

UNIVERSIDAD NACIONAL JOSÉ MARÍA ARGUEDAS
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA PROFESIONAL DE INGENIERÍA AMBIENTAL



Presentado por:

RUTH FANY QUISPE QUISPE

**“REMOCIÓN DE METALES PESADOS EN
SOLUCIÓN ACUOSA MEDIANTE
NANOCRISTALES DE CELULOSA DE
RESIDUOS DE MAÍZ (*Zea mays* L.)”**

Asesor:

ING. DAVID CHOQUE QUISPE, DR.

Co - Asesor:

ING. YUDITH CHOQUE QUISPE, DRA.

**TESIS PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE
INGENIERO AMBIENTAL**

ANDAHUAYLAS – APURIMAC – PERÚ

2023

FINANCIADO POR LA VICERRECTORIA DE INVESTIGACIÓN DE LA UNAJMA



APROBACIÓN DEL ASESOR

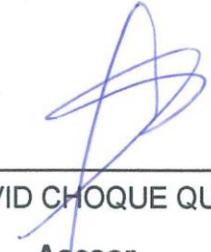
Quién suscribe:

DOCTOR EN MEDIO AMBIENTE Y DESARROLLO SOSTENIBLE, INGENIERO QUÍMICO
e INGENIERO AMBIENTAL. DAVID CHOQUE QUISPE, por la presente:

CERTIFICA,

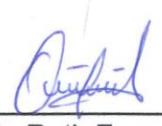
Que, el Bachiller en **Ingeniería Ambiental**, RUTH FANY QUISPE QUISPE, ha culminado satisfactoriamente el informe final de tesis intitulado: "REMOCION DE METALES PESADOS EN SOLUCION ACUOSA MEDIANTE NANOCRISTALES DE CELULOSA DE RESIDUOS DE MAIZ (Zea mays L.)", para optar el título profesional de **Ingeniero Ambiental**.

Andahuaylas, 28 de agosto de 2023



DR. DAVID CHOQUE QUISPE

Asesor



Bach. Ruth Fany Quispe Quispe

Tesista



APROBACIÓN DEL CO-ASESOR

Quién suscribe:

DOCTORA EN MEDIO AMBIENTE Y DESARROLLO SOSTENIBLE, INGENIERO AMBIENTAL YUDITH CHOQUE QUISPE por la presente:

CERTIFICA,

Que, el Bachiller en **Ingeniería Ambiental**, RUTH FANY QUISPE QUISPE, ha culminado satisfactoriamente el informe final de tesis intitulado: "REMOCION DE METALES PESADOS EN SOLUCION ACUOSA MEDIANTE NANOCRISTALES DE CELULOSA DE RESIDUOS DE MAIZ (Zea mays L.)", para optar el título profesional de **Ingeniero Ambiental**.

Andahuaylas, 28 de agosto de 2023

DRA. YUDITH CHOQUE QUISPE

Co-Asesor

Bach. Ruth Fany Quispe Quispe

Tesista



FACULTAD DE INGENIERIA

ACTA DE SUSTENTACION DE TESIS

En la Av. José María Arguedas del Local Académico SL01 (Ccoyahuacho) en el auditorio del Departamento Académico de Ciencias Básicas de la Universidad Nacional José María Arguedas ubicado en el distrito de San Jerónimo de la Provincia de Andahuaylas, siendo las 12:00 horas del día 13 de octubre del año 2023, se reunieron los docentes: Mag. Carhuarupay Molleda Yakov Felipe, Mag. Reynaga Medina Alexei, Mtro. Carlos Eduardo Dueñas Valcárcel, en condición de integrantes del Jurado Evaluador del Informe Final de Tesis intitulado: "REMOCIÓN DE METALES PESADOS EN SOLUCIÓN ACUOSA MEDIANTE NANOCRISTALES DE CELULOSA DE RESIDUOS DE MAÍZ (Zea mays L.)", cuya autora es la Bachiller en Ingeniería Ambiental RUTH FANY QUISPE QUISPE, y la Co- Asesora Dra Yudit Choque Quispe, con el propósito de proceder a la sustentación y defensa de dicha tesis.

Luego de la sustentación y defensa de la tesis, el Jurado Evaluador **ACORDÓ:** Aprobar por unanimidad a la Bachiller en Ingeniería Ambiental RUTH FANY QUISPE QUISPE, obteniendo la siguiente calificación y mención:

Nota escala vigesimal		Mención
Números	Letras	
16	Dieciséis	Muy Bueno

En señal de conformidad, se procedió a la firma de la presente acta en 03 ejemplares.

Mag. Carhuarupay Molleda Yakov Felipe
Presidente del Jurado Evaluador

Mag. Reynaga Medina Alexei
Primer Miembro del Jurado Evaluador

Mtro. Carlos Eduardo Dueñas Valcárcel
Segundo Miembro del Jurado Evaluador



APROBACIÓN DEL JURADO DICTAMINADOR

LA TESIS: “**REMOCIÓN DE METALES PESADOS EN SOLUCIÓN ACUOSA MEDIANTE NANOCRISTALES DE CELULOSA DE RESIDUOS DE MAÍZ (*Zea mays L.*)**”, para optar el TÍTULO PROFESIONAL DE INGENIERO AMBIENTAL, ha sido evaluada por el Jurado Dictaminador conformado por:

PRESIDENTE: QUÍMICO/MAESTRO EN CIENCIAS DE LA EDUCACIÓN CON MENCIÓN EN MATEMÁTICA – YAKOV FELIPE CARHUARUPAY MOLLEDA

PRIMER MIEMBRO: BIÓLOGO/MAESTRO EN ADMINISTRACIÓN PÚBLICA Y DESARROLLO EMPRESARIAL – ALEXEI REYNAGA MEDINA

SEGUNDO MIEMBRO: INGENIERO AMBIENTAL/ MAESTRO EN ATENCIÓN A LA DIVERSIDAD Y EDUCACIÓN INCLUSIVA– CARLOS EDUARDO DUEÑAS VALCÁRCEL

Habiendo sido aprobado por UNANIMIDAD, en la ciudad de Andahuaylas el día 13 del mes de octubre de 2023.

Andahuaylas, 16 de octubre de 2023.

Mag. YAKOV FELIPE CARHUARUPAY MOLLEDA
PRESIDENTE DEL JURADO DICTAMINADOR

Mag. ALEXEI REYNAGA MEDINA
PRIMER MIEMBRO DEL JURADO DICTAMINADOR

Mtro. CARLOS EDUARDO DUEÑAS VALCÁRCEL
SEGUNDO MIEMBRO DEL JURADO DICTAMINADOR



Universidad Nacional José María Arguedas

Identidad y Excelencia para el Trabajo Productivo y el Desarrollo

Unidad de Investigación de la Facultad Ingeniería
C017-2023

Andahuaylas, 24 de octubre de 2023

La Unidad de Investigación de la Facultad de Ingeniería, expide la:

Constancia

De porcentaje de similitud (12%) según el software Turnitin, al informe final de investigación: Remoción de metales pesados en solución acuosa mediante nanocristales de celulosa de residuos de maíz (*Zea mays* L.). Presentado por la Bach. Ruth Fany Quispe Quispe cuyo Asesor es el Dr. David Choque Quispe.

Dra. María del Carmen Delgado Laime
Presidente de la Unidad de Investigación de la
Facultad de Ingeniería

MSc. Fidelia Tapia Tadeo
Miembro de la
Unidad de Investigación de la Facultad de Ingeniería

M.Sc. Richard Carrión Abollaneda
Miembro de la
Unidad de Investigación de la Facultad de Ingeniería

INFORME DE ORIGINALIDAD

El que suscribe asesor del trabajo de investigación/tesis, titulada “**REMOCIÓN DE METALES PESADOS EN SOLUCIÓN ACUOSA MEDIANTE NANOCRISTALES DE CELULOSA DE RESIDUOS DE MAÍZ (*Zea maíz L.*)**” presentado por la **Br. Ruth Fany Quispe Quispe**, con DNI N° **74297589**, de la Escuela Profesional de **Ingeniería Ambiental**, para optar el título profesional de **Ingeniero Ambiental**.

Informo que el documento ha sido sometido a revisión de originalidad, utilizando el software de control de similitud y detección de plagio Turnitin, conforme al reglamento vigente, verificándose un porcentaje de **12 % de similitud general**.

Por tanto, en mi condición de asesor, firmo el presente informe en señal de conformidad y adjunto el reporte de software firmado.

Andahuaylas, 19 de octubre del 2023



.....
Dr. David Choque Quispe
Asesor de tesis
DNI N°:25003361

INFORME DE ORIGINALIDAD

La que suscribe Co - asesora del trabajo de investigación/tesis, titulada “**REMOCIÓN DE METALES PESADOS EN SOLUCIÓN ACUOSA MEDIANTE NANOCRISTALES DE CELULOSA DE RESIDUOS DE MAÍZ (*Zea maíz L.*)**” presentado por la **Br. Ruth Fany Quispe Quispe**, con DNI N° **74297589**, de la Escuela Profesional de **Ingeniería Ambiental**, para optar el título profesional de **Ingeniero Ambiental**.

Informo que el documento ha sido sometido a revisión de originalidad, utilizando el software de control de similitud y detección de plagio Turnitin, conforme al reglamento vigente, verificándose un porcentaje de **12 % de similitud general**.

Por tanto, en mi condición de asesor, firmo el presente informe en señal de conformidad y adjunto el reporte de software firmado.

Andahuaylas, 19 de octubre del 2023


.....
Dra. Yudith Choque Quispe
Co - Asesora de tesis
DNI N°:42933337

Se adjunta:

1. Reporte firmado, generado por el Software.

NOMBRE DEL TRABAJO

Remoción de metales pesados

AUTOR

Ruth Fany Quispe Quispe

RECuento DE PALABRAS

21520 Words

RECuento DE CARACTERES

117909 Characters

RECuento DE PÁGINAS

99 Pages

TAMAÑO DEL ARCHIVO

2.4MB

FECHA DE ENTREGA

Aug 21, 2023 8:43 AM GMT-5

FECHA DEL INFORME

Aug 21, 2023 8:45 AM GMT-5


Ing. MSc. David Choque Quispe
C.I.P. N° 75470




Yudith Choque (C)

● **12% de similitud general**

El total combinado de todas las coincidencias, incluidas las fuentes superpuestas, para cada base de datos

- 12% Base de datos de Internet
- 3% Base de datos de publicaciones
- Base de datos de Crossref
- Base de datos de contenido publicado de Crossref

● **Excluir del Reporte de Similitud**

- Material bibliográfico
- Coincidencia baja (menos de 15 palabras)

1. Reporte firmado, generado por el Software.

● **12% de similitud general**

Principales fuentes encontradas en las siguientes bases de datos:

- 12% Base de datos de Internet
- 3% Base de datos de publicaciones
- Base de datos de Crossref
- Base de datos de contenido publicado de Crossr

FUENTES PRINCIPALES

Las fuentes con el mayor número de coincidencias dentro de la entrega. Las fuentes superpuestas no se mostrarán.

1	repositorio.unajma.edu.pe Internet	3%
2	repositorio.uncp.edu.pe Internet	2%
3	tesis.ucsm.edu.pe Internet	1%
4	hdl.handle.net Internet	<1%
5	scielo.org.co Internet	<1%
6	revistas.uptc.edu.co Internet	<1%
7	revistasnicaragua.net.ni Internet	<1%
8	coursehero.com Internet	<1%
9	docplayer.es Internet	<1%

Escritura manuscrita:
Luz Msc. Deposit Cheque Quique
C.I.P. N° 75470

Escritura manuscrita:
Quique

Escritura manuscrita:
Judith Choque Q.

10	repositorio.cinvestav.mx	Internet	<1%
11	researchgate.net	Internet	<1%
12	mdpi.com	Internet	<1%
13	core.ac.uk	Internet	<1%
14	Grey Cecilia Castellar-Ortega, María Mercedes Cely-Bautista, Beatriz M...	Crossref	<1%
15	1library.co	Internet	<1%
16	repositorio.upeu.edu.pe	Internet	<1%
17	repository.unipiloto.edu.co	Internet	<1%
18	bdigital.unal.edu.co	Internet	<1%
19	buenastareas.com	Internet	<1%
20	eprints.uanl.mx	Internet	<1%
21	es.scribd.com	Internet	<1%


 Ing. Msc. Daniel Enrique Quintanilla
 C.I.P. N° 754770



 727 533 37
 Auditor y Contador C.

22	transparencia.paulista.pe.gov.br	<1%
	Internet	
23	repositorio.ucv.edu.pe	<1%
	Internet	
24	ribuni.uni.edu.ni	<1%
	Internet	
25	grafiati.com	<1%
	Internet	
26	repositorio.uniandes.edu.co	<1%
	Internet	
27	repositorio.uta.edu.ec	<1%
	Internet	
28	tesis.pucp.edu.pe	<1%
	Internet	
29	itjfs.com	<1%
	Internet	
30	scirp.org	<1%
	Internet	
31	Aylas Orejon, Edwin Javier. "Estudio de la adsorcion de fenol, 4-nitrofe..."	<1%
	Publication	
32	dspace.ups.edu.ec	<1%
	Internet	
33	renati.sunedu.gob.pe	<1%
	Internet	

Ing. Msc. David Choque Quispe
C.I.P. N° 75470

Choque

Yudith Choque
4293337

34	repositorioinstitucional.buap.mx	<1%
	Internet	
35	vasodeprecipitado.com	<1%
	Internet	
36	nlistsp.inflibnet.ac.in	<1%
	Internet	
37	repositorio.unae.edu.ec	<1%
	Internet	
38	scribd.com	<1%
	Internet	

Ing. Msc. David Choriza Quispe
C.I.P. N° 75470

Choriza

Yudith Chagur D.
4293337

DEDICATORIA

El presente trabajo de investigación lo dedico a Dios, por darme la vida y permitirme llegar hasta este momento de mi formación profesional. A mis padres, **Demetrio y Gricelda**, por su apoyo incondicional en todos estos años, gracias a ustedes he logrado llegar hasta aquí. A mis hermanos por estar siempre presentes y por el apoyo moral que me brindaron a lo largo de esta etapa de mi vida.

AGRADECIMIENTOS

A Dios, por su guía, por su fortaleza y bendición para seguir adelante.

A mis padres Demetrio y Gricelda, por su amor incondicional, su apoyo y sacrificio, por enseñarme el valor de la perseverancia y esfuerzo para alcanzar mis metas.

A mis hermanos Elmer, Elida, Henry, Yury, Manuel, Ruth Carina y Sandra por estar siempre presente y motivarme para seguir adelante con mis proyectos.

A la Universidad Nacional José María Arguedas, mi alma mater.

A la Escuela Profesional de Ingeniería Ambiental dirigida por diversos profesionales quienes me compartieron sus conocimientos y experiencias que contribuyeron en mi formación profesional.

Al Dr. David Choque Quispe y Dr. Yudith Choque Quispe, asesores a quienes expreso mi más grande y sincero reconocimiento por compartir sus conocimientos y encaminar de la mejor manera este trabajo de investigación.

Al Laboratorio de Investigación de Nanotecnología (LINA), operado por la Ing. Elibet Moscoso Moscoso, quien me brindó todas las facilidades para realizar el presente trabajo de investigación.

A los Jurados evaluadores, Mg. Yacov Felipe Carhuarupay Molleda, Mg. Alexei Reynaga Medina y Mg. Carlos Eduardo Dueñas Valcarcel, por su profesionalismo, tiempo y orientación para realizar de la mejor manera el presente trabajo de investigación.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

APROBACIÓN DEL ASESOR	II
APROBACIÓN DEL CO- ASESOR	III
COPIA DE ACTA DE SUSTENTACIÓN.....	IV
APROBACIÓN DEL JURADO DICTAMINADOR	V
RESULTADOS DE INFORME DE SIMILITUD DE LA TESIS.....	IX
DEDICATORIA	XIV
AGRADECIMIENTOS.....	XV
ÍNDICE DE CONTENIDOS	XVI
ÍNDICE DE TABLAS	XX
ÍNDICE DE FIGURAS.....	XXI
RESUMEN.....	1
ABSTRACT.....	2
CHUMASQA	3
INTRODUCCIÓN	4
CAPITULO I: PROBLEMA DE LA INVESTIGACIÓN	6
1.1 Situación problemática.....	6
1.2 Formulación del problema.....	7
1.2.1 Problema general.....	7
1.2.2 Problemas específicos.....	7
1.3 Justificación de la investigación	8
1.4 Objetivos de la investigación.....	8
1.4.1 Objetivo general.....	8
1.4.2 Objetivos Específicos.....	8
CAPITULO II: ANTECEDENTES	9

2.1 Antecedentes Internacionales	9
2.2 Antecedentes Nacionales.....	12
CAPITULO III: MARCO TEÓRICO.....	16
3.1.1 Residuos de maíz	16
3.1.2 Cáscaras de maíz.....	16
3.1.3 Celulosa.....	16
3.1.4 Nanocelulosa de residuos orgánicos.....	17
3.1.5 Nanocristales de celulosa	17
3.1.6 Hidrólisis ácida.....	18
3.1.7 Nanocristales de celulosa modificada con ácido cítrico.....	18
3.1.8 Ácido cítrico	20
3.1.9 Metales pesados.....	21
3.1.10 Plomo.....	21
3.1.11 Arsénico.....	22
3.1.12 Contaminación de agua por metales pesados.....	22
3.1.13 Factores que influyen en la adsorción	23
3.1.14 Punto de carga cero (PCC)	24
3.1.15 Potencial Zeta ζ	24
3.1.16 Cinética de adsorción.....	25
3.1.17 Modelos cinéticos.....	26
3.1.18 Metodología de Superficie de Respuesta.....	27
3.1.19 Regresión no lineal	27
3.2 Marco conceptual.....	28
CAPITULO IV: METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN	30
4.1 Lugar de ejecución.....	30
4.2 Identificación de las variables	30

4.2.1 Variables independientes y dependientes.....	30
4.3 Materiales, instrumentos y equipos	30
4.4 Población y muestra.....	33
4.4.1 Población.....	33
4.4.2 Muestra.....	33
4.4.3 Muestreo.....	33
4.5 Tipo de investigación	34
4.5.1 Tipo.....	34
4.5.2 Nivel.....	34
4.5.3 Diseño de investigación	34
4.5.4 Esquema del diseño experimental	35
4.6 Operacionalización de las variables	36
4.7 Metodología experimental	37
4.7.1 Nanocristales de celulosa (NCC)	37
4.7.2 Preparación de la solución acuosa de metales pesados	39
4.8 Métodos de Análisis	39
4.9 Evaluación de Punto de carga cero.....	39
4.10 Determinación de Tamaño de partícula y Potencial Zeta ζ	39
4.11 Análisis de Espectroscopia infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR).....	40
4.12 Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	40
4.13 Influencia del pH y dosis de adsorbente.....	40
4.14 Determinación de la adsorción de metales pesados	41
4.15 Evaluación de la Cinética de adsorción.....	43
4.16 Procesamiento y análisis de datos	45
4.17 Análisis estadístico.....	45
CAPITULO V: RESULTADOS Y DISCUSIONES	47

5.1 Punto de carga cero (PCC)	47
5.2 Tamaño de partícula	49
5.3 Potencial Zeta ζ	50
5.4 Identificación de grupos funcionales.....	52
5.5 Análisis morfológico por Microscopia electrónica de barrido (SEM)	55
5.6 Análisis de Adsorción de metales pesados a partir del pH y dosis de adsorbente.....	59
5.7 Cinética de adsorción.....	68
CONCLUSIONES	75
RECOMENDACIONES	76
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	77
ANEXOS.....	89

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 <i>Variables independientes y dependientes</i>	30
Tabla 2 <i>Materiales</i>	31
Tabla 3 <i>Instrumentos y equipos</i>	32
Tabla 4 <i>Reactivos</i>	33
Tabla 5 <i>Diseño experimental</i>	34
Tabla 6 <i>Operacionalización de las variables</i>	36
Tabla 7 <i>Tamaño de partícula del adsorbente</i>	49
Tabla 8 <i>Potencial Zeta del adsorbente</i>	51
Tabla 9 <i>Espectros Infrarrojos antes y después del proceso de bioadsorción</i>	54
Tabla 10 <i>Remoción de metales pesados (%)</i>	60
Tabla 11 <i>Análisis de varianza para remoción de As y Pb</i>	61
Tabla 12 <i>Coeficientes para As y Pb</i>	65
Tabla 13 <i>Restricciones de variables independientes</i>	66
Tabla 14 <i>Valores óptimos por variable para la eliminación de metales pesados</i>	66
Tabla 15 <i>Parámetros de los modelos cinéticos de adsorción</i>	70

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 <i>Estructura química de la celulosa</i>	17
Figura 2 <i>Síntesis de nanocristales de celulosa activada</i>	20
Figura 3 <i>Estructura química de arsenito y arseniato</i>	22
Figura 4 <i>Pasos de transferencia de masa por adsorción</i>	26
Figura 5 <i>Esquema de diseño experimental</i>	35
Figura 6 <i>Proceso de obtención de NCC</i>	37
Figura 7 <i>Diagrama de flujo para la obtención de nanocristales de celulosa</i>	38
Figura 8 <i>Punto de carga cero</i>	48
Figura 9 <i>Espectros Infrarrojos (a) antes y (b) después del proceso de adsorción</i>	53
Figura 10 <i>Microfotografía estructural del adsorbente antes de adsorción</i>	56
Figura 11 <i>Análisis composicional antes del proceso de adsorción</i>	57
Figura 12 <i>Microfotografía estructural del adsorbente después de adsorción</i>	58
Figura 13 <i>Análisis composicional después del proceso de adsorción</i>	59
Figura 14 <i>Diagrama tridimensional de superficie de respuesta para la adsorción</i>	62
Figura 15 <i>Gráfica de efectos principales para arsénico y plomo</i>	63
Figura 16 <i>Diagrama de Pareto de efecto estandarizada para arsénico y plomo</i>	64
Figura 17 <i>Capacidad de adsorción de metales pesados</i>	69
Figura 18 <i>Modelo de Pseudo primer orden y Pseudo segundo orden para arsénico</i>	71
Figura 19 <i>Modelo de Pseudo primer orden y Pseudo segundo orden para plomo</i>	72

Abreviaturas

- NCC : nanocristales de celulosa
- FTIR : espectrofotometría por transformada de Fourier
- SEM : microscopia electrónica de barrido
- rpm : revoluciones por minuto
- μm : micrómetros
- L : litro
- mL : mililitro
- mg/L : miligramo por litro
- (mg/g) : miligramos por gramo
- nm : nanómetros
- PCC : punto de carga cero
- Pb : plomo
- As : arsénico
- DLS : dispersión de luz dinámica
- mV : milivoltio
- ζ : zeta
- q_t : capacidad de adsorción en el tiempo.
- q_e : capacidad de adsorción en el equilibrio
- $k (\text{min}^{-1})$: constante de velocidad
- R^2 : coeficiente de correlación
- EMR : error medio relativo
- X^2 : Chi cuadrado

RESUMEN

La contaminación de los recursos hídricos por metales pesados es un desafío ambiental que implica el uso de materiales amigables con el medio ambiente. La presente investigación tuvo como objetivo evaluar el porcentaje de remoción de metales pesados en solución acuosa mediante nanocristales de celulosa de residuos de maíz (*Zea mays* L.), los nanocristales de celulosa (NCC) se obtuvieron por digestión básica/ácida y esterificación con ácido cítrico a partir de cáscara de maíz. Se realizó la caracterización de NCC mediante el punto de carga cero, tamaño de partícula, potencial zeta, microscopía electrónica de barrido (SEM), identificación de grupos funcionales mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). Asimismo, se evaluó la influencia de los parámetros para optimizar el proceso de adsorción como de pH y dosis de adsorbente mediante la metodología de superficie de respuesta y se realizaron experimentos de cinética de adsorción. Se observó que los nanocristales de celulosa reportaron el punto de carga cero en 4.9 y 7.08, un tamaño promedio que oscila entre 104.2 y 383.7 nm, potencial zeta en -28.70 mV que permitió una buena dispersión de los nanocristales de celulosa, las microfotografías estructurales presentaron una forma laminar afilada en los contornos, estructura sólida, aglomerado y alta porosidad; los espectros FTIR mostraron la presencia de los grupos hidroxilo, carbonilo y carboxilo. Se observó el efecto significativo de la interacción del pH y la dosis de adsorbente en la remoción de metales pesados (valor de $p < 0,05$), los valores óptimos de pH y dosis de adsorbente fueron (8 y 20 ppm), mediante la ecuación lineal con interacción, se logró remover arsénico en 25.22% y plomo en 99%. El modelo cinético que se ajustó mejor a los datos de adsorción fue el modelo de Pseudo primer orden con R^2 (0.9612 y 0.9999) para arsénico y plomo, respectivamente. El adsorbente presentó una buena capacidad para eliminar metales pesados de solución acuosa.

Palabras clave: adsorción, nanocristales de celulosa, remoción de metales, cinética de adsorción, residuo de maíz.

ABSTRACT

The contamination of water resources by heavy metals is an environmental challenge that involves the use of environmentally friendly materials. The present research aimed to evaluate the percentage of removal of heavy metals in aqueous solution by cellulose nanocrystals of corn residues (*Zea mays* L.), cellulose nanocrystals (NCC) were obtained by basic / acid digestion and esterification with citric acid from corn husks. NCC was characterized by zero charge point, particle size, zeta potential, scanning electron microscopy (SEM), identification of functional groups by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). Likewise, the influence of parameters to optimize the adsorption process such as pH and adsorbent dose was evaluated using the response surface methodology and adsorption kinetics experiments were performed. It was observed that the cellulose nanocrystals reported the zero charge point at 4.9 and 7.08, an average size ranging between 104.2 and 383.7nm, zeta potential at -28.70mV that allowed a good dispersion of the cellulose nanocrystals, the structural microphotographs presented a sharp laminar shape in the contours, solid structure, agglomerate and high porosity; FTIR spectra showed the presence of hydroxyl, carbonyl and carboxyl groups. The significant effect of the interaction of pH and adsorbent dose on heavy metal removal (p value < 0.05) was observed, the optimal values of pH and adsorbent dose were (8 and 20 ppm). Applying the linear equation with interaction, it was possible to remove arsenic in 25.22% and lead in 99%. The kinetic model that best fit the adsorption data was the Pseudo first order model with R^2 (0.9612 and 0.9999) for arsenic and lead. The adsorbent showed a good ability to remove heavy metals from aqueous solution.

Keywords: adsorption, cellulose nanocrystals, metal removal, adsorption kinetics, corn residue.

CHUMASQA

Llasaq q'illaykunawan yakupa qhilichayninqa pachamamapa sasachakuyninmi, chaymi pachamamawan allinta kawsaq materialkunata servichikuyta munan. Kay yachaypa munayninqa karqan, saramanta residuos nisqamanta (*Zea mays* L.) nanocristales de celulosa nisqawan, digestión básica/ácida nisqawan, esterificación ácida nisqawan ima, sapa pachakmanta (%) lllasa q'illaykunata hurqusqankuta, caracterizasqa karqan punto de carga cero nisqawan, tamaño de partícula nisqawan, potencial zeta nisqawan, microscopía electrónica de escaneo nisqawan (SEM), espectroscopia infrarroja transformada de Fourier nisqawan (FTIR) funcional nisqa huñukuna riqsichiywan. Chaynallataqmi, parámetros nisqapa influencianqa allinta ruwanapaq chay proceso de adsorción nisqa pH nisqawan dosis adsorbente nisqawanpas chaninchasqa karqa chay metodología superficial de respuesta nisqawan chaymantam ruwakurqa experimentos cinéticas de adsorción nisqawan. Chaynapim qawarikurqa chay nanocristales de celulosa nisqa willakusqankuta, punto de carga cero nisqamanta 4,9 hinaspa 7,08 nisqapi, chaymi promedio tamaño nisqa 104,2manta 383,7nmkama, potencial zeta nisqa -28,70mV nisqapi chaymi permitirqa allin dispersión nisqa chay nanocristales de celulosa nisqamanta, chay microfotografías estructurales nisqakunam presentarqaku laminar nisqa forma filo en los contornos, estructura sólida, aglomerado y alta porosidad; Espectros FTIR nisqakunam qawarichirqa hidroxilo, carbonilo hinaspa carboxilo nisqa huñukuna kasqanmanta. (valor $p < 0,05$), chay valores óptimos pHwan dosis karqa (8 hinaspa 20 ppm). Chay ecuación lineal nisqawan interacción nisqawan churaspaqa, 25,22% nisqapi arsénico nisqa hurquyta atikurqa, 99% nisqapitaq plomo nisqatapas. Chay modelo cinético nisqa aswan allinta tupaqmi chay adsorción nisqamanta willakuywanqa karqan chay modelo Pseudo primer orden nisqa R^2 (0,9612 y 0,9999) arsénico nisqapaq, plomo nisqapaq. Chay adsorbenteqa allin atiyuniyuqmi karqan lllasa q'illaykunata yakuyuyq solucionmanta hurqunanpaq.

Tiksi rimaykuna: adsorción, celulosa nanocristales, q'illay hurquy,adsorción cinética, sara puchuq.

INTRODUCCIÓN

La contaminación de los recursos hídricos por metales pesados se ha convertido en uno de los graves problemas ambientales a nivel mundial, debido al desarrollo de diversas actividades industriales, lo cual presenta una amenaza para el medio ambiente y para la salud pública (Zhu et al., 2008).

El objetivo fue evaluar el porcentaje de remoción de metales pesados en solución acuosa mediante nanocristales de celulosa de residuos de maíz (*Zea mays* L.), los residuos agrícolas presentan propiedades beneficiosas como la celulosa que al ser tratada y convertida en nanocristales de celulosa presentan capacidad de remoción de metales pesados del agua contaminada.

La presente investigación de remoción de metales pesados en solución acuosa mediante nanocristales de celulosa de residuos de maíz, está compuesta por el capítulo I, que trata sobre la situación problemática, formulación del problema, justificación, objetivos e hipótesis de la investigación, cuyo propósito fue generar una alternativa de solución al problema, el capítulo II muestra los antecedentes recopilados sobre el estudio de nanocristales de celulosa que fueron utilizados para remover metales pesados, fueron importantes para obtener información y comparar con los resultados obtenidos, en el capítulo III se encuentran todas las teorías y conceptos de la investigación que servirán para el mejor entendimiento del lector, el capítulo IV hace mención al lugar de ejecución, identificación de las variables, materiales, instrumentos, equipos, población y muestra, tipo de investigación, metodología experimental, los métodos de análisis y diseño experimental de la investigación que forman parte de la metodología de la investigación, en el capítulo V se muestran los resultados obtenidos de punto de carga cero, tamaño de partícula, potencial zeta, grupos funcionales, microfotografías estructurales, análisis de adsorción de metales pesados a partir de la influencia de pH y dosis de adsorbente y cinética de adsorción con sus respectivas discusiones.

Finalmente, en el capítulo IV se hace mención a las conclusiones en respuesta a los objetivos, recomendaciones para futuras investigaciones, bibliografías y los anexos del trabajo de investigación.

CAPITULO I: PROBLEMA DE LA INVESTIGACIÓN

1.1 Situación problemática

En la actualidad uno de los problemas ambientales a nivel mundial es la contaminación de las fuentes hídricas por metales pesados, debido a las descargas de efluentes contaminados que principalmente proviene de las actividades antropogénicas, como la industria, la agricultura y la minería; se tiene que la tasa de contaminación del agua puede rondar cerca de los 200 millones de metros cúbicos diarios, este hecho conlleva a un gran número de problemas ya que los metales pesados presentan gran toxicidad incluso a bajas concentraciones, son persistentes, bioacumulables, no biodegradables; por ello, es una amenaza para la vida humana, para los animales y el ambiente (Awang et al., 2021; Pabón et al.,2020).

Los elementos metálicos de alta toxicidad capaces de contaminar las fuentes de agua incluyen el arsénico (As), cromo (Cr), cobalto (Co), níquel (Ni), cobre (Cu), zinc (Zn), plata (Ag), cadmio (Cd), mercurio (Hg), titanio (Ti), selenio (Se) y plomo (Pb) (Moreno y Ramos, 2018). En particular, el As es un elemento tóxico y carcinogénico a dosis elevadas de 0.10 mg/L (Neyra y Portilla, 2021). El Pb es un metal altamente tóxico, no biodegradable, incluso en bajas concentraciones puede dañar a los organismos vivos (Zhu et al., 2008). La presencia de los metales pesados en los recursos hídricos ocasiona diversas patologías, intoxicaciones y daños irreparables en la salud, tales como, daños celulares en tejidos corporales como en el cerebro, los pulmones, los riñones, el hígado y la sangre; causa distrofias musculares, cálculos renales, enfermedades óseas, Osteoporosis, Alzheimer, trastornos respiratorios y tiene efectos cancerígenos (Londoño et al., 2016).

Se han desarrollado diferentes tecnológicas y métodos convencionales para el tratamiento de agua, incluyendo tratamientos químicos, físicos y combinados, como osmosis inversa, fotocátalisis, tratamiento electrolítico, la electrocoagulación, la electrodiálisis, tratamiento electroquímico, las tecnologías de membrana y la adsorción con carbones activados, en los cuales se utiliza insumos sintéticos, que forman residuos no biodegradables, lodos tóxicos, que

aumentan los costos para el tratamiento y requiere tecnologías más especializadas (Faiz et al., 2021).

Por lo cual, existe una demanda cada vez mayor por tecnologías amigables con el ambiente y de bajo costo, por ello, se dio la importancia del estudio de la técnica de adsorción que implica el uso de materiales orgánicos, que cuentan con características lignocelulósicas, los cuales no son aprovechados (Mukherjee et al., 2021). El uso de biopolímeros naturales como la cáscara de maíz (*Zea mays* L.) de origen vegetal debido a su alto contenido de celulosa, sus propiedades pueden mejorar y optimizar el proceso de adsorción cuando se modifican y activan con ácidos orgánicos e inorgánicos, obteniendo como nanocristales de celulosa (NCC) que viene recibiendo atención por poseer características beneficiosas para la eliminación de metales pesados.

Es por ello, el presente trabajo de investigación tuvo como objetivo evaluar el porcentaje de remoción de metales pesados en solución acuosa mediante nanocristales de celulosa de residuos de maíz (*Zea mays* L.), con la finalidad de poder utilizar nanocristales de celulosa a partir de residuos de maíz, como adsorbente y material eficiente para la remoción de iones de metales pesados de agua residual.

1.2 Formulación del problema

1.2.1 Problema general

¿Cuál es el porcentaje de remoción de metales pesados en solución acuosa mediante nanocristales de celulosa de residuos de maíz (*Zea mays* L.)?

1.2.2 Problemas específicos

¿Cuál es el efecto del pH y dosis de adsorbente nanocristales de celulosa en la remoción de metales pesados en solución acuosa?

¿Cómo será la cinética de adsorción de metales pesados a través de nanocristales de celulosa de residuos de maíz?

1.3 Justificación de la investigación

La presente investigación permitirá utilizar y aplicar un material natural, amigable con el ambiente y de bajo costo, cuyas características lignocelulósicas pueden ser eficaces en el tratamiento del agua.

Se consideró la cáscara de maíz (panca), de acuerdo a los antecedentes científicos posee polímeros de celulosa, hemicelulosa y lignina, que al tratarse se obtienen nanocristales de celulosa que poseen propiedades beneficiosas para la remoción de metales pesados. Los nanocristales tienen una serie de propiedades únicas que les confieren una gran importancia en diversas aplicaciones.

El propósito de esta investigación, es evaluar una nueva alternativa ecológica en la remoción de metales pesados, con la finalidad de contribuir al desarrollo de nuevas tecnologías sostenibles.

1.4 Objetivos de la investigación

1.4.1 *Objetivo general*

Evaluar el porcentaje de remoción de metales pesados en solución acuosa mediante nanocristales de celulosa de residuos de maíz (*Zea mays* L.).

1.4.2 *Objetivos Específicos*

Determinar el efecto del pH y dosis de adsorbente de nanocristales de celulosa en la remoción de metales pesados en solución acuosa.

Determinar la cinética de adsorción de metales pesados a través de nanocristales de celulosa de residuos de maíz.

CAPITULO II: ANTECEDENTES

2.1 Antecedentes Internacionales

Tejada et al. (2020), evaluaron residuos lignocelulósicos modificados químicamente para la adsorción de Cr (VI), tuvieron como objetivo evaluar el uso de mazorca de maíz y cascara de naranja tratadas con ácido cítrico y cloruro de calcio, respectivamente, los biomateriales se caracterizaron mediante análisis elemental, químico y FTIR, en los cuales se encontró la presencia de grupos hidroxilo, carbonilo y carboxilo, conocidos como grupos activos que intervienen en el proceso de adsorción, se realizaron experimentos de adsorción por lotes utilizando una solución de dicromato de potasio a 100 ppm, a una velocidad de agitación de 150 rpm, variando pH a 2, 3, 4 y 6 y tamaño de partícula (0,355, 0,5 y 1 mm), el máximo porcentaje de remoción se obtuvo a pH 2 y tamaño de partícula de 0.355 mm. La concentración final de Cr (VI) se determinó utilizando el método estándar ASTM D1687-02 con 1,5 difenilcarbazida a 540 nm. Asimismo, se evaluó la cinética de adsorción y las isothermas con las mejores condiciones encontradas, en las cuales los datos experimentales se ajustaron a los Modelos de Pseudo segundo orden y de Freundlich, respectivamente, donde R^2 alcanzó un valor superior a 0.95, es decir que el proceso está controlado por una reacción química que conduce a la formación de multicapas y el rendimiento de la biomasa resulto ser eficiente en la adsorción de Cr(VI).

Ajeng et al. (2021), realizaron la modificación magnética de mazorca de maíz para la eliminación de Cu (II) y Zinc (II) de aguas residuales, el objetivo de este estudio fue determinar el efecto de la modificación magnética de mazorcas de maíz en la adsorción de los metales pesados de Cu (II) y Zn (II) a partir de solución acuosa, se modificó con cloruro de hierro ($FeCl_3$) aumentando la capacidad de adsorción, las relaciones de modificación óptimas para la adsorción de Zinc (II) y Cu (II) fueron 1:2 y 2:1 (biomasa de mazorca de maíz : $FeCl_3$) a temperatura de 50°C con dosis de adsorbente de 1 g y 1.5 g para Cu(II) y Zn(II) respectivamente, alcanzando un porcentaje de remoción en un 89,3% y 89,2%, las capacidades máximas de adsorción de Cu(II)

y Zn(II) fueron de 75,76 mg/g y 63,93 mg/g, el mecanismo de adsorción ha seguido el modelo de adsorción isotérmica de Freundlich.

Tejada et al. (2021), realizaron el estudio de cinética, termodinámica y equilibrio de la absorción de níquel y plomo utilizando residuos de maíz como adsorbente, los experimentos se realizaron en un sistema por lotes evaluando la temperatura y la dosis de adsorbente, se encontró que los grupos hidroxilo, carboxilo y fenólico son los principales contribuyentes al proceso de eliminación, se lograron mayores rendimientos de eliminación de Ni(II) y Pb(II) con 0.02 y 0.003 g a 70 °C y 55°C respectivamente, una capacidad optima de adsorción de Ni (II) de 3.52 mg/g en un 86% y de Pb (II) de 13.13 mg/g en un 94.3% en un tiempo de contacto de 250 y 330 minutos respectivamente, los modelos de pseudo primer orden y pseudo segundo orden se ajustaron mejor a los datos experimentales y los modelos de Langmuir y Freundlich describen bien el proceso de isoterma.

Muazu y Alayande (2019), estudiaron la evaluación comparativa de la adsorción de metales pesados tóxicos utilizando adsorbentes de bajo costo como cascaras de mijo, maíz y arroz, en la eficiencia de eliminación de (Ni, Cr y Mn); los adsorbentes se caracterizaron mediante imágenes (FTIR) y microscopia electrónica de barrido (SEM), encontrándose algunos cambios antes y después del proceso de adsorción; se realizaron experimentos por lotes para determinar el efecto de diferentes parámetros como la dosis de adsorbente, el pH de la solución, el tiempo de contacto y la velocidad de agitación. La absorción máxima de los metales pesados se realizó en un tiempo de contacto de 20 min para cromo y níquel, mientras para iones de manganeso en 30 min, a una velocidad de agitación de 200 rpm, dosis de adsorbente de 0,2 g y una concentración de iones metálicos de 0,6 mg/l, a pH 6; el porcentaje de eliminación alcanzado con cáscara de maíz carbonizada para cromo y cadmio fue de 98.5% y 98.8%, para manganeso fue de 97.6%; con cáscara de mijo carbonizada para cromo y cadmio fue 95.8% y 94.7%, para manganeso fue 90.0%; con cascara de arroz para cromo y cadmio fue de 93.3%, para manganeso fue 94.0%. Los resultados obtenidos se analizaron mediante la prueba de Tukey,

para determinar la eficiencia de los biosorbentes en la eliminación de cromo, níquel y manganeso. Se determinó que los tres adsorbentes fueron eficientes para la eliminación cuantitativa de los metales pesados y pueden usarse como adsorbentes de bajo costo y de alta eficiencia para la eliminación de iones de metales pesados de efluentes industriales.

Chen et al. (2021), realizaron una investigación comparativa sobre la adsorción selectiva de metales pesados por dos biosorbentes modificados con xantato, se utilizó residuos agrícolas como mazorca de maíz y castaña, para eliminar Pb (II), Cu (II) y Cd (II) de soluciones acuosas. Los biosorbentes se caracterizaron mediante análisis de potencial SEM, EDS, FTIR y Zeta. La capacidad de adsorción de mazorca de maíz y cáscara de castaña modificada con xantato, fue relacionada con el pH, tiempo de contacto, la temperatura y las concentraciones iniciales de adsorbato y adsorbente, los resultados muestran que el bioadsorbente tiene alta capacidad de remoción para Pb (II) en lugar de Cu (II) y Cd (II), la capacidad de adsorción de mazorca de maíz y cáscara de castaña para Pb (II) fue 166.39 y 124.89 mg/g respectivamente, a pH 5. Se verificó que la eliminación de iones metálicos se llevó a través de reacción de intercambio catiónico y a partir de grupos funcionales se forma complejos con el metal para formar una microprecipitación. La mazorca de maíz presentó mayor capacidad de adsorción debido al contenido de sodio y azufre en su superficie. Se llegó a la conclusión que la preparación de bioadsorbentes de residuos agrícolas tienen un gran potencial en aplicaciones de tratamiento de aguas residuales contaminadas con metales pesados.

2.2 Antecedentes Nacionales

Rodríguez (2019), en su estudio cinética de bioadsorción de los iones de Pb (II) en solución acuosa usando elote de maíz (*Zea mays*) como bioadsorbente, tuvo como objetivo determinar el mejor modelo cinético que se pueda ajustar al proceso de bioadsorción y caracterizar la biomasa residual en relación al pH de la solución contaminada, para ello se desarrolló un diseño experimental en discontinuo, para evaluar el efecto de la concentración inicial y el pH de la solución acuosa empleando el modelo de 2K dos niveles, los valores del pH fueron 4, 5 y 6, la concentración inicial de Pb (II) fue 30 ppm, 50 ppm y 70 ppm respectivamente, la cantidad de adsorbente fue constante de 0.6 g y tiempo de contacto de 30 min a 180 rpm. Los datos experimentales fueron modelados en las ecuaciones cinéticas de Pseudo primer orden, Speudo segundo orden, difusión y Elovich. La cinética de adsorción se ajustó mejor a la ecuación de Speudo segundo orden, el efecto del pH fue un valor de 6.0 y la concentración inicial fue 30 ppm, removiendo en un 98.03% de Pb (II). Asimismo, se determinó una relación directa entre el peso del adsorbente y la remoción del plomo.

Ligarda et al. (2022), estudiaron biosorbentes poliméricos modificados de *Rumex acetosella* para la eliminación de metales pesados en aguas residuales, el objetivo fue evaluar el biosorbente de la maleza *Rumex acetosella* para eliminar cationes de metales pesados que se encuentran en aguas residuales, se obtuvo la biomasa mediante el secado, molienda y tamizado de los tallos, se conservó en fracciones de 250, 500 y 750 μm , sirvió para tener biosorbentes, ácidos, alcalinos y mixtos. Asimismo, se evaluaron la capacidad de remoción, influencia del pH, grupos funcionales, análisis térmico, características estructurales y estudio cinético, se identificó los grupos funcionales como OH, NH, -CH, COOH y CO, en el tratamiento mixto logrando remover hasta 96.14% de plomo, 36.30% de zinc, 34.10% de cadmio y 32.50% de arsénico en un tiempo de contacto de 120 min, pH óptimo de 5, los modelos de Langmuir y de Pseudo segundo orden se ajustaron mejor a los datos de adsorción. Este biosorbente

amigable con el ambiente podría utilizarse en el tratamiento de aguas residuales de forma económica y eficiente.

Pacheco (2019), en su estudio evaluación del proceso de biosorción de Cr (VI) usando residuos agroindustriales de la región Arequipa (Cascarilla de Arroz y Chala de Maíz), aplicó la técnica de biosorción, los residuos de chala de maíz y cascarilla de arroz fueron triturados, tamizado (ASTM N°16 y N°40) lavado y secado durante 24 horas a 100°C , la concentración de la solución sintética de cromo (VI) fue de 10 y 20 mg/L esto generada a partir de solución madre (100 mg/L) de dicromato de potasio, la optimización de biosorción se logró con pH de 2, tiempo de contacto 30 minutos, con tamaño de biomasa < 0.420 mm y concentración de biomasa de 10 mg/L, concentración de solución de cromo 10 mg/L, lográndose una biosorción superior a 95% de cromo (VI) el modelo cinético que mejor describe fue el Pseudo segundo orden, los resultados experimentales de isotermas se correlaciona mejor con modelo de Langmuir, la reducción de metales pesados se vió favorecida al utilizar los componentes inorgánicos.

Neyra y Portilla (2021), evaluaron y optimizaron la remoción de arsénico total en medio acuoso sobre residuos biomásicos de marlo de maíz (*Zea mays*) inertes y modificados con dióxido de manganeso, para lo cual el marlo de maíz fue lavado, secado y tamizado, luego modificado con permanganato de potasio, se realizó la optimización de factores a partir de cantidad de adsorbente, pH, tamaño de partícula y modificación, siguiendo un diseño factorial para las variables y análisis de fluorescencia de rayos X, se identificó la fracción grande (entre 450 y 250 μm) modificado con permanganato de potasio género un rendimiento de 80.42% y fracción pequeña (entre 250 y 150 μm) permitió remover un 94.30% con 3 g de adsorbente a pH 4. El proceso de remoción se ajustó al modelo de Freundlich y Halsey ($R^2 = 0.9754$), por lo tanto, se concluyó que los residuos biomásicos modificados bajo las condiciones de operación establecidas es capaz de permitir porcentajes de remoción de hasta 94.30%, siendo una alternativa eficiente en procesos de tratamiento de efluentes.

Licares (2019), en su investigación capacidad de bioadsorción de la cáscara de tuna (*Opuntia ficus-indica*) para remover los iones de Plomo (II) de una solución acuosa, tuvo como objetivo aprovechar esta biomasa como adsorbente de plomo en solución acuosa, se preparó nitrato de plomo a 1000 ppm, se ajustó el pH a un valor neutro, a 500ml de la solución se adicionó 0.50 um de la biomasa de *Opuntia ficus-indica*, luego se agitó durante 120 minutos, a una velocidad de 150 rpm a temperatura ambiente, posterior al proceso de agitación se verificó la eficacia de absorción de nitrato de plomo, el resultado de remoción de plomo (II) fue 98.02%, asimismo, se realizó la caracterización de la muestra triturada, se encontró el contenido de humedad en un 15.54%, ceniza 0.55% y carbón 10.61%. se determinó la isoterma, donde los datos se ajustan al modelo de Langmuir, con rango de confiabilidad R^2 (0.9998), la cinética se ajustó al modelo de Pseudo segundo orden q_e (42.73) mg/g, al obtener los resultados se llegó a la conclusión de que la biomasa de *Opuntia ficus- indica* es un adsorbente eficaz y económico.

(Choque et al., 2022) estudiaron el efecto de la adición de nanocristales de celulosa de cáscara de maíz en el desarrollo de una nueva película comestible; tuvieron como objetivo desarrollar una película comestible elaborada con nanocristales de celulosa activada, almidón de papa nativa y glicerina; los nanocristales de celulosa activada (NCC) se obtuvieron por digestión básica, ácida y posteriormente por esterificación con ácido cítrico a partir de cáscara de maíz; el almidón fue extraído de la papa nativa cultivada a 3500 m de altitud. Se elaboraron cuatro formulaciones utilizando almidón de papa en concentraciones de 2,6 a 4,4%, nanocristales de celulosa de 0,0 a 0,12% y glicerina de 3,0 a 4,2% a través de un proceso de termoformado a 60 °C. Los NCC reportaron un tamaño promedio de 676,0 nm; en las películas se identificaron principalmente los grupos hidroxilo, carbonilo y carboxilo que estabilizan la matriz polimérica, se encontró que la adición de NCC aumentó significativamente (p- valor < 0,05), la actividad de agua de 0,409 a 0,447) índice de blancura de 96,92 a 97,27 y el contenido de carbono orgánico. Debido a la temperatura de gelatinización (156,7 a 150,1 °C), ha reducido la transparencia (6,69 a 6,17),

la resistencia a la tracción de 22,29 a 14,33 N/mm y la solubilidad en medios ácidos, básicos, etanol y agua. Mientras tanto, no se observaron diferencias significativas en la descomposición térmica de las películas evaluadas mediante análisis TGA. La inclusión de nanocristales de celulosa en las películas proporciona excelentes propiedades de resistencia mecánica y térmica, junto con una solubilidad reducida, esto posiciona como un material prometedor para ser utilizado como recubrimiento en alimentos.

CAPITULO III: MARCO TEÓRICO

3.1 Bases teóricas

3.1.1 *Residuos de maíz*

El cultivo de maíz genera residuos como cañas, hojas de maíz, hojas de mazorca y mazorcas, que fluctúa entre 20 y 35 toneladas por hectárea (Neyra y Portilla, 2021). Se ha identificado que el porcentaje del peso seco según su estructura corresponde a panoja 12%, tallos 17.6%, chalas 8.9%, caña 38.5%, mazorca 11.8%, grano 49.7%, total espiga 61.5% cada una de estas estructuras posee características físico-químicas propias (Pacheco, 2019).

3.1.2 *Cáscaras de maíz*

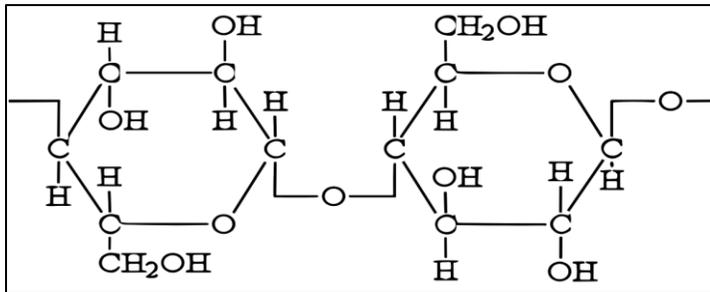
Las cáscaras de maíz son las hojas verdes exteriores (panca) de una mazorca de maíz, es un subproducto predominante de la producción de maíz, uno de los residuos agrícolas que se generan en grandes cantidades, se pueden utilizar como adsorbentes para la remediación del agua ya que, poseen gran cantidad de grupos como hemicelulosa en un 36%, celulosa 40%, lignina 16%, pectina y agua 5% y tiene un corto ciclo de regeneración, efectividad, respeto al medio ambiente y bajo costo (Wang et al., 2019).

3.1.3 *Celulosa*

La celulosa fue descubierta en 1838 por Anselme Paven (Reis et al., 2019). Es un polímero natural renovable y es el principal componente de las fibras vegetales, se utiliza para fabricar una variedad de materiales y productos, asimismo, es un polisacárido no ramificado compuesto por unidades repetidas de D-glucosa unidas mediante enlace glucosídico β -1,4; está compuesto por partes amorfas y cristalinas (Cheran et al., 2022). La celulosa tiene un grupo metanol (-CH₂OH) en el carbono 5 y grupos hidroxilo (-OH) en los carbonos 2 y 3, ambos hidrofílicos, no se disuelve cuando se sumerge en solventes comunes, porque sus grupos laterales tienen hidrogeno fuerte, su fórmula molecular general es (C₆H₁₀O₅) y la densidad de 1.50 g/cm³ (Reis et al., 2019).

Figura 1

Estructura química de la celulosa



Fuente: (Sadeek et al., 2015)

3.1.4 Nanocelulosa de residuos orgánicos

Cheran et al. (2022), mencionan que “La nanocelulosa es un nanomaterial renovable que se caracterizan por tener un diámetro ≤ 100 nm y longitud en nanoescala y se puede extraer de diferentes biomazas lignocelulósicas, como residuos orgánicos, residuos agrícolas, plantas, algas, bacterias y animales” (p. 678–687).

Para extraer la nanocelulosa se utilizan tres técnicas principales, la alcalinización, el blanqueo y la hidrólisis acida, con este proceso se elimina la hemicelulosa y la lignina de la biomasa lignocelulósica, las nanocelulosas se diferencian en tres categorías, nanocristales de celulosa (NCC), nanofibras de celulosa (NFC) y nanocelulosa bacteriana cada uno posee propiedades físico-mecánicas, los productos basados en nanocelulosas son completamente biodegradables y permiten la sostenibilidad sin efectos secundarios, se viene produciendo formulaciones a partir de nanocelulosas para aumentar el potencial de adsorción de contaminantes del agua, como metales pesados y colorantes (Reshmy et al., 2021).

3.1.5 Nanocristales de celulosa

Son nanopartículas cristalinas con dimensiones en nanoescala que tienen un diámetro de aproximadamente entre 5 y 70 nm y una longitud entre 100 y 500 nm, posee propiedades fisicoquímicas, como baja densidad, gran área de superficie, alta estructura de poros, alta rigidez, no tóxico y alta transparencia, los nanocristales son hidrofílicos debido a que poseen grupos

hidroxilo (OH) en su superficie y pueden funcionalizarse con varias técnicas como covalentes que incluye la acetilación, amidación, esterificación y otros injertos de polímeros biosintéticos; mientras la técnica no covalentes incluye la introducción de tensioactivos, polímeros y sales iónicas en la superficie de la nanocelulosa, con la finalidad de actuar como nanocompuestos poliméricos, ante los tratamientos de aguas residuales, películas de barrera , películas antibacterianas y antimicrobianas (Rana et al., 2021).

3.1.6 Hidrólisis ácida

Es un enfoque común para disolver las áreas amorfas de la celulosa y para aislar los nanocristales de celulosa, se utilizan ácidos inorgánicos y orgánicos como ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido cítrico, ácido nítrico o una combinación de ácidos, los tratamientos ácidos eliminan los componentes como hemicelulosa y lignina de la fibra, dejando celulosa altamente cristalina, la hidrólisis ácida afecta en gran medida la morfología, las propiedades de las nanopartículas (Cheran et al., 2022).

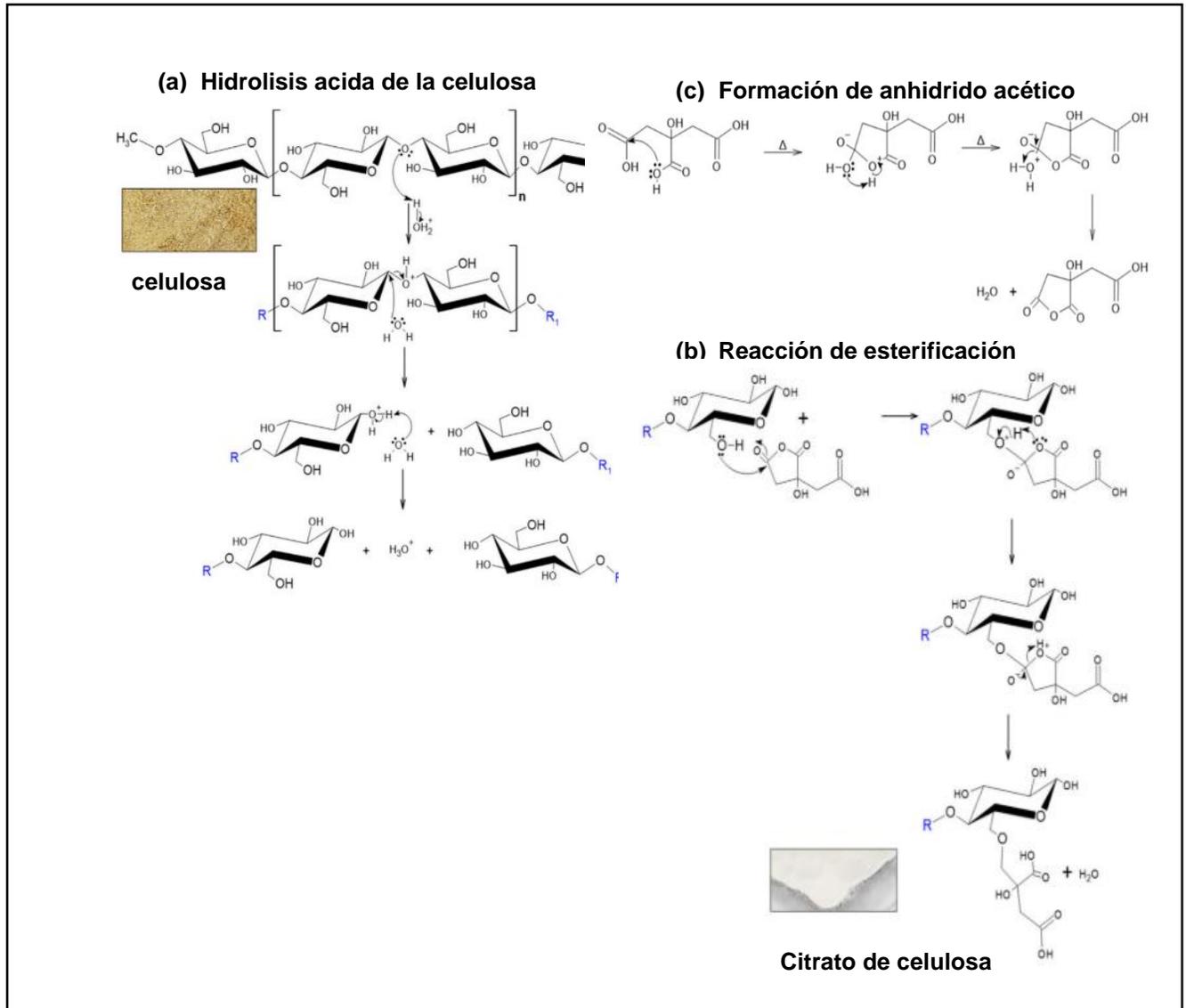
3.1.7 Nanocristales de celulosa modificada con ácido cítrico

Los nanocristales de celulosa al ser modificada químicamente presenta mayor capacidad de adsorción, presenta mayor sitio activo, se puede modificar mediante diferentes productos químicos y reacciones químicas (ácido, álcali, tensioactivos, plasma frío, eterificación, esterificación y el proceso de copolimerización por injerto). La modificación de materiales lignocelulósicos permite aumentar el contenido de grupos carboxilo mediante una reacción de esterificación, por lo tanto, la modificación con ácido cítrico permite que su capacidad de adsorción aumentará y su capacidad de intercambio catiónico. La mazorca modificada con el ácido cítrico tiene una mayor capacidad de adsorción para los iones Cd^{2+} , Ni^{2+} y Pb^{2+} . Además, el ácido cítrico ($C_6H_8O_7$) es un ácido orgánico económico, no tóxico, biocompatible, soluble en agua y suave (Soldatkina y Yanar, 2021).

Las cáscaras de maíz, contienen celulosa, lignina y hemicelulosa, los elementos no celulósicos como la lignina y hemicelulosa son eliminados con hidróxido de sodio e hipoclorito de sodio respectivamente, posteriormente se realiza la hidrólisis ácida aplicando ácido cítrico por digestión con microondas, para eliminar la región amorfa de la celulosa, el tratamiento permite la ruptura del enlace glucosídico β -1,4 (Figura 2a), luego ocurre una reacción de esterificación entre el anhídrido cítrico enlace con unidades de celulosa hidrolizada (Figura 2b), formando como producto citrato de celulosa y nanocristales de celulosa modificada (Figura 2c), los tratamientos ácidos a altas temperaturas permiten la formación de nanocristales (Choque et al., 2022). En la reacción de esterificación el ácido cítrico se deshidrata debido al calentamiento para producir un reactivo anhídrido que puede reaccionar con los grupos hidroxilos presentes en la celulosa para formar un enlace éster (carboxílicos), los grupos carboxílicos libres de ácido cítrico al unirse a la celulosa aumentan la carga negativa en la superficie del adsorbente, por cada molécula de ácido cítrico unida a la celulosa se incorporan dos sitios carboxílicos más a la superficie del adsorbente y aumentan su capacidad de unión con contaminantes catiónicos (Zhu et al., 2008).

Figura 2

Síntesis de nanocristales de celulosa activada



Nota: donde (a) Celulosa de cáscara de maíz y reacción de hidrólisis ácida; (b) formación de anhídrido cítrico y (C) reacción de esterificación y citrato de celulosa (NCCA).

3.1.8 Ácido cítrico

Ji et al.(2019), indican que “el ácido cítrico es un ácido policarboxílico débil con un valor de acidez pKa de 3.13, lo que es beneficioso para evitar que la celulosa se degrade durante la hidrólisis ácida y, en consecuencia, afecte las propiedades de los materiales nanocelulósicos personalizados” (p. 1956–1964).

Asimismo, Qiao et al. (2019), mencionan que “el ácido cítrico tiene una cadena de carbono más larga que otros ácidos orgánicos, posee tres grupos carboxilo (-COOH) y un grupo hidroxilo (OH) en su fórmula estructural” (p. 1197–1207).

3.1.9 Metales pesados

Los metales pesados son considerados como elementos químicos de alta densidad (mayor a 4 g/mL), masa y peso atómico por encima de 20 y son tóxicos en concentraciones bajas, algunos de estos elementos son Aluminio (Al), berilio (Be), Cobre (Cu), Hierro (Fe), Manganeso (Mn), Cadmio (Cd), Mercurio (Hg), plomo (Pb) y arsénico (As); después de ser liberados en el entorno, los metales de alta densidad tienen la capacidad de acumularse en los sistemas acuáticos y terrestres de manera que contaminan el agua, el suelo y los recursos alimenticios. Esto conlleva a la exposición de seres humanos y otros seres vivos a través de la ingestión de alimentos contaminados, la inhalación de partículas presentes en el aire o el contacto directo con elementos que contienen estos metales pesados (Kamran et al., 2013).

3.1.10 Plomo

El plomo (II) es un metal pesado tóxico, no biodegradable y persistente en el medio ambiente, su acumulación proviene principalmente de descargas industriales relacionadas con actividades extractivas, de concentración y refinación de minerales metálicos y otros procesos que involucran metales no ferrosos; la exposición a los iones de plomo (II) puede tener efectos perjudiciales en diferentes sistemas del cuerpo, incluyendo alteraciones cardiovasculares, alteraciones psicomotoras, hipertensión, alteraciones del sistema hematológico, además de posible desarrollo de cáncer en el pulmón, estómago, cerebro y riñón (Wang et al., 2017).

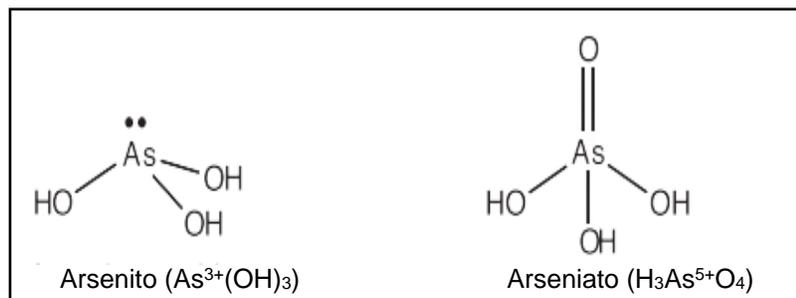
Asimismo, Montoya et al. (2010), indican que “los estados de oxidación de plomo son de 2^+ y 4^+ , el más común de ellos es de 2^+ . Los compuestos de Pb^{4+} son covalentes, mientras que los de Pb^{2+} , son principalmente iónicos”(p.79).

3.1.11 Arsénico

El arsénico es un metaloide del grupo VA de la clasificación periódica con propiedades que le permite formar aleaciones con otros metales y enlaces covalentes con carbono, oxígeno y azufre (Tamaki y Frankenberger, 1992). En soluciones acuosas el arsénico se encuentra principalmente como Arsenito (As^{3+}) y Arseniato (As^{5+}), en ambas formas presentan alta toxicidad, causan alteraciones en la piel y en el sistema nervioso, así como cáncer de pulmón, hígado y riñón, presenta complicaciones cardiovasculares (Moreno y Ramos, 2018).

Figura 3

Estructura química de arsenito y arseniato



Fuente:(O'Day, 2006).

3.1.12 Contaminación de agua por metales pesados

La contaminación del agua por metales pesados se ha convertido en uno de los problemas globales, debido a las actividades industriales, actividades mineras, metalurgia y la industria de fertilizantes que descargan sus efluentes directamente a los cuerpos de agua, la presencia de los metales pesados presenta una amenaza para la vida marina, medio ambiente y organismos vivos, ya que son bioacumulables, altamente tóxicos y no son biodegradables (Ibrahim et al., 2021).

Los metales pesados se caracterizan por poseer una densidad de más de 5 g/cm y es tóxico incluso en niveles bajos, entre ellos está el plomo, mercurio, arsénico, plata, cobre y cadmio, presentan efectos graves para la salud, como retraso en el crecimiento, cáncer, lesión de órganos, daños al sistema nervioso, y muertes; se pueden presentar en diversas formas como

tipo catiónico y aniónicos, la eliminación efectiva permite la identificación de los contaminantes predominantes en un cuerpo de agua (Reshmy et al., 2021).

3.1.13 Factores que influyen en la adsorción

3.1.13.1 Efecto de la dosis de adsorbente

La dosis de adsorbente es uno de los parámetros más importantes para la eliminación de cualquier ion metálico de la solución acuosa. A medida que se proporcionan más sitios de adsorción activos al aumentar la dosis del adsorbente, se eliminan más contaminantes de las fases acuosas, debido a una mayor accesibilidad a la superficie disponible y al volumen de los poros en dosis más altas, esto se puede lograr utilizando adsorbentes con dimensiones muy pequeñas (Bayuo et al., 2022).

3.1.13.2 Carga superficial del adsorbente

En una solución acuosa, la carga de un adsorbente generalmente puede ser positiva, neutra o negativa, dependiendo de factores como la presencia de iones, el pH de la solución y la naturaleza de la superficie del adsorbente, los iones presentes en la solución interactúan con los grupos funcionales de la superficie, lo que determina la carga superficial del adsorbente. Es importante comprender la distribución de esta carga superficial en relación con el pH de la solución, ya que esto proporciona información clave para entender la adsorción de iones y su mecanismo de acción (Neyra & Portilla, 2021).

3.1.13.3 Efecto del pH de la solución

La adsorción está influenciada por el pH de la solución que afecta la carga superficial del adsorbente, el grado de ionización; la adsorción de iones metálicos depende tanto de la naturaleza de la superficie del adsorbente como de la distribución de los iones del metal como cationes y aniones en la solución acuosa, así, la adsorción de cationes suele ser favorecida para valores de pH superior a 4.5, la adsorción de aniones prefiere un valor bajo de pH entre 1.5 y 4 por lo que influyen notablemente en el equilibrio de adsorción (Van Thuan et al., 2017).

3.1.13.4 Efecto del tamaño de partícula

La adsorción ocurre principalmente dentro de las partículas, en las superficies de los poros en ubicaciones específicas, la cantidad de sustancia adsorbida (soluto) es directamente proporcional al volumen del adsorbente, y se sabe que este volumen es directamente proporcional al área externa; también se sabe que una partícula pequeña tiene una mayor área superficial, lo que significa una mayor área de superficie interna debido a su cantidad de poros por unidad de masa (Tejada et al., 2020).

3.1.13.5 Efecto de temperatura

Pacheco (2019), indica que “un aumento significativo de la temperatura puede ocasionar alteraciones en la textura del adsorbente y dañar el material, lo que resulta en una reducción de su capacidad de adsorción” (p.34).

3.1.14 Punto de carga cero (PCC)

El PCC es una característica importante que permite conocer la carga superficial del adsorbente, dentro de un rango de pH la superficie tiene neutralidad eléctrica neta, las concentraciones de H⁺ y OH⁻ adsorbidos sobre la superficie son iguales en el punto de carga cero, la carga superficial del adsorbente es positiva para valores de pH menores al punto de carga cero, neutra cuando el pH es igual al punto de carga cero y negativa para valores de pH mayores al punto de carga cero (Hoang et al., 2019).

3.1.15 Potencial Zeta ζ

El potencial zeta permite conocer la estabilidad de un material en solución acuosa mediante la determinación de la carga superficial, y la repulsión/atracción de la carga entre las partículas cercanas, cuando los valores están entre $> + 25$ mV y < -25 mV, las partículas son eléctricamente estables, si los valores son bajos el potencial indica el mal estado de dispersión, formación de agregados, una fácil aglomeración y sedimentación, debido a las bajas fuerzas de repulsión electrostática entre las partículas suspendidas (Li et al., 2016).

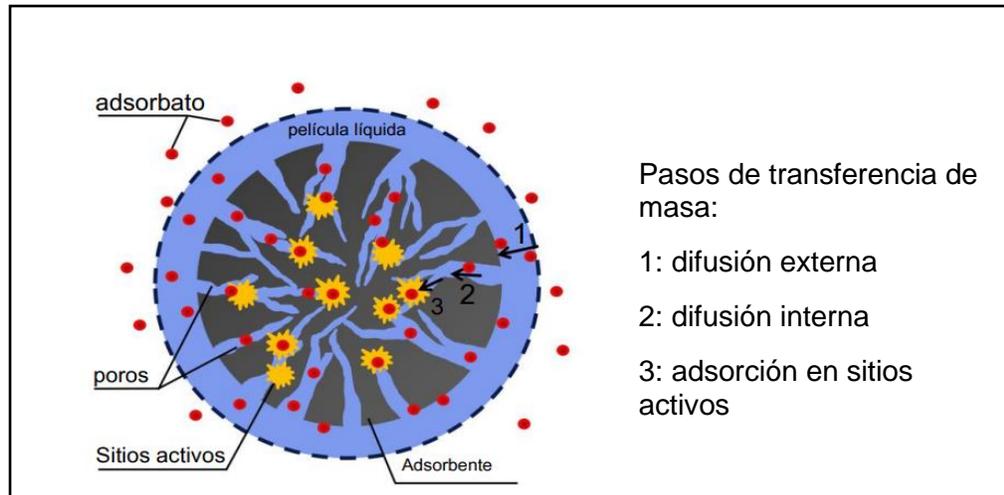
Normalmente los valores potenciales para nanocristales de celulosa NCC están en el rango de -20 a -50 mV, el pH es un factor importante que afecta el valor de potencial zeta, para una partícula suspendida con un valor negativo de potencial la adición de álcali aumentará la carga negativa en la partícula, mientras la adición de ácido dará como resultado una carga positiva, en la curva de potencial y pH se encontrará valores positivos a pH bajo y valores negativos a pH alto, asimismo, se conoce como punto isoeléctrico al punto en el que el valor de potencial es cero, cuando la fuerza de atracción entre nanopartículas excede la repulsión y el sistema coloidal es menos estable (Shojaeiarani et al., 2021).

3.1.16 Cinética de adsorción

Para analizar el proceso de adsorción, es importante conocer, la velocidad en la cual se alcanza el equilibrio de adsorción, esto significa que la cinética de dicha adsorción en sólidos porosos viene determinada en base a la difusividad que incluye tres pasos, el primer paso es la difusión externa, el adsorbato se transfiere a través de la película líquida alrededor del adsorbente, el segundo paso es la difusión interna, describe la difusión del adsorbato en los poros del adsorbente, el tercer paso es la adsorción del adsorbato en los sitios activos de adsorbente (Wang y Guo, 2020).

Figura 4

Pasos de transferencia de masa por adsorción



Fuente: (Wang y Guo, 2020).

3.1.17 Modelos cinéticos

Adebayo (2015), menciona que “el modelo de Pseudo-primer orden y el Pseudo-segundo orden son los modelos cinéticos más comúnmente empleados para describir el proceso de adsorción basado en la cinética de las reacciones químicas” (p. 33-69).

3.1.17.1 Modelo Pseudo primer orden (PFO)

El modelo de PFO fue propuesto por primera vez por Lagergren en 1898, para describir el proceso cinético de adsorción en fase líquida – sólida, se fundamenta en la proposición de que cada ión metálico es asignado a un sitio de adsorción referente al material adsorbente (Rodríguez, 2019).

3.1.17.2 Modelo de Pseudo segundo orden (PSO)

Rodríguez (2019), menciona que “el modelo de PSO fue propuesto por Hoy McKay en 1999, manifiestan que el adsorbato es adsorbido por intermedio de 2 sitios activos del adsorbente” (p.38).

3.1.18 Metodología de Superficie de Respuesta

La metodología de superficie de respuesta (RSM) es un conjunto de técnicas matemáticas y estadísticas que son útiles para desarrollar, mejorar y optimizar procesos en los que una respuesta o un conjunto de respuestas están influenciadas por varias variables; se utiliza una ecuación polinomial lineal y cuadrático para ajustar los datos experimentales, su objetivo principal en el contexto de la adsorción es optimizar de manera simultánea los niveles de estas variables, con el fin de lograr el máximo rendimiento en el proceso de adsorción (Dastkhoo et al., 2017).

Danmaliki et al. (2017), indica que la metodología de superficie de respuesta (RSM) tiene como objetivo reducir el número de corridas experimentales mientras se maximiza la salida a través de los datos generados (p.993–1003).

3.1.19 Regresión no lineal

El modelo no lineal es el método utilizado para determinar los parámetros y el modelo cinético al cual se ajusta mejor, en el modelo no lineal se utiliza una función objetivo predefinida para estimar los parámetros del modelo, la función objetivo (OF) es la suma de los cuadrados de las diferencias entre los valores experimentales (valores originales obtenidos) y los valores calculados (valores obtenidos con las ecuaciones de los modelos), conocidos como valores residuales o función de error, el objetivo es minimizar la diferencia entre los valores experimentales y predichos por el modelo de la capacidad de adsorción, al elevar al cuadrado las diferencias, se da mayor peso a los errores más grandes, lo que puede ayudar a obtener una mejor estimación de los parámetros del modelo; una vez definida la función objetivo, se utilizan métodos de optimización para encontrar los valores de los parámetros que minimizan la función objetivo, estos métodos buscan iterativamente los valores óptimos de los parámetros del modelo y ajustar a los datos experimentales minimizando la función objetivo, cuanto menor sea el valor de la función error, mejor será el ajuste de la curva, la función error se presenta en la Ecuación 1 (Revellame et al., 2020; Balan et al., 2017).

$$OF = \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2 \quad (1)$$

Donde: OF, función objetiva; y_i , respuesta experimental; \hat{y}_i , valor calculado o previsto; n, número total de datos.

3.2 Marco conceptual

Adsorción

La adsorción es un fenómeno de atracción de partículas, simple y económica que implica el uso de un soluto líquido o un adsorbato que se acumula en la superficie del adsorbente, la adsorción se lleva a cabo de dos formas por adsorción física (fisisorción) y adsorción química (quimisorción), la adsorción física implica la interacción natural entre las moléculas y la fuerza débil de Van der Waals, en cambio la adsorción química implica el enlace químico que posee una fuerte atracción entre moléculas, para poder eliminar de manera eficiente el exceso del contaminante, al principio se tiene que identificar las cargas tanto catiónicas o aniónicas que tiene los contaminantes en las aguas residuales (Ibrahim et al., 2021).

Solución acuosa

Es una mezcla homogénea en la que el solvente es agua y contiene metales pesados disueltos en ella como el plomo (Pb), el mercurio (Hg), el cadmio (Cd), el arsénico (As), el cromo (Cr) u otros metales pesados similares, estos metales pesados son elementos químicos que tienen una alta densidad y pueden tener efectos tóxicos en el medio ambiente y afectar a los organismos vivos, estos metales pueden provenir de diversas fuentes, como la industria, la minería, la agricultura, entre otras (Tejada et al., 2020).

Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido (SEM) es un microscopio electrónico que se utiliza para estudiar las características morfológicas de la superficie de los materiales adsorbentes, SEM funciona con alta resolución que alcanza los 300 000X para producir imágenes con mucha

precisión, el análisis dispersivo de rayos x de dispersión de energía (EDS) trabaja junto con SEM para proporcionar información cualitativa y cuantitativa sobre la composición del material orgánico e inorgánico, sólidos, incluidos metales y polímeros (Mohammed & Abdullah, 2018).

Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier es un instrumento utilizado para el análisis cualitativo y cuantitativo de compuestos orgánicos, proporciona información específica sobre la estructura molecular, el enlace químico y el entorno molecular, la espectroscopia examina las propiedades vibratorias de los aminoácidos y los cofactores que son sensibles a cambios estructurales diminutos (Gerwert & Kötting, 2010).

Quimisorción

Se refiere al enlace químico, que puede ser de tipo metálico, iónico o covalente, durante la quimisorción la especie adsorbida (quimisorbida) sufre una transformación de tipo química para dar lugar a una especie distinta, la adsorción se ve restringida a una monocapa además posee una mayor energía de activación en comparación con la fisisorción (Camargo & Collazos, 2015).

Fisisorción

La fisisorción es un fenómeno general por el cual un compuesto químico (agente adsorbente) se adhiere a una superficie, en el que la especie adsorbida conserva su naturaleza química; los adsorbatos se acumulan en la superficie del adsorbente por fuerzas intermoleculares, las principales fuerzas que controlan la adsorción son las fuerzas de Van der Waals y los enlaces de hidrogeno, no requiere energía de activación por lo cual ocurre a temperaturas menores (Camargo & Collazos, 2015).

Cinética de adsorción

Rodríguez (2019), menciona que “la cinética del proceso de adsorción nos indica la velocidad con que los iones metálicos son atraídos por el adsorbente, así detallar su concentración en la superficie del adsorbente en un tiempo determinado de contacto” (p.54).

CAPITULO IV: METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN

4.1 Lugar de ejecución

El presente trabajo de investigación se realizó en el laboratorio de Investigación en materiales para el tratamiento de agua y alimentos (LIMTA) y en el laboratorio de Investigación de Nanotecnología de Alimentos (LINA) de la Universidad Nacional José María Arguedas, que se encuentra en la localidad de Santa Rosa, del distrito de Talavera, provincia de Andahuaylas, región Apurímac.

4.2 Identificación de las variables

4.2.1 Variables independientes y dependientes

En la Tabla 1 se visualiza las variables independientes y dependientes:

Tabla 1

Variables independientes y dependientes

Variables independientes	Variables dependientes
Dosis de adsorbente	Porcentaje de remoción de metales pesados
pH de solución acuosa	Modelos cinéticos

4.3 Materiales, instrumentos y equipos

Los materiales, instrumentos y equipos que se utilizaron para llevar a cabo esta investigación se detallan de la siguiente manera:

Materiales

Los materiales que se utilizaron se detallan en la Tabla 2.

Tabla 2*Materiales*

N°	Material	Cantidad
1	Vaso de precipitado de 50ml	10 unidades
2	Vaso de precipitado de 100ml	10 unidades
3	Vaso de precipitado de 500ml	3 unidades
4	Vaso de precipitado de 1000ml	2 unidades
5	Probetas de 100ml	2 unidades
6	Probetas de 500ml	2 unidades
7	Lunas de reloj	4 unidades
8	Placas Petri	2 unidades
9	Viales de plástico	2 unidades
10	Espátula de acero inoxidable	2 unidades
11	Pisetas	2 unidades
12	Frascos de ámbar	4 unidades
13	Goteros	2 unidades
14	Papel tisú	1 paquete
15	Jeringas de plástico desechables	50 unidades
16	Filtro de jeringa	100 unidades
17	Guantes de nitrilo	2 paquetes
18	Tubos de ensayo	20 unidades
19	Papel Parafilm	1 rollo
20	Papel toalla	2 rollos
21	Tijera	1 unidad

Instrumentos y equipos

Los instrumentos y equipos que se utilizaron en la presente investigación se detallan en la Tabla 3.

Tabla 3

Instrumentos y equipos

N°	Material	cantidad	Marca
1	Balanza analítica	1 unidad	PIONER (OHAUS)
2	Agitadores magnéticos	12 unidades	CAT (M6)
3	Estufa de secado	1 unidades	Binder
4	Espectroscopia (FTIR)	1 unidad	Thermo Fisher Nicolet IS50
5	Microscopio electrónico de barrido (SEM)	1 unidad	Prisma E (Thermo Fisher, Massachusetts, USA)
6	Destilador	1 unidad	GFL
7	Dispersión dinámica de luz	1 unidad	Malvern, Zeta sizer
8	Espectrómetro de emisión atómica de plasma	1 unidad	ICPE-9820

Reactivos

Los reactivos que se utilizaron en la presente investigación se detallan en la Tabla 4.

Tabla 4

Reactivos

N°	Material	cantidad
1	Ácido clorhídrico	1 frasco
2	Hidróxido de sodio	1 frasco
3	Solución estándar de arsénico (III) 1000 mg/L, con ácido nítrico 0.5mol/L, Sharlau	1 frasco
4	Solución estándar de plomo 1000 mg/L, con ácido nítrico 2%, Sharlau	1 frasco
5	Etanol de 96°	1 litro
6	Agua destilada	5 litros
7	Agua desionizada	5 litros

4.4 Población y muestra

4.4.1 Población

La población de estudio correspondió a la totalidad de solución acuosa (agua desionizada con metales pesados) preparada para el análisis.

4.4.2 Muestra

La muestra comprendió 6 litros de la solución acuosa preparada para la evaluación experimental de acuerdo a los tratamientos de la Tabla 5.

4.4.3 Muestreo

El muestreo es no probabilístico, ya que se tomaron muestras del total de solución acuosa preparada que contaba con las mismas características para la evaluación experimental.

4.5 Tipo de investigación

4.5.1 Tipo

El tipo de investigación es aplicada, de acuerdo a los objetivos trazados se orienta a utilizar conocimientos en base a la información disponible sobre el uso de nanocristales de celulosa en el tratamiento de agua y está orientada a resolver problemas prácticos (Hernández et al., 2014).

4.5.2 Nivel

El nivel de la investigación es experimental, ya que se requerirá manipular intencionalmente las variables independientes como la dosis de adsorbente y pH de la solución durante el tratamiento, con la finalidad de evaluar su efecto en la variable dependiente (Hernández et al., 2014).

4.5.3 Diseño de investigación

Corresponde a un diseño factorial a dos niveles (2^2), considerando como factores a la dosis de adsorbente y el pH de la solución, cada una con dos niveles de acuerdo a la matriz de diseño experimental, cuyo ordenamiento se muestra en la Tabla 5.

Tabla 5

Matriz de diseño experimental

Tratamiento	Factor 1: Dosis de adsorbente (mg/l)	Factor 2: pH	Respuesta (*)
T1	D1 (20 mg/L)	5.5	R1
T2	D2 (50 mg/L)	5.5	R2
T3	D1 (20 mg/L)	8	R3
T4	D2 (50 mg/L)	8	R4

Nota: donde T1, T2, T3, T4: representa los tratamientos; D1, D2: dosis de adsorbente; R1, R2, R3, R4: resultados; *Los resultados de la variable de respuesta serán obtenidos por triplicado.

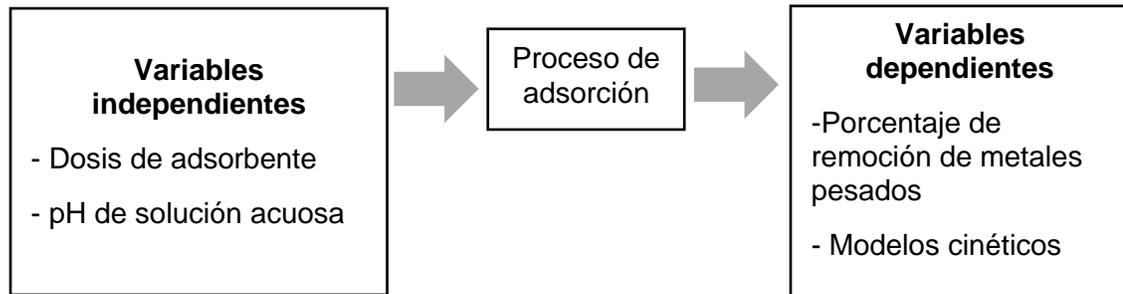
Por otro lado, es del tipo explicativo ya que establece relaciones de causa-efecto entre ambos factores de estudio, con una recolección de datos transversal.

4.5.4 Esquema del diseño experimental

El esquema se muestra en la Figura 5.

Figura 5

Esquema de diseño experimental



4.6 Operacionalización de las variables

La operacionalización de las variables que se analizaron se muestra en la Tabla 6.

Tabla 6

Operacionalización de las variables

	VARIABLES	DEFINICIÓN CONCEPTUAL	DEFINICION OPERACIONAL	DIMENSIONES	INDICADORES	Unid.
Variables independientes	Dosis de Adsorbente	Es un parámetro muy importante en un estudio de adsorción ya que determina la capacidad del adsorbente para tratar una solución contaminada (Peralta, 2021).	Es la cantidad de biomasa de nanocristales necesarias para el tratamiento del agua residual.	Dosis de adsorbente	dosis	ppm
	pH	Es la medición de los iones de hidrógeno presentes en el agua, el cual representa un factor importante en el proceso de adsorción (Van Thuan et al., 2017).	Controla el proceso de adsorción en relación al comportamiento del adsorbente, Se empleará ácido clorhídrico (HCl) e hidróxido de sodio (NaOH) para cambiar sus valores.	pH	pH	---
Variables Dependientes	Porcentaje de remoción de metales pesados	Es la eliminación de los iones de metales pesados por diferentes técnicas (Ibrahim et al., 2021).	Cantidad de metales pesados adsorbidos por el adsorbente.	Porcentaje de remoción de metales pesados	%	%
	Modelos cinéticos	Es la representación de la actuación de las moléculas sobre un factor (Rodríguez, 2019).	Describe la velocidad de adsorción del adsorbato por el adsorbente a cierta velocidad, temperatura y tiempo.	Modelos cinéticos	Pseudo Primer orden Pseudo segundo orden	--- ---

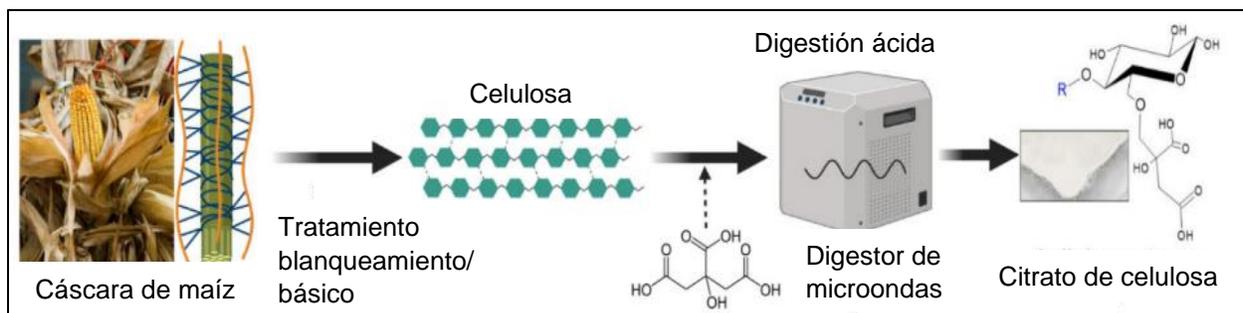
4.7 Metodología experimental

4.7.1 Nanocristales de celulosa (NCC)

Los nanocristales de celulosa (NCC) fueron proporcionados por el laboratorio de investigación en materiales para el tratamiento de agua y alimentos (LIMTA), el cual fue preparado a partir de la cáscara de maíz (panca de maíz), los cuales se recolectaron del campo de cultivo ubicado con coordenadas 13° 39' 12" S, 73° 23' 22" W y 2953 m de altitud del distrito de Andahuaylas, en el periodo vegetativo de setiembre de 2020 a mayo de 2021. Los nanocristales de celulosa se obtuvieron por digestión básica, ácida y esterificación con ácido cítrico. Se aplicó hidróxido de sodio (NaOH) para eliminar la lignina, hipoclorito de sodio para eliminar la hemicelulosa, posteriormente se hidrolizaron con ácido cítrico a través de un digestor de microondas, los tratamientos ácidos a alta temperatura (140°C) permitieron la formación de nanocristales de celulosa, el proceso de obtención de nanocristales de celulosa se presenta en la Figura 6 (Choque et al., 2022).

Figura 6

Proceso de obtención de NCC

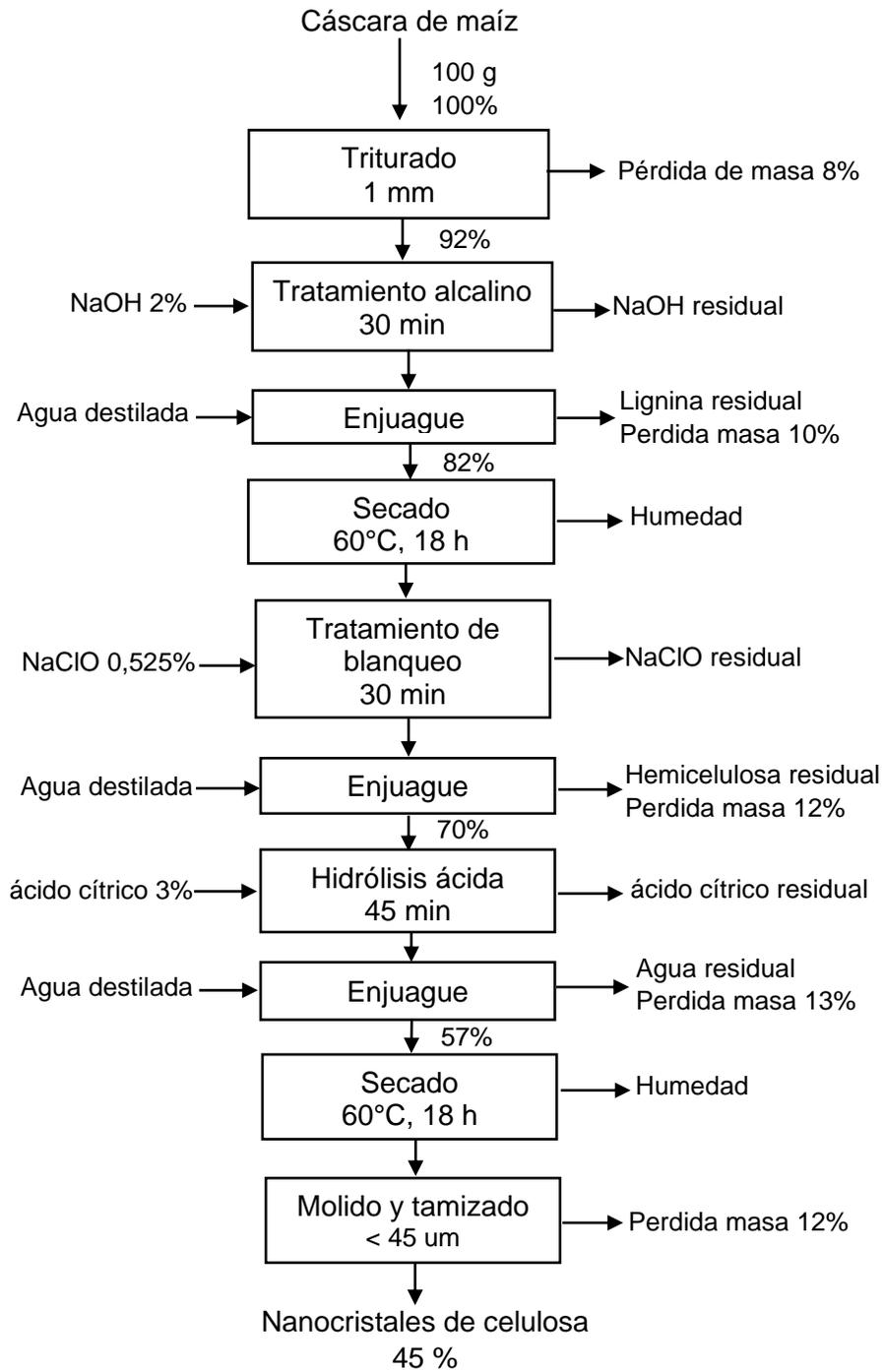


Fuente: (Choque et al., 2022).

En la Figura 7 se puede observar el diagrama de flujo para la obtención de nanocristales de celulosa de cáscara de maíz descritos anteriormente.

Figura 7

Diagrama de flujo para la obtención de nanocristales de celulosa de cáscara de maíz.



4.7.2 Preparación de la solución acuosa de metales pesados

Se preparó una solución madre de metales pesados, utilizando solución estándar de nitrato de plomo Pb (NO₃)₂ y nitrato de arsénico As (NO₃)₂, a partir del cual se diluyeron 10 mg/L de cada metal en agua desionizada, obteniendo 6 litros de solución acuosa, la solución se almacenó en un frasco de vidrio ámbar hasta antes de su uso en los experimentos (Ligarda et al., 2022).

4.8 Métodos de Análisis

4.9 Evaluación de Punto de carga cero

Para determinar el punto de carga cero (PCC) se prepararon soluciones a pH 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 y 12 se ajustaron con 0.1M de NaOH y 0.1M de HCl, luego se agregaron 0.05 g del adsorbente en 50 ml de cada solución, y se colocó en un agitador magnético a una velocidad de 60 rpm durante 24 horas a temperatura ambiente, al finalizar el tiempo, se midió el pH final de la solución.

Para encontrar el punto de carga cero, se graficó los valores del pH inicial vs el pH final de la solución, la intersección entre las curvas, reportaron los valores de punto de carga cero (Herrera et al., 2018).

Se realizó el análisis de punto de carga cero para conocer el valor de pH a partir del cual se podrían adsorber los cationes metálicos de plomo y arsénico.

4.10 Determinación de Tamaño de partícula y Potencial Zeta ζ .

Se prepararon soluciones a pH 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 y 12, ajustando con 0.1 M de NaOH y 0.1 M de HCl, luego se añadió 0.05 g del adsorbente a 50 ml de cada solución, y se colocó en un agitador magnético a 60 rpm durante 24 horas a temperatura ambiente, posteriormente se colocó en un sonicador por 1 minuto a temperatura ambiente, se tomó una alícuota en una celda de poliestireno con característica DTS0012 para determinar la distribución del tamaño mediante dispersión dinámica de luz (DLS). De igual forma se tomó una alícuota en una celda capilar

plegada con característica DTS1080 para determinar el potencial zeta, utilizando el equipo nano ZLS (Choque et al., 2023).

4.11 Análisis de Espectroscopia infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)

Se analizaron dos muestras del adsorbente, del antes y después del proceso de adsorción con el fin de localizar los grupos funcionales más representativos presentes en el material y su posible interacción con el adsorbato a remover, se pesaron 0.02 g del antes y 0.2g del después, se añadió 0.02 g de Bromuro de potasio (KBr), ambas muestras se homogenizaron en un mortero de ágata durante 2 minutos, luego las muestras se colocaron en el equipo de prensa hidráulico para formar los pellets, después se llevaron al equipo de espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier, las lecturas se realizaron en el módulo de transmisión, a 32 barridos, con una resolución de 8 cm^{-1} en el rango medio del infrarrojo ($4000 - 400\text{ cm}^{-1}$), los grupos funcionales fueron identificados mediante el espectrofotómetro por transformada de Fourier, de marca Thermo Fisher modelo Nicolet IS50.

4.12 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

La morfología de los nanocristales de celulosa se visualizó a través de un microscopio electrónico de barrido (SEM), modelo Prism E, Thermo Fisher, se analizó dos muestras, del antes y después del proceso de adsorción, las muestras se colocaron en discos de carbono a bajo vacío a una presión de 0.08 torr (torricelli) con un tamaño del punto de 7.0, a un voltaje de aceleración de 30Kv y un aumento de magnificación de 3000X.

4.13 Influencia del pH y dosis de adsorbente

Para analizar la influencia de pH y dosis, se ajustó el pH de la solución de metales antes preparada, a pH 5.5 y 8 con 0.1 M de NaOH y 0.1 M de HCl utilizando un potenciómetro calibrado. Luego se adicionó dos cantidades de dosis (50 y 20 ppm) a 100 ml de solución metálica ajustada, se realizó experimentos por triplicado; luego se agitó en agitadores magnéticos a 100 rpm durante 90 minutos, posterior al tiempo, se filtró a los tubos de ensayo utilizando jeringas de 10ml

y filtros de jeringa de diámetro de 25 mm y tamaño de poro 0.45 μm . La lectura de concentración de metales se realizó en espectrofotómetro de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICPE-OES,9820 Shimadzu), se analizó en modo axial, con una exposición de muestra de 30s y un caudal de gas argón de 10 L/min. Los resultados de remoción de metales se calcularon usando las siguientes ecuaciones:

4.14 Determinación de la adsorción de metales pesados

El porcentaje de remoción de As y Pb se determinaron mediante la Ecuación 2 (Tejada et al., 2021).

$$\% R = \frac{C_0 - C_f}{C_0} * 100 \quad (2)$$

Donde: $\%R$, representa el porcentaje de remoción, $C_0(mg/L)$, es la concentración inicial de ion metálico, $C_f(mg/L)$, la concentración final del ion metálico.

La capacidad de adsorción se determinó mediante la Ecuación 3.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_f) * V}{m(g)} \quad (3)$$

Donde: $q_t(mg/g)$, es la cantidad de cationes metálicos adsorbidos en el tiempo, $C_0(mg/L)$, es la concentración inicial de ion metálico, $C_f(mg/L)$, es la concentración final del ion metálico en equilibrio, $V(L)$, es el volumen de la solución acuosa, $m(g)$, es la cantidad de adsorbente.

Optimización de la adsorción

Mediante la metodología de superficie de respuesta (RSM) y análisis de varianza (ANOVA), se evaluaron el efecto de las variables independientes en la variable respuesta o variable dependiente, la significación estadística de los parámetros se comprueba mediante el valor de p, el valor de p inferior al 5% indica que el modelo es estadísticamente significativo (Wu

et al., 2014;Amini et al., 2008). En general los pasos principales de RSM son los siguientes, (1) selección de variables independientes que representan los principales efectos sobre el sistema, (2) la elección del diseño experimental, (3) la estimación de los coeficientes en el modelo matemático, (4) la predicción de la respuesta y comprobar la precisión dentro del rango de las variables experimentales (Van Thuan et al., 2017).

La condición óptima para la adsorción de metales pesados se determinó mediante el complemento Solver, la función Solver permite mejorar el ajuste mediante una regresión iterativa lineal de valores del experimento y valores predichos, analizando la función objetivo en un valor máximo y seleccionando los parámetros de optimización, se realiza varios iterativos hasta lograr un valor óptimo de la función objetivo, la función Solver está diseñado con funciones integradas, las estadísticas de ajuste del modelo se utilizaron para explicar la adsorción máxima prevista con las relaciones de adsorción experimental (Huu Hao Ngo, 2013).

Se aplicó la ecuación polinomial con interacción para determinar las condiciones óptimas (Pacheco, 2019).

Ecuación lineal:

$$R_1 = B_0 + a * pH + b * C + \varepsilon \quad (4)$$

Ecuación lineal con interacción:

$$R_1 = B_0 + a * pH + b * C + c * pH C + \varepsilon \quad (5)$$

Ecuación cuadrática con interacción:

$$R_1 = B_0 + a * pH + b * C + c * pH C + d * pH^2 + e * C^2 + \varepsilon \quad (6)$$

Donde: R_1 , es la respuesta pronosticada; B_0 , es el coeficiente de intercepción cuyos valores deben determinarse; a , es el coeficiente de pH; b , es el coeficiente de dosis de adsorbente; c , es el coeficiente del producto de pH y dosis de adsorbente; d , es el coeficiente de pH al cuadrado,

e , es el coeficiente de dosis al cuadrado, pH y dosis de adsorbente (C), son las variables independientes y ε , error aleatorio.

4.15 Evaluación de la Cinética de adsorción

El estudio de la cinética de adsorción se realizó con los valores óptimos de cada factor que se obtuvieron en el análisis estadístico.

Para las pruebas de cinética de adsorción, se utilizaron 3 litros de solución de metales pesados antes preparada, se ajustaron a pH 8 con 0.1 M de hidróxido de sodio (NaOH) utilizando un potenciómetro calibrado, se aplicó una dosis de (20 ppm) en 100 ml de solución de metal, para tiempos de contacto de 0, 15, 30, 60, 90, 120, 150, 200, 250 y 300 minutos, los experimentos se realizaron por triplicado, las muestras para cada tiempo se extrajeron y se filtraron a los tubos de ensayo utilizando jeringas de 10 ml y filtros de jeringa con diámetro de 25 mm y tamaño de poro 0.45 μm , para analizar la concentración final de metales pesados se realizó la lectura en espectrofotómetro de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente ICPE-OES 9820 Shimadzu (Kyoto, Japan), el análisis se realizó en modo axial, con una exposición de muestra de 30 s y un caudal de gas argón de 10 L/min.

Determinación de Cinética de adsorción

Los modelos cinéticos utilizados en el estudio de adsorción fueron el modelo Pseudo primer orden y Pseudo segundo orden.

A) Modelo Cinético de Speudo Primer orden

El modelo Pseudo primer orden (PFO) se basa en la Ecuación 7 (Sovero et al.,2021).

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (7)$$

Donde: q_t (mg/g) capacidad de adsorción en unidad de tiempo, q_e (mg/g) capacidad de adsorción en el equilibrio, K_1 ($g/mg.min$) constante de velocidad de Pseudo primer orden, t (min) tiempo de contacto.

B) Modelo cinético de Pseudo segundo orden

La ecuación del modelo de Pseudo segundo orden (PSO) se basa en la Ecuación 8 (Moussout et al., 2018).

$$q_t = \frac{(q_e^2 * k_2 * t)}{(1 + q_e k_2 t)} \quad (8)$$

Donde: q_t (mg/g) capacidad de adsorción en unidad de tiempo, q_e (mg/g) capacidad de adsorción en el equilibrio, K_2 ($g/mg.min$) constante de velocidad de Pseudo segundo orden, t (min) tiempo de contacto.

Ajuste de datos experimentales

Existe una serie de métodos para la evaluación de los parámetros de la cinética, entre los cuales se utiliza el método de enfoque no lineal para predecir valores óptimos, se ajusta a los datos experimentales, considerando criterio de convergencia el valor objetivo, es utilizado por diferentes softwares y métodos, un método alternativo es usar el complemento Solver de Microsoft Excel para ajustar funciones no lineales (Dubey et al., 2016).

El ajuste de los datos experimentales se realizó en Microsoft Excel utilizando el complemento Solver y el software Statistica V12.

Los parámetros de los modelos cinéticos se calcularon mediante regresión no lineal, ajustando a los datos experimentales, considerando como criterio de convergencia la mínima diferencia de cuadrados, evaluados a través del método Quasi-Newton (QN), asimismo, se calculó el coeficiente de ajuste R^2 , que mide la variabilidad de la variable dependiente del modelo ajustado, el error relativo medio (ERM) que permite minimizar la distribución del error fraccionario;

y la prueba de Chi-cuadrado (X^2), que se basa en la diferencia mínima de cuadrados, los cuales fueron calculados con las Ecuaciones 9 y 10 (Balán et al., 2017).

$$ERM = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{q_{adj} - q_{exp}}{q_{exp}} \right|_i \quad (9)$$

$$X^2 = \sum_{i=1}^N \left[\frac{(q_{exp} - q_{adj})^2}{q_{adj}} \right]_i \quad (10)$$

Donde: q_{adj} ,es la capacidad de adsorción reportada por el modelo, q_{exp} es la capacidad de adsorción experimental, N, número de datos.

El coeficiente de correlación R^2 se determinó para identificar el grado de ajuste de los modelos cinéticos con los datos experimentales, cuando su valor es cercano a la unidad indica un buen ajuste del modelo (Moussout et al., 2018), mientras que el error relativo medio (ERM) y chi cuadrado (X^2) deben tener un valor lo más bajo posibles y se evaluó la dispersión de los residuales, cuanto menor es el Chi-cuadrado reducido, menor es la diferencia entre los valores de q_t experimental y q_t teórico, los criterios considerados fueron: aleatorio (RD), levemente aleatorio (SR) y de tendencia (T) (Foo y Hameed, 2010).

4.16 Procesamiento y análisis de datos

4.17 Análisis estadístico

Para determinar los efectos del pH, dosis de adsorbente y la interacción entre ambas variables se realizó el análisis de varianza ANOVA analizando la prueba de Tukey a un nivel de significancia del 5%.

Para lo cual se propone las siguientes hipótesis estadísticas:

Hipótesis alterna, HA: Existe efecto significativo de la dosis y pH en el porcentaje de remoción y la cinética de adsorción.

Hipótesis nula, Ho: No existe efecto significativo de la dosis y pH en el porcentaje de remoción y la cinética de adsorción.

Asimismo, se realizó un estudio de efectos principales de las variables de entrada (dosis y pH) sobre la variable de salida (porcentaje de remoción y cinética de adsorción). A la existencia de diferencia significativa entre tratamientos, se realizará una prueba de comparación múltiple de Tukey al 5% de significancia.

Para analizar la cinética de adsorción se realizó mediante el modelamiento de las ecuaciones matemáticas de Pseudo primer orden y segundo orden, teniendo como criterio el coeficiente de ajuste R^2 .

CAPITULO V: RESULTADOS Y DISCUSIONES

Caracterización de nanocristales de celulosa (NCC)

5.1 Punto de carga cero (PCC)

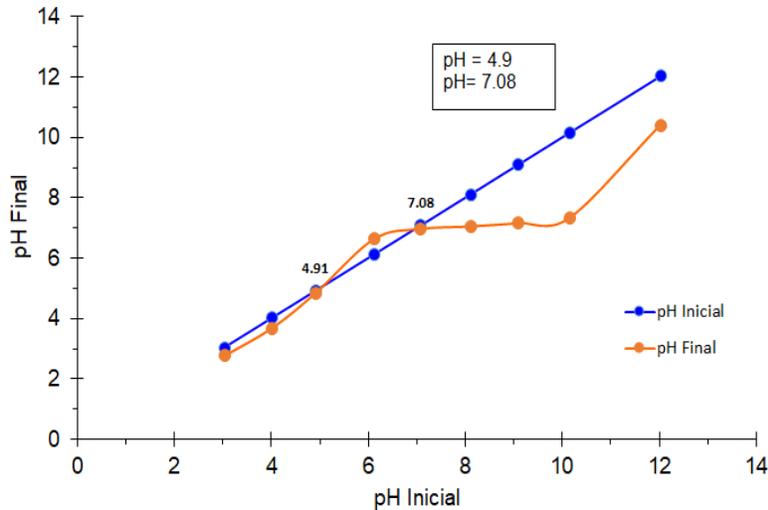
El punto de carga cero se realizó para conocer el valor de pH a partir del cual se podrían adsorber los cationes metálicos de arsénico y plomo, en la Figura 8, se observó dos puntos de intersección en 4.9 y 7.08, llamado punto isoeléctrico, esto indica que los nanocristales de residuos de maíz (NCC) presentan dos estados de carga cero, donde el número de iones hidrogeno H^+ y iones hidroxilo OH^- son equivalentes, por tanto, la carga de la superficie es neutra.

Cuando el pH de la solución es menor que punto de carga cero $pH < PCC$, la carga superficial del adsorbente es positiva, lo que evita la interacción con sustancias cargadas positivamente en la solución, debido a la repulsión electrostática por cargas iguales, cuando el pH es mayor que punto de carga $pH > PCC$ la carga superficial del adsorbente es negativa, el adsorbente tiene mayor capacidad de adsorber los iones catiónicos, ya que los iones de hidrógeno compiten con los iones metálicos en los sitios activos de la superficie del bioadsorbente (Rossi et al., 2020). Los grupos carboxílicos libres de ácido cítrico al unirse a la celulosa aumentan la carga negativa en la superficie del adsorbente, por cada molécula de ácido cítrico unida a la celulosa se incorporan dos sitios carboxílicos más a la superficie del adsorbente y aumentan su capacidad de unión con contaminantes catiónicos (Zhu et al., 2008).

En ese sentido, para realizar las pruebas de adsorción se consideraron dos valores de pH 5.5 y 8, en donde la superficie del adsorbente tiene una carga negativa.

Figura 8

Punto de carga cero



Similares resultados presentaron, Yadav et al. (2021), para el punto de carga cero del adsorbente de bagazo de caña de azúcar modificado con ácido cítrico fue 5.3, indicaron que la adsorción de cationes de Pb (II) y Cd (II) ocurre preferentemente a un pH por encima del punto de carga cero. Del mismo modo, Leyva et al. (2012), reportaron valores de punto de carga cero para mazorca de maíz modificada químicamente con ácido cítrico, los valores se encontraron entre 2.4 y 3.15. De igual forma, Herrera et al. (2018), reportaron valores de punto de carga cero para biomasa de mazorca modificada químicamente con alúmina nanopartículas y solución de ácido cítrico, un valor de 4.79. Asimismo, Rossi et al., (2020), reportaron el valor de punto de carga cero del adsorbente perla de alginato modificado con ácido cítrico, un valor de 7, indicaron que la adsorción de Pb (II) y Cd (II) ocurre a un pH por encima de punto de carga cero. Además, Chen et al., (2011) reportaron valores de punto de carga cero del adsorbente a partir de tallos de maíz, un valor de 2.9 y 6.5, indican que la eliminación de iones no sea factible por debajo de punto de carga cero, por poseer cargas positivas; el adsorbente posee gran cantidad de grupos básicos con carga negativa para valores por encima de punto de carga cero.

5.2 Tamaño de partícula

Los resultados de tamaño de partícula de nanocristales de celulosa, se muestra en la Tabla 7, los valores oscilan entre 104.2 y 383.7 nm a pH 3, 5, 6, 7, 8, 9 y 12, la variación del tamaño se encuentra dentro del rango de dimensiones de nanocristales de celulosa, la disminución de tamaño se debe a los tratamientos químicos que permitieron reducir las medidas del adsorbente, la hidrólisis ácida con ácido cítrico, que dispersa la parte amorfa, las regiones amorfas de la celulosa se hidrolizan durante el proceso, convirtiéndose en forma cristalina, obteniendo un mayor superficie de contacto, mayor área porosa, permitiendo una superficie disponible para captar los iones metálicos (Sovero et al. 2021).

Por lo tanto, los nanocristales de celulosa con menor tamaño, permitirá mejorar las interacciones electrostáticas durante el proceso de adsorción, mientras más pequeña sea la partícula tiene un área superficial mayor, debido a la presencia de poros que presenta la partícula (Ji et al. 2019).

Tabla 7

Tamaño de partícula del adsorbente

pH	\bar{x}	S	C.V	*
3	213.9	32.25	15.0795	C
5	145.8	20.20	13.8546	D
6	104.4	11.33	10.8607	D
7	271.3	4.05	1.4930	B
8	148.8	5.30	3.5618	D
9	104.2	11.30	10.8497	D
12	383.7	4.20	1.0946	A

Donde: \bar{x} , es la media aritmética; S, es la desviación estándar; C.V, es el coeficiente de variabilidad,

*Letras diferentes indican diferencia significativa, evaluado a través de prueba de Tukey a 5% de significancia.

Zhou et al. (2016), reportaron valores del análisis de tamaño de partícula de nanocristales de almidón a través de modificación de reticulación usando ácido cítrico, la modificación de

entrecruzamiento redujo significativamente el tamaño a 130 nm. Asimismo, Yang et al. (2017), reportaron valores de distribución del tamaño de partícula de los nanocristales extraída de la cascara de maíz, mediante análisis de dispersión de luz dinámica (DLS), el tamaño de partícula promedio fue 212 nm, este tamaño de los NCC es debido al tratamiento de hidrolisis acida con ácido sulfúrico (H_2SO_4), durante este proceso la celulosa se descompone mediante la acción de ácidos, como resultado se genera cristales de celulosa en forma de varilla. Del mismo modo, Ji et al. (2019), lograron obtener nanocristales de celulosa con un tamaño de 250 a 450 nm aplicando hidrolisis acida con ácido débil (ácido cítrico), durante el proceso hubo una degradación de nanocristales de celulosa a medida que aumentó la concentración de ácido cítrico.

5.3 Potencial Zeta ζ

El potencial zeta ζ permite conocer la estabilidad de la solución de materiales en solución acuosa, los resultados se muestran en la Tabla 8, donde el adsorbente en el pH 3, 4, 5, 6, 7, 9, 10 y 12 presenta valores que oscilan entre -12.26 y -23.04 mV, mientras, en el pH 8 el valor fue -28.70 mV. Se conoce que los valores entre $> + 25$ mV y < -25 mV, se consideran fuertemente catiónicas y aniónicas, las partículas son eléctricamente estables, si los valores son bajos el potencial indica el mal estado de dispersión y formación de agregados debido a las bajas fuerzas de repulsión electrostática entre las partículas suspendidas (Li et al. 2016). En ese sentido, en el pH 8 el valor fue -28.70 mV que permite establecer una buena estabilidad, dispersión de los nanocristales de celulosa y atracción electrostática al tener una carga negativa, que atrae los iones de metales pesados con carga positiva. Mientras, los valores entre -12.26 y -23.04 mV presentan una inestabilidad que permite una fácil aglomeración y sedimentación del adsorbente.

Tabla 8*Potencial Zeta del adsorbente*

pH	\bar{x}	$\pm S$	C.V	*
3	-12.26	0.5024	4.0992	A
4	-15.32	0.6704	4.3769	B
5	-20.96	0.3005	1.4337	C
6	-23.04	1.3105	5.6881	D
7	-20.70	0.3666	1.7710	C
8	-28.70	0.9185	3.2007	E
9	-16.81	0.0757	0.4503	B
10	-21.35	0.2606	1.2205	C
12	-22.48	0.1234	0.5490	C

Donde: \bar{x} , es la media aritmética; S, es la desviación estándar; C.V, es el coeficiente de variabilidad, *Letras diferentes indican diferencia significativa, evaluado a través de prueba de Tukey a 5% de significancia.

Yang et al. (2017), reportaron el valor de potencial zeta de nanocristales de celulosa de -34,66 mV, indicando la estabilidad en suspensión acuosa, el valor inferior a -15 mV representa el inicio de aglomeración, mientras que el valor superior a -30 mV resulta una suspensión de NC estable. Del mismo modo, Zhou et al. (2016), reportaron valores para potencial zeta de suspensión de nanocristales de almidón hidrolizados con ácido sulfúrico (H₂SO₄), encontrando valores negativos -6.19 mV a pH 7, lo que indica que los nanocristales de almidón tienen cargas superficiales negativas debido a la presencia de ésteres de carboxilo y sulfato en la superficie de los nanocristales de almidón obtenidos de la hidrólisis de ácido sulfúrico, donde los NC tienden a sedimentarse. De igual manera, Cheran et al. (2022), encontraron valores para potencial zeta para nanocristales de celulosa modificada un valor de -34.5 mV, menciona que las partículas con más de ± 30 mV normalmente se consideran estables. Finalmente, Li et al. (2019), reportaron el valor de potencial zeta para un biosorbente de nanocristales de celulosa modificado con cisteína, el valor fue -28.3 mV a pH 5.31, el adsorbente tiene una fuerte atracción electrostática hacia el Hg (II) y puede adsorber Hg de manera rápida y efectiva.

5.4 Identificación de grupos funcionales

Se empleó el análisis FTIR para identificar los grupos funcionales presentes en los espectros del adsorbente antes y después de la adsorción.

En la Figura 9, se muestra el estiramiento vibracional de los grupos funcionales antes del proceso de adsorción en el rango de 4000 a 400 cm^{-1} , se observaron el pico 3408 cm^{-1} que corresponde a los grupos hidroxilos (-OH) componente principal de los polímeros de celulosa, lignina y pectina; este amplio pico puede atribuirse a la existencia de moléculas de agua en la superficie del adsorbente (Pacheco,2019), el pico alrededor de 2898 cm^{-1} representa al grupo metilo -CH de los ésteres, debido a la reacción de esterificación que produce el citrato de celulosa, el pico alrededor de 1644 cm^{-1} se atribuye a la vibración de estiramiento a enlaces éster carbonilo C=O y estiramiento de -OH del agua presentes en la cetona (Ren, 2018). El pico 1374 cm^{-1} indica la presencia de grupo carbonilo, metilo e hidroxilo CO, CH, -OH correspondiente a las cadenas poliméricas de carbohidratos, (Villabona et al., 2018). El pico 1058 cm^{-1} corresponde al estiramiento de grupo carbonilo, éter e hidroxilo CO, COC y -OH de ésteres, carbohidratos y glicerina, el pico alrededor de 897 cm^{-1} corresponde al estiramiento del grupo carboxilo -COOH del citrato de celulosa, donde un grupo carboxilo de ácido cítrico se introdujo simultáneamente en la celulosa a través de la esterificación durante la hidrólisis acida, finalmente, el pico por debajo de 600 cm^{-1} corresponde al estiramiento del grupo metilo y carbonilo CH, -CO que se atribuyen a la celulosa (Leyva et al., 2012).

Asimismo, se muestra el estiramiento vibracional de los grupos funcionales después del proceso de adsorción con una ligera disminución de estiramiento de vibraciones, la reducción indica que se dio un proceso de quimisorción, un intercambio de electrones entre los grupos funcionales del adsorbente y los iones de arsénico y plomo (Valenzuela, 2020; Leyva et al.,2012).

Se observó el pico 3407 cm^{-1} que corresponde al grupo hidroxilo -OH de la celulosa, además, los iones de Pb (II) al interactuar con el adsorbente precipitan como hidróxido de plomo $\text{Pb}(\text{OH})_2$, debido al aumento en su concentración de grupo hidroxilo (Chen et al., 2011), el pico

alrededor de 2898 cm^{-1} representa al grupo carboxilo -CH, que pertenece al citrato de celulosa, el pico alrededor 1638 cm^{-1} representa la vibración de estiramiento a enlaces éster carbonilo C=O (Ren, 2018). El pico 1382 cm^{-1} indica la presencia de grupo carboxilo -COOH, los iones catiónicos se adsorben en los sitios carboxílicos (Villabona et al., 2018). El pico 1055 cm^{-1} corresponde al estiramiento de grupo carbonilo CO del grupo éter -C-OC y del C-OH que se encuentra en la celulosa, el pico alrededor 791 cm^{-1} corresponde al estiramiento de carboxilo -COOH y carbonilo CO de celulosa, el grupo carboxilo es un indicador de la interacción con los iones metálicos, finalmente, el pico por debajo 585 cm^{-1} corresponde al estiramiento de carbonilo CO, similares resultados reportó (Leyva et al., 2012).

Figura 9

Espectros Infrarrojos antes y después del proceso de adsorción

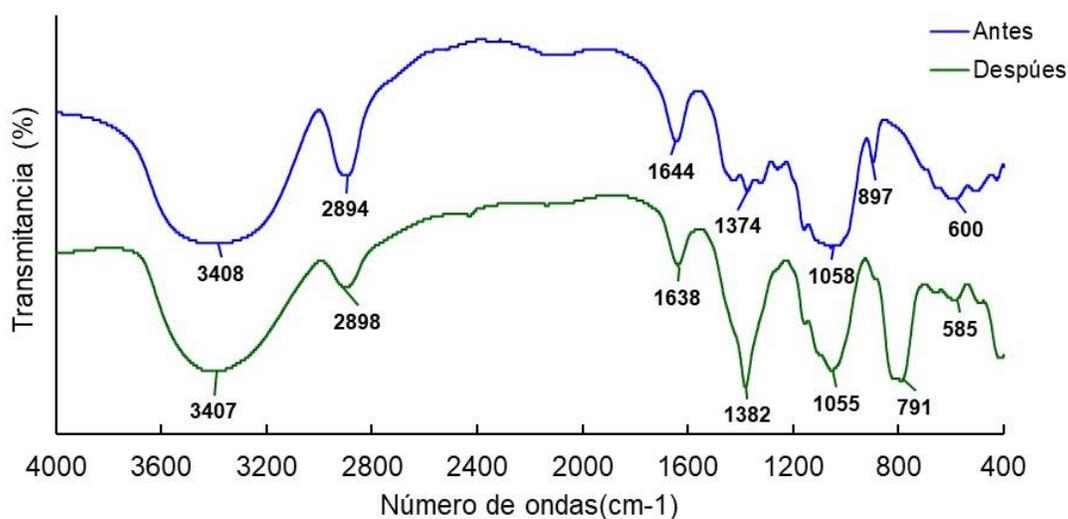


Tabla 9*Espectros Infrarrojos antes y después del proceso de adsorción*

Longitud de onda IR Frecuencia (cm ⁻¹)		Tipo de vibración	Grupo funcional	Compuesto
Antes	Después			
3408	3407	-OH	Hidroxilo	Lignina, hemicelulosa
2894	2898	CH	carboxilo	Celulosa
1644	1638	C=O	éster carbonilo	Cetona, ésteres
1374	1382	-COOH	Carboxilo	Citrato de celulosa
1058	1055	CO, -COOH	Carbonilo, carboxilo	Ésteres
897	791	CO, -COOH	Carbonilo, Carboxilo	Celulosa
600	585	CO	Carbonilo	Celulosa

Villabona et al.(2018), identificaron grupos funcionales del biosorbente de mazorca de maíz antes y después de la absorción de Cr (VI), en el pico 3300 cm⁻¹ identificaron el estiramiento del grupo hidroxilo O-H, en el pico 1732 cm⁻¹ identificaron estiramiento del grupo carbonilo (C=O), en el pico 1615 cm⁻¹ hablaron del estiramiento del grupo alqueno (C=C), en el pico 1684 cm⁻¹ mostraron que existe el grupo carboxilo (CH), también identificaron en el pico 1558 cm⁻¹ la presencia del grupo carbonilo (CO), los grupos funcionales son característicos de los grupos carboxilo, anillos aromáticos, metilo, metoxi e hidroxilo, los cuales se encuentran ampliamente presentes en los componentes de pectina, hemicelulosa y lignina de la biomasa de maíz, después del proceso de adsorción, los espectros presentaron que los picos encontrados cambiaron a frecuencias más bajas que indica la interacción de grupos funcionales con los iones metálicos. Del mismo modo, Leyva et al.(2012), reportaron los grupos funcionales en los espectros de los biosorbentes de mazorca de maíz, en el pico 3405 cm⁻¹ muestran la banda de estiramiento del grupo hidroxilo -OH con enlaces de hidrogeno, en el banda de estiramiento 2896 cm⁻¹ se presenta el grupo metilo C-H, en la banda de estiramiento 1737 cm⁻¹ se muestra el grupo carboxilo COOH que aumento debido a la interacción con ácido cítrico, en la banda de

estiramiento 1631 y 1425 cm^{-1} se presenta el grupo alqueno $\text{C}=\text{C}$ para anillos aromáticos, en los picos 1250 y 1163 cm^{-1} se presenta el grupo carbonilo $\text{C}-\text{O}-\text{H}$, en el pico 1046 cm^{-1} se muestra la presencia del grupo carbonilo $\text{C}-\text{O}$, el espectro infrarrojo indicó los grupos funcionales presentes en el bioadsorbente eran alcoholes, ésteres, aromáticos y éteres, después del proceso de adsorción, el pico carbonilo CO en 1735 disminuyó cuando adsorbió los iones metálicos, la reducción indicó que existe una interacción entre los sitios carboxílicos y los iones catiónicos, los cationes se adsorben en los sitios carboxílicos.

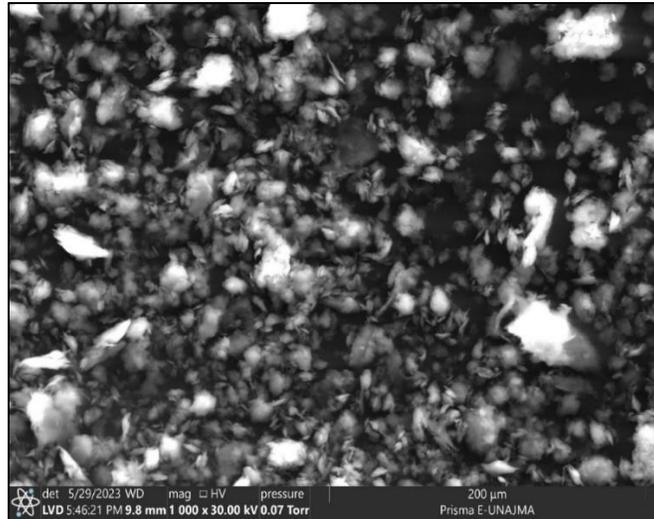
5.5 Análisis morfológico por Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Se realizó el análisis SEM, con la finalidad de observar la morfología de los NCC antes y después del proceso de adsorción, en la Figura 10 se muestra la microfotografía antes del proceso de adsorción, se observaron con un aumento de (zoom) de $1000\times$ a un tamaño de $200\text{ }\mu\text{m}$. La estructura se modificó debido al tratamiento alcalino con hidróxido de sodio, blanqueo con hipoclorito de sodio y la adición de ácido cítrico, permitió la formación de nanocristales en forma de varilla, con una forma laminar afilada en los contornos, estructura sólida y aglomerado, presenta alta porosidad heterogénea tanto en micro y mesoporos, los cuales facilitan el proceso de adsorción de plomo y arsénico.

Similares resultados reportaron Choque et al. (2022), la fotomicrografía de la morfología de nanocristales de celulosa activada con ácido cítrico, presentó una forma laminar afilada en los contornos, el efecto combinado de temperatura alta (140°C) y la aplicación de microondas, ocasionó la ruptura de fibras celulósicas y desprendimiento de partes no celulósicas, permitiendo la formación de nanocristales.

Figura 10

Microfotografía estructural del adsorbente antes de adsorción

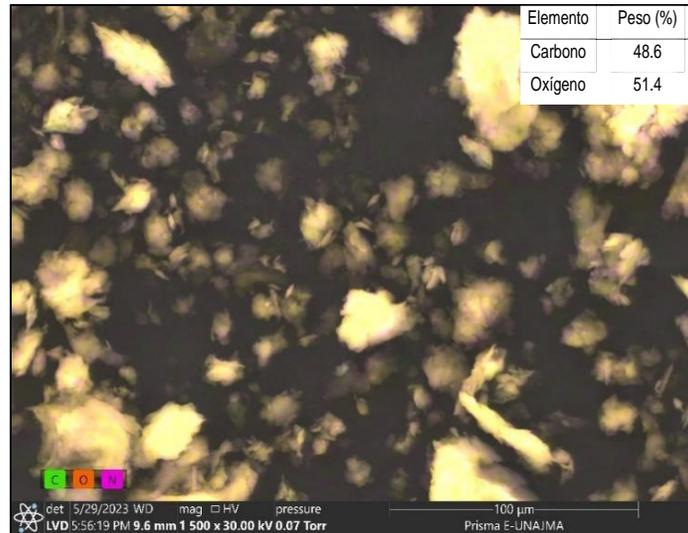


Tejada et al. (2021), presentó la microfotografía de la mazorca de maíz antes de la adsorción, encontró una superficie irregular escamosa porosa, que promueve una mejor biosorción heterogénea debido a la gran interfaz. Asimismo, Yang et al. (2017), reportó la microfotografía de nanocristales de celulosa extraída de cascara de maíz hidrolizadas con ácido sulfúrico que hidrolizó la superficie amorfa de la celulosa, encontrando una superficie altamente cristalina y en forma de varilla.

En la Figura 11 se muestra la composición elemental de nanocristales de celulosa antes del proceso de adsorción, se encontró el elemento carbono un componente básico del adsorbente en 48.6% y el oxígeno en 51.4% en peso.

Figura 11

Análisis composicional antes del proceso de adsorción

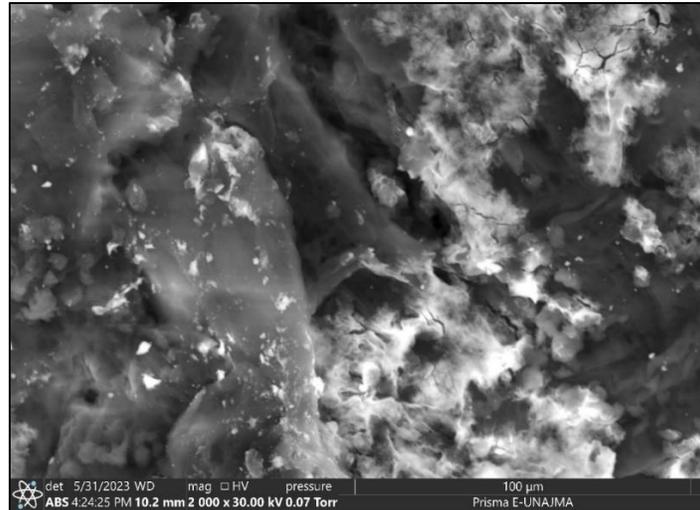


Herrera et al. (2018), reportó que el carbono, el oxígeno son elementos que contribuyen a la composición del biosorbente en cantidades presentes de carbono 44.01% y oxígeno 47.32% en peso. Del mismo modo, Herrera et al. (2021), reportó la composición elemental de los nanocristales de celulosa de mazorca de maíz modificado con nanopartículas de alúmina, presento carbono en un 39.89%, hidrogeno 3.28% y 0.46% de nitrógeno. Igualmente, Sabzi et al. (2020), reportó los principales elementos de mazorca de maíz la presencia de carbono en 72.56% y oxígeno en 27.44%. Asimismo, Tejada et al., (2021) reportaron los elementos predominantes en la estructura de la biomasa de mazorca de maíz, se encontró carbono en 59.62%, el oxígeno en 35.02%, debido a la naturaleza lignocelulósica del material, el carbono y oxígeno fueron los materiales con mayor presencia en el adsorbente.

En la Figura 12 se presenta la microfotografía después del proceso de adsorción, se observó con un aumento de (zoom) de 2000X a un tamaño de 100 µm, las partículas de arsénico y plomo formaron aglomeración y complejos de iones metálicos, que indican la presencia y retención de los iones de arsénico y plomo en el adsorbente, debido a la fuerza de atracción electrostática entre los centros activos y los iones.

Figura 12

Microfotografía estructural del adsorbente después de adsorción

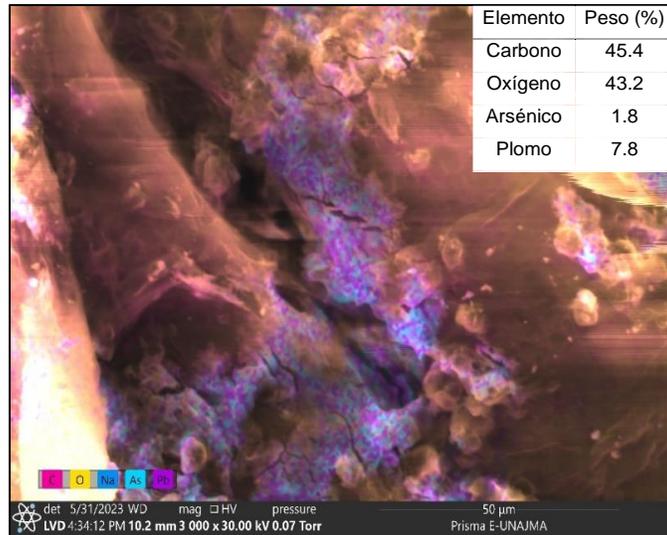


Tejada et al. (2021), reportaron las microfotografías después del proceso de adsorción, se observó que el plomo (II) se adsorbió en la superficie del material con la aglomeración de iones que se atribuye a la formación de quelatos por microcomplejidad. Asimismo, Rodríguez (2019), reportó microfotografías de biomasa de elote de maíz, luego del proceso de bioadsorción el adsorbente tiene la superficie recubierta por los iones de plomo presentando una masa amorfa. Del mismo modo, Neyra y Portilla (2021), reportaron microfotografías luego de someter el residuo a una solución de arsénico, se observó una superficie altamente porosa mayormente de tamaño mesoporo de 2 a 50 nm.

En la Figura 13 se muestra la composición elemental de nanocristales de celulosa después del proceso de adsorción, se encontró la presencia de carbono en 45.4%, oxígeno en 43.2%. Asimismo, se observó la presencia de los metales pesados en la superficie del adsorbente fue evidente, el arsénico en 1.8%, en mayor porcentaje el plomo en 7.8%, debido a la atracción electrostática entre los cationes y los grupos funcionales del adsorbente.

Figura 13

Análisis composicional después del proceso de adsorción



Licareas (2019), reportó los elementos que compone las muestras después del proceso de adsorción, el elemento que tiene mayor porcentaje es el carbono en 42.03%, oxígeno en 39.4% y el plomo en 12.53%.

5.6 Análisis de Adsorción de metales pesados a partir del pH y dosis de adsorbente

La Tabla 10, muestra los resultados del porcentaje de remoción, se logró remover As entre 57.64 y 58.05%, Pb entre 82.10 y 83.43%, el cual presentó mayor afinidad de remoción, debido al mayor contacto que tuvo con la superficie del adsorbente; la capacidad de adsorción para arsénico fue entre 37.32 y 95.04 mg/g y para plomo entre 83.31 y 209.09mg/g a los 90 minutos, los valores reportados indican que existe diferencia significativa entre los tratamientos (letras diferentes en la Tabla 10). La capacidad de adsorción está condicionada a la cantidad de adsorbente y pH (Pacheco, 2019), este comportamiento fue observado en el presente trabajo.

Tabla 10*Remoción de metales pesados (%)*

Tratamiento	pH	Dosis (ppm)	As					Pb				
			q _t (mg/g)	\bar{x}	\pm	S	CV	*	q _t (mg/g)	\bar{x}	\pm	S
T1	5.5	20	95.04	58.05	\pm 0.21	0.36	A	208.62	83.24	\pm 0.20	0.24	A,B
T2		50	37.82	57.79	\pm 0.27	0.47	A,B	83.50	83.28	\pm 0.24	0.29	A,B
T3	8	20	94.36	57.64	\pm 0.17	0.30	B	209.09	83.43	\pm 0.24	0.28	A
T4		50	37.32	57.83	\pm 0.40	0.70	A,B	83.31	82.10	\pm 0.37	0.45	B

Donde: q_t(mg/g), es la capacidad de adsorción; \bar{x} , es la media aritmética; S, es la desviación estándar; C.V, coeficiente de variabilidad. * Letras diferentes indican diferencia significativa, evaluado a través de la prueba de Tukey al 5% de significancia.

A partir de estos datos se ha evaluado el efecto de las variables independientes en el proceso de remoción de metales pesados, se realizó la validación estadística de los datos mediante la prueba de Análisis de varianza bifactorial con interacción (ANOVA) con un nivel de confianza de 95% para encontrar los efectos de interacción de los parámetros. En la Tabla 11, se observó que el pH y la dosis de adsorbente no muestran efecto significativo en la remoción de As, mientras que la interacción pH-dosis de adsorbente si presenta (valor-p < 0.05), de igual forma, el pH y la dosis de adsorbente no muestran efecto significativo en la remoción de Pb, pero la interacción pH- dosis de adsorbente si presenta significancia (valor-p<0.05).

La significación puede ser confirmado a partir de cuanto menor sea el (valor- p<0.05), un valor menor de (valor- p<0.05), indica el rechazo de la hipótesis nula y se dice que las variables son estadísticamente significativas (Wu et al., 2014). A partir de los valores de los factores, el pH de la solución y la dosis de adsorbente afectan significativamente en la eficiencia de adsorción de metales pesados.

Tabla 11

Análisis de varianza para remoción de As y Pb

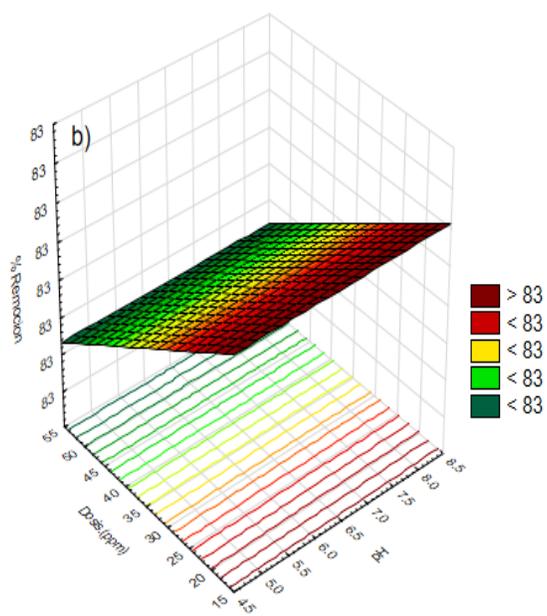
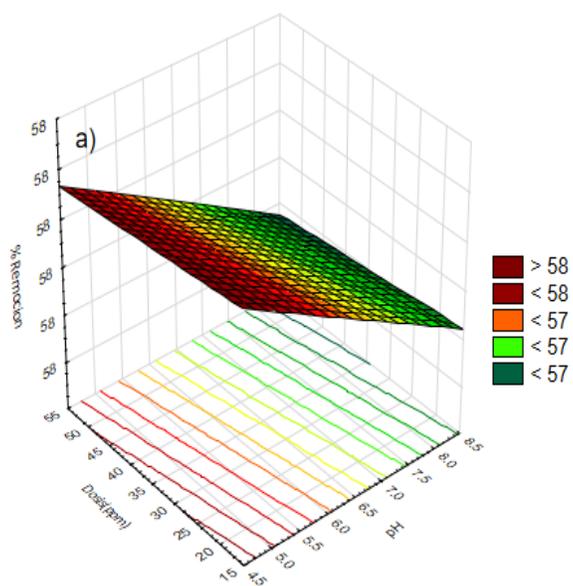
Fuente	Valor- p		Significancia
	Arsénico (As)	Plomo (Pb)	
	valor-p	valor-p	
pH	0.056	0.997	NS
Dosis (ppm)	0.703	0.126	NS
pH*Dosis (ppm)	0.019	0.046	S

Donde: NS, no significativo ($p > 0.05$); S, significativo ($p < 0.05$)

Asimismo, se realizó la gráfica de superficie de respuesta, que proporciona una descripción directa de los efectos de las variables independientes en la respuesta. En la Figura 14 (a) se observó el efecto del pH y dosis de adsorbente en la eficiencia de eliminación de arsénico, a un pH de 8 y a una dosis de 20 ppm el porcentaje de remoción fue 57%. Sin embargo, el mayor porcentaje de remoción se logró a un pH menor de 5.5 y a una dosis de 50 ppm el porcentaje de remoción fue 58%. Del mismo modo, en la Figura 14 (b) se observó el efecto del pH y dosis de adsorbente en la eficiencia de eliminación de plomo, a un pH mayor de 8 y a una dosis de 20 ppm el porcentaje de remoción fue 83%. La remoción de plomo (II) aumenta a medida que el pH de la solución aumenta, puede atribuirse que a mayor pH se presenta mayores sitios activos en la superficie del adsorbente (Bahrami et al., 2018).

Figura 14

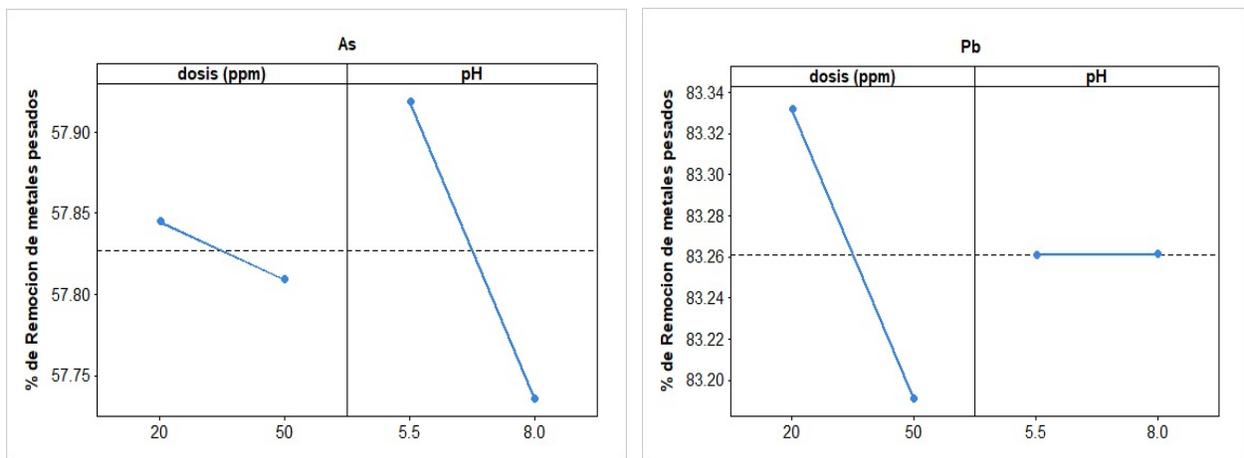
Diagrama tridimensional de superficie de respuesta para la adsorción a) para arsénico, b) para plomo



Del mismo modo, se analizó el efecto de las variables, mediante la gráfica de efectos principales y el diagrama de Pareto de efectos estandarizados, en la Figura 15, se muestra la gráfica de efectos principales generado por el pH y dosis de adsorbente sobre el porcentaje de remoción de arsénico y plomo. En la remoción de arsénico la dosis de adsorbente y pH presentan un mayor efecto ya que tienen un mayor pendiente, asimismo, en la remoción de plomo la dosis de adsorbente presenta un mayor efecto, mientras el pH indica un menor efecto en la respuesta.

Figura 15

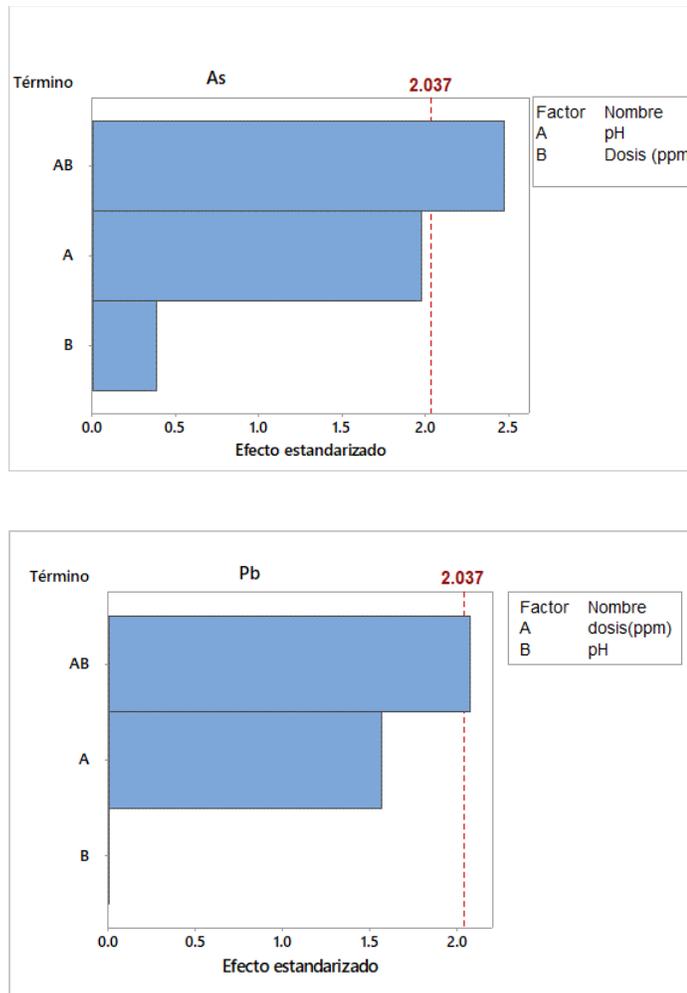
Gráfica de efectos principales para arsénico y plomo



En la Figura 16, se observó que la interacción de las variables pH y dosis de adsorbente afectan la adsorción de arsénico y plomo, ya que supera la línea roja de referencia, esto indica que tienen efecto significativo sobre la respuesta (Tejada et al. 2021).

Figura 16

Diagrama de Pareto de efecto estandarizada para arsénico y plomo



Después de analizar los efectos de las variables, se procedió a la optimización con el objetivo de lograr una remoción de metales pesados en un mejor rendimiento. Se aplicó la ecuación polinomial lineal con interacción de la Metodología de superficie de respuesta (RSM), el objetivo fue optimizar una respuesta el porcentaje de remoción y capacidad de adsorción que esta influenciada por variables independientes el efecto del pH y la dosis de adsorbente (Pacheco, 2019). Se aplicó las Ecuaciones 4, 5 y 6, mencionadas en la optimización de adsorción.

Al aplicar un Análisis de regresión sobre los datos experimentales se obtuvieron los valores de los coeficientes de los factores, que se muestran en la Tabla 12.

Tabla 12

Coefficientes para As y Pb

Modelo	β_0	A	b	c	d	e	R²
As							
Lineal	58.3635	-0.0733	-0.0012	---	---	---	0.3991
Lineal con interacción	59.8065	-0.2871	-0.0424	0.0061	---	---	1.0000
Cuadrático con interacción	58.2649	0.0000	0.0000	0.0061	-0.0213	-0.0006	1.0000
Pb							
Lineal	83.4249	0.0001	-0.0047	---	---	---	0.3634
Lineal con interacción	82.2484	0.1744	0.0289	-0.0050	---	---	1.0000
Cuadrático con interacción	83.2299	0.0000	0.0000	-0.0050	0.0129	0.0004	1.0000

Donde: a, coeficiente de pH; b, coeficiente de dosis de adsorbente; c, coeficiente de pH y dosis de adsorbente; d, coeficiente de pH al cuadrado; e, coeficiente de dosis de adsorbente al cuadrado.

La concordancia del modelo con la ecuación polinomial lineal con interacción, se evaluó mediante el coeficiente de determinación (R^2) cercano a 1, esto significa que el modelo de regresión proporciona una explicación de la relación entre variables independientes (factores) y la respuesta (% de adsorción).

En la Tabla 13, se estableció los valores mínimos y máximos de cada variable independiente para obtener una respuesta óptima, para este proceso se utilizó la función Solver de Microsoft Excel para maximizar la función objetiva, la cual fue el porcentaje de remoción de As y Pb (Amini et al., 2008).

Tabla 13*Restricciones de variables independientes*

Factores	Restricciones	
	Valor mínimo	Valor máximo
pH	≥ 5.5	≤ 8
dosis (ppm)	≥ 20	≤ 50
%remoción	$> 90\%$	

Posteriormente, se aplicó el Complemento Solver con el objetivo de optimizar la respuesta, se realizó la estimación de la respuesta mediante la ecuación polinomial con interacción, utilizando los datos de coeficientes de correlación de As y Pb, los valores de las variables independientes, se aplicó las restricciones de las variables independientes en la respuesta de la ecuación y se encontró el valor de las variables independientes, que maximiza la función objetiva el porcentaje de remoción (Garg et al., 2008).

En la Tabla 14, se muestra los valores óptimos de las variables para lograr una mejor adsorción, a pH 8 y dosis de adsorbente de 20ppm se logró remover el arsénico en un 57.44% y el plomo en un 83.42%, por lo tanto, estos valores óptimos se utilizaron en las pruebas de cinética.

Tabla 14*Valores óptimos por variable para la eliminación de metales pesados*

Modelo	pH	dosis (ppm)	% Remoción optimo			
			Predicho		experimental	
			As	Pb	As	Pb
Lineal	8	20	57.75	83.28		
Lineal con interacción	8	20	57.44	83.42	25.22	99.99
Cuadrática con interacción	8	20	57.64	82.42		

Neyra y Portilla (2021), estudiaron la optimización siguiendo la metodología de superficie de respuesta, con diseño de compuesto central, se optimizaron los factores, como cantidad de adsorbente, el tamaño de partícula y pH; las condiciones óptimas para la adsorción de arsénico, fueron dosis de adsorbente de 3 g, para tamaño de adsorbente entre 250 μm y 150 μm , pH 4, logrando remover el 94.30% de arsénico. Del mismo modo, Bangaraiah y Sarathbabu (2019), estudiaron la biosorción de Pb(II) de medios acuosos en polvo de cascara de fruta de tamarindo (*Tamarinus indica L.*), los factores de influencia fueron el tiempo de agitación, dosis de biosorbente, la concentración inicial de Pb(II) y el pH de la solución, estos factores se optimizaron mediante el diseño de compuesto central de la Metodología de superficie de respuesta, en condiciones óptimas la concentración de biosorbente fue 0.99 g/L y la concentración inicial de iones de plomo fue 26.44 mg/L, pH de 6.98 y el tiempo de agitación fue 33 minutos, a partir de estos datos se logró remover 83.50% de plomo. De igual forma, Bayuo et al. (2019), estudiaron, la bioadsorción de plomo (II) a partir de cáscara de maní utilizando el enfoque del diseño de compuesto central de la metodología de superficie de respuesta, se determinó la influencia de tres factores, el tiempo de contacto, el pH de la solución y la concentración inicial de plomo (II), aplicando el diseño de compuesto central, el tiempo de contacto optimizado fue 90 minutos, el pH fue 8 y la concentración inicial de Pb (II) 75 mg/L, obtuvieron una absorción máxima del 90.26% y una capacidad de adsorción de 3.43 mg/g de plomo.

Dehghani et al. (2015), realizaron el estudio de modelado de superficie de respuesta y optimización de la remoción de arsénico (V) de soluciones acuosas utilizando bentonita-quitosana, realizaron pruebas experimentales para evaluar la remoción de arsénico mediante la determinación de diferentes condiciones. Estas condiciones incluyeron variaciones en el pH (2-8), la dosis de sorbente (0.1-1.5 g/L), la concentración de As (V) (20-200 mg/L) y el tiempo (60-240 min), mediante el análisis de varianza (ANOVA) del modelo cuadrático, se demostró que el modelo era altamente significativo, se determinaron los valores óptimos de pH, dosis de sorbente, concentración inicial de As (V) y tiempo, los cuales fueron 3.7, 1.40 g/L, 69 mg/L y 167 min,

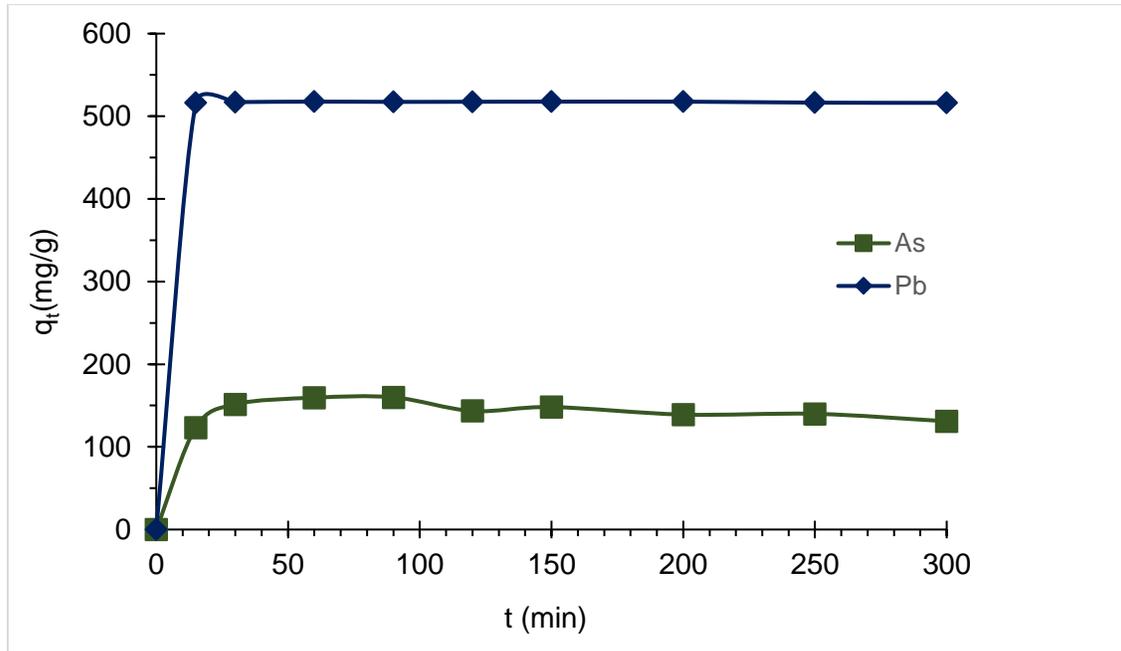
respectivamente, los resultados revelaron que el adsorbente preparado presentaba una alta capacidad de adsorción (122.23 mg/g) para la eliminación de As(V).

5.7 Cinética de adsorción

Los experimentos cinéticos se realizaron para diferentes tiempos de contacto (15, 30, 60, 90, 120, 150, 200, 250 y 300 min), con concentración optima de adsorbente (20 ppm) y pH (8). En la Figura 17 se observó la capacidad máxima de adsorción para arsénico, en un tiempo de contacto de 90 minutos la remoción fue 159.94 mg de As/g de adsorbente, que representa el (25.22%) y para plomo la capacidad máxima de adsorción, en un tiempo de contacto de 60 minutos la remoción fue 517.72 mg de Pb/g de adsorbente, que representa el (99%). En los primeros minutos la adsorción es rápida debido a que existe mayor sitio activo disponible en la superficie del adsorbente, a medida que aumenta el tiempo, se adsorben más cantidades de iones de metales pesados en la superficie del adsorbente y el sitio activo disminuye, cuando se llega a formar una fina capa gruesa de molécula sobre la superficie se alcanza a una saturación de los sitios activos y la adsorción no es significativo (Bangaraiah y Sarathbabu 2019). Sin embargo, para arsénico a tiempos superiores la adsorción es muy lenta, el aumento de adsorción no es significativo, mientras, a tiempos superiores la adsorción de plomo, llega a una fase de latencia, donde no aumenta ni disminuye debido a la saturación de los sitios activos de la superficie del adsorbente por los iones de plomo, lo que se puede corroborar con los resultados encontrados por (Pacheco, 2019).

Figura 17

Capacidad de adsorción de metales pesados



Los datos experimentales de la cinética de adsorción fueron ajustados a los modelos de Pseudo primer orden y Pseudo segundo orden, se ajustó mediante regresión no lineal es un método más general que puede utilizarse para estimar los parámetros del modelo.

Se ha utilizado la función Solver de Microsoft Excel para el cálculo de los parámetros de los modelo, asimismo, los valores se estimaron y ajustaron mediante el método de Quasi Newton (QN) del software Statistica V12, se calcularon los parámetros estadísticos como constantes de velocidad para Pseudo primer orden y Pseudo segundo orden (k_1 y k_2), capacidad de adsorción en el equilibrio (q_e) logrando minimizar la suma de los residuos al cuadrado entre el modelo y el experimento, coeficiente de correlación (R^2); del mismo modo, se calcularon las funciones de error como Chi-cuadrado (χ^2), error medio relativo (EMR).

El objetivo de modelar las ecuaciones de cinética de adsorción es calcular la capacidad máxima de adsorción en el equilibrio (q_e) y las constantes de velocidad de cinética (K_1 y K_2), los cuales son indicadores de la rapidez del proceso de remoción de metales pesados.

En la Tabla 15, se muestra los parámetros cinéticos obtenidos a partir del ajuste de las ecuaciones de los modelos cinéticos con los métodos de optimización, obteniendo para el modelo de Pseudo primer orden el valor de R^2 0.9612 para As y 0.9999 para Pb, la constante de velocidad k_1 min^{-1} presentó valores entre (0.1297 y 0.4239) para As y Pb respectivamente, mayores a de Pseudo segundo orden, mientras, los valores de error medio relativo (EMR) fueron (4.8987 y 0.0717) para As y Pb y Chi cuadrado (X^2) fue (5.2702 y 0.0045) para As y Pb, la distribución residual es tendencioso. Mientras, para el modelo de Pseudo segundo orden el valor de R^2 fue (0.9468 y 0.9999) para As y Pb respectivamente, la constante de velocidad k_2 min^{-1} presentó valores para As y Pb entre (0.0046 y 0.0942, los valores de error medio relativo EMR fueron (6.0268 y 0.0812) para As y Pb, el valor de Chi cuadrado (X^2) fue (7.3687 y 0.0051) para As y Pb, la distribución residual es tendencioso.

Tabla 15

Parámetros de los modelos cinéticos de adsorción

Pseudo Primer orden						
Parámetros						
metal	$q_e(\text{mg/g})$	$k_1(\text{min}^{-1})$	R^2	EMR	X^2	Residuo
As	146.6748	0.1297	0.9612	4.8987	5.2702	Tendencioso
Pb	517.2294	0.4239	0.9999	0.0717	0.0045	Tendencioso
Pseudo Segundo orden						
Parámetros						
metal	$q_e(\text{mg/g})$	$K_2(\text{min}^{-1})$	R^2	EMR	X^2	Residuo
As	147.5081	0.0046	0.9468	6.0268	7.3687	Tendencioso
Pb	517.3119	0.0942	0.9999	0.0812	0.0051	Tendencioso

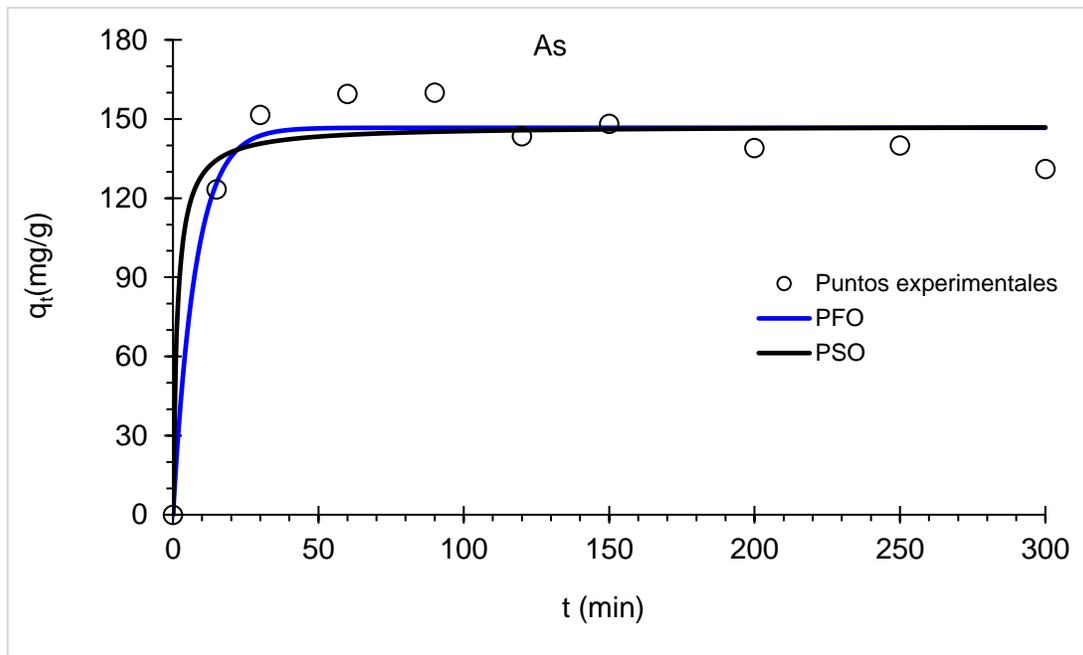
Donde: $q_e(\text{mg/g})$, capacidad de adsorción; $k_1(\text{min}^{-1})$, constante de velocidad; R^2 , coeficiente de correlación; EMR, error medio relativo; X^2 , Chi cuadrado.

En la Figura 18, se muestra una comparación entre puntos experimentales y puntos ajustados de los modelos cinéticos de Pseudo primer orden y Pseudo segundo orden para arsénico, al ajustar los datos de arsénico, con el modelo de Pseudo primer orden (PFO) se

alcanzó el equilibrio de adsorción durante los primeros 120 minutos en un 146.67 mg/g, representa el valor constante, indica el tiempo durante el cual los sitios activos de la superficie del adsorbente estarían ocupados por los iones metálicos, lo que supone que existe adsorción química que permite la formación de enlaces químicos e intercambio de electrones, entre los sitios activos presentes en la superficie del adsorbente como grupos funcionales hidroxilo (OH), carboxilo (COOH) con los iones metálicos (Pacheco, 2019).

Figura 18

Modelo de Pseudo primer orden y Pseudo segundo orden para arsénico

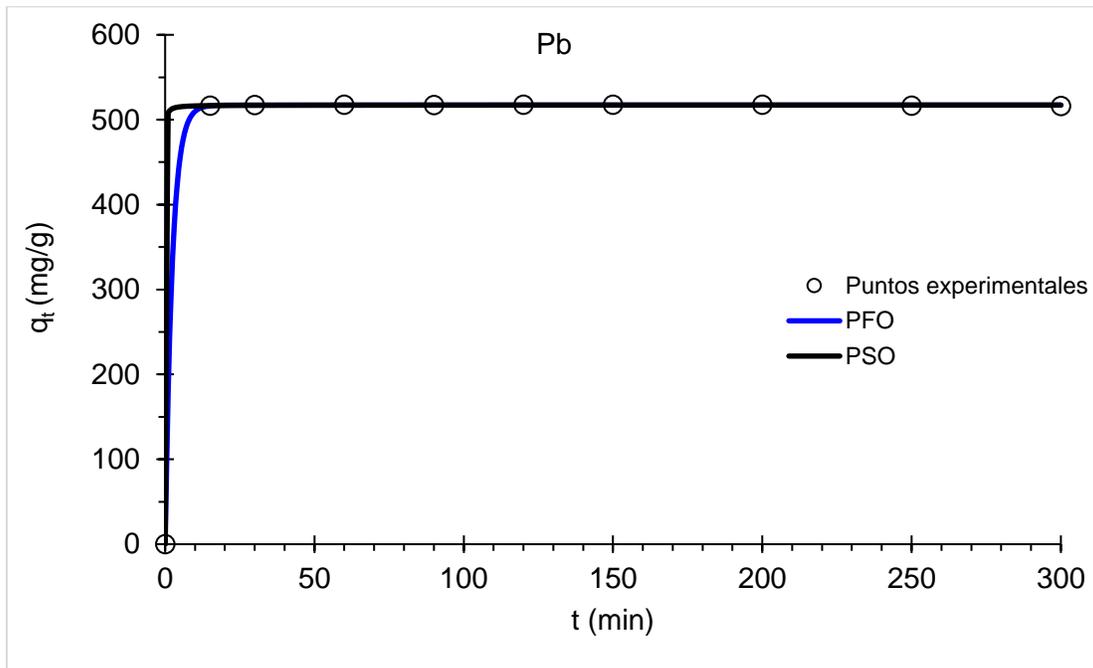


En la Figura 19, se muestra una comparación entre puntos experimentales y puntos ajustados de los modelos cinéticos de Pseudo primer orden y Pseudo segundo orden para plomo, al ajustar los datos de plomo, con el modelo Pseudo primer orden (PFO) se alcanzó el equilibrio de adsorción durante los primeros 60 minutos en un 517.22 mg/g, la adsorción se produce por el proceso de quimisorción, que implica el establecimiento de enlaces entre los iones metálicos y sitios activos del adsorbente, en los primeros minutos es rápida debido a que inicialmente todos

los sitios activos del adsorbente están disponibles, ya que la cinética de adsorción depende del área superficial del adsorbente y de la concentración de adsorbato (Najafi et al., 2012).

Figura 19

Modelo de Pseudo primer orden y Pseudo segundo orden para plomo



Tejada et al. (2021), mencionan que la capacidad máxima de adsorción con residuos de maíz como adsorbente de níquel (II) se logró a los 250 minutos de 3.52 mg/g en un 86% y el plomo (II) se logró a los 330 minutos de 13,32 mg/g en un 94.3%. Del mismo modo, Wang et al. (2017), reportaron el equilibrio de adsorción de plomo (II) con celulosa magnetita como adsorbente, se logró adsorber en los primeros 30 minutos un valor de 558.66 mg/g. Asimismo, Daochalermwong et al. (2019), reportaron la capacidad máxima de adsorción de los iones de plomo y cadmio con celulosa de hojas de piña, en un tiempo de contacto de 150 minutos se adsorbió 41.2 y 33.2 mg/g de los iones de plomo y cadmio.

Para determinar a qué modelo cinético se ajustan los datos experimentales del proceso de adsorción, se analizó los resultados de coeficientes de correlación (R^2), la concordancia entre valores de capacidad de adsorción entre capacidad de adsorción en equilibrio (q_e)

experimentales y calculados, así como los valores de constante de velocidad, en base a lo antes mencionado, el mejor modelo debe tener un R^2 más alto y cercano de uno, una concordancia más cercana entre q_e experimental y q_e calculada, (Chaduka et al., 2020; Najafi et al., 2012), el valor de constante de velocidad debe ser un valor mayor, los valores de error medio relativo EMR y Chi cuadrado deben ser lo más bajos, estos criterios indican el mejor ajuste al sistema de biosorción y sigue el modelo en el cual el valor fue menor (Dubey et al., 2016).

A partir de los parámetros evaluados y modelos cinéticos analizados se determinó que los datos experimentales se ajustan mejor al modelo de Pseudo primer orden (PFO), indica que los iones metálicos interactúa con un sitio activo del adsorbente, el valor del coeficiente de correlación de arsénico y plomo fue R^2 (0.9612 y 0.999), siendo cercano a la unidad, la constante de velocidad $k_1 \text{ min}^{-1}$ presentó valores entre (0.1297 y 0.4239) para As y Pb respectivamente, mayores a de Pseudo segundo orden, mientras, los valores de error medio relativo (EMR) fueron (4.8987 y 0.0717) para As y Pb y Chi cuadrado (X^2) fue (5.2702 y 0.0045) para As y Pb, menores a de Pseudo segundo orden; de acuerdo al ajuste se puede establecer que el modelo de Pseudo primer orden describe mejor los datos de remoción de arsénico y plomo.

Chen et al. (2021), reportaron valores similares para biosorbente de mazorca de maíz modificado con xantato para la adsorción de plomo (II), los coeficientes de correlación R^2 del modelo cinético de Pseudo primer orden y el modelo cinético de Pseudo segundo orden fue 0.944 y 0.999 respectivamente, entonces indican que los modelos están controlados por el mecanismo de quimisorción que está relacionada con el intercambio de electrones y la transferencia de electrones entre el adsorbente y el adsorbato. De la igual manera, Tejada et al. (2021), mencionan que en el ajuste de los parámetros de los modelos cinéticos en la remoción de níquel y plomo encontraron valores para el coeficiente de correlación R^2 entre 0.994 y 0.999 para Pseudo primer orden y Pseudo segundo orden respectivamente, ambos modelos describen de mejor manera la adsorción. Asimismo, Tejada et al. (2020), mencionan cuando un R^2 tiene un

valor superior a 0.95 el proceso de adsorción está controlado por una reacción química que conduce a la formación de multicapas.

CONCLUSIONES:

El porcentaje de remoción de metales pesados en solución acuosa mediante nanocristales de celulosa de residuos de maíz (*Zea mays* L.), al aplicar los valores óptimos de pH 8 y dosis de adsorbente 20 ppm, para arsénico fue 25.22% y para plomo fue 99%, la capacidad máxima de adsorción de arsénico fue 159.94 mg/g en un tiempo de contacto de 90 minutos y para plomo fue 517.72 mg/g en un tiempo de contacto de 60 minutos.

Se aplicó la metodología de superficie de respuesta para analizar el efecto de las variables independientes pH y dosis de adsorbente en la adsorción de metales pesados, el método reveló que la interacción de los parámetros, dosis de adsorbente y el pH tienen efecto significativo en el proceso de adsorción.

Se determinó la cinética de adsorción, de acuerdo al ajuste de los datos experimentales se estableció que el modelo de Pseudo primer orden describe mejor los datos de remoción de arsénico y plomo, obteniendo valores altos para coeficiente de correlación R^2 para Pseudo primer orden.

Finalmente, los nanocristales de celulosa de residuos de maíz (*Zea mays* L.), presentó características buenas para la remoción de metales pesados de arsénico y plomo.

RECOMENDACIONES:

- Evaluar la capacidad de adsorción de nanocristales de celulosa de residuos de maíz en función a otros metales pesados que se encuentran en el efluente contaminado.
- Utilizar otros residuos agroindustriales que se encuentran en nuestra región para remover metales pesados.
- Aplicar los nanocristales de celulosa (NCC) en el agua de consumo humano.
- Mejorar las propiedades de los residuos agroindustriales mediante la modificación con ácidos orgánicos para aumentar el porcentaje de remoción de contaminantes.
- Desarrollar estudios de isothermas de adsorción con los nanocristales de celulosa.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- Awang, N. A., Salleh, W. N. W., Yusof, N., Karim, Z. A., & Ismail, A. F. (2021). Materiales a base de nanocelulosa para la eliminación de metales pesados de aguas residuales. *Nanotecnología Ambiental*. Volumen 5, 1-34.
- Adebayo, M. A., Lima, É. C., & Machado, F. M. (2015). Modelos cinéticos y de equilibrio de adsorción. *Nanomateriales de carbono como adsorbentes para aplicaciones ambientales y biológicas*. 33-69.
- Ajeng, L. Y. D., Chafidz, A., Hapsari, A. R., Elnaufal, W. D., Indri, S. N., Alatas, M. M., & Mulyono, S. (2021). Mazorca de maíz modificada magnéticamente como nuevo biosorbente de bajo costo para la eliminación de Cu (II) y Zn (II) de aguas residuales. *Jurnal Bahan Alam Terbarukan* 9(2), 96–102.
- Amini, M., Younesi, H., Bahramifar, N., Lorestani, A. A. Z., Ghorbani, F., Daneshi, A., & Sharifzadeh, M. (2008). Aplicación de la metodología de superficie de respuesta para la optimización de la biosorción de plomo en solución acuosa por *Aspergillus niger*. *Diario de materiales peligrosos*, 154(1–3), 694–702.
- Bahrami, M., Amiri, M. J., & Bagheri, F. (2019). Optimización de la remoción de plomo de solución acuosa usando dos adsorbentes a base de almidón: Diseño de experimentos usando metodología de superficie de respuesta (RSM). *Revista de ingeniería química ambiental*, 7(1), 102793. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.11.038>
- Balan, C., Robu, B., Bulai, P., & Bilba, D. (2017). Modelado de datos de equilibrio para la adsorción de Cd (II) por turba utilizando análisis de regresión no lineal. *Revista de ingeniería y gestión ambiental (EEMJ)*, 16(3).

- Bangaraiah, P., & Sarathbabu, B. (2019). Optimización de parámetros de proceso en remoción de plomo de solución acuosa mediante metodología de superficie de respuesta. *Comunicaciones de ingeniería química*, 206(8), 986– 993.
- Bayuo, J., Pelig-Ba, KB y Abukari, MA (2019). Optimización de los parámetros de adsorción para la eliminación efectiva de plomo (II) de una solución acuosa. *Física. Química. Indio J*, 14 (1), 1-25.
- Camargo, A., & Collazos, E. (2015). *Producción y caracterización de carbón activado a partir de lodos de fermentación para adsorción de ácidos carboxílicos*. [Tesis de pregrado], Universidad de los Andes, Bogotá.
- Chaduka, M., Guyo, U., Zinyama, N. P., Tshuma, P., & Matsinha, L. C. (2020). Modelado y optimización de la adsorción de plomo (II) por un nuevo metacrilato de g-metilo de cáscara de maní Biopolímero utilizando la metodología de superficie de respuesta (RSM). *Cartas Analíticas*, 53(8), 1294–1311.
- Chen, M., Wang, X., & Zhang, H. (2021). Investigación comparativa sobre la adsorción selectiva de Pb (II) por biosorbentes preparados por dos tipos de modificación de biomasa residual: rendimiento, aplicación y mecanismo de alta eficiencia. *Revista de gestión ambiental*, 288. <https://doi.org/10.1016/j.ienvman.2021.112388>
- Chen, S., Yue, Q., Gao, B., Li, Q., & Xu, X. (2011). Removal of Cr (VI) from aqueous solution using modified corn stalks: Characteristic, equilibrium, kinetic and thermodynamic study. *Chemical Engineering Journal*, 168(2), 909-917.
- Cheran, E., Rahale, C. S., Lakshmanan, A., Subramanian, P., Raja, K., & Divyabharathi, P. (2022). Síntesis y caracterización de un nuevo maíz Nanocelulosa a base de mazorca. *Revista internacional de ciencias de plantas y suelos*, 678–687. <https://doi.org/10.9734/ijpss/2022/v34i2131318>

Choque-Quispe, D., Choque-Quispe, Y., Ligarda-Samanez, C. A., Peralta-Guevara, D. E., Solano-Reynoso, A. M., Ramos-Pacheco, B. S., Taípe-Pardo, F., Martínez-Huamán, E. L., Aguirre Landa, J. P., Agreda Cerna, H. W., Loayza-Céspedes, J. C., Zamalloa-Puma, M. M., Álvarez-López, G. J., Zamalloa-Puma, A., Moscoso-Moscoso, E., & Quispe-Quispe, Y. (2022). Efecto de la adición de nanocristales de celulosa de cáscara de maíz en el desarrollo de una nueva película comestible. *Nanomateriales*, 12(19).

Choque-quispe, D., Ligarda-samanez, C. A., Ramos-pacheco, B. S., Peralta-guevara, D. E., Martinez-huamanorte, E. L., Correa-cuba, O., Masco-arriola, M. L., & Lechuga-canal, W. J. (2022). Formulation of composite (Activated Nanoclay/ Hydrocolloid of *Nostoc sphaericum*) and Its Application in the Removal of Heavy Metals from Wastewater. *Polymers*, 14(14), 2803.

Choque-Quispe, Y., Ligarda-Samanez, C. A., Choque-Quispe, D., Solano-Reynoso, A. M., Ramos-Pacheco, B. S., Zamalloa-Pumah, M. M., Álvarez-Lopez, J. G., Zamalloa-Pumah, A., Choque-Quispe, K., & Alzamora- Flores, H. (2023). Eliminación de multimetales en medio acuoso usando un copolímero de almidón de papa/mucílago de nopal: un estudio de cinéticas e isotermas de adsorción. *Resultados en Ingeniería*, 18, 101164.

Danmaliki, G. I., Saleh, T. A., & Shamsuddeen, A. A. (2017). Metodología de superficie de respuesta Optimización de desulfuración por adsorción en Níquel/Carbón activado. *Revista de ingeniería química*, 313, 993–1003. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.10.141>

Dastkhon, M., Ghaedi, M., Asfaram, A., Goudarzi, A., Mohammadi, S. M., & Wang, S. (2017). Improved adsorption performance of nanostructured composite by ultrasonic wave: Optimization through response surface methodology, isotherm and kinetic studies. *Ultrasonics Sonochemistry*, 37, 94–105. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.11.025>

- Dehghani, M. H., Zarei, A., Mesdaghinia, A., & Nabizadeh, R. (2015). Estudio de modelado de superficie de respuesta, isoterma, termodinámica y optimización de la remoción de arsénico (V) de soluciones acuosas utilizando bentonita-quitosana modificada (MBC). *Coreano J. Chem. Ing*, 32(4), 1–11. <https://doi.org/10.1007/s1181401603300>
- Dubey, S., Gusain, D., & Sharma, Y. C. (2016). Determinación de parámetros cinéticos e isotérmicos para la remoción de cromo de soluciones acuosas por nanoalúmina, un nano adsorbente. *Revista de Líquidos moleculares*, 219, 1–8.
- Daochalermwong, A., Chanka, N., Songsrirote, K., Dittanet, P., Niamnuy, C., & Seubsai, A. (2020). Removal of heavy metal ions using modified celluloses prepared from pineapple leaf fiber. *ACS omega*, 5(10), 5285-5296.
- Valenzuela, C. F. (2020). *Evaluación del potencial de adsorción de la mazorca de maíz y fibra de coco para la eliminación de cafeína presente en medio acuoso*. [Tesis de pregrado]. Escuela Politécnica Nacional. Quito, Ecuador.
- Faiz, M. N., Mohd, N. A., Knight, V. F., Mohamad, M. S., Janudin, N., Ahmad, N. A., Kasim, N., Wan, Y., Mohd, S. A., Jamal, S. H., Ong, K. K., & Zin, W. M. (2021). Nanocellulose: a bioadsorbent for chemical contaminant remediation. *RSC Advances*, 11(13), 7347–7368. <https://doi.org/10.1039/d0ra08005e>
- Foo, K. Y., & Hameed, B. H. (2010). Conocimientos sobre el modelado de sistemas de isotermas de adsorción. *En Revista de Ingeniería Química*. (Vol. 156, Issue 1, pp. 2–10). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013>
- Garg, U. K., Kaur, M. P., Garg, V. K., & Sud, D. (2008). Removal of Nickel (II) from aqueous solution by adsorption on agricultural waste biomass using a response surface methodological approach. *Bioresource Technology*, 99(5), 1325–1331.

- Gerwert, K., & Köttig, C. (2010). Espectroscopia transformada de Fourier para infrarrojos (FTIR). In eLS. Wiley. <https://doi.org/10.1002/9780470015902.a0003112>
- Hernández, S. R., Fernández, C. C., Baptista, M. P., (2014). Metodología de Investigación, Sexta edición. D.F.: McGraw-Hill. México.
- Herrera, A., Tejada, C., Villabona, A., Gonzalez, A. D., & Alvarez, J. (2018). Adsorción de Níquel y Cadmio por Maíz Biomasa de Mazorca Modificada Químicamente con Alúmina Nanopartículas. 11(22), 1–11. <https://doi.org/10.17485/ijst/2018/v11i22/126125>
- Herrera, B. A., Tejada, T. C., & Gonzalez, D. A. D. (2021). Comparative assessment of Al₂O₃-modified biomasses from agricultural residues for nickel and cadmium removal. *Journal of Water and Land Development*, 49, 29–34. <https://doi.org/10.24425/jwld.2021.137093>
- Hoang, L. P., Van, H. T., Nguyen, L. H., Mac, D. H., Vu, T. T., Ha, L. T., & Nguyen, X. C. (2019). Removal of Cr(vi) from aqueous solution using magnetic modified biochar derived from raw corncob. *New Journal of Chemistry*, 43(47), 18663–18672. <https://doi.org/10.1039/c9nj02661d>
- Hoyos, L. di. (2022). *Determinación del volumen y composición química de los residuos sólidos agroindustriales en las provincias de coronel portillo y padre abad. [Tesis de pregrado]. Ucayali, Perú.*
- Huu Hao Ngo, A. H. (2013). Introducción a la función SOLVER de Microsoft Excel Hoja de cálculo Método para el Modelado Isotérmico y Cinético de la Biosorción de Metales en Agua y Aguas Residuales. *Revista de Sostenibilidad del Agua*, volumen 3, 223–237.
- Ibrahim, H., Sazali, N., Wan, N., Ahmad, S., & Ismail, F. (2021). Materiales a base de nanocelulosa y aplicación reciente para la eliminación de metales pesados. 1–16. <https://doi.org/10.1007/s11270-021-05245-6>

- Ji, H., Xiang, Z., Qi, H., Han, T., Pranovich, A., & Song, T. (2019). Una estrategia para la preparación en un solo paso de nanocristales y nanofibrillas de celulosa carboxílica con alto rendimiento, carboxilación y dispersabilidad altamente estable usando ácido cítrico inocuo. *Química verde*. 21(8), 1956 – 1964.
- Kamran, S., Shafaqat, A., Samra, H., Sana, A., Samar, F., Muhammad, B. S., Saima, A. B., & Hafiz, M. T. (2013). Contaminación por metales pesados y cuáles son los impactos en los organismos vivos. *Revista más ecológica de gestión ambiental y seguridad pública*.2(4), 172–179.
- Leyva, R., Bernal, L. A., & Acosta, I. (2005). Adsorción de cadmio (II) de una solución acuosa en natural y mazorca de maíz oxidada. *Tecnología de purificación y separación*, 45(1), 41–49.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2005.02.005>
- Leyva, R., Landin, L. E., Leyva, S., & Medellín, N. A. (2012). Modificación de la mazorca de maíz con ácido cítrico para mejorar su capacidad de adsorción de cadmio (II) de la solución de agua. *Revista de ingeniería química*, 180, 113–120.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.11.021>
- Li, M. C., Mei, C., Xu, X., Lee, S., & Wu, Q. (2016). Cationic surface modification of cellulose nanocrystals: Toward tailoring dispersion and interface in carboxymethyl cellulose films. *Polymer*, 107, 200–210.
- Li, W., Ju, B., & Zhang, S. (2019). Un verde biosorbente de nanocristales de celulosa modificados con cisteína para la adsorción de iones de mercurio de soluciones acuosas. *RSC Avances*, 9(12), 6986–6994. <https://doi.org/10.1039/c9ra00048>
- Licare, E.J. (2019). Capacidad de bioadsorción de la cáscara de tuna (*Opuntia ficus-indica*) para remover los iones de plomo (II) de una solución acuosa. [Tesis de pregrado]. Universidad Nacional del Centro del Perú. Huancayo, Perú.

- Ligarda-Samanez, C. A., Choque-Quispe, D., Palomino-Rincón, H., Ramos-Pacheco, B. S., Moscoso-Moscoso, E., Huamán-Carrión, M. L., Peralta-Guevara, D. E., Obregón-Yupanqui, M. E., Aroni-Huamán, J., Bravo-Franco, E. Y., Palomino-Rincón, W., & De la Cruz, G. (2022). Modified Polymeric Biosorbents from *Rumex acetosella* for the Removal of Heavy Metals in Wastewater. *Polymers*, 14(11).
- Londoño, F. L. F., Londoño, M. P. T., & Muñoz, G. F. G. (2016). Los riesgos de los metales pesados en la salud humana y animal. *Bioteología en el sector agropecuario y agroindustrial*, 14(2), 145. [https://doi.org/10.18684/bsaa\(14\)145-153](https://doi.org/10.18684/bsaa(14)145-153)
- Mohammed, A., & Abdullah, A. (2018). Scanning electron microscopy (SEM): A review. *In Proceedings of the 2018 International Conference on Hydraulics and Pneumatics—HERVEX, Băile Govora, Romania* (Vol. 2018, pp. 7-9).
- Moreno, R. S. C., & Ramos, C. Montfort, G. (2018). Descontaminación de arsénico, cadmio y plomo en agua por biosorción con *Saccharomyces cerevisiae*. *TIP Revista especializada en ciencias químico - biológicas*, 21, 51.
- Moussout, H., Ahlafi, H., Aazza, M., & Maghat, H. (2018). Crítica de ecuaciones lineales y no lineales de Pseudo-primer orden y modelos cinéticos de Pseudo-segundo orden. *Revista Internacional de Ciencia Moderna de Karbala*, 4(2), 244–254.
- Montoya, N. M., Casas, P. A., & Wandurraga, C. C. (2010). Plomo, cromo III y cromo VI y sus efectos sobre la salud humana. *Ciencia y Tecnología para la salud visual y ocular*, 8(1), 77-88.
- Muazu, S. B., & Alayande, K. A. (2019). *Evaluación comparativa de la adsorción de metales pesados tóxicos en cáscaras de mijo, maíz y arroz como adsorbentes*. 8(3), 119–125. <https://doi.org/10.15406/japlr.2019.08.00325>

- Mukherjee, I. , Singh. U. K. , & Singh. R. P. (2021). An Overview on Heavy Metal Contamination of Water System and Sustainable Approach for Remediation. *Water Pollution and Management Practices*, 255-277.
- Najafi, M., Yousefi, Y., & Rafati, A. A. (2012). Synthesis, characterization and adsorption studies of several heavy metal ions on amino-functionalized silica nano hollow sphere and silica gel. *Separation and Purification Technology*, 85, 193–205.
- Neyra, P. I. A., & Portilla, R. J. J. (2021). *Evaluación y optimización de la remoción de arsénico total en medio acuoso sobre residuos biomásicos de marlo de maiz (zea mays) inertes y modificados con dióxido de manganeso*. [Tesis de pregrado]. Universidad Nacional del Centro del Perú. Huancayo, Perú.
- 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.
- Pacheco, D. J. (2019). *Evaluación del proceso de biosorción de Cr (VI) usando residuos agroindustriales de la región Arequipa (cascarilla de arroz y chala de maíz)*. [Tesis de pregrado]. Universidad Nacional del Centro del Perú. Huancayo, Perú. 6, 125.
- Peralta, W. (2021). *Obtención De Nanocristales De Celulosa a Partir De Residuos Agrícolas*. Escuela Superior Politécnica De Chimborazo. 4–5.
- Qiao, H., Cui, J., Ouyang, S., Shi, J., & Ouyang, J. (2019). Comparison of dilute organic acid pretreatment and a comprehensive exploration of citric acid pretreatment on corn cob. *Journal of Renewable Materials*, 7(11), 1197–1207.

- Rana, A. K., Frollini, E., & Thakur, V. K. (2021). Cellulose nanocrystals: Pretreatments, preparation strategies, and surface functionalization. *International Journal of Biological Macromolecules*, 182, 1554–1581. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.05.119>
- Reis, D. T., Pereira, A. K. D. S., Scheidt, G. N., & Pereira, D. H. (2019). Celulosa Vegetal y Bacteriana: Producción, Estructura Química, Derivados y Aplicaciones. In *Orbital* (Vol. 11, Issue 5, pp. 321–329).
- Ren, L., Zhang, Y., Wang, Q., Zhou, J., Tong, J., Chen, D., & Su, X. (2018). Convenient method for enhancing hydrophobicity and dispersibility of starch nanocrystals by crosslinking modification with citric acid. *International Journal of Food Engineering*, 14(4), 20170238.
- Reshmy, R., Thomas, D., Philip, E., Paul, S. A., Madhavan, A., C. R. S., C. P. B., Pugazhendhi, A., Sirohi, R., Tarafdar, F., & Pandey, A. (2021). Potential of nanocellulose for wastewater treatment. *Chemosphere*, 281, 130738.
- Revellame, E. D., Fortela, D. L., Sharp, W., Hernandez, R., & Zappi, M. E. (2020). Modelado cinético de adsorción usando leyes de tasa de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden: Una revisión. *En Ingeniería y Tecnología Más Limpias*. (Vol.1). 1, 100032. <https://doi.org/10.1016/j.clet.2020.100032>
- Rodriguez, K. (2019). *Cinética de bioadsorción de los iones de Pb (II) en solución acuosa usando olote de maíz (Zea mays) como bioadsorbente*. [Tesis de pregrado]. Universidad Nacional del Centro del Perú. Huancayo, Perú. 0–73.
- Rossi, A., Riguetto, C. V. T., Dettmer, A., Colla, L. M., & Piccin, J. S. (2020). Síntesis, caracterización y aplicación de *Saccharomyces cerevisiae*/perlas compuestas de alginato para la adsorción de metales pesados. *Revista en ingeniería química*, 8(4). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104009>

- Sabzi, M., Afshari, M. J., Babaahmadi, M., & Shafagh, N. (2020). pH-dependent swelling and antibiotic release from citric acid crosslinked poly(vinyl alcohol) (PVA)/nano silver hydrogels. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 188.
- Sadeek, S. A., Negm, N. A., Hefni, H. H. H., & Abdel Wahab, M. M. (2015). Metal adsorption by agricultural biosorbents: Adsorption isotherm, kinetic and biosorbents chemical structures. *International Journal of Biological Macromolecules*, 81, 400–409. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2015.08.031>
- Shojaeiarani, J., Bajwa, D. S., & Chanda, S. (2021). Cellulose nanocrystal based composites: A review. *Composites Part C: Open Access*, 5, 100164.
- Soldatkina, L., & Yanar, M. (2021). Estudios de equilibrio, cinéticos y termodinámicos de catiónicos Adsorción de colorantes en tallos de maíz modificados con ácido cítrico. *Coloides e interfaces*, 5(4), 52. <https://doi.org/https://doi.org/10.3390/colloids5040052>
- Sovero, M. B., Jesús, H., Chuquillanqui, T. B., & Esteban, L. (2021). *Adsorción de zinc (ii) a partir del tamaño de partícula, cantidad del zuro de maíz “zea mays”y el ph de las aguas acidas de la unidad minera kolpa S.A.* [Tesis de pregrado]. Universidad Nacional del Centro del Perú. Huancayo, Perú.
- Tejada, T. C., Herrera, B. A., & Villabona, O. A. (2020). Evaluación de Residuos Lignocelulósicos Modificados Químicamente para la Adsorción de Cr (VI). *Revista Facultad de Ingeniería*, 29(54).
- Tejada, T. C., Villabona, O.Á., & Gonzalez, A. D. (2021). El estudio de cinética, termodinámica y equilibrio de la absorción de níquel y plomo utilizando residuos de maíz como adsorbente. *Revista de desarrollo del agua y la tierra*, 48(1–3), 197–204. <https://doi.org/10.24425/jwld.2021.136162>

- Van Thuan, T., Quynh, B. T. P., Nguyen, T. D., Ho, V. T. T., & Bach, L. G. (2017). Enfoque de metodología de superficie de respuesta para la optimización de Cu²⁺, Ni²⁺ y adsorción de Pb²⁺ usando carbón activado con KOH de cáscara de plátano. *Superficie e interfase*, 6, 209–217. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2016.10.007>
- Villabona, O. A., Tejada, T. C., Herrera, B. A., Gonzalez, D. A., & Nunez, Z. J. (2018). Preparación de Biosorbentes a partir de Residuales de Maíz Biomasa y su aplicación para la captación de Cr (VI). *Ciencias de la Ingeniería Contemporáneas*, 11(29), 1401–1409.
- Wang, N. X., Yang, L. Y., & Omer, A. M. (2017). Fabrication of a Magnetic Cellulose Nanocrystal/Metal-Organic Framework Composite for Removal of Pb(II) from Water. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 5(11), 10447–10458. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b02472>
- Wang, S., Xie, T., Zhang, L., Fu, L., & Xiong, C. (2019). Comportamiento de eliminación selectiva y mecanismo de trazas de Hg(II) utilizando hojas de cáscara de maíz modificadas. *Quimiosfera*, 225, 65-72.
- Wang, J., & Guo, X. (2020). Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods. *Journal of Hazardous Materials*, 390, 122156. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122156>
- Wu, Y., Jin, Y., Cao, J., Yilihan, P., Wen, Y., & Zhou, J. (2014). Optimización de la adsorción de arsénico (III) por NH₂-MCM-41 utilizando la metodología de superficie de respuesta. *Revista de Química Industrial y de Ingeniería*, 20(5), 2792–2800.
- Yadav, S., Yadav, A., Bagotia, N., Sharma, A. K., & Kumar, S. (2021). Potencial de adsorción de adsorbentes de origen vegetal modificados para el secuestro de colorantes y metales pesados de aguas residuales - Una revisión. *Revista de ingeniería de procesos de agua*, 42. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102148>

Yang, X., Han, F., Xu, C., Jiang, S., Huang, L., Liu, L., & Xia, Z. (2017). Efectos de los métodos de preparación sobre la morfología y propiedades de la nanocelulosa (NC) extraída de la cáscara de maíz. *Cultivos y productos industriales*, 109, 241–247.

Zhou, J., Tong, J., Su, X., & Ren, L. (2016). Preparaciones de nanocristales de almidón hidrofóbicos a través de modificación de reticulación usando ácido cítrico. *Revista Internacional de Macromoléculas Biológicas*. 91, 1186 – 1193.

Zhu, B., Fan, T., & Zhang, D. (2008). Adsorción de iones de cobre de solución acuosa por paja de soja modificada con ácido cítrico. *Diario de materiales peligrosos*, 153(1–2), 300–308.

<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.08.050>

ANEXOS

Anexo 1. Análisis de varianza (ANOVA)

Análisis de varianza para arsénico

Fuente	GL	Suma de cuadrado	Cuadrados medio	Razón- F	Valor -p
pH	1	0.30221	0.30221	3.92	0.056
C	1	0.01143	0.01143	0.15	0.703
pH*C	1	0.4722	0.4722	6.12	0.019
Error	32	2.46959	0.07717		
Total	35	3.25543			

Análisis de varianza para plomo

Fuente	GL	Suma de cuadrado	Cuadrados medio	Razón- F	Valor -p
pH	1	0	0.000001	0	0.997
C	1	0.17915	0.179146	2.47	0.126
pH*C	1	0.31387	0.313871	4.32	0.046
Error	32	2.32354	0.072611		
Total	35	2.81656			

Anexo 2. Valores de los coeficientes

Modelo	β_0	a	b	c	d	e	R ²
As							
Lineal	58.3635	-0.0733	-0.0012	---	---	---	0.3991
Lineal con interacción	59.8065	-0.2871	-0.0424	0.0061	---	---	1.0000
Cuadrático con interacción	58.2649	0.0000	0.0000	0.0061	-0.0213	-0.0006	1.0000
Pb							
Lineal	83.4249	0.0001	-0.0047	---	---	---	0.3634
Lineal con interacción	82.2484	0.1744	0.0289	-0.0050	---	---	1.0000
Cuadrático con interacción	83.2299	0.0000	0.0000	-0.0050	0.0129	0.0004	1.0000

Donde a: coeficiente de pH, b: coeficiente de dosis de adsorbente, c: coeficiente de pH y dosis de adsorbente, d: coeficiente de pH al cuadrado, e: coeficiente de dosis de adsorbente al cuadrado.

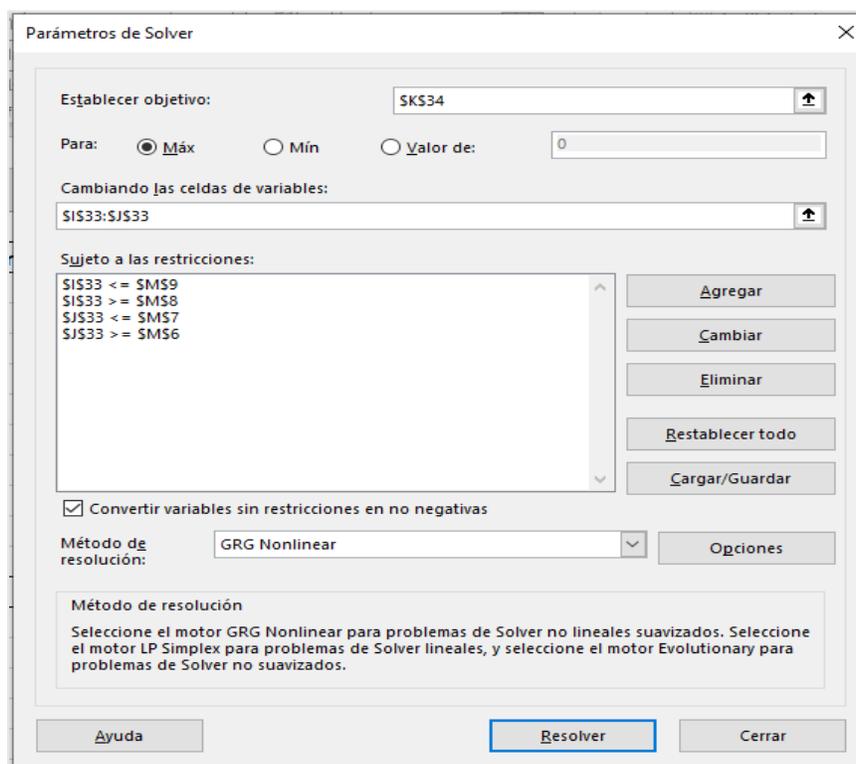
Anexo 3. Optimización de la respuesta

Modelo	pH	dosis (ppm)	% Remoción optimo			
			Predicho		experimental	
			As	Pb	As	Pb
Lineal	8	20	57.75	83.28		
Lineal con interacción	8	20	57.44	83.42	25.22	99.99
Cuadrática con interacción	8	20	57.64	82.42		

Anexo 4. Restricciones para la optimización

RESTRICCIONES	
pH mínimo	5.5
pH máximo	8
Dosis mínima	20
Dosis máxima	50
rendimiento	100

Anexo 5. Optimización de la respuesta en el complemento Solver



Anexo 6. Parámetros cinéticos de Pseudo primer orden para arsénico

t(min)	qt,exp	qe	k1	qt,mod	dif^2	EMR	X^2
0	0.000	146.6748	0.1297	0.000	0.00	0.000	0.000
15	123.333			125.722028	5.71	0.019	0.045
30	151.500			143.681672	61.13	0.052	0.425
60	159.500			146.613741	166.06	0.081	1.133
90	159.944			146.673575	176.12	0.083	1.201
120	143.444			146.674796	10.44	0.023	0.071
150	148.167			146.67482	2.23	0.010	0.015
200	139.056			146.674821	58.05	0.055	0.396
250	139.944			146.674821	45.30	0.048	0.309
300	131.000			146.674821	245.70	0.120	1.675
					770.716	0.490	5.270

Anexo 7. Parámetros cinéticos de Pseudo primer orden para plomo

t(min)	qt,exp	qe	k1	qt,mod	dif^2	EMR	X2
0	0.0000	517.2294	0.4239	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
15	516.3333			516.3329	0.0000	0.0000	0.0000
30	517.1111			517.2279	0.0136	0.00023	0.0000
60	517.7222			517.2294	0.2429	0.00095	0.0005
90	517.3889			517.2294	0.0254	0.00031	0.0000
120	517.5556			517.2294	0.1064	0.00063	0.0002
150	517.6667			517.2294	0.1912	0.00084	0.0004
200	517.6667			517.2294	0.1912	0.00084	0.0004
250	516.5000			517.2294	0.5320	0.00141	0.0010
300	516.2222			517.2294	1.0144	0.00195	0.0020
					2.317	0.0072	0.0045

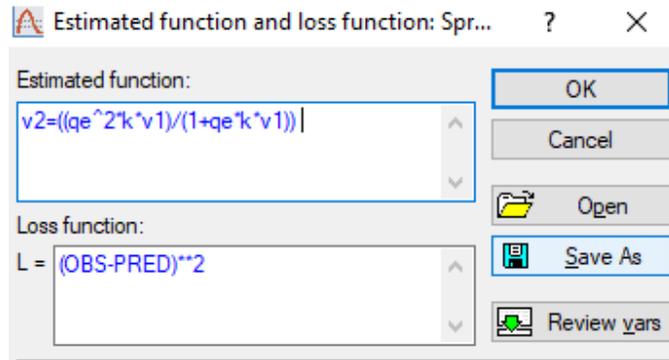
Anexo 8. Parámetros cinéticos de Pseudo segundo orden para arsénico

t(min)	qt,exp	qe	k2	qt,mod	dif^2	EMR	X2
0	0.0000	147.5081	0.0046	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
15	123.3333			134.4205	122.9259	0.0899	0.9145
30	151.5000			140.6606	117.4935	0.0715	0.8353
60	159.5000			144.0030	240.1573	0.0972	1.6677
90	159.9444			145.1527	218.7953	0.0925	1.5073
120	143.4444			145.7345	5.2443	0.0160	0.0360
150	148.1667			146.0858	4.3300	0.0140	0.0296
200	139.0556			146.4388	54.5124	0.0531	0.3723
250	139.9444			146.6514	44.9836	0.0479	0.3067
300	131.0000			146.7935	249.4353	0.1206	1.6992
					1057.8777	0.6027	7.3687

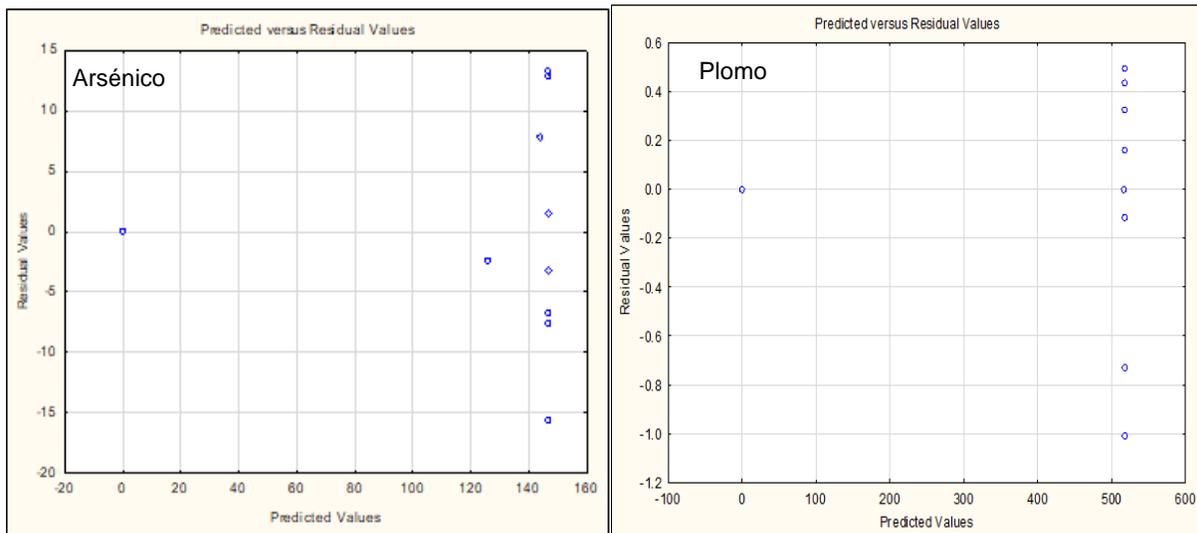
Anexo 9. Parámetros cinéticos de Pseudo segundo orden para plomo

t(min)	qt,exp	qe	k2	qt,mod	dif^2	EMR	X2
0	0.0000	517.3119	0.0942	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
15	516.3333			516.6052	0.0739	0.00053	0.00014
30	517.1111			516.9583	0.0233	0.00030	0.00005
60	517.7222			517.1350	0.3448	0.00113	0.00067
90	517.3889			517.1940	0.0380	0.00038	0.00007
120	517.5556			517.2234	0.1103	0.00064	0.00021
150	517.6667			517.2411	0.1811	0.00082	0.00035
200	517.6667			517.2588	0.1663	0.00079	0.00032
250	516.5000			517.2694	0.5920	0.00149	0.00114
300	516.2222			517.2765	1.1115	0.00204	0.00215
					2.6413	0.00812	0.00511

Anexo 10. Estimación de los parámetros de la cinética en Statistica V12



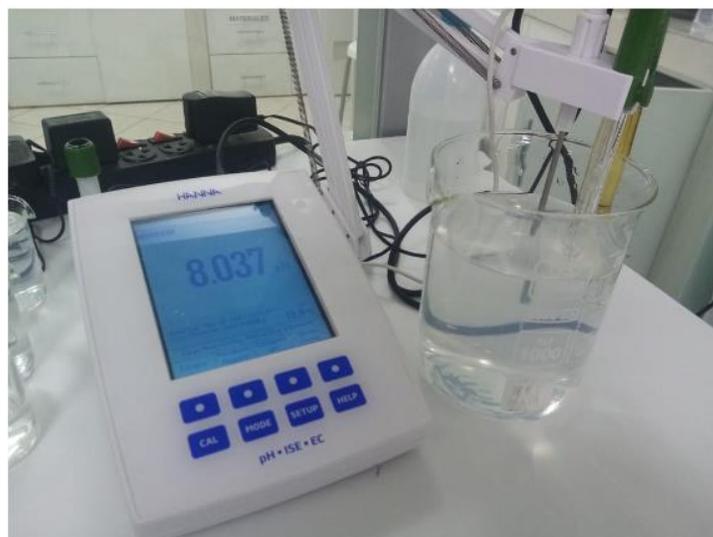
Anexo 11. Distribución tendenciosos de valores residuales de arsénico y plomo



Anexo 12. Muestras de solución acuosa de arsénico y plomo



Anexo 13. Ajuste de pH de la solución acuosa



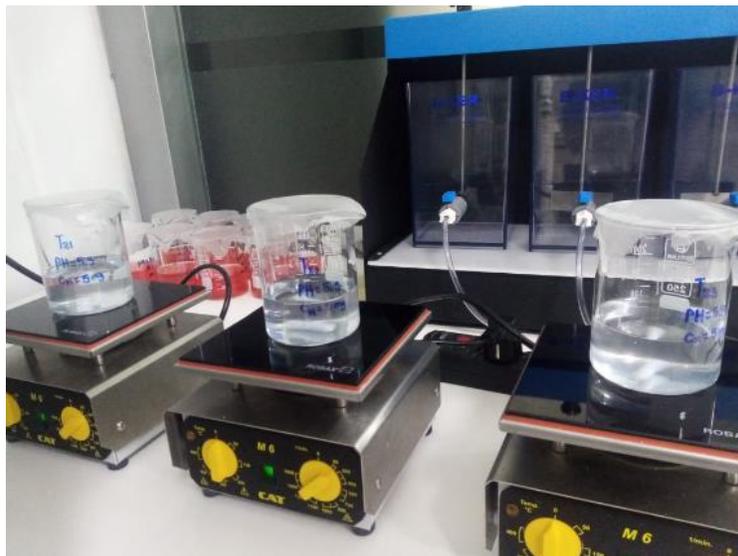
Anexo 14. Preparación de muestras para la cinética



Anexo 15. Incorporación de solución acuosa al adsorbente



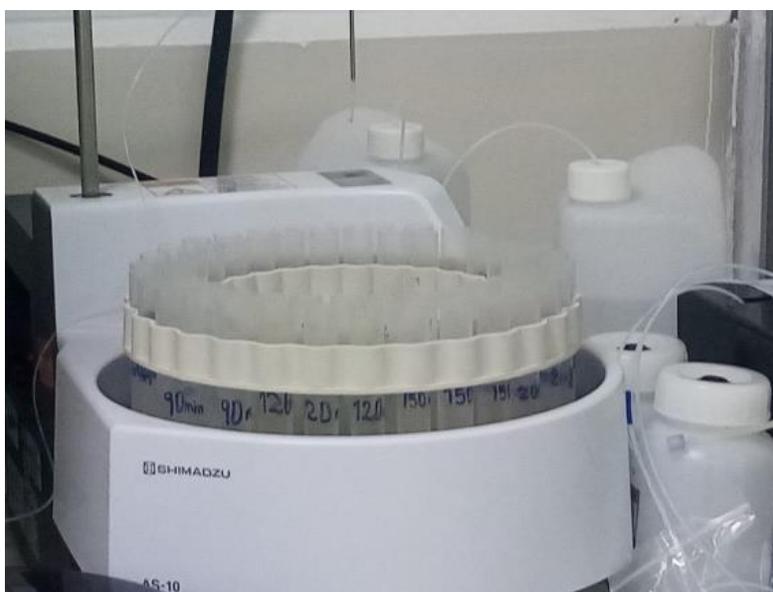
Anexo 16. Agitación de las muestras



Anexo 17. Filtración de las muestras después del tiempo de agitación



Anexo 18. Lectura mediante el espectrofotómetro ICPE-9820



Anexo 19. Lectura mediante el Malvern Zeta sizer



Anexo 20. Muestras de nanocristales de celulosa para la lectura en FTIR



Donde ST: muestra sin tratamiento (antes de la adsorción), CT: muestra con tratamiento (después de la adsorción)

Anexo 21. Matriz de consistencia

PROBLEMA	OBJETIVO	HIPÓTESIS	VARIABLES	METODOLOGÍA
<p>PROBLEMA GENERAL</p> <p>¿Cuál es el porcentaje de remoción de metales pesados en solución acuosa mediante nanocristales de celulosa de residuos de maíz (<i>Zea mays</i> L.)?</p>	<p>OBJETIVO GENERAL</p> <p>¿Evaluar el porcentaje de remoción de metales pesados en solución acuosa mediante nanocristales de celulosa de residuos de maíz (<i>Zea mays</i> L.)?</p>	<p>HIPOTESIS GENERAL</p> <p>-El porcentaje de remoción de metales pesados en solución acuosa es significativo al aplicar las nanocristales de celulosa de residuos de maíz.</p>	<p>Variables independientes</p> <p>-Dosis de adsorbente</p> <p>-pH de solución acuosa</p> <p>Variables dependientes</p> <p>- porcentaje de remoción de metales pesados</p> <p>-Cinética de adsorción</p>	<p>Tipo: Aplicada</p> <p>Nivel: Experimental</p> <p>Diseño: Factorial a dos niveles</p> <p>POBLACIÓN Y MUESTRA</p> <p>Población: Corresponde a la totalidad de solución acuosa (agua desionizada con metales pesados).</p> <p>TÉCNICAS</p> <p>INSTRUMENTOS Y ANÁLISIS DE DATOS</p> <p>Técnicas:</p> <p>-Preparación de solución acuosa de metales pesados.</p> <p>-Procedimiento de adsorción</p> <p>-Cinética de adsorción</p> <p>Procesamiento de datos:</p> <p>-Análisis estadístico</p>
<p>PROBLEMAS ESPECÍFICOS</p> <p>¿Cuál es el efecto del pH y dosis de adsorbente nanocristales de celulosa en la remoción de metales pesados en solución acuosa?</p> <p>¿Cómo será la cinética de adsorción de metales pesados a través de nanocristales de celulosa de residuos de maíz?</p>	<p>OBJETIVOS ESPECÍFICOS</p> <p>-Determinar el efecto del pH y dosis de adsorbente nanocristales de celulosa en la remoción de metales pesados en solución acuosa.</p> <p>-Determinar la cinética de adsorción de metales pesados a través de nanocristales de celulosa de residuos de maíz</p>	<p>HIPÓTESIS ESPECÍFICAS</p> <p>-La variación de pH y la dosis más optima de adsorbente de nanocristales de celulosa residuos de maíz influye en la remoción de metales pesados.</p> <p>-La cinética de adsorción se ajusta mejor al modelo de Pseudo segundo orden.</p>	<p>DIMENSIONES E INDICADORES</p> <p>Dosis de adsorbente</p> <p>pH</p> <p>Porcentaje de remoción de metales pesados</p> <p>Modelos cinéticos</p>	<p>Técnicas:</p> <p>-Preparación de solución acuosa de metales pesados.</p> <p>-Procedimiento de adsorción</p> <p>-Cinética de adsorción</p> <p>Procesamiento de datos:</p> <p>-Análisis estadístico</p>