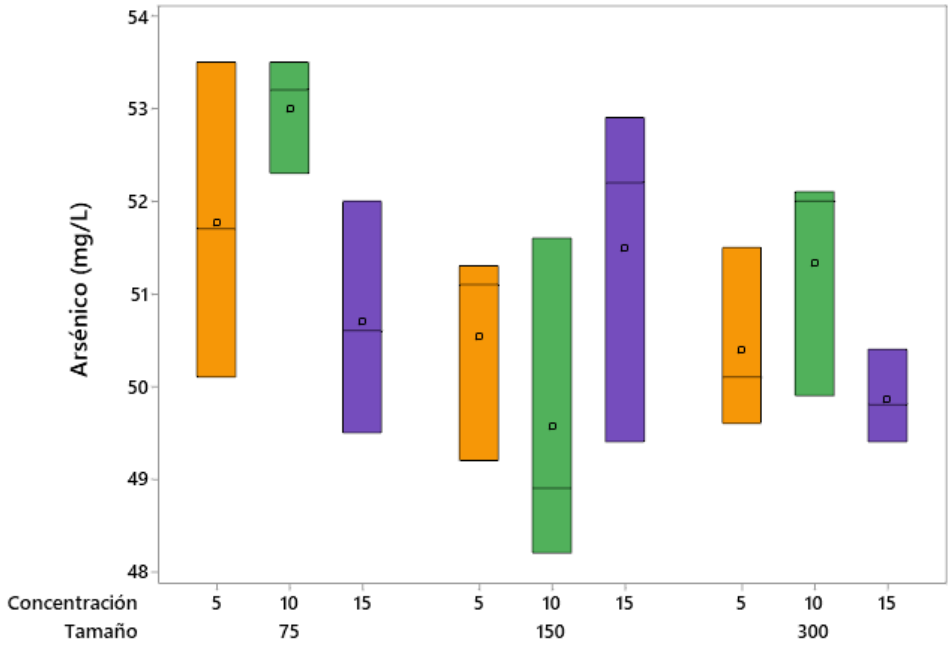


Figura 13. Gráfico de cajas. Comparación de medias de los diferentes tratamientos tamaño (75 µm, 150 µm y 300 µm) y concentración (5 g/L, 10 g/L y 15 g/L).

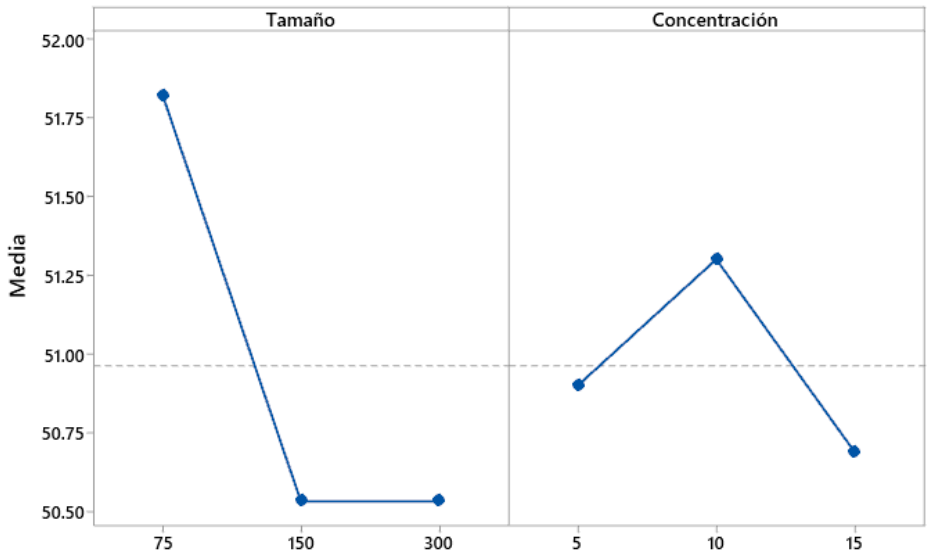


Figura 14. Efectos principales As (V) por efecto de los niveles del tamaño (75 µm, 150 µm y 300 µm) y de la concentración (5 g/L, 10 g/L y 15 g/L).

4.1.5.3. Verificación de los supuestos del modelo

La validez de los resultados obtenidos en cualquier análisis de varianza queda supeditada a que los supuestos del modelo se cumplan. Estos supuestos del modelo de ANOVA de dos factores son: normalidad de los residuos y homogeneidad de la varianza.

a) Normalidad de los errores (residuos)

Para validar la normalidad de los residuos se estableció el estadístico de prueba de Anderson–Darling, con un nivel de significancia del 0.05 (α=0.05) se obtuvo un valor de AD=0.242 y p>0.05 por lo que se concluye que los errores tienen una distribución normal por lo que se cumple el supuesto (Figura 15).

Para ello se tiene la siguiente hipótesis:

H_0=Los errores tiene distribución normal

H_1=Los errores no tienen una distribución normal

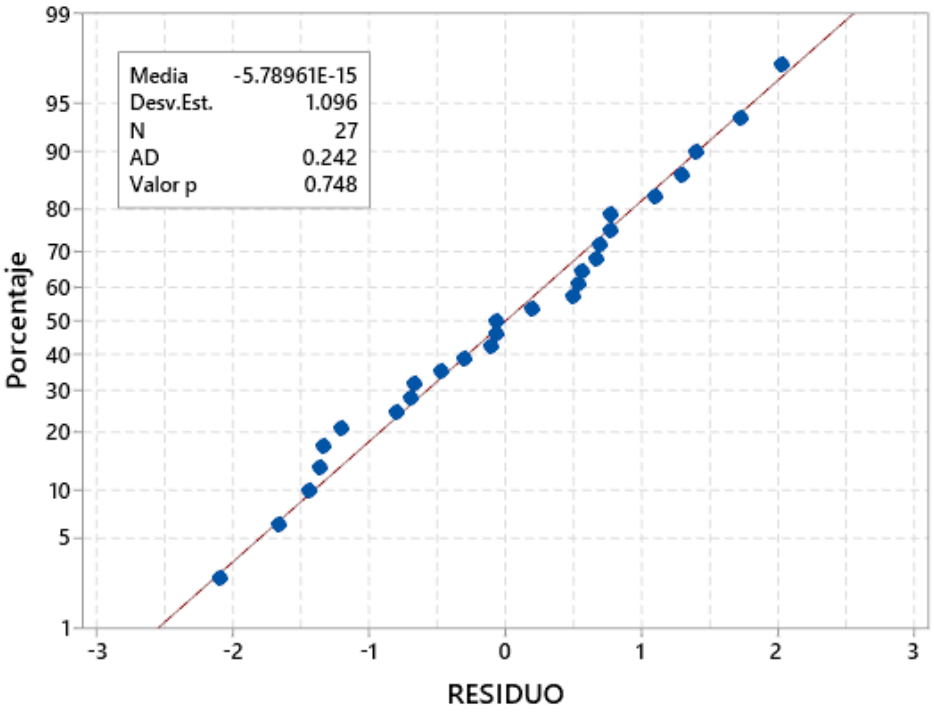


Figura 15. Grafica de normalidad de los residuos a un nivel de confianza del 95%.

b) Prueba de homogeneidad de varianzas.

Prueba de la homogeneidad de varianzas permite establecerla siguiente hipótesis

H_0=Las varianzas son iguales (homogéneas)

H_1=Al menos una varianza es diferente

Aplicando el estadístico de Bartlett, con un nivel de significancia del 5% (α=0.05) se obtiene un valor de Bartlett =4.44 y p>0.050 por lo que se acepta la hipótesis nula que las varianzas son homogéneas (se cumple el supuesto) (Tabla 18 y Figura 16).

Tabla 18. Prueba de homogenidad de varianzas

Método	Estadística de prueba	Valor p
Bartlett	4.44	0.815

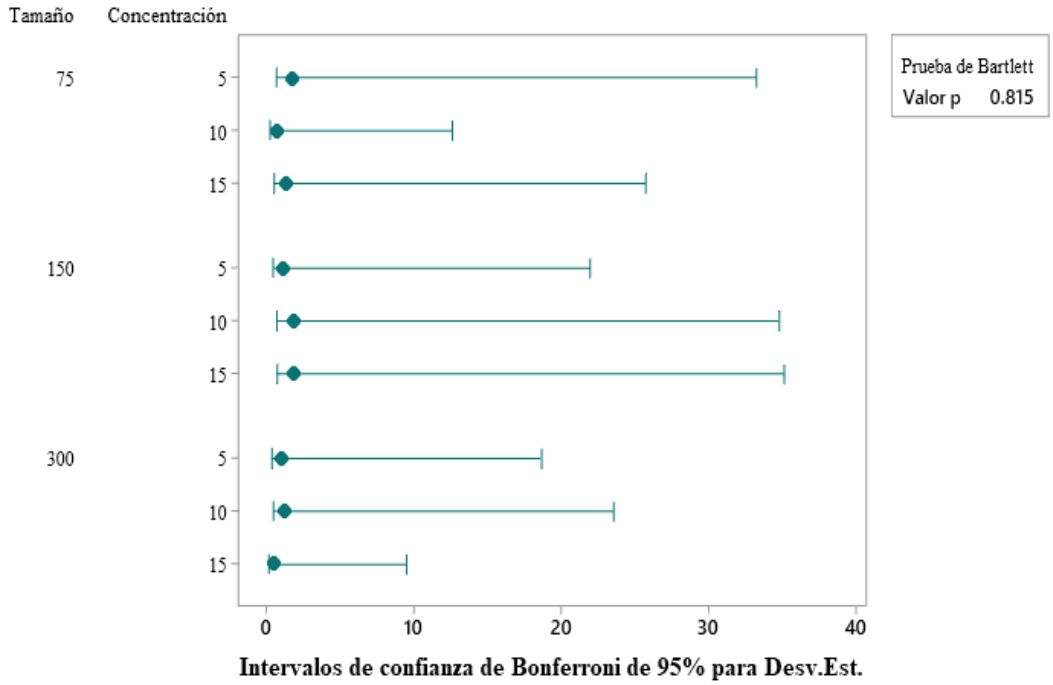


Figura 16. Prueba de igualdad de varianzas: arsénico vs. tamaño; concentración.

4.1.5.4. Efecto del tamaño de partícula y concentración del carozo de aceituna (*Olea europaea*) en la biosorción de Cd (II)

La Tabla 19. ANOVA, se muestra en las filas el tamaño, concentración y tamaño*concentración que corresponde a la variabilidad debida a los efectos de cada uno de los factores: tamaño (75 µm, 150 µm y 300 µm), concentración (5 g/L, 10 g/L y 15 g/L) y de la interacción entre ambos (tamaño*concentración). En esta primera etapa se busca responder las siguientes interrogantes: ¿afecta en una forma distinta en la biosorción de Cd (II) cuando se usa diferentes concentraciones del carozo de aceituna?, ¿afecta en una forma distinta en la biosorción de Cd (II) cuando se usa diferentes tamaños de partícula del carozo de aceituna?. Para responder a estas preguntas, comenzamos comprobando si ¿existe diferencia en la biosorción del Cd (II) en función a la combinación de los factores de tamaño y concentración?, se plantea la siguiente hipótesis.

H_0=No hay interacción entre los niveles del tamaño y concentración del carozo de aceituna que influya la biosorción de Cd (II).

H_1= Existe interacción entre los niveles del tamaño y concentración del carozo de aceituna que influya la biosorción de Cd (II).

Tabla 19. Análisis de la varianza (ANOVA) entre los niveles del tamaño y concentración del carozo de aceituna (*Olea europaea*) en la biosorción de Cd (II)

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Tamaño	2	1.212	0.6059	0.78	0.473
Concentración	2	25.796	12.8981	16.61	0.000
Tamaño*Concentración	4	3.493	0.8731	1.12	0.376+
Error	18	13.973	0.7763		
Total	26	44.474			

*+ No existen diferencias significativas (p>0.05); * existen diferencias significativas (p<0.05)*

Para ello observamos el valor del estadístico (F= 1.12) que contrasta la hipótesis correspondiente a la interacción entre ambos factores (H_0: $(\tau\beta)$ ij = 0). Dicho valor deja a la derecha un Sig. = 0.376, mayor que el nivel de significación 0.05. Por lo tanto, la interacción entre ambos factores no es significativa.

4.1.5.5. Efecto del factor tamaño de partícula y concentración del carozo de aceituna (*Olea europaea*) en la biosorción de Cd (II)

La Tabla 20. ANOVA, se muestra en las filas el tamaño, concentración que corresponde a la variabilidad debida a los efectos de cada uno de los factores, en este caso buscamos evaluar el efecto de los niveles del tamaño (75 µm, 150 µm y 300 µm) en la biosorción Cd (II) y el efecto de los niveles de la concentración (5 g/L, 10 g/L y 15 g/L) en la biosorción Cd (II). Para lo cual se plantea la siguiente hipótesis a un nivel de significancia del 5% (α=0.05).

H_0=No hay efecto de los niveles del tamaño de partícula del carozo de aceituna sobre la biosorción de Cd (II).

H_0= No hay efecto de los niveles de la concentración del carozo de aceituna sobre la biosorción de Cd (II).

Tabla 20. Análisis de la varianza (ANOVA) entre los niveles del tamaño y concentración del carozo de aceituna (*Olea europaea*) sobre la biosorción de Cd (II).

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Tamaño	2	1.212	0.6059	0.76	0.478+
Concentración	2	25.796	12.8981	16.25	0.000*
Error	22	17.466	0.7939		
Falta de ajuste	4	3.493	0.8731	1.12	0.376
Error puro	18	13.973	0.7763		
Total	26	44.474			

*+ No existen diferencias significativas (p>0.05); * existen diferencias significativas (p<0.05)*

La Tabla 20, muestra dos únicas fuentes de variación, los efectos principales de los dos factores (Tamaño y Concentración), y se ha suprimido la interacción entre ambos. Se observa que el valor de la Suma de Cuadrados del error de este modelo (17.466) se ha formado con los valores de las Sumas de cuadrados del error y de la interacción del modelo anterior (13.973 + 3.493= 17.466). Observando los valores de los p-valores, 0.478 y 0.000 asociados a los contrastes principales, se deduce que para el factor tamaño de partícula su efecto no es significativo (p>0.05) y para la concentración del carozo de aceituna su efecto es significativo (p<0.05). Se deduce que hay efecto de los niveles de la concentración del carozo de aceituna sobre la biosorción de Cd (II).

En la figura 17, podemos observar la comparación de medias de la interacción de los diferentes tratamientos en el cual se puede observar que no existe diferencias en las medias de la concentración de Cd (II) por efecto de los niveles del tamaño (75 µm, 150 µm y 300 µm) ($p>0.05$) y si existe diferencia en el tamaño y la concentración (5 g/L, 10 g/L y 15 g/L) de igual manera en la figura 18 ($p<0.05$).

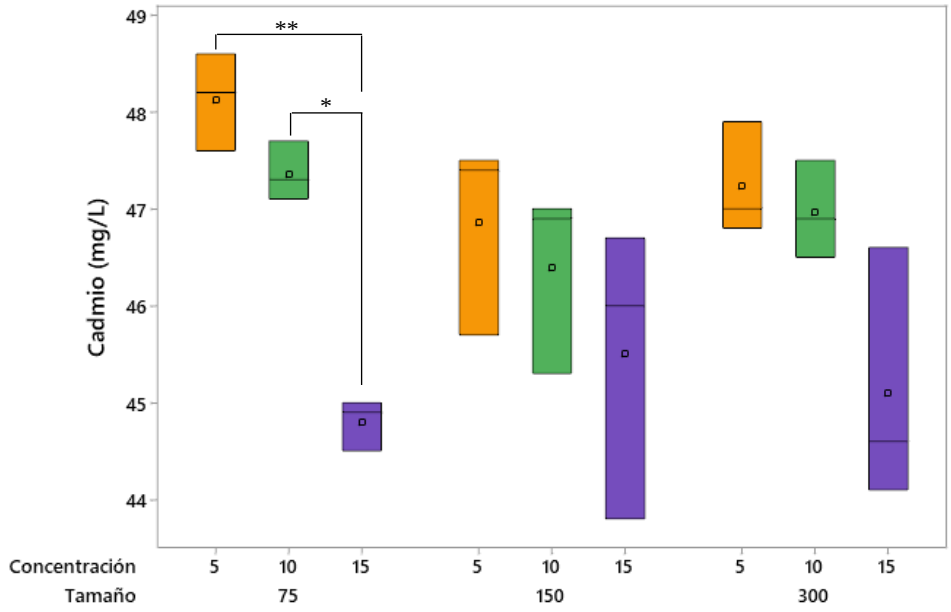


Figura 17. Gráfico de cajas. Comparación de medias de los diferentes tratamientos: tamaño (75 µm, 150 µm y 300 µm) y concentración (5 g/L, 10 g/L y 15 g/L). *p<=0.05, **p<0.01 ***p<0.001

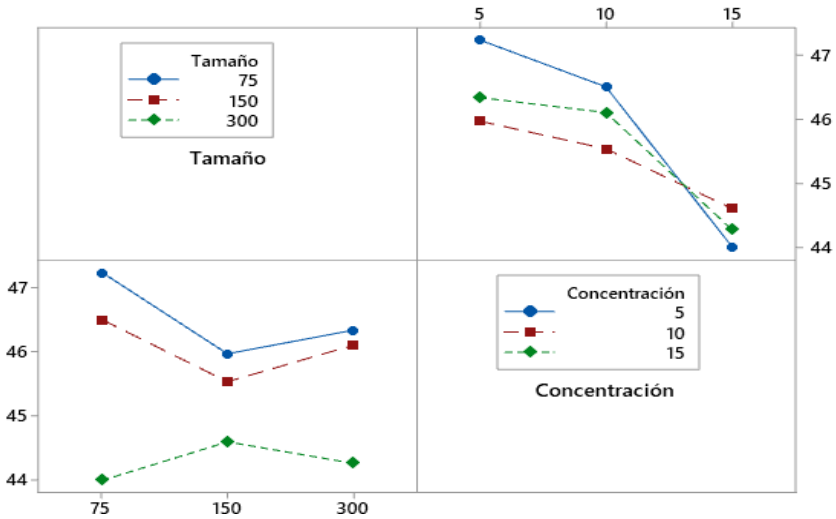


Figura 18. Gráfico de interacción para Cd (II) por efecto de los niveles del tamaño (75 µm, 150 µm y 300 µm) y de la concentración (5 g/L, 10 g/L y 15 g/L).

4.1.5.6. Comparación múltiple del factor de concentración del carozo de aceituna

Luego de haber analizado los efectos principales de los dos factores (Tamaño y Concentración) se observa que el factor concentración tiene mayor significancia ($p<0.05$), por lo que se plantea la siguiente pregunta ¿Cuál es el nivel de tamaño más eficaz en la biosorción de Cd (II)?, para ello se plantea la siguiente hipótesis.

H_0: $\mu_i=\mu_j$

H_1: $\mu_i\neq\mu_j$

Los resultados en la Tabla 21, prueba de Tukey para medias del factor concentración se observa que el mejor resultado en relacion a la biosorción de Cd (II) es el de 15 g/L. con nivel de confianza del 95%.

Tabla 21. Prueba de Tukey para medias del factor concentración

Concentración	N	Media	Agrupación
5	9	47.411	A
10	9	46.911	A
15	9	45.133	B

Nota. *Las medias que no comparten una letra son significativamente diferentes.*

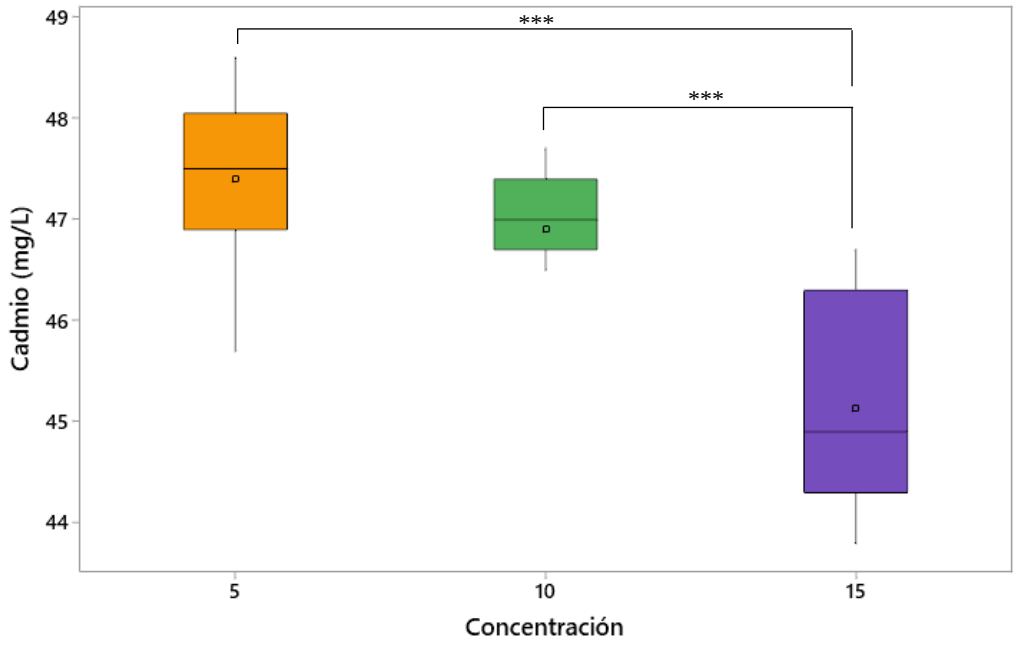


Figura 19. Prueba de Tukey para el factor concentración (5 g/L, 10 g/L y 15 g/L). *p<=0.05, **p<0.01 ***p<0.001.

4.1.5.7. Verificación de los supuestos del modelo

La validez de los resultados obtenidos en cualquier análisis de varianza queda supeditada a que los supuestos del modelo se cumplan. Estos supuestos del modelo de ANOVA de dos factores son: normalidad de los residuos y homogeneidad de la varianza.

a) Normalidad de los errores (residuos)

Para validar la normalidad de los residuos se estableció el estadístico de prueba de Anderson –Darling, con un nivel de significancia del 0.05 (α=0.05) se obtuvo un valor de AD=0.156 y p>0.05 por lo que se concluye que los errores tienen una distribución normal por lo que se cumple el supuesto (Figura 20).

Para ello se tiene la siguiente hipótesis:

H_0=Los errores tiene distribución normal

H_1=Los errores no tienen una distribución normal

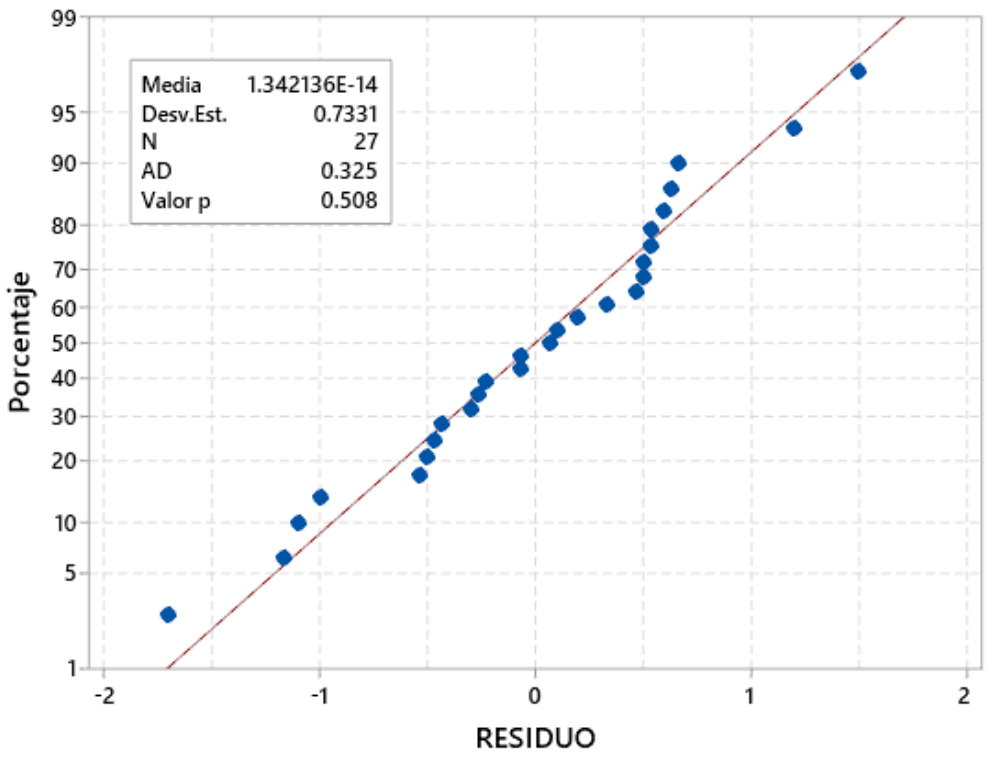


Figura 20. Grafica de normalidad de los residuos a un nivel de confianza del 95%

b) Prueba de homogeneidad de varianzas.

Prueba de la homogeneidad de varianzas permite establecerla siguiente hipótesis

H_0=Las varianzas son iguales (homogéneas)

H_1=Al menos una varianza es diferente

Aplicando el estadístico de Bartlett, con un nivel de significancia del 5% (α=0.05) se obtiene un valor de Bartlett =8.68 y p>0.050 por lo que se acepta la hipótesis nula que las varianzas son homogéneas (se cumple el supuesto) (Tabla 22 y Figura 21).

Tabla 22. Prueba de homogenidad de varianzas

Método	Estadística de prueba	Valor p
Bartlett	8.68	0.370

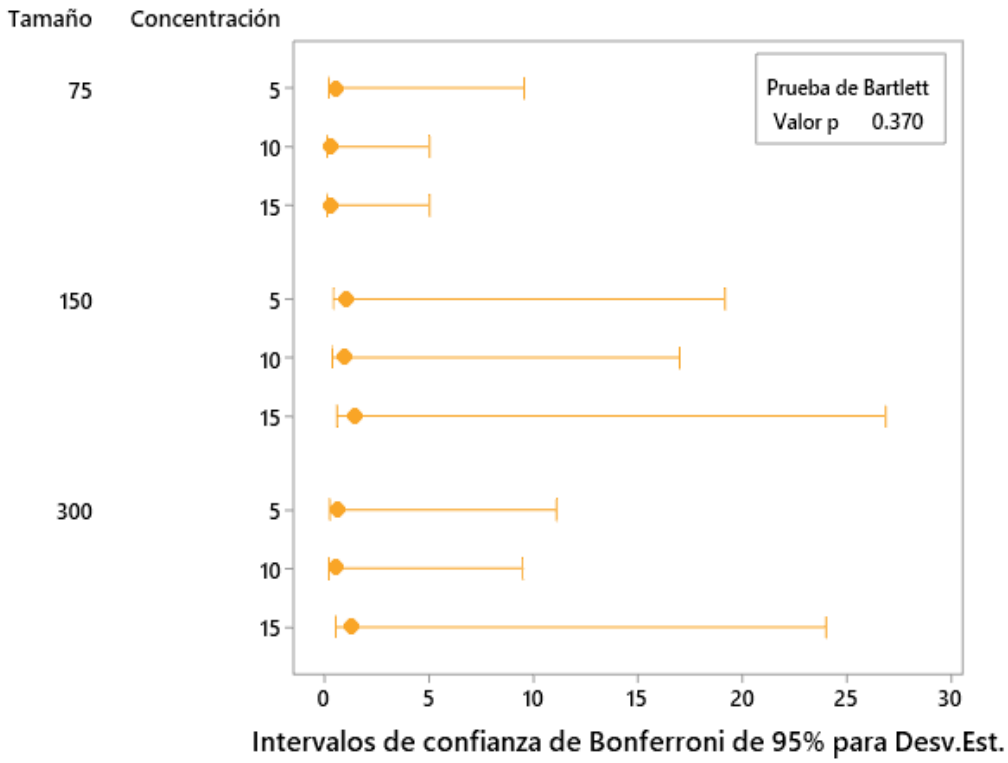


Figura 21. Prueba de igualdad de varianzas: cadmio vs. tamaño; concentración.

4.1.5.8. Efecto de la interacción del tamaño de partícula y concentración del carozo de aceituna (*Olea europaea*) en la biosorción de Pb (II)

La Tabla 23. ANOVA, se muestra en las filas el tamaño, concentración y tamaño*concentración que corresponde a la variabilidad debida a los efectos de cada uno de los factores: tamaño (75 µm, 150 µm y 300 µm), concentración (5 g/L, 10 g/L y 15 g/L) y de la interacción entre ambos (tamaño*concentración). En esta primera etapa se busca responder las siguientes interrogantes: ¿afecta en una forma distinta en la biosorción de Pb (II) cuando se usa diferentes concentraciones del carozo de aceituna?, ¿afecta en una forma distinta en la biosorción de Pb (II) cuando se usa diferentes tamaños de partícula del carozo de aceituna?. Para responder a estas preguntas, comenzamos comprobando si ¿existe diferencia en la biosorción del Pb (II) en función a la combinación de los factores de tamaño y concentración?, se plantea la siguiente hipótesis.

H_0=No hay interacción entre los niveles del tamaño y concentración del carozo de aceituna que influya la biosorción de Pb (II)

H_1= Existe interacción entre los niveles del tamaño y concentración del carozo de aceituna que influya la biosorción de Pb (II)

Tabla 23. Análisis de la varianza (ANOVA) entre los niveles del tamaño y concentración del carozo de aceituna (*Olea europaea*) en la biosorción de Pb (II)

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Tamaño	2	0.3940	0.1970	0.78	0.472^{+}
Concentración	2	1.6320	0.8160	3.25	0.063^{+}
Tamaño*Concentración	4	1.5095	0.3774	1.50	0.244^{+}
Error	18	4.5237	0.2513		
Total	26	8.0592			

*+ No existen diferencias significativas (p>0.05); * existen diferencias significativas (p<0.05)*

Para ello observamos el valor del estadístico (F= 1.50) que contrasta la hipótesis correspondiente a la interacción entre ambos factores (H_0: ($\tau\beta$) ij = 0). Dicho valor deja a la derecha un Sig. = 0.2.44, mayor que el nivel de significación 0.05. Por lo tanto, la interacción entre ambos factores no es significativa.

4.1.5.9. Efecto del factor tamaño de partícula y concentración del carozo de aceituna (*Olea europaea*) en la biosorción de Pb (II)

La Tabla 24. ANOVA, se muestra en las filas el tamaño, concentración que corresponde a la variabilidad debida a los efectos de cada uno de los factores, en este caso buscamos evaluar el efecto de los niveles del tamaño (75 µm, 150 µm y 300 µm) en la biosorción Cd (II) y el efecto de los niveles de la concentración (5 g/L, 10 g/L y 15 g/L) en la biosorción Cd (II). Para lo cual se plantea la siguiente hipótesis a un nivel de significancia del 5% (α=0.05).

H_0=No hay efecto de los niveles del tamaño de partícula del carozo de aceituna sobre la biosorción de Pb (II).

H_0= No hay efecto de los niveles de la concentración del carozo de aceituna sobre la biosorción de Pb (II).

Tabla 24. Análisis de la varianza (ANOVA) entre los niveles del tamaño y concentración del carozo de aceituna (*Olea europaea*) sobre la biosorción de Pb (II).

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Tamaño	2	0.3940	0.1970	0.72	0.499+
Concentración	2	1.6320	0.8160	2.98	0.072+
Error	22	6.0333	0.2742		
Falta de ajuste	4	1.5095	0.3774	1.50	0.244
Error puro	18	4.5237	0.2513		
Total	26	8.0592			

*+ No existen diferencias significativas (p>0.05); * existen diferencias significativas (p<0.05)*

La Tabla 24, muestra dos únicas fuentes de variación, lo efectos principales de los dos factores (Tamaño y Concentración), y se ha suprimido la interacción entre ambos. Se observa que el valor de la Suma de Cuadrados del error de este modelo (6.0333) se ha formado con los valores de las Sumas de cuadrados del error y de la interacción del modelo anterior (4.5237 + 1.5095= 6.0333). Observando los valores de los p-valores, 0.499 y 0.072 asociados a los contrastes principales, se deduce que para el factor tamaño de partícula y concentración no existen diferencias. Se deduce que hay no hay efecto de los niveles del tamaño y concentración del carozo de aceituna sobre la biosorción de Pb (II).

En la figura 22, podemos observar la comparación de medias de la interacción de los diferentes tratamientos en el cual se puede observar que no existe diferencias en las medias de la concentración de Pb (II) por efecto de los niveles del tamaño (75 µm, 150 µm y 300 µm) (p>0.05) y de la concentración (5 g/L, 10 g/L y 15 g/L) (p>0.05), figura 23.

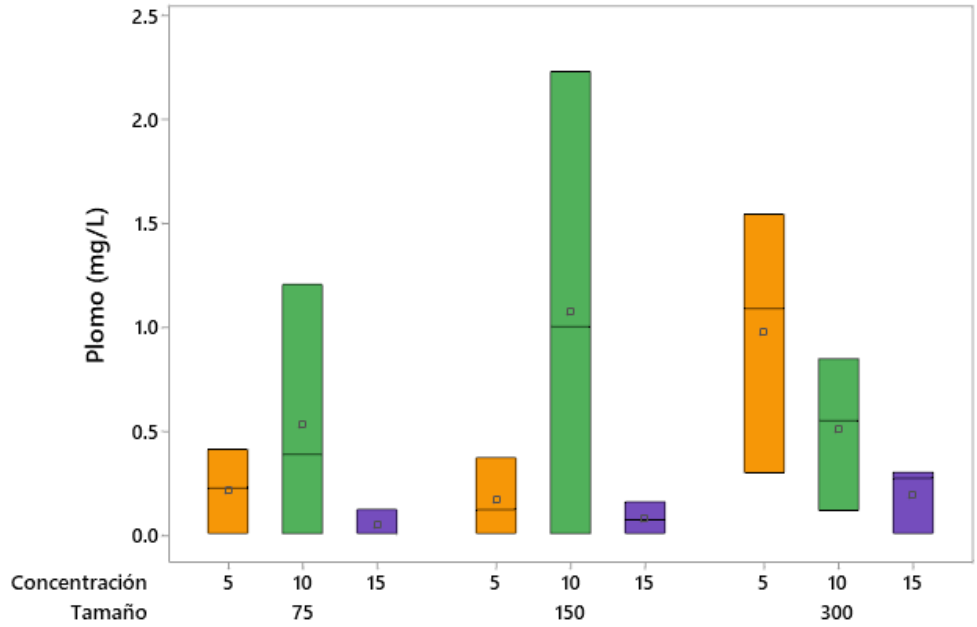


Figura 22. Gráfico de cajas. Comparación de medias de los diferentes tratamientos tamaño (75 µm, 150 µm y 300 µm) y concentración (5 g/L, 10 g/L y 15 g/L).

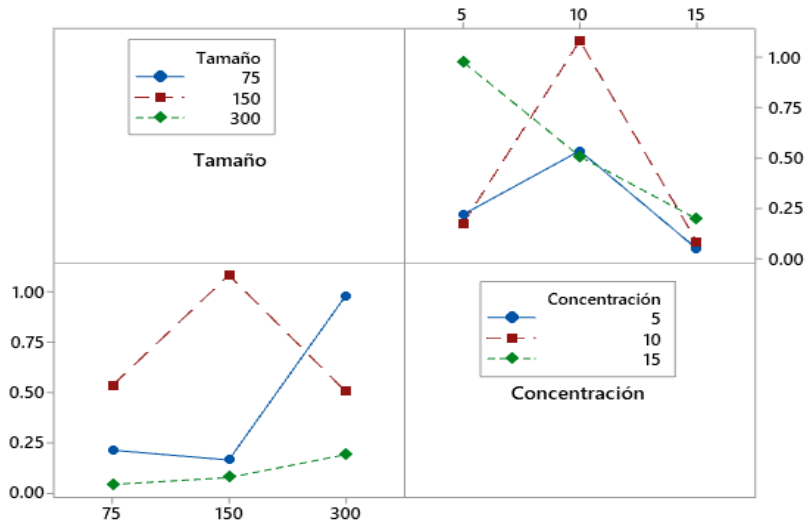


Figura 23. Gráfico de interacción para Pb (II) por efecto de los niveles del tamaño (75 µm, 150 µm y 300 µm) y de la concentración (5 g/L, 10 g/L y 15 g/L).

4.1.5.10. Verificación de los supuestos del modelo

La validez de los resultados obtenidos en cualquier análisis de varianza queda supeditada a que los supuestos del modelo se cumplan. Estos supuestos del modelo de ANOVA de dos factores son: normalidad de los residuos y homogeneidad de la varianza.

a) Normalidad de los errores (residuos)

Para validar la normalidad de los residuos se estableció el estadístico de prueba de Anderson –Darling, con un nivel de significancia del 0.05 (α=0.05) se obtuvo un valor de AD=0.951 y p<0.05 por lo que se concluye que los errores no tienen una distribución normal por lo que no se cumple el supuesto (Figura 24).

Para ello se tiene la siguiente hipótesis:

H_0=Los errores tiene distribución normal

H_1=Los errores no tienen una distribución normal

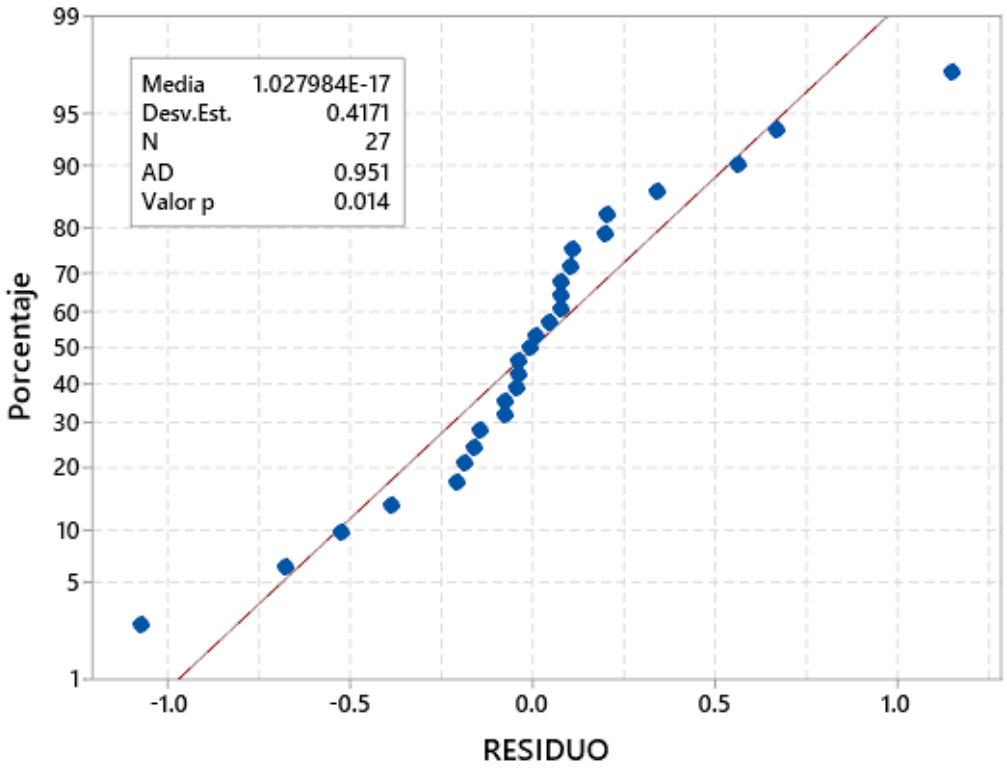


Figura 24. Grafica de normalidad de los residuos a un nivel de confianza del 95%

b) Prueba de homogeneidad de varianzas.

Prueba de la homogeneidad de varianzas permite establecerla siguiente hipótesis

H_0=Las varianzas son iguales (homogéneas)

H_1=Al menos una varianza es diferente

Aplicando el estadístico de Bartlett, con un nivel de significancia del 5% (α=0.05) se obtiene un valor de Bartlett =20.13 y p>0.010 por lo que se acepta la hipótesis alterna que las varianzas no son homogéneas (no se cumple el supuesto) (Tabla 25 y Figura 25).

Tabla 25. Prueba de homogenidad de varianzas

Método	Estadística de prueba	Valor p
Bartlett	20.13	0.010

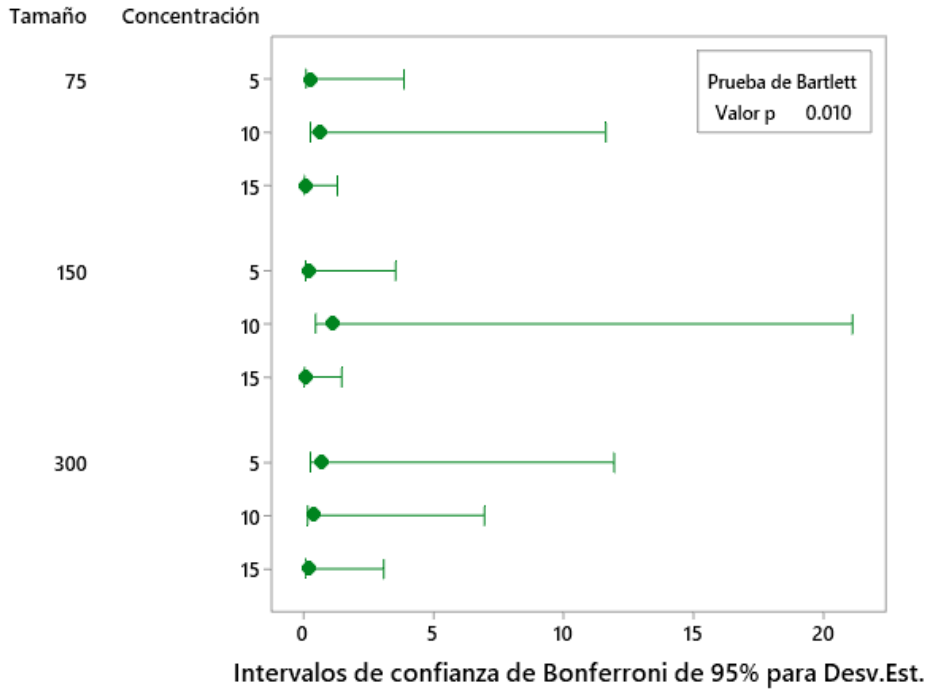


Figura 25. Prueba de igualdad de varianzas: plomo vs. tamaño; concentración

4.2. Discusión

Tratamiento físico

El proceso de obtención del biosorbente para la presente investigación inicia con el tratamiento físico, mediante procedimientos de lavado para eliminar impurezas e iones adheridos a la superficie del biosorbente que pudieran afectar el proceso de biosorción (Kumar et al., 2017), tomando en cuenta las investigaciones previas realizadas en función al carozo de aceituna y otros residuos orgánicos, es que se realizaron diferentes pruebas a fin de determinar el más adecuado proceso, obteniéndose un rendimiento del 31.12% en estado natural, y al pasar por el proceso de tratamiento básico se tuvo una pérdida de 21.47%, a diferencia del rendimiento alcanzado por Rosas (2019) que obtuvo un rendimiento de 29.35% del carozo de aceituna en estado natural, y una pérdida del 61.9% en el proceso de tratamiento básico, la diferencia está relacionada a que se aplicó el método de decantación para la separación sólido-líquido en lugar de la filtración con bomba de vacío, lo cual también representa una reducción de los recursos.

Es importante tomar en consideración la eficiencia de los pretratamientos en la obtención de la cantidad biosorbente ya que a partir de ello permite garantizar la eficiencia de la biosorción de los metales de interés (Harripersadth et al., 2020). Los artículos revisados, no describen de forma detallada el proceso de obtención de biosorbente, ni muestran la eficiencia, estos se enfocan más en los procesos de la biosorción. Por lo que, los estudios futuros pueden centrarse en el lado económico del proceso de biosorción y pueden trabajar para proporcionar un análisis comparativo detallado entre los costos actuales que las industrias soportan con los adsorbentes convencionales frente al costo que podrían tener que soportar con el uso de los biosorbentes de bajo costo recomendados (Agarwal et al., 2022).

Tratamiento químico

La modificación de biosorbentes generalmente se realiza para obtener materiales con mejores características de sorción (como mayor capacidad y selectividad). Los métodos de modificación afectan el rendimiento de sorción (Golnaraghi Ghomi et al., 2020). El tratamiento alcalino remueve la lignina y parte de la hemicelulosas del biosorbente provocando una reducción de la masa (Torres et al., 2017) en este caso de carozo de aceituna. El tratamiento de carozo natural con NaOH provocó

una pérdida de masa de 12.77% en promedio de las fracciones tratadas. Asimismo, es importante señalar que la disminución de la muestra se debe a la pérdida durante la manipulación de muestras (principalmente en el lavado). Se ha encontrado que el NaOH es el agente activador de mejor rendimiento en comparación con el ácido sulfúrico, el ácido acético y el hidróxido de calcio (Bhattacharjee et al., 2020). Esto puede explicarse sobre la base de la capacidad del tratamiento con NaOH para romper eficazmente la asociación covalente entre los componentes de la lignocelulosa y degradar las hemicelulosas y la lignina (Ebrahimian Pirbazari et al., 2014).

El carozo de aceituna natural posee un pH de 4.10, por lo que para mejorar su efectividad se le aplicó un tratamiento básico que como refiere (Golnaraghi Ghomi et al., 2020) el tratamiento con NaOH aumenta de forma significativa la concentración de grupos activos y esto se manifiesta en un aumento de la capacidad de bioadsorción, mientras que otros métodos de como el tratamiento con HCl produce un aumento de la cara positiva superficial del sólido. En este caso como se pretendía realizar la biosorción de cationes, requiere que el biosorbente se encuentre cargado negativamente para poder biosorber los metales de Pb (II), Cd (II) y As (V), sin embargo, por los resultados obtenidos resultó más efectivo para el Pb (II) y Cd (II).

Determinación del contenido catiónico, ceniza, peso equivalente, acidez libre y grupos metoxilo del carozo de aceituna (Olea europaea).

El análisis de las propiedades fisicoquímicas del biosorbente permite conocer características importantes y el comportamiento de este ante la presencia de una sustancia química. Los biosorbentes deben poseer ciertas características para ser capaces de unirse a iones metálicos, debido a que, iones con baja electronegatividad tienen predilección por grupos funcionales o ligados con oxígeno dando lugar a uniones de tipo electrostático y los iones con alta electronegatividad se unen con grupos que contengan nitrógeno o sulfuros a través de enlaces (Tamay, 2019). El presente estudio realizó la caracterización del carozo de aceituna *(Olea europaea)* a los tres (03) tamaños de partícula 75 µm, 150 µm y 300 µm a fin de establecer algunas características que podría intervenir o estar relacionadas al proceso de biosorción.

La biomasa se puede considerar como un material de intercambio iónico natural que contiene principalmente grupos básicos y ácidos débiles (Abdelfattah et al., 2016). Respecto al contenido catiónico del biosorbente en la Tabla 11 observamos que inicialmente el carozo de aceituna contiene concentraciones de Ca y Mg (%), P (mg/kg) y Fe (mg/kg), sin embargo, al pasar por el proceso tratamiento básico se presenta una modificación en las concentraciones principalmente en el P (mg/kg) que registra cero, y del análisis estadístico en relación con el tamaño se tiene que existen diferencias significativas entre los tamaños de partícula.

El mantenimiento del contenido de Ca y Mg (%) es importante ya que permite una mejor bioadsorción. No se han encontrado antecedentes sobre el contenido catiónico del carozo de aceituna como biosorbente. Sin embargo, en un estudio realizado por Qu et al. (2018), utilizaron cáscara de arroz funcionalizada con azufre para eliminar el cadmio del agua. Los autores informaron que los principales mecanismos involucrados fueron el intercambio iónico y la quelación. Al realizar un análisis EDX para cáscaras de arroz modificadas y no modificadas, se encontró que los iones de Na(II) aumentaron de 4,33 mg/g a 20,55 mg/g y los iones de Mg(II) aumentaron de 0,02 mg/g a 0,93 mg/ g después de que el proceso de biosorción haya alcanzado el equilibrio, lo que significa que se habría producido un proceso de intercambio iónico entre los iones de metales pesados y los iones de magnesio y sodio cargados positivamente. En otro estudio, (Feng & Guo, 2012) estudiaron la adsorción de cobre, plomo y zinc utilizando piel de naranja modificada. Descubrieron que el mecanismo de absorción de metales pesados por la cáscara de naranja modificada se basa en el mecanismo de intercambio iónico entre los iones de cobre, plomo, zinc y el calcio quelado en los grupos carboxílicos presentes en la estructura de la pectina. Del mismo modo, Reddad et al. (2002) también informaron que el mecanismo de intercambio iónico y la quelación fueron los principales mecanismos que tuvieron lugar entre Pb^{2+}, Cu^{2+} y Zn^{2+} en la pulpa de remolacha azucarera con los iones de calcio.

Respecto al porcentaje de ceniza, peso equivalente, acidez libre y metoxilo del carozo de aceituna *(Olea europea)* en la Tabla 12 observamos que hay un incremente en el porcentaje de ceniza en el carozo con tratamiento, mientras que el peso equivalente y la acidez libre ya no presenta, asimismo, se observa un mejor

porcentaje de metoxilo, y del análisis estadístico se tiene que existen diferencias significativas entre los tamaños de partícula.

El carozo de aceituna, está compuesto por lignina, celulosa, hemicelulosa y en menor porcentaje por pectina, conformado este último principalmente por grupos funcionales como: hidroxilo, carboxilo, amida y metoxilo (Alves et al., 2020). En la Tabla 12 y Figura 12, se observa que los mayores % de metoxilo está entre 3.767 ± 0.022 % - 4.387 ± 0.022 % para el carozo sin tratamiento. Para el carozo con tratamiento se observan que el % de Metoxilo está entre 2.449 ± 0.044 % - 1.566 ± 0.022 %, ello debido a que el hidróxido de sodio cumple también la función de desmetoxilar, es decir, elimina o reduce los grupos metoxilo. En el estudio realizado por Aguilar & Flores (2018) aplicaron la cáscara de naranja para la adsorción del ion metálico de cobre, los cuales fueron desmetoxilados con NaOH y reticulados con cloruro de calcio los cuales permitieron el aumento de los sitios activos entre el adsorbente y el adsorbato, favoreciendo de esa manera la adsorción de Cu (II). Asimismo, Salas & Sarcco (2017) refiere que las cortezas de limón contienen entre 25-40% de pectinas que al ser tratadas con Ca^{2+}, este ión se une a la cadena poligalacturónica. La remoción de metales por pectina tratada se da básicamente por un fenómeno de intercambio iónico entre el Ca^{2+} y los iones metálicos en solución hasta lograr un equilibrio. De esta forma el Ca^{2+} unido a las cadenas poligalacturónicas es desplazado por el ion metálico hasta alcanzar las concentraciones de equilibrio en fases, siendo los grupos intercambiadores iónicos los grupos carboxilo. Por lo que en el presente trabajo la desmetoxilación y la presencia de calcio han permitido tener una mayor estabilidad y eficiencia en la remoción de Cd y Pb.

Determinación del efecto del tamaño de partícula del carozo de aceituna (Olea europaea) en la biosorción de As (V), Pb (II) y Cd (II).

El tamaño de las partículas de los biosorbentes afecta en gran medida la capacidad para adsorber contaminantes. El aumento del tamaño de partícula del adsorbente generalmente da como resultado una disminución de sus propiedades adsorbentes debido a una menor área de superficie. Por otro lado, la disminución del tamaño de partícula del adsorbente dará como resultado una mejora de sus propiedades adsorbentes debido a una mayor área de superficie (Richa & Roy, 2020).

La selección de los tamaños de partícula considerados para la presente investigación se realizó tomando en cuenta lo descrito por diversos investigadores que refieren que a menor tamaño mejor biosorción, por lo que se seleccionaron los tamaños de partícula del carozo de aceituna 75 µm, 150 µm y 300 µm. Investigaciones previas han estudiado el carozo de aceituna en tamaños de partícula 0.841 mm, 0.125 mm, 0.170 mm, 0.036 mm, 0.014 mm y 0.025 mm para la biosorción de colorante violeta de metilo (Biron, 2016), 1,00-0,50 mm, 0,50-0,250 mm y 0,250-0,125 mm (Al-Ghouti & Al-Absi, 2020) para la adsorción del colorante azul de metileno catiónico, 1 mm para biosorción de cromo, cadmio y zinc (Al-Qahtani, 2016).

De los resultados obtenidos que se muestran en la Tabla 14, tenemos que para el caso del As (V) el porcentaje de biosorción alcanzado es de 1.93% en el tamaño de 150 µm, sin embargo, debido a que en los otros tratamientos la biosorción es baja, en el análisis estadístico realizado se obtuvo que el tamaño de partícula no tiene efecto significativo en la biosorción. Para el caso del Cd (II) y Pb (II) el porcentaje de remoción alcanzado es de 10.40% y 99.91% en el tamaño de 75 µm, del análisis estadístico aplicado, tenemos para ambos casos que los tamaños de partícula aplicados no tienen efecto significativo en la biosorción. En estos dos últimos si bien no se establece la significancia ello puede estar relacionado a que lo tamaños de partícula son muy cercanos en comparación a otras investigaciones que aplican fracciones de mayor rango. Asimismo, son distintos los factores que intervienen el proceso de biosorción y uno importantes es el pH por lo que es necesario evaluar a diferentes niveles a fin de determinar el óptimo para los metales de As (V) y Cd (II). Otro aspecto que está relacionado a la superficie externa del carozo de aceituna aspecto que no fue considerado en la presente investigación, sin embargo, Biron, (2016) analizó la superficie específica del carozo de aceituna natural obteniendo

0.3335 m^2/g para tamaño de partícula 570 µm, mientras que Salazar & Zea (2015) al analizar la superficie específica del carozo de aceituna tratado con hidróxido de sodio obtuvo 130 m^2/g para tamaño de partícula de 75-150 µm, y 23.4 m^2/g para tamaños de partícula 425-1.8 µm. Asimismo, no tiene una estructura muy porosa, pero si una superficie rugosa con presencia mesoporos (diámetro de 2 a 50 nm). Por lo que, los grupos carboxilo e hidroxilo en las superficies de los poros coordinan con los iones metálicos para formar complejos metálicos.

Determinación del efecto de la concentración del carozo de aceituna (Olea europaea) en la biosorción de As (V), Pb (II) y Cd (II).

La concentración de biosorbente es otro de los factores de mayor influencia en un proceso de biosorción, ya que al aumentar la cantidad de biosorbente, aumenta el número de centros activos disponibles para la reacción y, por tanto, la facilidad con la que el adsorbato puede acceder a ellos es mayor (Ronda Gálvez, 2016).

De los resultados obtenidos del proceso de biosorción de As (V), el carozo de aceituna (*Olea europaea*) no tuvo el rendimiento esperado debido a que el porcentaje de remoción de As (V) post biosorción, alcanzó un valor de 1.93% a pH 6.8, tamaño de partícula 150 µm, dosis de 10 g/L. Cabe precisar que la investigación realizada por Delgado (2021) en agua sintética aplicando carozo de aceituna natural como biosorbente alcanzó la remoción de As (V) del 99% al 99.7% a pH 9 y dosis de biosorbente de 50 g/L, sin embargo, al aplicarse a un efluente natural no logró remover nada, por lo que cambiar la evaluación a pH 7 y pH 5, alcanzando la remoción Arsénico del 7% a pH 7 principalmente, por lo que concluye que la pepa de aceituna es un muy buen adsorbente de arsénico (V). En ese sentido, comparando los resultados obtenidos con tanto en el agua sintética y efluente natural, si bien las características del medio son diferentes pero el porcentaje de remoción en este último es relativamente superior debido a que se ha aplicado cinco veces más la dosis del biosorbente. Otro aspecto que puede estar relacionado es que Delgado (2021) aplicó solución estándar de sulfuro de arsénico mientras que la presente investigación ácido de arsénico.

Del análisis estadístico realizado tuvo como resultado que sólo en el Cd (II) la concentración del biosorbente tiene influencia significativa en el proceso de

biosorción, para As (V) y Pb (II) no se observa la influencia de la variable, sin embargo, los errores presentan una distribución normal.

En general, tomando en cuenta que el pH es uno de los factores más importantes de los procesos de biosorción, considerar el pH como valor standard representó una limitación para la evaluación del nivel de eficiencia del carozo de aceituna como biosorbente. Para tal caso, es necesario realizar pruebas a diferentes valores de pH, para mejorar la biosorción. Para tal caso, debido a la carga del compuesto de arsénico es necesario realizar pruebas a diferentes valores de pH, por lo que de acuerdo con la literatura es posible que el óptimo sea a un pH más ácido.

La variabilidad de los resultados obtenidos para cada metal es claro, y se debe en parte a que lo señalado por (Ronda Gálvez, 2016) que las propiedades físicas y químicas de los metales condicionan el tipo de interacción con la superficie del sólido biosorbente, relacionado la diferencia de afinidad de algunos sólidos por ciertos metales con la electronegatividad del metal. Por ello, la capacidad de biosorción que muestra un mismo biosorbente para distintos metales es diferente.

Finalmente, la eficiencia de los residuos agrícolas empleados para la adsorción y remoción depende de varios factores como el pH de la solución, dosis de biosorbente, el tamaño de partícula del biosorbente, temperatura, tiempo de contacto y la concentración del contaminante (Chavez & Fernandez, 2022), por lo que es necesario continuar evaluar otros parámetros que no fueron considerados en la presente investigación, a fin de determinar si es posible llegar a una relación de equilibrio entre la cantidad de adsorbente, concentración de metal u otros para obtener un óptimo resultado de biosorción.

V. CONCLUSIONES

- La presente investigación determinó que el carozo de aceituna (*Olea europea*) aplicado posee cationes de Calcio, Magnesio y Hierro que intervinieron en el proceso de biosorción de Plomo (II) Cadmio (II) y Arsénico (V), asimismo, como parte de sus características se obtuvo porcentajes de cenizas entre 1.542 ± 0.051 % - 1.484 ± 0.047 %, con respecto al metoxilo porcentajes entre 2.449 ± 0.044 % - 1.566 ± 0.022 %. En el caso del peso equivalente y acidez libre no presentaron valores debido a que el biosorbente posee un pH alcalino y el método aplicado que está en función al gasto de NAOH.
- El carozo de aceituna (*Olea europea*) logró biosorber 99.91% para el plomo (II), seguido del 10.4% para el cadmio (II), en ambos casos a tamaño de partícula de 75 µm y concentración de biosorbente de 15 g/L, mientras que para el arsénico (V) logró sólo se alcanzó el 1.93% de biosorción a tamaño de partícula de 150 µm y concentración de biosorbente de 10 g/L, a condiciones de pH de 6.8 del medio acuoso a temperatura ambiente.

VI. RECOMENDACIONES

- Evaluar el pH como variable y otros parámetros que intervienen en el proceso de biosorción para incrementar el porcentaje de remoción de arsénico y cadmio, aplicando carozo de aceituna (*Olea europaea*).
- Evaluar la aplicación de otras técnicas de tratamiento químico al carozo de aceituna (*Olea europea*) para mejora la biosorción de arsénico y cadmio.
- Realizar pruebas de biosorción aplicando concentraciones iniciales de los metales cercanos a los reportados por la Dirección Regional de Salud del agua de consumo.
- Realizar la aplicación del carozo de aceituna (*Olea europea*) en agua natural con contenidos de plomo, y comparar con el porcentaje de remoción obtenido con la solución sintética, así como realizar la valorización económica de su aplicación.

VII. REFERENCIAS

Abdelfattah, I., Ismail, A. A., Sayed, F. Al, Almedolab, A., & Aboelghait, K. M. (2016). Biosorption of heavy metals ions in real industrial wastewater using peanut husk as efficient and cost effective adsorbent. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, *6*, 176–183. https://doi.org/10.1016/J.ENMM.2016.10.007

Abdi, O., & Kazemi, M. (2017). A review study of biosorption of heavy metals and comparison between different biosorbents. *Journal of Materials and Environmental Science*, *6*(5), 1386–1399.

Agarwal, A., Upadhyay, U., Sreedhar, I., & Anitha, K. L. (2022). Simulation studies of Cu(II) removal from aqueous solution using olive stone. *Cleaner Materials*, *5*, 100128. https://doi.org/10.1016/J.CLEMA.2022.100128

Aguilar, M., & Flores, C. (2018). *Evaluación de la cáscara de naranja (citrus cinensis) como material adsorbente natural de ion metálico Cu(II)* [Universidad Nacional de San Agustín]. http://repositorio.unsa.edu.pe/bitstream/handle/UNSA/7105/IQagsamb.pdf?sequence=1&isAllowed=y

Ahmad, T., & Danish, M. (2018). Prospects of banana waste utilization in wastewater treatment: A review. *Journal of Environmental Management*, *206*, 330–348. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.10.061

Al-Ghouti, M. A., & Al-Absi, R. S. (2020). Mechanistic understanding of the adsorption and thermodynamic aspects of cationic methylene blue dye onto cellulosic olive stones biomass from wastewater. *Scientific Reports 2020 10:1*, *10*(1), 1–18. https://doi.org/10.1038/s41598-020-72996-3

Al-Qahtani, K. M. (2016). Water purification using different waste fruit cortexes for the removal of heavy metals. *Journal of Taibah University for Science*, *10*(5), 700–708. https://doi.org/10.1016/j.jtusci.2015.09.001

Alejandro, Y., Mejía, C., García, N., Jaimes, V., Zafra, Z., & Medina, M. (2019). *) pag.53 Big Bang Faustiniano revistas*. *8*(4). http://www.unp.edu.pe/institutos/iipd/trabajosinvest

Álvaro, G. J. (2019). El fósforo y su importancia en el crecimiento vegetal.

FERTIBOX Análisis Agrícolas. https://www.fertibox.net/single-post/fosforo-agricultura

Alves, J., Sivinski, E., De Oliveira, M., & Santos, F. (2020). Capítulo 10. *Agricultura Em Foco: Tópicos Em Manejo, Fertilidade Do Solo e Impactos Ambientais, I*, 65–79. https://doi.org/10.37885/200600514

Amar, M. Ben, Walha, K., & Salvadó, V. (2020). Evaluation of Olive Stones for Cd(II), Cu(II), Pb(II) and Cr(VI) Biosorption from Aqueous Solution: Equilibrium and Kinetics. *International Journal of Environmental Research*, *14*(2), 193–204. https://doi.org/10.1007/s41742-020-00246-5

Ársénico puede provocar cáncer. (2019, May 21). *La República*. https://larepublica.pe/sociedad/1456321-arsenico-provocar-cancer/

Atte, S. S. (2021). Implementación de un módulo de tratamiento de efluentes mineros que contienen metales pesados. *Universidad Nacional Mayor de San Marcos*. https://cybertesis.unmsm.edu.pe/handle/20.500.12672/17183

Barranco, D., Fernandéz, R., & Rallo, L. (2017). *El cultivo del olivo* (I. Hernández (Ed.); 7ma ed.). Mundi-Prensa. https://books.google.com.pe/books?id=hWFIDgAAQBAJ&printsec=frontcover&hl=es#v=onepage&q&f=false

Bhattacharjee, C., Dutta, S., & Saxena, V. K. (2020). A review on biosorptive removal of dyes and heavy metals from wastewater using watermelon rind as biosorbent. *Environmental Advances*, *2*, 100007. https://doi.org/10.1016/J.ENVADV.2020.100007

Biron, C. (2016). *Caroço de azeitona (olea europea l.): preparação, caracterização e sua aplicação como biossorvente na remoção do corante violeta de metila de solução aquosa*. 102. http://bdtd.ibict.br/vufind/Record/UNIP_53ac8088bdc91be523fabcabfb0ea63e

Brady, N. C., & Weil, R. R. (2016). Nature and Properties of Soils. *Pearson Education*, 1104.

Calixto, C. M., & Gaona, B. A. (2019). *Biosorción de Plomo II con cascara de naranja (Citrus cinensis) aplicado a efluentes acuosos* [Universidad Nacional

del Callao]. http://repositorio.unac.edu.pe/bitstream/handle/20.500.12952/5712/CALIXTO_GAONA_FIQ_2019.pdf?sequence=4&isAllowed=y

Carvajal-Florez, E., & Marulanda, L. F. (2020). Uso de residuos de café como biosorbente para la remoción de metales pesados en aguas residuales. *Ingenierías USBMed*, *11*(1), 44–55. https://doi.org/10.21500/20275846.4477

Chavez, P., & Fernandez, R. (2022). *Residuos agrícolas empleados para la adsorción y remoción de la contaminación del medio hídrico por manganeso: Revisión sistemática* [Universidad Cersar Vallejo]. https://repositorio.ucv.edu.pe/bitstream/handle/20.500.12692/99417/Chavez_EPL-Fernandez_GR-SD.pdf?sequence=1

Chiriguay, I. (2020). *Requerimientos nutricionales de macroelementos NPK en el cultivo de Tabaco (Nicotiana tabacum) y su efecto sobre la calidad de la Hoja*. Universidad Técnica de Babahoyo.

Dávila, F. A. (2019). *Remediación de sedimentos contaminados con Manganeso (Mn) y Zinc (Zn) utilizando Saccharomyces serevisiae aislada del río San Pedro ubicado en Cananea, Sonora* [Universidad de Sonora]. http://148.225.114.121/bitstream/unison/3353/1/davilaparrafernandaaliciam.pdf

Delgado, F. V. (2021). *Determinación de isotermas de adsorción, capacidad y la cinética de adsorción de la pepa de aceituna, en la adsorción de As* [Universidad Nacional de San Agustín]. http://repositorio.unsa.edu.pe/handle/UNSA/4124

Dirección Regional de Salud Moquegua. (2019). *Diagnóstico de la calidad de Agua para consumo Humano 2018*.

Ebrahimian Pirbazari, A., Saberikhah, E., Badrouh, M., & Emami, M. S. (2014). Alkali treated Foumanat tea waste as an efficient adsorbent for methylene blue adsorption from aqueous solution. *Water Resources and Industry*, *6*, 64–80. https://doi.org/10.1016/J.WRI.2014.07.003

Feng, N. C., & Guo, X. Y. (2012). Characterization of adsorptive capacity and mechanisms on adsorption of copper, lead and zinc by modified orange peel.

Transactions of Nonferrous Metals Society of China, *22*(5), 1224–1231. https://doi.org/10.1016/S1003-6326(11)61309-5

Golnaraghi Ghomi, A., Asasian-Kolur, N., Sharifian, S., & Golnaraghi, A. (2020). Biosorpion for sustainable recovery of precious metals from wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *8*(4), 103996. https://doi.org/10.1016/J.JECE.2020.103996

Harripersadth, C., Musonge, P., Makarfi Isa, Y., Morales, M. G., & Sayago, A. (2020). The application of eggshells and sugarcane bagasse as potential biomaterials in the removal of heavy metals from aqueous solutions. *South African Journal of Chemical Engineering*, *34*(February), 142–150. https://doi.org/10.1016/j.sajce.2020.08.002

Hernández, L. (2019). *Elaboración de un material biosorbente a partir de la cáscara de plátano (Musa sp.) para ser utilizado en la remoción de Cromo VI proveniente de las aguas residuales de la industria de curtiembre*. 197.

Horacio, R. (2020). *OLIVOS Olea europeae (primera parte)*. GreenMarket. http://www.greenmarket.com.mx/Blog/contenido/olivos-olea-europeae-primera-parte

Huallpa, W. (2017). *Biosorción con panca de maíz (Zea mays) para la remoción de Arsénico en aguas contaminadas a nivel de laboratorio, 2017*. Universidad César Vallejo.

Instituto de Hidrología Metereología y Estudios Ambiental - IDEAM. (2007). *Dureza Total en agua con EDTA por volumetría*. http://www.ideam.gov.co/documents/14691/38155/Dureza+total+en+agua+con+EDTA+por+volumetría.pdf/44525f65-31ff-482e-bbf6-130f5f9ce7c3

Instituto Nacional de Salud. (2019). Tecnologías para la recuperación de agua contaminada con metales pesados: plomo, cadmio, mercurio y arsénico. *Boletín Técnológico N° 3*, 64. https://web.ins.gob.pe/sites/default/files/Archivos/ogitt/cati/3 BOLETÍN TÉCNOLOGICAS N-3 2019.pdf

Kumar, S., Verma, A., & Kumar, S. (2017). Statistical modeling, equilibrium and kinetic studies of cadmium ions biosorption from aqueous solution using S.

filipendula. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *5*(3), 2290–2304. https://doi.org/10.1016/J.JECE.2017.03.044

Leguía, J., & Puma, P. (2016). *Diseño de filtros de Bioarena para remover metales (As, Cd, Cr, Pb y Fe) en aguas de uso doméstico*. 1–198.

Licares, J. (2019). *Capacidad de bioadsorción de la cáscara de tuna (Opuntia ficus-indica) para remover los iones de plomo (II) de una solución acuosa*. Universidad Nacional del Centro del Perú.

Mancilla-Villa, O. R., Fregoso Zamorano, B. E., Hueso Guerrero, E. J., Guevara Gutiérrez, R. D., Palomera García, C., Olguín López, J. L., Ortega Escobar, H. M., Medina Valdovinos, E. K., & Flores Magdaleno, H. (2017). Concentración iónica y metales pesados en el agua de riego de la cuenca del río Ayuquila-Tuxcacuesco-Armería. *Idesia (Arica)*, *35*(3), 115–123. https://doi.org/10.4067/S0718-34292017005000303

Martínez-Luévanos, C., Aguilera-Gonzále, E. N., & Martínez-Luévanos, A. (2018). Remoción de arsénico de agua potable mediante adsorción sobre óxido y oxihidróxidos de hierro. *CienciAcierta*, 1–14.

Mata, J. (2015). *Optimización de metodologías para la caracterización de biocombustibles sólidos procedentes de la industria olivar*. Universidad de Córdova.

Medina-Pizzali, M., Robles, P., Mendoza, M., & Torres, C. (2018). Artículo de Revisión Arsenic : Impact in Human Nutrition and Health. *Rev Peru Med Exp Salud Publica*, *35*(1), 93–102. https://doi.org/10.17843/rpmesp.2018.351.3604.93

Mejía, O. (2016). *Contaminación de agua por metales producto de la actividad minera metálica en el río Zaña, ChiclayoLambayeque – Junio 2014- Abril 2015* [Universidad de Lambayaque]. https://repositorio.udl.edu.pe/bitstream/UDL/76/1/T107_47399360T.pdf

Mondragón, C. (2018). *Efecto del pH en la biosorción de metales pesados (Pb2+, Cu2+, Cd2+) en solución acuosa mediante los xantatos sintetizados a partir de desechos de cáscara de naranja* [Universidad Autónoma del Estado de Mexico].

http://ri.uaemex.mx/bitstream/handle/20.500.11799/95078/tesis+de+licenciatura.pdf;jsessionid=C22871F8CF5D2DE18375979E6C68C898?sequence=1

Organización Mundial de la Salud. (2020, June 1). *10 chemicals of public health concern*. https://www.who.int/news-room/photo-story/photo-story-detail/10-chemicals-of-public-health-concern

Otzen, T., & Manterola, C. (2017). Técnicas de Muestreo sobre una Población a Estudio. *International Journal of Morphology*, *35*(1), 227–232. https://doi.org/10.4067/S0717-95022017000100037

Pabón, S. E., Benítez, R., Sarria, R. A., & Gallo, J. A. (2020). Contaminación del agua por metales pesados, métodos de análisis y tecnologías de remoción. Una revisión. *Entre Ciencia e Ingeniería*, *14*(27), 9–18. https://doi.org/10.31908/19098367.0001

Ramón, A. C. (2018). *Optimización del método para la obtención de genétina a partir de residuos avícolas para su aplicación en la elaboración de gelatinas saborizadas*. https://dspace.ucuenca.edu.ec/bitstream/123456789/31075/1/Trabajo Titulación.pdf

Reyes, Y., Vergara, I., Torres, O., Díaz Lagos, M., & González Jimenez, E. E. (2016). Contaminación por metales pesados: Implicaciones en salud, ambiente y seguridad alimentaria. *Ingeniería Investigación y Desarrollo: I2+D, ISSN-e 2422-4324, ISSN 1900-771X, Vol. 16, Nº. 2, 2016 (Ejemplar Dedicado a: Julio-Diciembre 2016), Págs. 66-77*, *16*(2), 66–77. https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=6096110&info=resumen&idioma=ENG

Rivera, D. V. (2018). *Determinación de la viabilidad del carozo de aceituna del Valle del Algarrobal, como biocombustible sólido a través de sus propiedades fisico, químicas y energéticas.* Universidad Nacional de Moquegua.

Romero, J. (2017). *La pepa de aceituna y la biosorción en efluentes mineros con alta concentración de plomo y zinc en la U.E.A, Heraldos Negros - Acobambilla-Huancavelica 2017*. 1–109.

Ronda Gálvez, A. (2016). *Preparación y aplicación de biosorbentes activados*

químicamente para la eliminación de plomo de medios acuosos. https://dialnet.unirioja.es/servlet/tesis?codigo=57177&info=resumen&idioma=SPA

Rosario, M., & Delgado, M. (2017). Analysis of the effect of cooking temperature on the nutritional quality of the guava natural juice (Psidium guajava L.) using the ripe fruit without skin. *Revista de Investigación*, *41*, 102–119. http://ve.scielo.org/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1010-29142017000100008&lng=es&nrm=iso

Rosas, Y. E. (2019). *Caracterización y remoción de cromo (III) de aguas residuales de curtiembres del parque industrial de río seco utilizando hueso de olivo (olea europea) procesado como biosorbente*. Universidad Nacional de San Agustín.

Saavedra, R. (2019). *Biorremediación de aguas con metales pesados mediante biomasa microalgal* [Universidad de Valladolid]. https://uvadoc.uva.es/bitstream/handle/10324/42745/TESIS-1719-201005.pdf?sequence=1&isAllowed=y

Salas, P. R., & Sarcco, L. (2017). *Eliminación de Plomo (II) y Fierro (II), por biosorción con cáscara de naranja (Citrus sinensis) en resdiuos líquidos procedentes del laboratorio químico de Southern Perú* [Universidad Nacional de San Agustín]. http://repositorio.unsa.edu.pe/bitstream/handle/UNSA/4618/IQsapapr.pdf?sequence=1&isAllowed=y

Salazar, B. M. (2017). *Evaluación del proceso de biosorción de Pb (II) y Cd(II) en agua utilizando el residuo agrícola de Phaseolus vulgaris L. (Frejol)*. Universidad Católica de Santa María.

Salazar, B. M., & Zea, G. V. (2015). *Estudio del proceso de biosorción del enodcarpio de aceituna "Olea europea" para remoción de Plomo (II) y Cadmio (II) de soluciones acuosas*. Universidad Católica Santa María.

Saneamiento Técnico Regional de Agua y Saneamiento. (2016). Estrategia para abordar la solución del problema de minimización de los riesgos para la salud por el consumo de agua con metales pesados y arsénico. *Organización*

Panamericana de La Salud/Organización Mundial de La Salud, 1–46. https://www.paho.org/blogs/etras/wp-content/uploads/2017/03/EstratMP.pdf

Santos-Domínguez, E. E., Vargas-Morales, J. M., Cárdenas-González, J. F., & Acosta-Rodríguez, I. (2017). Remoción de Arsénico (V) en Solución Acuosa por Biomasa Modificada del Hongo AspergiHus niger. *Información Tecnológica*, *28*(6), 45–52. https://doi.org/10.4067/S0718-07642017000600006

Sarria-Villa, R. A., Gallo-Corredor R Benítez-Benítez, J. A., Citar A Sarria-Villa, C. R., & Gallo-Corredor Benítez Benítez, J. R. (2020). Tecnologías para remover metales pesados presentes en aguas. Caso Cromo y Mercurio Technologies to remove heavy metals present in waters. Chrome and Mercury case. *Jou. Cie. Ing*, *12*(1), 94–109. https://doi.org/10.46571/JCI.2020.1.8

SEIPASA. (2021). *Hierro en las plantas y corrección de la clorosis férrica - SEIPASA*. Premio Nacional de Innovación 2020. https://www.seipasa.com/es/blog/hierro-en-las-plantas-y-correccion-de-la-clorosis-ferrica/

Sesenta niños de colegio tienen exceso de arsénico en sangre. (2019, May 16). *La República*. https://larepublica.pe/sociedad/1431476-sesenta-ninos-colegio-exceso-arsenico-sangre/

Singh, N. B., Nagpal, G., Agrawal, S., & Rachna. (2018). Water purification by using Adsorbents: A Review. *Environmental Technology and Innovation*, *11*, 187–240. https://doi.org/10.1016/j.eti.2018.05.006

Soto-Benavente, M., Rodriguez-Achata, L., Olivera, M., Arostegui Sanchez, V., Colina Nano, C., & Garate Quispe, J. (2020). Riesgos para la salud por metales pesados en productos agrícolas cultivados en áreas abandonadas por la minería aurífera en la Amazonía peruana. *Scientia Agropecuaria*, *11*(1), 49–59. https://doi.org/10.17268/SCI.AGROPECU.2020.01.06

Tamay, A. P. (2019). Determinación de la capacidad de biosorción y desorción de la corona de piña (Ananas comosus) para la remoción de metales pesados. *Kïnders Del Real*, 1. https://blog.colegiosdelreal.mx/kinder-privado-en-san-luis-potosi/juegos-para-desarrollar-lenguaje-ninos-4-y-5-anos

Tapia, G. E. (2021). *Remoción de cadmio y plomo de soluciones acuosas mediante semillas de guayaba modificadas con bromuro de hexadeciltrimetilamonio* [Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo]. http://bibliotecavirtual.dgb.umich.mx:8083/xmlui/bitstream/handle/DGB_UMICH/4662/FB-M-2021-0120.pdf?sequence=1

Tejada-Tovar, C., Villabona-Ortiz, Á., & Garcés-Jaraba, L. (2015). Adsorción de metales pesados en aguas residuales usando materiales de origen biológico. *TecnoLógicas*, *18*(34), 109. https://doi.org/10.22430/22565337.209

Tejada Tovar, C., Herrera, A., & Núñez Zaru, J. (2016). Remoción de plomo por biomasas residuales de cáscara de naranja (Citrus sinensis) y zuro de maíz (Zea mays). *Revista U.D.C.A Actualidad & Divulgación Científica*, *19*(1), 169–178. https://doi.org/10.31910/rudca.v19.n1.2016.126

Torres, D., Patricia Morales Vélez, S., Carlos Quintero Díaz, J., & de correspondencia, A. (2017). Evaluación de pretratamientos químicos sobre materiales lignocelulósicos Chemical petreatments evaluation on lignocellulosic materials. *Revista Chilena de Ingeniería*, *25*(4), 733–743.

Trelles, J. A. (2013). *Biosorción de arsénico en medio acuoso empleando biomasas vegetales inertes*. Universidad Nacional de Ingeniería.

Vargas, Z. R. (2009). La Investigación aplicada: Una forma de conocer las realidades con evidencia científica. *Revista Educación*, *33*(1), 155. https://doi.org/10.15517/revedu.v33i1.538

Vásquez, P. M. (2019). *Efecto del tamaño de partícula de la cáscara de naranja (Citrus sinensis) en la adsorción de ión metálico Pb+2 en las aguas residuales del laboratorio de química inorgánica en el centro superior universitario de la localidad de Trujillo* [Universidad Nacional de Trujillo]. https://dspace.unitru.edu.pe/bitstream/handle/UNITRU/14354/Vasquez Mendoza Pedro Miguel.pdf?sequence=1&isAllowed=y

Villena, J. A. (2018). Calidad del agua y desarrollo sostenible. *Revista Peruana de Medicina Experimental y Salud Publica*, *35*(2), 304–308. https://doi.org/10.17843/RPMESP.2018.352.3719

VIII. ANEXOS

Anexo 1. Panel fotográfico de obtención de biosorbente.



Figura 26. Recolección de residuo agroindustrial de la empresa procesadora "Aceitunas de Ilo S.A." para pruebas preliminares.

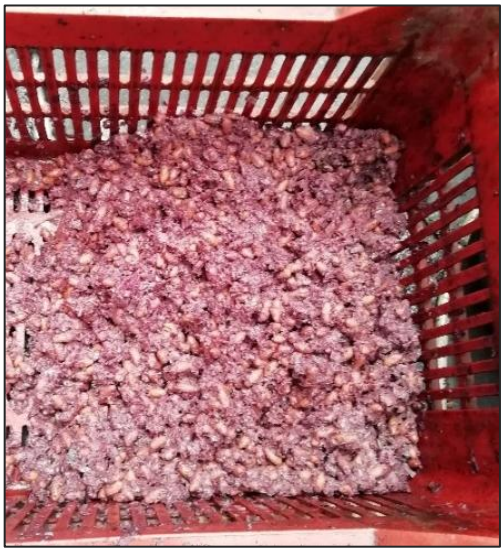


Figura 27. Residuo Agroindustrial recién procesado, recolectado de la empresa procesadora "Aceitunas de Ilo S.A."



Figura 28. Primer lavado de residuo agroindustrial



Figura 29. Segundo lavado de residuo agroindustrial



Figura 30. Tercer lavado de residuo agroindustrial



Figura 31. Cuarto lavado de residuo agroindustrial





Figura 32. Vista de residuo agroindustrial y carozo limpio.



Figura 33. Secado de carozo en estufa



Figura 34. Carozo pretriturado limpio



Figura 35. Polvillo y semillas resultantes de la limpieza del carozo

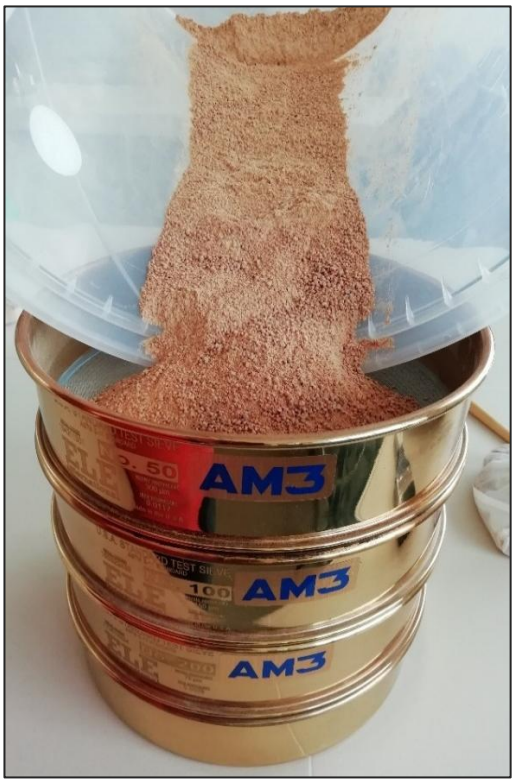


Figura 36. Carozo triturado en columna de tamices



Figura 37. Tamices en agitación

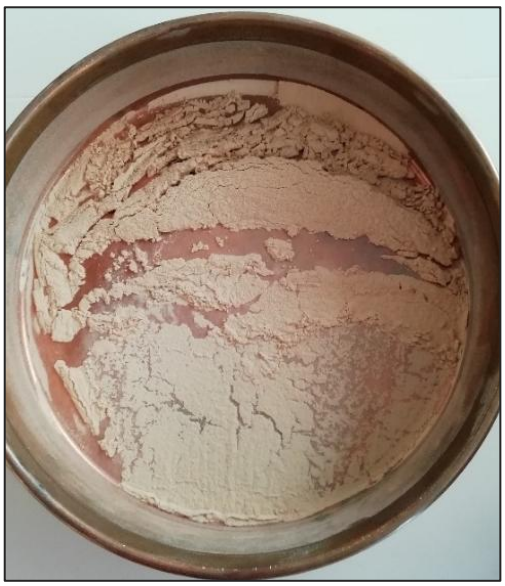


Figura 38. Tamaño de partícula de 75 µm



Figura 39. Tamaño de partícula de 150 µm



Figura 40. Tamaño de partícula de 300 µm

Anexo 2. Panel Fotográfico de Pretratamiento de biosorbente.

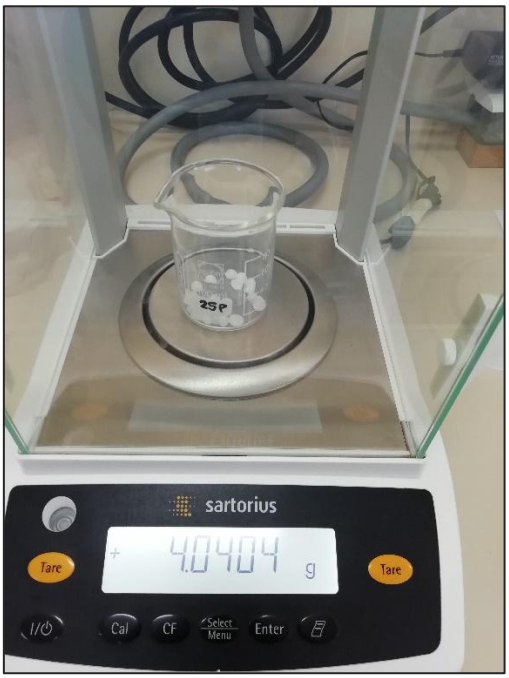


Figura 41. Pesado de NaOH

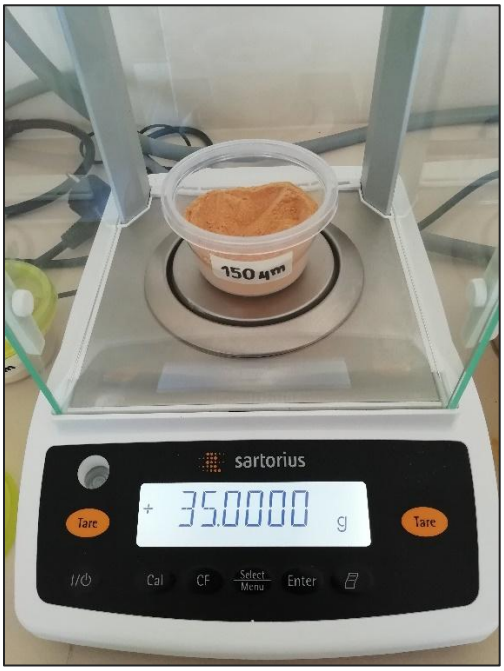


Figura 42. Pesado de carozo natural de 150 µm



Figura 43. Tratamiento básico de carozo de aceituna en los 03 tamaños



Figura 44. Decantación de biosorbente tratado



Figura 45. Evaluación de agua post decantado



Figura 46. Decantación de primer lavado



Figura 47. Decantación de segundo lavado



Figura 48. Decantación del tercer lavado



Figura 49. Filtración de agua de tercer lavado con papel filtro poroso y fino



Figura 50. Carozo de aceituna tratado resultante de la decantación.



Figura 51. Carozo de aceituna tratado seco.



Figura 52. Análisis de humedad

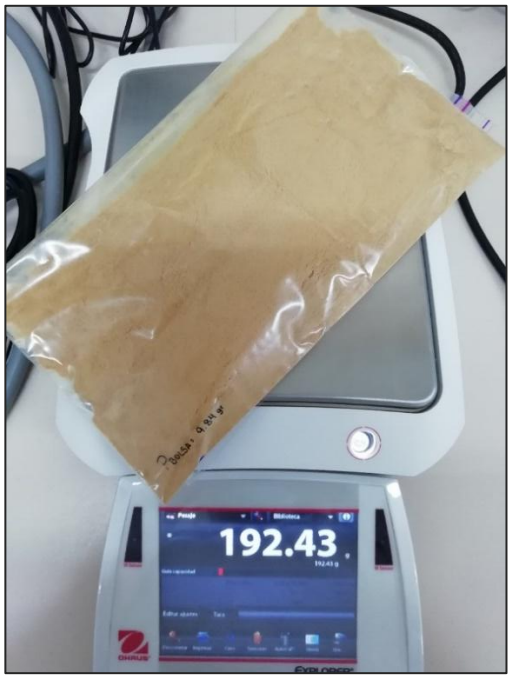


Figura 53. Pesado y almacenamiento de carozo tratado (*)

(*) El peso registrado en la figura incluye el peso de la bolsa hermética.

Anexo 3. Ecuación para determinación de porcentaje de pérdida de biomasa

$$\%Pérdida = \frac{Peso\ inicial - Peso\ final}{Peso\ inicial} \times 100$$

Anexo 4. Fórmula de porcentaje de rendimiento

$$\%Rendimiento = \frac{Bi}{Bf} \times 100$$

Donde:

Bi: Biomasa que ingresa al proceso.

Bf: Biomasa resultante finalizado todo el proceso, a ser utilizada.

Anexo 5. Preparación de solución de NaOH de 0.1 N

Se consideró los siguientes parámetros:

- Volumen para preparar
- Hidróxido de Sodio P.A. con su % de pureza
- Peso Molecular del NaOH P.A.: 40 g/mol
- Calculo a aplicar:

$$NaOH\ 0.1N = \frac{Peso\ Molecular\ NaOH \times 0.1N \times Volumen\ a\ preparar\ (L) \times 100}{\%\ Pureza\ NaOH}$$

$$NaOH\ 0.1N = \frac{40\frac{g}{mol} \times 0.1N \times 1Lt \times 100\%}{99\%} = 4.0404\ g$$

Se pesó 4.0404 g de hidróxido de sodio, se llevó a una fiola de 1 L y se enrazó con agua destilada, se preparó 21 L para cada fracción, que fue almacenado en un envase de plástico para su posterior uso.

Anexo 6. Ecuación para cálculo de cenizas

$$\%\ (m/m) = \frac{(m_1 - m_2)}{m} \times 100$$

Donde:

%(m/m): contenido de cenizas en porcentaje,

m: masa de la muestra, en gramos

m_1: masa de cápsula o crisol con la masa final de la muestra, en gramos.

m_2: masa de la cápsula vacía, en gramos.

Anexo 7. Ecuación para el cálculo de Calcio y Magnesio del biosorbente

$$\%Dureza\ (Ca) = \frac{G \times Fd \times Meq \times 100}{Cantidad\ de\ muestra}$$

Donde:

%Dureza: Cantidad de Calcio y Magnesio expresado como Calcio.

G: Gasto durante la titulación con EDTA en mL.

Fd: Factor de dilución, corresponde a dilución de muestra de cenizas 100/10 = 10

Meq: Peso Molecular del Calcio en mmol.

Cantidad de muestra: corresponde a la cantidad de empleado para análisis de cenizas (g).

Anexo 8. Cálculo para la concentración de hierro en mg/L

La curva de calibración determinó la fórmula de Y = 0.1714X -0.0062 (Y = mX+b) de regresión lineal.

De la fórmula se despejó X (Concentración de Hierro en mg/L):

$$X = (Y - b)/m$$

Donde:

X: Concentración de Hierro en mg/L en la alícuota considerado para la medición (10 mL).

Y: Lectura de muestra, en este de la Alícuota (10 mL)

m: factor determinado por la curva de calibración, en este caso 0.1714

b: factor determinado por la curva de calibración, en este caso 0.0062

Para el cálculo de Hierro en mg/L corregido por cantidad de muestra se aplicó la siguiente ecuación:

$$Fe\ mg/L = \left(\frac{Lectura - b}{m}\right) \times Fd$$

Donde:

Fe mg/L: Concentración de Hierro^{+3} en el adsorbente expresado en mg/L

Lectura: Lectura de muestra en Espectrofotómetro UV visible en Absorbancia (nm).

b: Factor determinado por la regresión lineal de la curva de calibración.

m: Factor determinado por la regresión lineal de la curva de calibración.

Fd: Factor de dilución de la muestra que corresponde a 100/10 = 10.

Para el cálculo de Hierro en mg/kg se aplicó la siguiente ecuación:

$$Fe\ mg/kg = \frac{(Fe\ mg/L \times 100)}{CM}$$

Donde:

Fe mg/L: Cantidad de Hierro en 1000 mL de la solución de las cenizas.

100: Volumen de cenizas de muestra inicial disueltas.

CM: Cantidad de muestra llevada a cenizas en gramos.

Anexo 9. Volumen de solución necesario para preparar la mezcla de reactivos.

Reactivos	Volumen (mL)
Molibdeno de amonio	6.00
Ácido sulfúrico	15.00
Ácido ascórbico	6.00
Tartrato antimonil potásico	3.00

Anexo 10. Cálculo para la concentración de Fósforo en mg/L

Para el cálculo de la concentración de fósforo según la curva de calibración se aplicó la siguiente ecuación:

$$P\ mg/L = \left(\frac{Lectura - b}{m}\right) \times Fd$$

Donde:

P mg/kg: Concentración de Fósforo como (P+5) en el adsorbente.

Lectura: Lectura de muestra en Espectrofotómetro UV visible en Absorbancia en nm.

b: Factor determinado por la regresión lineal de la curva de calibración.

m: Factor determinado por la regresión lineal de la curva de calibración.

Fd: Factor de dilución de la muestra inicial de análisis de cenizas que corresponde a 100/25= 4.

La concentración de fósforo expresado en mg/kg se calculó con la siguiente ecuación:

$$P\ mg/kg = \frac{(P\ mg/L \times 100)}{CM}$$

Donde:

100: Corresponde al volumen empleado para disolver las cenizas de la etapa de preparación de muestra.

CM: Cantidad de muestra en cenizas (g).

Anexo 11. Cálculo del peso equivalente y la acidez libre

$$\boldsymbol{Peso\ Equivalente\ = \frac{Peso\ de\ la\ muestra\ (mg)}{meq\ de\ Na\ OH}}$$

$$\boldsymbol{Acidez\ libre\ = meq\ de\ carboxilos\ libre = \frac{N * Vol.de\ soda\ (mL)}{Peso\ de\ la\ muestra\ (g)}}$$

Anexo 12.Cálculo de contenido de metoxilo

$$\%\ \boldsymbol{de\ meoxilo = \frac{meq\ de\ NaOH \times 31 \times 100}{Peso\ de\ la\ muestra\ (g)}}$$

Dónde: 31 corresponde al peso molecular del metoxilo (CH_3O—)

Anexo 13. Tabla de preparación de buffer fosfato (0.02 M) de Sigma-Aldrich

Potassium Phosphate Monobasic Anhydrous g/L	**Sodium Phosphate Dibasic Heptahydrate g/L**	**23 °C pH**
22.4	3.49	5.7
22.08	4.29	5.8
21.6	5.37	5.9
21.05	6.6	6
20.4	8.05	6.1
19.56	9.93	6.2
18.6	12.07	6.3
17.64	14.22	6.4
16.44	16.9	6.5
15	20.12	6.6
13.56	23.34	6.7
12.24	**26.29**	**6.8**
0.8	29.51	6.9
9.36	32.73	7
7.92	35.95	7.1
6.72	38.63	7.2
5.52	41.31	7.3
4.56	43.46	7.4
3.84	45.07	7.5
3.12	46.68	7.6
2.52	48.55	7.7
2.04	49.09	7.8
1.68	49.89	7.9
1.27	50.81	8

Anexo 14. Panel fotográfico de procedimiento de biosorción



Figura 54. Preparación de soluto



Figura 55. Solución de As (V), Pb (II) y Cd (II) 50 ppm



Figura 56. Sales de fosfato de potasio y fosfato de sodio.



Figura 57. Preparación de buffer fosfato (0.2 M)



Figura 58. Verificación de pH de buffer fosfato



Figura 59. Tratamientos de biosorción

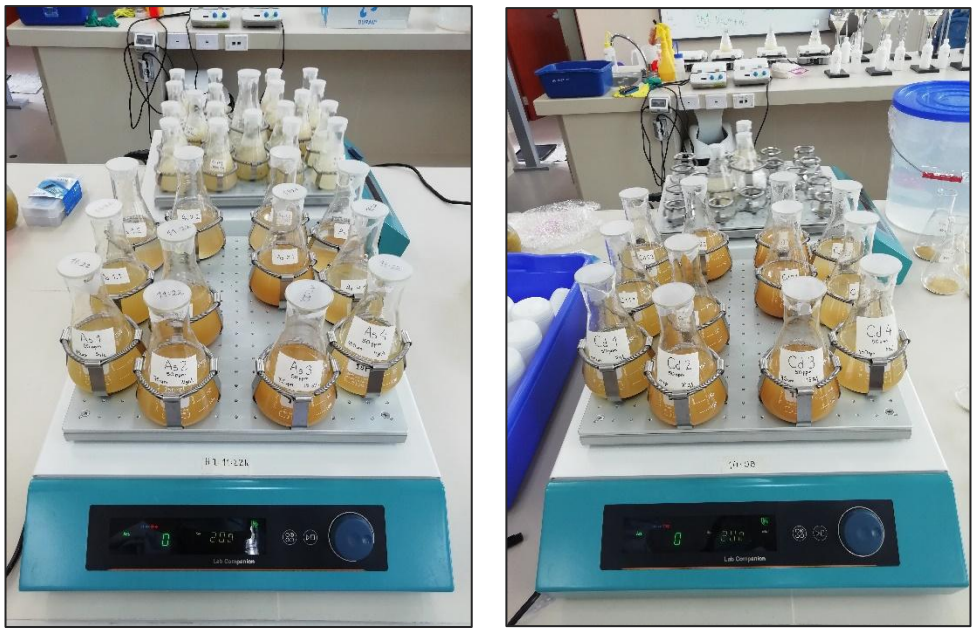


Figura 60. Sistema Batch

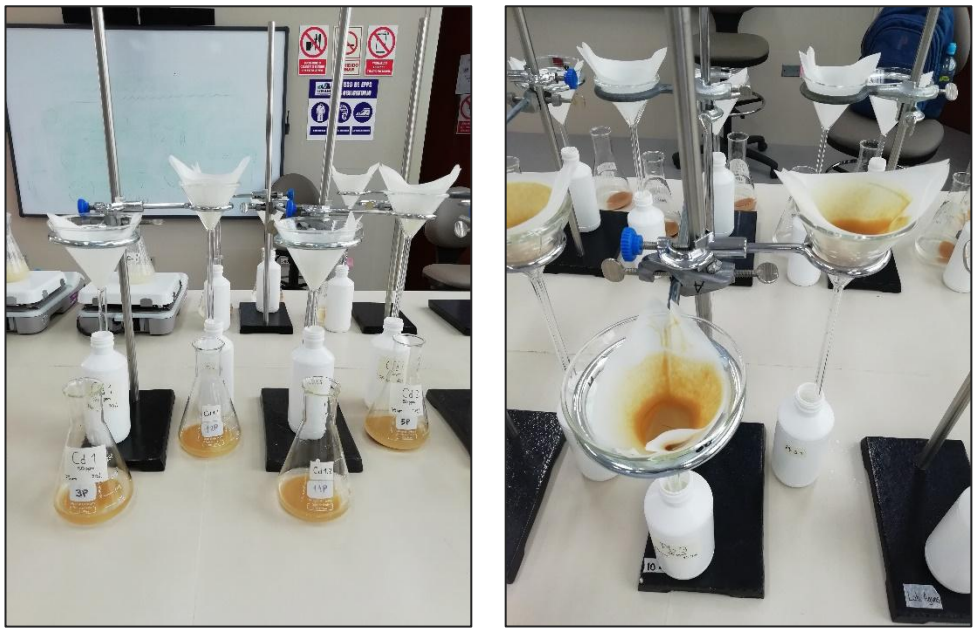


Figura 61. Filtración de muestra

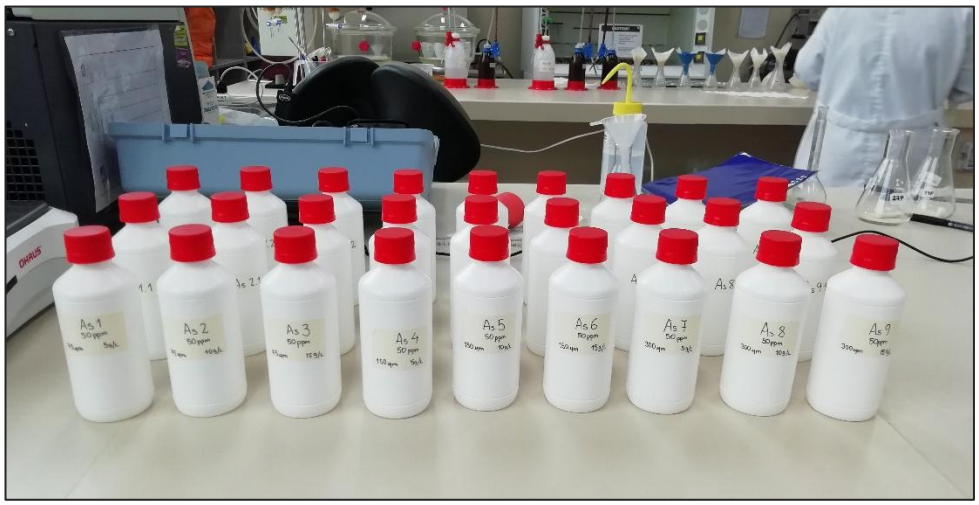


Figura 62. Almacenamiento de muestra

Anexo 15. Informe de ensayo de Laboratorio CERPER

CERPER
CERTIFICACIONES DEL PERU S.A.

LABORATORIO DE ENSAYO ACREDITADO POR EL ORGANISMO PERUANO DE ACREDITACIÓN INACAL - DA CON REGISTRO N° LE 003

INACAL
DA - Perú
Laboratorio de Ensayo Acreditado
Registro N° LE - 003

INFORME DE ENSAYO N° 2-04005/21

Solicitante	:	**UNIVERSIDAD NACIONAL DE MOQUEGUA**
Domicilio legal	:	CAL. ANCASH 1RA CUADRA S/N - MARISCAL NIETO - MOQUEGUA - MOQUEGUA
Producto declarado	:	**AGUA DE PROCESO**
Lugar de Muestreo	:	–
Fecha de Muestreo	:	2021-11-15
Cantidad de Muestras para el Ensayo	:	9.0 Litros **Muestra proporcionada por el solicitante**
Forma de Presentación	:	En Frasco de Plástico, Cerrado, Refrigerado Y Preservado
Identificación de la muestra	:	Según se indica
Fecha de recepción	:	2021-11-16
Fecha de inicio del ensayo	:	2021-11-16
Fecha de término del ensayo	:	2021-11-30
Ensayo realizado en	:	Laboratorio Ambiental Arequipa
Identificado con	:	**HS 21009259 (EXMA-12025-2021)**
Validez del documento	:	Este documento es válido solo para la muestra descrita

Proyecto:				
Puntos de muestreo	Coordenadas UTM WGS 84		Descripción de la Estación de Monitoreo	Observaciones
	ESTE	NORTE		
BT 1	-----	-----	-----	-----
BT 1.1	-----	-----	-----	-----
BT 2	-----	-----	-----	-----
BT 2.1	-----	-----	-----	-----
BT 3	-----	-----	-----	-----
BT 3.1	-----	-----	-----	-----
BT 4	-----	-----	-----	-----
BT 4.1	-----	-----	-----	-----
BT 4.2	-----	-----	-----	-----
BT 5	-----	-----	-----	-----

LABORATORIO CERPER V°B°

"EL USO INDEBIDO DE ESTE INFORME DE ENSAYO CONSTITUYE DELITO SANCIONADO CONFORME A LA LEY, POR LA AUTORIDAD COMPETENTE"

AREQUIPA
Calle Teniente Rodríguez Nº 1415
Miraflores - Arequipa
T. (054) 265572

CALLAO
Oficina Principal
Av. Santa Rosa 601, La Perla - Callao
T. (511) 319 9000

info@cerper.com - www.cerper.com

INFORME DE ENSAYO N° 2-04005/21

RESULTADOS (Continuación)

		Estación de Muestreo	BC 1.0	BC 1.1	BC 1.2	BC 2.0
		Fecha y Hora de Muestreo	2021-11-15 11:50	2021-11-15 12:15	2021-11-15 12:35	2021-11-15 12:52
		Tipo de Muestra	Agua de Proceso	Agua de Proceso	Agua de Proceso	Agua de Proceso
Parámetro	*Límite de Detección*	*Unidad*	*Resultados*	*Resultados*	*Resultados*	*Resultados*
Metales Disueltos ICP-OES						
Arsénico (As)	0,006	mg/L	51,7	50,1	53,5	53,5
Cadmio (Cd)	0,001	mg/L	48,2	48,6	47,6	47,7
Plomo (Pb)	0,002	mg/L	0,414	<0,0070	0,227	1,207

		Estación de Muestreo	BC 2.1	BC 2.2	BC 3.0	BC 3.1
		Fecha y Hora de Muestreo	2021-11-15 13:07	2021-11-15 13:18	2021-11-15 13:29	2021-11-15 13:38
		Tipo de Muestra	Agua de Proceso	Agua de Proceso	Agua de Proceso	Agua de Proceso
Parámetro	*Límite de Detección*	*Unidad*	*Resultados*	*Resultados*	*Resultados*	*Resultados*
Metales Disueltos ICP-OES						
Arsénico (As)	0,006	mg/L	52,3	53,2	52,0	49,5
Cadmio (Cd)	0,001	mg/L	47,1	47,3	44,9	45,0
Plomo (Pb)	0,002	mg/L	<0,0070	0,388	<0,0070	0,125

		Estación de Muestreo	BC 3.2	BC 4.0	BC 4.1	BC 4.2
		Fecha y Hora de Muestreo	2021-11-15 13:46	2021-11-15 13:54	2021-11-15 14:01	2021-11-15 14:10
		Tipo de Muestra	Agua de Proceso	Agua de Proceso	Agua de Proceso	Agua de Proceso
Parámetro	*Límite de Detección*	*Unidad*	*Resultados*	*Resultados*	*Resultados*	*Resultados*
Metales Disueltos ICP-OES						
Arsénico (As)	0,006	mg/L	50,6	49,2	51,3	51,1
Cadmio (Cd)	0,001	mg/L	44,5	45,7	47,5	47,4
Plomo (Pb)	0,002	mg/L	<0,0070	0,123	<0,0070	0,373

LABORATORIO CERPER

"EL USO INDEBIDO DE ESTE INFORME DE ENSAYO CONSTITUYE DELITO SANCIONADO CONFORME A LA LEY, POR LA AUTORIDAD COMPETENTE"

INFORME DE ENSAYO N° 2-04005/21

RESULTADOS (Continuación)

		Estación de Muestreo	BC 5.0	BC 5.1	BC 5.2	BC 6.0
		Fecha y Hora de Muestreo	2021-11-15 14:18	2021-11-15 14:25	2021-11-15 14:33	2021-11-15 14:40
		Tipo de Muestra	Agua de Proceso	Agua de Proceso	Agua de Proceso	Agua de Proceso
Parámetro	*Límite de Detección*	*Unidad*	*Resultados*	*Resultados*	*Resultados*	*Resultados*
Metales Disueltos ICP-OES						
Arsénico (As)	0,006	mg/L	51,6	48,9	48,2	49,4
Cadmio (Cd)	0,001	mg/L	46,9	47,0	45,3	43,8
Plomo (Pb)	0,002	mg/L	2,231	1,003	<0,0070	0,074

		Estación de Muestreo	BC 6.1	BC 6.2	BC 7.0	BC 7.1
		Fecha y Hora de Muestreo	2021-11-15 14:47	2021-11-15 14:55	2021-11-15 15:02	2021-11-15 15:10
		Tipo de Muestra	Agua de Proceso	Agua de Proceso	Agua de Proceso	Agua de Proceso
Parámetro	*Límite de Detección*	*Unidad*	*Resultados*	*Resultados*	*Resultados*	*Resultados*
Metales Disueltos ICP-OES						
Arsénico (As)	0,006	mg/L	52,2	52,9	49,6	51,5
Cadmio (Cd)	0,001	mg/L	46,7	46,0	47,0	47,9
Plomo (Pb)	0,002	mg/L	<0,0070	0,161	1,090	0,299

		Estación de Muestreo	BC 7.2	BC 8.0	BC 8.1	BC 8.2
		Fecha y Hora de Muestreo	2021-11-15 15:17	2021-11-15 15:25	2021-11-15 15:32	2021-11-15 15:39
		Tipo de Muestra	Agua de Proceso	Agua de Proceso	Agua de Proceso	Agua de Proceso
Parámetro	*Límite de Detección*	*Unidad*	*Resultados*	*Resultados*	*Resultados*	*Resultados*
Metales Disueltos ICP-OES						
Arsénico (As)	0,006	mg/L	50,1	52,1	49,9	52,0
Cadmio (Cd)	0,001	mg/L	46,8	47,5	46,5	46,9
Plomo (Pb)	0,002	mg/L	1,544	0,119	0,848	0,551

LABORATORIO CERPER V°B°

"EL USO INDEBIDO DE ESTE INFORME DE ENSAYO CONSTITUYE DELITO SANCIONADO CONFORME A LA LEY, POR LA AUTORIDAD COMPETENTE"

INFORME DE ENSAYO N° 2-04005/21

RESULTADOS (Continuación)

	Estación de Muestreo	BC 9.0	BC 9.1	BC 9.2
	Fecha y Hora de Muestreo	2021-11-15 15:47	2021-11-15 15:55	2021-11-15 16:04
	Tipo de Muestra	Agua de Proceso	Agua de Proceso	Agua de Proceso
Parámetro	Límite de Detección	Unidad	Resultados	Resultados	Resultados
Metales Disueltos ICP-OES					
Arsénico (As)	0,006	mg/L	49,8	50,4	49,4
Cadmio (Cd)	0,001	mg/L	44,6	46,6	44,1
Plomo (Pb)	0,002	mg/L	0,274	<0,0070	0,301

MÉTODOS

Metales Disueltos ICP-OES: ISO 11885 2007 Water quality -- Determination of selected elements by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES)

OBSERVACIONES

Prohibida la reproducción parcial de este informe, sin la autorización escrita de CERPER S.A.
Los resultados de los ensayos no deben ser utilizados como una certificación de conformidad con normas de producto o como certificado del sistema de la calidad de la entidad que lo produce.

Arequipa, 31 de diciembre de 2021

CERTIFICACIONES DEL PERU S.A.
Lic. Eddie Mendoza Mamani
C.Q.P. N° 776
JEFE DE LABORATORIO AREQUIPA

"Este informe de ensayo, al estar en el marco de la acreditación del INACAL - DA, se encuentra dentro del ámbito de reconocimiento multilateral/mutuo de los miembros firmantes de IAAC e ILAC"

"EL USO INDEBIDO DE ESTE INFORME DE ENSAYO CONSTITUYE DELITO SANCIONADO CONFORME A LA LEY, POR LA AUTORIDAD COMPETENTE"

Anexo 16. NTE INEN 19.08:2013 Determinación de hierro soluble total

Instituto Ecuatoriano de Normalización

Quito - Ecuador

NORMA TÉCNICA ECUATORIANA **NTE INEN 1908:2013**
Primera revisión

PRODUCTOS QUÍMICOS INDUSTRIALES. SULFATO DE ALUMINIO. DETERMINACIÓN DEL HIERRO SOLUBLE TOTAL

Primera edición

INDUSTRIAL CHEMICAL PRODUCTS. ALUMINUM SULFATE. DETERMINATION OF TOTAL SOLUBLE IRON

First edition

DESCRIPTORES: Productos químicos, sulfato de aluminio, determinación del hierro soluble total.
QU 03.01-326
CDU: 546.623.226
CIIU: 3511
ICS: 71.060.50

CDU: 546.623.226
ICS: 71.060.50

CIIU: 3511
QU 03.01-326

Norma Técnica Ecuatoriana Voluntaria	PRODUCTOS QUÍMICOS INDUSTRIALES. SULFATO DE ALUMINIO. DETERMINACIÓN DEL HIERRO SOLUBLE TOTAL	NTE INEN 1908:2013 Primera revisión 2013-06

1. OBJETO

1.1 Esta norma establece los métodos de ensayo para determinar el contenido de hierro soluble total en el sulfato de aluminio para uso industrial.

2. ALCANCE

2.1 Esta norma comprende dos métodos:

2.1.1 *Método espectrofotométrico.* Se aplicará en casos de discrepancia o reclamos en la calidad del producto.

2.1.2 *Método volumétrico o de rutina.* Se aplicará en el control de calidad interno de la industria.

3. MÉTODO DE ENSAYO ESPECTROFOTOMÉTRICO

3.1 Resumen

3.1.1 El hierro presente en el sulfato de aluminio reacciona en medio ácido y en presencia de un oxidante, con el tiocianato de potasio, dando lugar a la formación de un complejo de tiocianato férrico, cuya concentración se determina espectrofotométricamente.

3.1.2 Este procedimiento se aplicará cuando la cantidad de hierro presente en la muestra se encuentra en un rango de 0,1 a 0,7 % de Fe_2O_3.

3.2 Equipos

3.2.1 *Espectrofotómetro,* que pueda medir la absorbancia en el rango de 475 nm.

3.2.2 *Balanza analítica,* sensibilidad 0,1 mg.

3.2.3 *Balones aforados* de 1 000, 500 y 100 cm^3.

3.2.4 *Bureta* con divisiones cada 0,1 cm^3.

3.2.5 *Material usual de laboratorio.*

3.2.6 *Equipo de protección personal adecuado para laboratorio.*

3.3 Reactivos

3.3.1 *Tiocianato de potasio (KCNS)* en solución al 10% (m/v) (ver nota 1).

NOTA 1. *Pureza de los reactivos.* Todos los reactivos utilizados en esta norma deben ser productos químicos con grado analítico.

(Continúa)

DESCRIPTORES: Productos químicos, sulfato de aluminio, determinación del hierro soluble total

3.3.2 *Acido sulfúrico 18 N o (1:1) por volumen.* Preparar mezclando cuidadosamente volúmenes iguales de ácido sulfúrico concentrado y agua en un balón aforado (ver nota 2). Enfriar a temperatura ambiente.

3.3.3 *Permanganato de potasio ($KMnO_4$)* en solución al 1,0% (m/v) (ver nota 3).

3.3.4 *Solución patrón de hierro, 1,0 mg/cm^3 de Fe.* En un matraz, disolver 7,0215 g de sulfato ferroso amoniacal Fe $(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ en 20 cm^3 de H_2SO_4 al 20% (v/v). Llevar la solución a 1 litro.

3.3.5 *Solución estándar de hierro 0,1 mg/cm^3 de Fe*. Preparar por dilución de la solución patrón. Añadir 10 cm^3 de H_2SO_4 (1:1) por litro de solución.

3.3.6 *Muestra testigo.* Transferir 10 cm^3 de la solución de tiocianato de potasio al 10%, y 10 cm^3 de la solución de ácido sulfúrico (1:1) a un matraz de 100 cm^3. Diluir a la marca con agua destilada y mezclar.

3.4 Curva de calibración

3.4.1 A balones aforados de 100 cm^3, usando una bureta, adicionar 1, 2, 3, 4.y 5 cm^3 de la solución estándar de hierro (3.3.5), 50 cm^3 de agua, 10 cm^3 de H_2SO_4 (3.3.2) y permanganato de potasio (3.3.3), gota a gota, hasta obtener un color rosa persistente.

3.4.2 Enfriar a temperatura ambiente, añadir 10 cm^3 de tiocianato de potasio (3.3.1) y aforar a 100 cm^3 con agua.

3.4.3 Medir en el espectrofotómetro a 475 nm la absorbancia de cada una de las muestras (3.4.1.), luego de 10 min de su preparación, contra una muestra testigo.

3.4.4 Si el espectrofotómetro no da una lectura directa, graficar la absorbancia versus los mg de hierro, en un papel de coordenadas rectangulares o graficar el porcentaje de transmitancia versus los miligramos de hierro en un papel semilogaritmico. Es preferible reducir la relación a una ecuación utilizando un gráfico.

3.5 Procedimiento

3.5.1 Pesar 10,00 g ± 0,01 g de sulfato de aluminio líquido o 5,00 g ±0,01 g de sulfato de aluminio sólido y diluir a 1 litro; transferir a un balón aforado de 100 cm^3, 10 cm^3 de la muestra (solución), 50 cm^3 de agua, 10 cm^3 de ácido sulfúrico (1:1) y gota a gota solución de permanganato de potasio al 1%, hasta obtener un color rosado estable. Enfriar a temperatura ambiente.

3.5.2 Añadir 10 cm^3 de la solución de tiocianato de potasio al 10% y aforar a 100 cm^3 con agua destilada.

3.5.3 Medir la absorbancia, usando un espectrofotómetro con una longitud de onda de 475 nm, luego de 10 min de su preparación contra una muestra testigo.

3.5.4 La determinación efectuar por duplicado

NOTA 2. Añadir siempre el ácido al agua.
NOTA 3. Guardar la solución en botellas de vidrio oscuro. La solución es estable por 6 meses aproximadamente.

(Continúa)

3.6 Cálculos

3.6.1 El contenido de hierro expresado como Fe_2O_3 se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$\%C = \frac{M \times 14{,}297}{W}$$

En donde:

$\%C$ = contenido de hierro, expresado como Fe_2O_3, porcentaje en masa
M = mg de hierro en 10 cm^3 de muestra (solución)
W = masa de la muestra en g

3.7 Errores del método

3.7.1 La diferencia entre los resultados de una determinación efectuada por duplicado no debe exceder del 5% del valor promedio; en caso contrario, debe repetirse la determinación.

4. MÉTODO DE ENSAYO VOLUMÉTRICO

4.1 Resumen

4.1.1 El hierro presente en el sulfato de aluminio, en presencia del zinc, produce la reducción del Fe al estado divalente, el mismo que es valorado con el oxidante, permanganato de potasio.

4.2 Equipos

4.2.1 Balanza analítica, sensibilidad 0,1 mg.

4.2.2 Matraces volumétricos de 1 000, 500, 100 cm^3.

4.2.3 Plancha de calentamiento.

4.2.4 Embudos.

4.2.5 Balón aforado de 500, 100 cm^3.

4.2.6 Bureta, graduada cada 0,1 cm^3.

4.2.7 Papel Whatman N° 40 o 41, o su equivalente.

4.2.8 Material usual de laboratorio.

4.2.9 Equipo de protección personal adecuado para laboratorio.

4.3 Reactivos

4.3.1 Solución de permanganato de potasio 0,2 N.

4.3.2 Ácido sulfúrico concentrado.

4.3.3 Granallas de zinc.

(Continúa)

4.4 Procedimiento

4.4.1 Pesar 10,00 g ± 0,01 g de sulfato de aluminio líquido o 5,00 g ± 0,01 g de sulfato de aluminio sólido y diluir a 100 cm^3. Mezclar completamente.

4.4.2 Filtrar la solución, utilizando papel de filtración lenta, Whatman N° 40 o 41. Desechar el residuo.

4.4.3 Al filtrado, agregar 10 granallas de zinc metálico y de tres a cuatro gotas de H_2SO_4 concentrado.

4.4.4 Calentar a fuego lento, durante aproximadamente 45 min, para desprender el hidrógeno y consumir el zinc presentes en la muestra. Este se logra cuando la solución se torna transparente.

4.4.5 Valorar en caliente gota a gota, con una solución de permanganato de potasio 0,2 N, hasta obtener como resultado final una solución de color rosado estable.

4.4.6 La determinación efectuar por duplicado.

4.5 Cálculos

4.5.1 El contenido de hierro total, expresado como Fe_2O_3 se calcula mediante la ecuación siguiente:

$$\%C = \frac{a \times N \times 0{,}07985}{m}$$

En donde:

%C	=	contenido de hierro total, porcentaje en masa
a	=	cm^3 de permanganato de potasio, utilizado en la valoración
N	=	normalidad del permanganato de potasio
0,07985	=	miliequivalente del Fe_2O_3
m	=	masa de la muestra, en gramos

4.6 Errores del método

4.6.1 La diferencia entre los resultados de una determinación efectuada por duplicado no debe exceder del 5% del valor promedio; en caso contrario, debe repetirse la determinación.

5. INFORME DE RESULTADOS

5.1 Como resultado final, debe reportarse la media aritmética de los resultados de la determinación, efectuada indistintamente por cualquiera de los métodos señalados anteriormente.

5.2 En el informe de resultados, debe indicarse el método usado y el resultado obtenido, debe incluirse, además, cualquier condición no especificada en esta norma o considerada como opcional, así como cualquier circunstancia que pueda haber influido sobre el resultado.

5.3 Debe incluirse todos los detalles para la completa identificación de la muestra.

(Continúa)

APÉNDICE Z

Z.1 DOCUMENTOS NORMATIVOS A CONSULTAR

Esta norma no requiere de otras para su aplicación.

Z.2 BASES DE ESTUDIO

Douglas A. Skoog y Donald M. West, *Introducción a la Química Analítica (Traducción del inglés).* Editorial Reverté S.A. Barcelona, 2008.

Norma Colombiana ICONTEC NTC 531:1995 (Quinta actualización) .*Productos Químicos para uso industrial. Sulfato de Aluminio.* Bogotá, 2002.

INFORMACIÓN COMPLEMENTARIA

Documento: **NTE INEN 1908** **Primera revisión**	**TITULO: PRODUCTOS QUIMICOS INDUSTRIALES.** **SULFATO DE ALUMINIO. DETERMINACIÓN DEL HIERRO** **SOLUBLE TOTAL**	**Código:** **QU 03.01-326**

ORIGINAL: Fecha de iniciación del estudio:1991-03-08	REVISIÓN: Fecha de aprobación anterior del Consejo Directivo 1992-03-18 Oficialización con el Carácter de Obligatoria por Acuerdo Ministerial No. 263 de 1992-05-26 publicado en el Registro Oficial No. 014 de 1992-08-28 Fecha de iniciación del estudio (consultoría): 2012-08-06

Fechas de consulta pública: de 2012-12-03 a 2013-01-02

Subcomité Técnico:
Fecha de iniciación: Fecha de aprobación:
Integrantes del Subcomité Técnico:

NOMBRES: **INSTITUCIÓN REPRESENTADA:**

Mediante compromiso presidencial N° 16364, el Instituto Ecuatoriano de Normalización – INEN, en vista de la necesidad urgente, resuelve actualizar el acervo normativo en base al estado del arte y con el objetivo de atender a los sectores priorizados así como a todos los sectores productivos del país.

Para la revisión de esta Norma Técnica se ha considerado el nivel jerárquico de la normalización, habiendo el INEN realizado un análisis que ha determinado su conveniente aplicación en el país.

La Norma en referencia ha sido sometida a consulta pública por un período de 30 días y por ser considerada EMERGENTE no ha ingresado a Subcomité Técnico.

Otros trámites: ♦4 Esta norma sin ningún cambio en su contenido fue **DESREGULARIZADA,** pasando de **OBLIGATORIA a VOLUNTARIA,** según Resolución de Consejo Directivo de 1998-01-08 y oficializada mediante Acuerdo Ministerial No. 235 de 1998-05-04 publicado en el Registro Oficial No. 321 del 1998-05-20

Esta NTE INEN 1908:2013 (Primera revisión), reemplaza a la NTE INEN 1908:1992

La Subsecretaría de la Calidad del Ministerio de Industrias y Productividad aprobó este proyecto de norma

Oficializada como: Voluntaria Por Resolución No. 13116 de 2013-05-16
Registro Oficial No. 19 de 2013-06-20

Instituto Ecuatoriano de Normalización, INEN - Baquerizo Moreno E8-29 y Av. 6 de Diciembre
Casilla 17-01-3999 - Telfs: (593 2)2 501885 al 2 501891 - Fax: (593 2) 2 567815
Dirección General: E-Mail:direccion@inen.gob.ec
Área Técnica de Normalización: E-Mail:normalizacion@inen.gob.ec
Área Técnica de Certificación: E-Mail:certificacion@inen.gob.ec
Área Técnica de Verificación: E-Mail:verificacion@inen.gob.ec
Área Técnica de Servicios Tecnológicos: E-Mail:inenlaboratorios@inen.gob.ec
Regional Guayas: E-Mail:inenguayas@inen.gob.ec
Regional Azuay: E-Mail:inencuenca@inen.gob.ec
Regional Chimborazo: E-Mail:inenriobamba@inen.gob.ec
URL:www.inen.gob.ec

Anexo 17. Norma Colombiana IDEAM TP0340 Fósforo total en agua por digestión ácida, método del ácido ascórbico

TÍTULO: FÓSFORO TOTAL EN AGUA POR DIGESTION ACIDA, MÉTODO DEL ACIDO ASCORBICO

CÓDIGO: TP0340

VERSIÓN: 02

FECHA ÚLTIMA REVISIÓN: _____

COPIA N°: _____

ELABORADO POR: _____
DORIS SANABRIA SUAREZ
BIOLOGA

REVISADO Y ACTUALIZADO POR: _____
TANIA MILENA CARPIO GALVAN
QUÍMICA

APROBADO POR: _____
MARTA ELENA DUQUE SOLANO
Coordinadora PFQA

* Este documento debe ser revisado por lo menos cada **dos** año**s**.

TABLA DE CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN 3
2. DEFINICIONES 4
3. ASPECTOS DE SALUD Y SEGURIDAD LABORAL 4
4. LIMITACIONES E INTERFERENCIAS 5
5. RESULTADOS DE LA ESTANDARIZACIÓN DEL MÉTODO 5
6. TOMA Y PRESERVACIÓN DE LA MUESTRA 5
7. APARATOS, REACTIVOS Y MATERIALES 6
   7.1 Aparatos 6
   7.2 Reactivos 6
   7.3 Materiales 7
8. PROCEDIMIENTO DE LIMPIEZA DE VIDRIERÍA 8
9. PROCEDIMIENTO DE PREPARACIÓN DE ESTÁNDARES 8
   9.1 Estándares de curva de calibración 8
   9.2 Estándares de control 9
10. PREPARACIÓN DE LA MUESTRA 9
   10.1 Digestión de muestras 9
11. PROCEDIMIENTO DE ANÁLISIS 10
   11.1 Curva de Calibración 10
   11.2 Procesamiento de la muestra 11
12. PROCESAMIENTO DE DATOS Y CÁLCULO DE RESULTADOS 12
13. CONTROL DE CALIDAD (CC) Y ASEGURAMIENTO DE LA CALIDAD 13
14. REFERENCIAS 14

FÓSFORO TOTAL EN AGUA POR DIGESTION ACIDA, MÉTODO DEL ACIDO ASCORBICO

1. INTRODUCCIÓN

El fósforo es un elemento esencial en el crecimiento de plantas y animales. Actualmente se considera como uno de los nutrientes que controlan el crecimiento de algas, el fósforo se encuentra en aguas naturales y residuales casi exclusivamente como fosfatos, los cuales se clasifican en ortofosfatos, fosfatos condensados (piro-, meta-, y otros poli fosfatos) y fosfatos orgánicos.

El empleo de detergentes, los cuales contienen grandes cantidades de fósforo, ha aumentado el contenido de fosfato en las aguas residuales domesticas y ha contribuido al problema de incremento del mismo en las fuentes receptoras, se usan poli fosfatos como medio de control de corrosión. Las formas de importancia del fósforo en aguas son las siguientes:

- Ortofosfatos (fósforo soluble)
- Polifosfatos: pirofosfatos, tripolifosfatos y metafosfatos
- Fosfatos orgánicos

El contenido de fósforo ácido hidrolizable de una muestra es definido operacionalmente como la diferencia entre el fósforo reactivo medido en una muestra no tratada y el fosfato que se encuentra después de una digestión suave. Generalmente, esta incluye fosfatos condensados tales como pyro-, tripoly-, y especies de muy alto peso molecular tales como hexametafosfato. En resumen algunas aguas naturales contienen compuestos orgánicos de fosfato que son hidrolizados a ortofosfato bajo las condiciones del ensayo. Los polifosfatos generalmente no responden al ensayo de fósforo reactivo pero pueden ser hidrolizados a ortofosfato por digestión con ácido.

El fósforo total (P): se determina en una muestra sin filtrar y en ella están presentes todas las formas de fósforo. Debido a que el fósforo puede estar presente en combinación con la materia orgánica, es necesario para determinar el fósforo total, preparar la muestra mediante un método de digestión capaz de oxidar la materia orgánica efectivamente, para liberar el fósforo como ortofosfato, para su posterior determinación por el Método del Ácido Ascórbico. La concentración de fósforo total se registra como mg P total /L.

El método de digestión utilizado es el del ácido sulfúrico - ácido nítrico, recomendado en el Standard Methods 20ed., para la mayoría de las muestras y además presenta recuperaciones adecuadas.

En el Laboratorio del IDEAM se analizan con éste método muestras de agua superficial y residual en un rango de lectura de concentraciones entre 0.05 y 1.0 mg $P\text{-}PO_4/L$, pero el rango de concentración de las muestras esta entre 0.05 y la máxima concentración que pueda ser diluida con precisión.

El análisis de fósforo envuelve dos pasos generales: (a) conversión de la forma de fósforo total a ortofosfato disuelto, y (b) determinación colorimétrica del ortofosfato disuelto. El molibdato de amonio y el tartrato de antimonio y potasio reaccionan en medio ácido con el ortofosfato para formar un heteropoliácido -ácido fosfomolíbdico- que es reducido por ácido ascórbico a un complejo azul de molibdeno intensamente coloreado; sólo las formas de ortofosfato forman dicho color azul en esta prueba.

2. DEFINICIONES

mg $P\text{-}PO_4/L$ =	miligramos de fósforo como ortofosfato por litro.
μg =	microgramos
μm =	micras
LDM =	Límite de Detección del Método
S =	Desviación estándar
LSA =	Límite superior de alarma
LSC =	Límite superior de control
LIA =	Límite inferior de alarma
LIC =	Límite inferior de control
UV - VIS =	Ultravioleta - Visible

3. ASPECTOS DE SALUD Y SEGURIDAD LABORAL

Revise antes de iniciar la práctica el Manual de Higiene Seguridad y las Hojas de Seguridad números: 14, 23, 33, 44, 152, 157, 235, que reposan en los AZ, en el mueble de la entrada en el Area de recepción de muestras. Estas hojas de seguridad también puede encontrarlas, en el PSO en el puesto de trabajo.

Ejecute de manera obligatoria el desarrollo de todo el análisis con los siguientes implementos de seguridad: bata, guantes, respirador para ácidos, gafas protectoras.

Realice la adición de los ácidos y la digestión de las muestras en la cabina extractora de vapores inorgánicos.

4. LIMITACIONES E INTERFERENCIAS

La presencia de turbidez y color en la muestra debe corregirse elaborando un blanco. Si la turbidez es muy alta y es necesario filtrar la muestra, ésta debe hacerse sólo después de la digestión.

Las muestras con bajas concentraciones de fósforo no se deben almacenar en botellas plásticas a menos que se congelen, debido a que los fosfatos se pueden adsorber en las paredes plásticas.

5. RESULTADOS DE LA ESTANDARIZACIÓN DEL MÉTODO

La validación indicó que el método es exacto y preciso bajo los lineamientos de calidad del laboratorio. Con un limite de detección del método en 0.050 mg/L y un rango de trabajo hasta 1.0 mg/L.. Además, el método permite una recuperación mayor del 95 % del analito en la matriz agua residual. El cuadro de parámetros de la estandarización resume los resultados.

Cuadro 1. Resumen de la estandarización.

PARÁMETRO	VALOR	UNIDADES	OBSERVACION
LIMITE DE DETECCION	0,05	mg Ptotal/L	Corresponde al límite de cuantificación.
PRECISION EN TÉRMINOS DE COEFICIENTE VARIACIÓN	6,8	---	A un nivel de 0.05 mg Ptotal/L
	1,5	---	A un nivel de 1,0 mg Ptotal/L
EXACTITUD EXPRESADO COMO % DE ERROR RELATIVO	2,9	%	A un nivel de 0.05 mg Ptotal/L
	-1,6	%	A un nivel de 1,0 mg Ptotal/L
	2,9	%	Muestra Certificada
RANGO DE TRABAJO (Lectura Directa)	0.05 - 1,0	mg Ptotal/L	Sin dilución de la muestra.
INTERVALO DE APLICACIÓN DEL METODO	0.05 - 100	mg Ptotal/L	Para una dilución de hasta cien veces.
RECUPERACION EXPRESADO COMO %	99.7	%	Muestra adicionada baja-M2Ab
	97.7	%	Muestra adicionada alta -M2Aa

Los ensayos realizados durante la estandarización se encuentran consignados en la carpeta TC0269.

6. TOMA Y PRESERVACIÓN DE LA MUESTRA

Colecte las muestras en envases de plástico ó vidrio y presérvelas con ácido sulfúrico concentrado hasta un pH < 2. Las muestras así preservadas tienen un tiempo máximo de espera para el análisis de 28 días.

7. APARATOS, REACTIVOS Y MATERIALES

7.1 Aparatos

- Espectrofotómetro UV-VIS marca Hewlett Packard modelo 8453, detector de arreglo de diodos, ancho de banda de 0.1 nm, provisto de una celda de vidrio con paso de luz de 1.0 cm, y consta de lo siguiente:
  - Sistema óptico revertido de haz sencillo.
  - Fuente de radiación, la lampara de tungsteno.
  - Monocromador
  - Detectores fotodiodos y a su vez arreglo de diodos.
- Plancha de calentamiento Schott Ceran ó Thermolyne Cimarec2
- Balanza analítica electrónica con aproximación de 0.0001 g.
- Cabina extractora para vapores inorgánicos.

7.2 Reactivos

Solicite los reactivos diligenciando el formato FE0041.

7.2.1 Agua Ultra Pura, obtenida mediante un purificador Labconco WaterPro PS.

7.2.2 Ácido sulfúrico, H2SO4, concentrado.

7.2.3 Ácido nítrico, HNO3, concentrado.

7.2.4 Fenolftaleína en solución alcohólica: Disuelva 1 g de fenoftaleína en 100 mL de alcohol etílico y adicione 100 mL de agua ultra pura.

7.2.5 Hidróxido de sodio, NaOH, 6 N. Disuelva 240 g de NaOH en un vaso de precipitado de un litro, lleve a temperatura ambiente y complete a un litro con agua ultrapura, en un balón clase B.

7.2.6 *Ácido sulfúrico*, H_2SO_4, 5N: *Ácido sulfúrico*, H_2SO_4, 5N: En un vaso de precipitado de 400 mL, agregue 200 mL de agua ultra pura y adiciónele lentamente 70 mL de H_2SO_4 concentrado, como se produce una reacción exotérmica, espere hasta que se enfríe la solución, en ese momento transfiera cuantitativamente la solución a un balón de 500 mL y complete con agua ultrapura. Mantenga en frasco de vidrio a temperatura ambiente.

7.2.7 Solución de tartrato de antimonio y potasio: Disuelva 0.6858 g de K(SbO)C4H4O6·½H2O en 200 mL de agua ultra pura, en un balón aforado de 250 mL lleve a volumen. Almacene a temperatura ambiente en frasco de vidrio, por un período de tiempo no mayor de 3 meses. No utilice este

reactivo después del tiempo recomendado, ya que forma un precipitado azul en la muestra que se va a analizar, minutos después de adicionar el reactivo combinado, registrando valores más bajos en los resultados. Refrigerar.

7.2.8 Solución de molibdato de amonio: Disuelva 20 g de Heptamolibdato de amonio tetrahidratado , $(NH_4)6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$ en 500 mL de agua ultra pura. Almacene refrigerado en frasco de vidrio, por un período de tiempo no mayor de 6 meses. Este reactivo puede formar un precipitado blanco con el tiempo, que no interfiere en la calidad del análisis. Agite muy bien antes de utilizarlo.

7.2.9 Ácido ascórbico, 0,1 M: Disuelva 1,76 g de ácido ascórbico en 100 mL de agua ultra pura. Guarde en frasco de vidrio ámbar, esta solución es estable por cerca de una semana, refrigerada a 4°C.

7.2.10 Reactivo combinado: Deje que todos los reactivos alcancen la temperatura ambiente antes de agregarlos. Mezcle los siguientes reactivos en estricto orden y proporciones, agitando después de la adición de cada uno de los reactivos, para 100 mL de reactivo combinado:

- 50 mL de H_2SO_4 5N
- 5 mL de solución de tartrato de antimonio y potasio
- 15 mL de solución de molibdato de amonio
- 30 mL de solución de ácido ascórbico.

Si prepara este reactivo en un recipiente de vidrio transparente se puede observar una coloración amarilla que indica que quedó bien preparado. Si nota algo de turbidez, agite y deje en reposo por unos minutos hasta que ésta desaparezca. Este reactivo es estable por 4 horas.

7.2.11 Solución patrón de fosfato de 50 mg(P-PO_4)/L: Coloque 0.25 g de Fosfato diácido de potasio también denominado Fosfato monobásico de potasio KH_2PO_4 grado analítico, a secar a 105°C durante dos (2) horas. Disuelva en agua ultra pura 0,2195 g de KH_2PO_4 anhidro y diluya a 1000 mL en balón volumétrico. Almacene en la nevera a 4 °C en frasco de vidrio perfectamente rotulado. 1,00 mL = 50,0 μg $PO_4$3–-P.

7.3 Materiales

- Balones aforados clase A de 250, 200, 100 y 50 mL.
- Balones clase B de 100 y 1000 mL
- Erlenmeyers de 200, 250 y 100 mL.

- Pipetas aforadas clase A, de 1, 2, 5, 10, 20, 25 y 50 mL.
- Pipetas volumétricas de 5 y 10 mL
- Probetas plásticas de 50 mL y 25 mL.
- Pipeta pasteur.
- Embudo de vidrio pequeño
- Soporte para filtración
- Celda de vidrio.
- Papel para limpiar lentes.
- Microespátula.

8. PROCEDIMIENTO DE LIMPIEZA DE VIDRIERÍA

La contaminación con fosfato es común debido a su absorción en las superficies de vidrio por esta razón se debe evitar el uso de detergentes comerciales que contienen fosfato.

Lave toda la vidriería con jabón neutro libre de fósforo, posteriormente déjelo en HCl diluido al 10% y enjuague muy bien con agua destilada. Remítase a Procedimiento TP0125 Lavado material de vidrio.

Reserve esta vidriería únicamente para las determinaciones de fósforo y utilice únicamente a la que se le haya efectuado control de calidad.

9. PROCEDIMIENTO DE PREPARACIÓN DE ESTÁNDARES

9.1 Estándares de curva de calibración

A partir de la solución patrón de fosfato de 50 mg/L, prepare los estándares de las siguientes concentraciones 1,00; 0,50; 0,10; y 0,05 mg P/L , digiéralos y elabore la curva de calibración con éstas concentraciones.

Prepare un estándar intermedio de 10 mg/L a partir de la solución patrón de 50 mg/L, tomando 20 mL y llevando a volumen en un balón aforado de 100 mL, con agua ultrapura.

Prepare un estándar intermedio de 5 mg/L a partir de la solución patrón de 50 mg/L, tomando 10 mL y llevando a volumen en un balón aforado de 100 mL, con agua ultrapura.

Prepare un estándar de 1,00 mg/L a partir de la solución intermedia de 10 mg/L, tome 10 mL de ésta solución y lleve a volumen en un balón aforado de 100 mL, con agua ultrapura.

Prepare un estándar de 0,50mg/L a partir de la solución intermedia de 10 mg/L, tome 10 mL de ésta solución y lleve a volumen en un balón aforado de 200 mL, con agua ultrapura.

Prepare un estándar de 0,10 mg/L a partir de la solución intermedia de 1,00 mg/L, tome 10 mL de ésta solución y lleve a volumen en un balón aforado de 100 mL, con agua ultrapura.

Prepare un estándar de 0,05 mg/L a partir de la solución intermedia de 1,00 mg/L, tome 10 mL de ésta solución y lleve a volumen en un balón aforado de 200 mL, con agua ultrapura.

9.2 Estándares de control

Cada vez que pase un lote de muestras incluya estándares de control de 0.10 y 1,0 mg/L, prepárelos teniendo en cuenta las especificaciones descritas en la preparación de estándares para la curva de calibración.

10. PREPARACIÓN DE LA MUESTRA

10.1 Digestión de muestras

Para la determinación de fósforo total, a los blancos, estándares y muestras se les debe realizar una hidrólisis ácida preliminar así:

- Transfiera al erlenmeyer de 200 ó 250 mL, 50 mL de la muestra bien mezclada, adiciónele en la cabina extractora de inorgánicos 1 mL de ácido sulfúrico concentrado y 5 mL de ácido nítrico concentrado.
- Coloque las muestras sobre las planchas Schott Ceran en la cabina extractora de vapores ácidos, gradúelas en un valor de calentamiento de 5, si utiliza la plancha Thermolyne Cimarec2 colóquela en 6 y vigile constantemente para que no se evaporen totalmente, inmediatamente salgan humos blancos es el momento de finalizar la digestión hasta un volumen final de 1,0 mL.
- En algunas muestras hasta este punto se puede formar un precipitado u observarse la presencia de sólidos finos, es decir la muestra no esta bien digerida, en ese caso diluya la muestra 2 ó 5 veces y realice nuevamente la digestión.

- Tenga en cuenta en el rotulado el valor de las diluciones, en todos los pasos.
- Cuando finalice la digestión, deje enfriar las muestras dentro de la cabina extractora de vapores inorgánicos y con un frasco lavador de orificio fino enjuague las paredes del erlenmeyer con agua ultrapura, hasta un volumen que no sobrepase los 30 mL; adicione 0.05 mL (1 gota) de solución indicadora de fenoftaleína y neutralice hasta un color rosa profundo con NaOH 6N, posteriormente neutralice con ácido sulfúrico 5N, hasta desaparición del color.
- Transfiera el digerido a un balón aforado de 50 mL y lleve a volumen con agua ultrapura y agite varias veces para una perfecta homogenización.
- Pase cada muestra a un erlenmeyer rotulado, para su determinación de fósforo por el Método del ácido ascórbico.
- Cuando en una muestra observe una buena digestión, pero ésta presenta algo de color o turbidez realice corrección de turbidez, en el momento de la lectura en el espectrofotómetro.

11. PROCEDIMIENTO DE ANÁLISIS

11.1 Curva de Calibración

Prepare una curva de calibración a partir de los blancos y estándares digeridos, cada vez que cambie de solución de coloración (lote de reactivo), solución patrón de fosfatos o cuando se cambie de analista.

- Encienda el Espectrofotómetro UV-VIS con la lámpara de tungsteno (roja en el equipo), 45 minutos antes de iniciar las lecturas, tenga en cuenta el Manual TM0166, cuyo diagrama de flujo está ubicado en la pared al lado del equipo. la lectura de fósforo total debe hacerse a 880 nm. Cargue la curva del analista y correspondiente a la última preparación de reactivos.
- Verifique que la celda de vidrio de 1 cm este perfectamente limpia, si la observa manchada de color azul déjela en jabón libre de fósforo y enjuáguela perfectamente con agua desionizada, si continua la mancha lávela con ácido sulfúrico 5N y enjuague con agua desionizada.
- Prepare la curva de calibración con un blanco de agua desionizada y una serie de mínimo 4 estándares que cubra el intervalo de trabajo del método, (0.05 a 1.00 mg P/L). Para la preparación, ver numeral 9.
- Cuando vaya a iniciar la determinación de fósforo total, transfiera una alícuota de 25 mL de blanco y estándares, adicione 4 ml del reactivo combinado al blanco y estándares mezcle completamente, después de mínimo 10 minutos, pero antes de 30 minutos, lea las muestras.

- Para iniciar las lecturas fotométricas, coloque el blanco de reactivos en la celda, léalo como blanco, verifique la observación de una línea recta horizontal en el rango de la longitud de onda de los 880nm, inmediatamente léalo como estándar y como muestra y codifíquelo como BLANCO, la absorbancia debe registrar cifras exponenciales de 10^{-3} y 10^{-4}, continúe con los estándares en orden creciente desde los de más baja concentración, léalos como estándares y enseguida como muestras. La gráfica de absorbancia contra concentración de fósforo total da una línea recta que pasa por el origen.
- Almacene los datos en la carpeta del año correspondiente, en la subcarpeta Fósforo Total. Grabe la curva, los estándares y las muestras de dicha curva de calibración, archivándola por la fecha en que se realizó, dos dígitos para día, mes y año (ddmmaa), en las carpetas Curvas, Estándares y Muestras respectivamente. Imprima el reporte en papel y entréguelo al encargado de la auditoría de verificación.

11.2 Procesamiento de la muestra

Solicite las muestras a analizar diligenciando el formato AF0061.

- Pretratamiento de la muestra: Digiera las muestras tal como lo indica el numeral 10.1.
- *Corrección por turbidez o color*. El color natural del agua generalmente no interfiere a la longitud de onda empleada. Para aguas altamente coloreadas o turbias, prepare un blanco de la muestra filtrada que presenta esta característica, adicione a 25 mL de muestra, 4 mL de reactivo combinado modificado (mezclando exclusivamente 50 mL de H_2SO_4 5N y 15 mL de Molibdato de amonio). Lea este blanco como muestra, registrando el código de la muestra y la palabra BLANCO y a continuación lea la muestra a la que se le ha adicionado el reactivo combinado completo (*especificado en el numeral 7.2.6).* Reporte el valor de concentración de esta muestra mediante cálculo adicional sustrayendo los valores de concentración de muestra y su blanco correspondiente.
- *Procesamiento de la muestra:* Adicione a cada muestra digerida 4,0 mL del reactivo combinado y mezcle completamente. Lea en el Espectrofotómetro teniendo en cuenta las indicaciones del numeral 10.1.
- Cuando pase un grupo de muestras corra inicialmente un blanco de reactivos, léalo como blanco y como muestra, enseguida pase un estándar de fósforo total de baja y luego uno de alta concentración y léalos como muestra, continúe pasando las muestras leyendo un estándar y un duplicado por cada 10 muestras .

- El equipo solicita el código o la rotulación de cada muestra, el cual corresponde al asignado en el consecutivo de radicación al ingreso al laboratorio y la dilución, no olvide registrar el valor de la dilución, cuando ésta se ha realizado en la digestión.
- Tenga en cuenta que en la pantalla se puede observar la absorbancia registrada para cada muestra, verifique que la muestra que esta leyendo, no sobrepase el rango de absorbancia obtenida en la curva de calibración, para el estándar de más alta concentración (1,00 mg/L),
- En caso que se sobrepase el valor de absorbancia aceptado, realice diluciones de la muestra así: Absorbancias hasta 1,2000 diluir 5 veces; por encima de 1,2000 hasta 1,5000 diluir 10 veces; por encima de 1,5000 diluir 20 veces.
- No olvide que si además de realizarle a la muestra dilución en la digestión, fue necesario diluir en el momento de la lectura, debe multiplicar los dos factores de dilución, y colocar el resultado, cuando el equipo requiere el valor de la dilución en el momento de la lectura final.
- Enjuague con mayor esmero la celda después de pasar las muestras que se hallan por encima de la curva de trabajo.
- Almacene los resultados primarios en el disco duro del computador del espectrofotómetro, en el que queda registrado el nombre del analito, nombre del método, archivo de la curva, ecuación de calibración, LPC, fecha y hora del análisis, nombre del operador, firma, nombre de la muestra, factor de dilución, concentración (mg/L) y absorbancia. Imprima el reporte en papel y entréguelo al encargado de la auditoria. Reporte la concentración redondeando el resultado con 2 cifras significativas.
- Registre los resultados con 2 cifras significativas en la carta de control, verifique que los valores se encuentren dentro del rango de 2 (S) desviaciones estándar por encima ó por debajo, respecto del valor teórico esperado.

12. PROCESAMIENTO DE DATOS Y CÁLCULO DE RESULTADOS

El espectrofotómetro arroja resultados en mg P /L de acuerdo al factor de dilución digitado en el momento de la lectura, aplicando la siguiente fórmula:

$$mg/L\ P = Pendiente \times Absorbancia$$

Pendiente = Obtenida a partir de la curva de calibración.
Absorbancia = Lectura realizada por el espectrofotómetro.

mg/L P = Concentración de fosfatos calculada y registrada por el espectrofotómetro UV-VIS

Escribir el resultado con dos cifras significativas, redondeando de acuerdo a los criterios establecidos en el procedimiento de lineamientos de control de calidad analítica TP0100.

13. CONTROL DE CALIDAD (CC) Y ASEGURAMIENTO DE LA CALIDAD

Cuando realice la curva de calibración acéptela si tiene un coeficiente de correlación mínimo de 0,99

Los blancos se analizan para determinar si la calidad del agua y de los reactivos es óptima. Estos deben registrar absorbancias con cifras exponenciales de 10^{-3} y 10^{-4}. Analice también el blanco de reactivos después de cualquier muestra con una concentración mayor a la del estándar más alto o que pudiera producir un arrastre de muestra con la siguiente.

Verifique los estándares de control, si el resultado analítico cae fuera de los límites de control normales, deben revisarse los estándares de calibración, los reactivos, material de vidrio y los blancos. El análisis solo se puede reanudar cuando se corrija el problema.

Los duplicados evalúan la limpieza del material de vidrio, la purga adecuada de la celda, la replicabilidad del método. Analice por duplicado el 10% o por lo menos 1 de las muestras. El porcentaje de la diferencia entre los duplicados no debe ser mayor al 10%, si la variación excede este límite, debe repetirse el análisis.

Dos veces al año se analizan muestras ciegas, de muestras certificadas internacionalmente que permiten evaluar la reproducibilidad, precisión y exactitud interlaboratorios.

Lleve los registros de los estándares de control de 1.00 mg P/L y 5,00 mg P/L en una carta de control para la determinación de fósforo total – Digestión ácido sulfúrico-ácido nítrico por el método del ácido ascórbico-. Registre las iniciales del analista y la fecha de análisis en las casillas correspondientes y grafique el valor de cada estándar.

Cuando los resultados se encuentren entre el límite de alarma y control, revise todo el procedimiento para determinar que ocurre. Si cualquier dato cae fuera de los límites de control debe ser reexaminado y si es necesario, se debe repetir el análisis de todo el grupo de muestras. No realice más análisis hasta verificar que

sucede, comuníquele la anomalía al líder de análisis y revise, inicie nuevamente la marcha analítica cuando el líder de análisis lo ordene.

14. REFERENCIAS

Carpio G. Tania Milena. Estandarización de fósforo total en agua por digestión ácida, método del ácido ascórbico. Código TC0269. IDEAM. Marzo de 2006

Bojacá B. Rocio del Pilar. Informe de Prevalidación de fósforo total. IDEAM. Bogotá. 2004.

Moreno Blanca Ruth. Informes de Prevalidación y Validación de fósforo soluble. IDEAM. Bogotá. 2000.

Seoanez Mariano et al. Ingeniería del medio Ambiente aplicada al medio natural continental. Ediciones Mundiprensa. 1996. Madrid, España. p. 291-292.

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Pollution Control Federation. 20 ed., 1998 New York.p.