

UNIVERSIDAD PERUANA UNIÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA
Escuela Profesional de Ingeniería Ambiental



Una Institución Adventista

**APLICACIÓN DE UN BIOMICROFILTRO A BASE DE
ORGANOARCILLA Y PARTÍCULAS LIGNOCELULOSAS DE NARANJA
PARA ADSORCIÓN DE ARSÉNICO EN AGUAS CONTAMINADAS**

Autor:

Wilber Salvatierra Gómez

Asesor:

Dr: Noe Benjamín Pampa Quispe

Lima, Junio de 2019

DECLARACIÓN JURADA DE AUTORÍA DEL INFORME DE TESIS

PhD. Noe Benjamin Pampa Quispe, de la Facultad de Ingeniería y Arquitectura, Escuela Profesional de Ingeniería Ambiental, de la Universidad Peruana Unión.

DECLARO:

Que el presente informe de investigación titulado: **“Aplicación de un biomicrofiltro a base de organoarcilla y partículas lignocelulosas de naranja para adsorción de arsénico en aguas contaminadas”**

” constituye la memoria que presenta los Bachiller **Wilber Salvatierra Gomez**, para aspirar al título de Profesional de Ingeniero Ambiental, cuya tesis ha sido realizada en la Universidad Peruana Unión bajo mi dirección.

Las opiniones y declaraciones en este informe son de entera responsabilidad del autor, sin comprometer a la institución.

Y estando de acuerdo, firmo la presente constancia en Lima, a los 24 días del mes de junio del 2019.




PhD. Noe Benjamin Pampa Quispe

Aplicación de un biomicrofiltro a base de organoarcilla y partículas lignocelulosas de naranja para adsorción de arsénico en aguas contaminadas


TESIS

Presentada para optar el Título Profesional de Ingeniero Ambiental

JURADO CALIFICADOR


Mg. Iliana Del Carmen Gutiérrez Rodríguez
Presidenta


Mg. Jackson Edgardo Pérez Carpio
Secretario


Mg. Milda Amparo Cruz Huaranga
Vocal


Ing. Orlando Alan Poma Porras
Vocal


Dr. Noé Benjamín Pampa Quispe
Asesor

Lima, 21 de junio de 2019

DEDICATORIA

A mi Dios, por inspirarme, darme la fuerza, salud, sabiduría y sobre todo iluminarme en este proceso y conseguir los objetivos trazados.

A mi madre Vitoria Gomez de Salvatierra y mi padre quien en vida fue Jesús Salvatierra de la Cruz desde el cielo me cuida y guía mis pasos. A mi campeón Sebastián y princesa Rosusse por su espera y comprensión. A mis hermanos, Edwin, Maribel, Joel y Henry por sus consejos y apoyo incondicional.

AGRADECIMIENTOS

A Dios por guardarme la vida, darme salud, sabiduría, fortaleza espiritual y bendición para culminar mi investigación.

Mi agradecimiento al Programa Nacional de Becas y Crédito Educativo (PRONABEC) del Ministerio de Educación por brindarme la oportunidad de educarme en la Universidad Peruana Unión, y de cumplir mi sueño tan anhelado y permitir en futuro aportar al desarrollo de mi Región Ayacucho y por ende del Perú.

Agradecemos a nuestros docentes de la Escuela de Ingeniería Ambiental de la Universidad Peruana Unión, por haber compartido sus conocimientos y experiencias en las aulas, de manera especial, al Doctor Noe Benjamín Pampa Quispe asesor de mi tesis, quien pudo encaminarme con paciencia y sabios consejos para lograr el objetivo trazado en la investigación.

Muchas gracias al Ing. Clemente Luyo Caycho, de la Universidad Nacional de Ingeniería (UNI). A los ingenieros Orlando Poma Porras y la Ing, Milda Amparo Cruz Huaranga por las observaciones del trabajo. De la misma forma a los responsables de los laboratorios Mg. Joel Hugo Fernández Rojas a la Ing. Joci Torres Guerra, Xiomi Saboya Rios, Marita De la Vega de la UPeU y a todas las personas que me brindaron apoyo para concluir la investigación con éxito.

Finalmente quiero hacer un extenso agradecimiento a mis amigos y compañeros de aula por sus sabios consejos y apoyo incondicional. Que Dios me los bendiga.

ÍNDICE GENERAL

1.	CAPITULO I.....	1
1.1.	PROBLEMA.....	1
1.2.	Planteamiento del problema.....	3
1.3.	Justificación	4
1.4.	Objetivos.....	5
1.4.1.	Objetivo general.....	5
1.4.2.	Objetivos específicos	5
2.	CAPITULO II	6
	REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	6
2.1.	Antecedentes	6
2.2.	Marco legal	8
2.3.	La contaminación y el medio ambiente	11
2.4.	Contaminación del agua	11
2.5.	Contaminación por metales pesados por la industria minera.....	12
2.6.	Características y propiedades de las arcillas	15
2.6.1.	Arcilla.....	15
2.6.2.	Bentonita	16
2.6.3.	Dolomita	17
2.6.4.	Tipos de Bentonita	18
2.6.5.	Montmorillonita	19
2.6.6.	Organoarcilla	20
2.6.7.	Cascara de naranja	22
2.7.	Método de remoción de los metales pesados.....	23
2.7.1.	Adsorción	23
2.7.2.	Tipos de adsorción	23
2.7.3.	Factores que afectan el proceso de adsorción.....	24
2.7.4.	Isoterma de adsorción	25
2.7.5.	Tipos de adsorbentes.....	30
2.8.	Prensa.....	31
2.8.1.	Prensa hidráulica.....	32
2.9.	Resistencia de Materiales.....	32
2.9.1.	Esfuerzo.....	32

2.9.2.	Apoyos y los Grados de Libertad	32
2.9.3.	Deformación	33
3.	CAPITULO III	37
	MATERIALES Y MÉTODOS	37
3.1.	Lugar de ejecución	37
3.2.	Materiales e insumos	38
3.2.1.	Materia prima	38
3.2.2.	Materiales de laboratorio.....	38
3.3.	Metodología para la obtención de Montmorillonita.....	40
3.4.	Metodología para la obtención y caracterización de la organoarcilla	41
3.5.	Caracterización de organoarcilla	43
3.5.1.	Difracción de rayos x	43
3.5.2.	Microscopia electrónica de barrido (SEM)	43
3.6.	Preparación, caracterización y muestra de agua contaminada.....	45
3.6.1.	Preparación de solución acuosa	45
3.6.2.	Metodología de tratamiento.....	46
3.6.3.	Filtro de arcilla.....	47
3.6.4.	Desarrollo del biomicrofiltro en forma de disco.....	48
3.6.5.	Sistema de filtración.....	55
3.7.	Diseño de experimentos.....	56
3.8.	Análisis estadístico	58
3.9.	Flujograma del diseño experimental	59
3.10.	Matriz de consistencia de la investigación	61
4.	CAPITULO IV	63
4.1.	Resultados de las propiedades de la organoarcilla bentonita.....	63
4.1.1.	Difracción de rayos x	63
4.2.	Microscopia Electrónica de Barrido	65
4.2.1.	Morfología estructural de organoarcilla.....	65
4.2.2.	Microscopia Electrónica de barrido de fibra de naranja	66
4.3.	Resultados de la compresión del Biofiltro	66
4.4.	Resultados de la cuantificación del arsénico.....	73
4.5.	Resultados para la remoción de Arsénico.....	79
5.	CAPITULO V	88
5.1.	CONCLUSIONES.....	88

5.2.	RECOMENDACIONES.....	89
6.	REFERENCIAS	90
7.	ANEXOS	103

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Constituyente de la bentonita	18
Tabla 2. Caracterización de agua contaminada con arsénico.	46
Tabla 3. Características de los filtros para el sistema de Filtrado.....	55
Tabla 4. Relación de presión y tiempo en cada filtro durante la filtración acuosa	56
Tabla 5. Flujo de factor y niveles de diseño experimental factorial	57
Tabla 6. Flujo de variables dependientes e independientes del diseño experimental factorial.	58
Tabla 7. Matriz de consistencia	61
Tabla 8. Composición Química de Organoarcilla	64
Tabla 9. Resultados de la amplitud a diferentes ángulos	64
Tabla 10. Resultados de la cuantificación del Arsénico (mg/L).....	73
Tabla 11. Resultados de Anova para la cuantificación de Arsénico (mg/L)	74
Tabla 12. Resultados de remoción del Arsénico (%).....	79
Tabla 13. Resultados para la remoción de Arsénico (Ar) (%).....	80
Tabla 14. Resultados de la caracterización de agua contaminada después del filtrado	87
Tabla 15. Resultados de regresión lineal para la cuantificación de Arsénico (mg/L).	103
Tabla 16. Resultados de la regresión de coeficientes para la cuantificación de Arsénico (mg/L)	104
Tabla 17. Resultados de regresión lineal para la Remoción de Arsénico (%)	106
Tabla 18. Resultados de la regresión de coeficientes para la Remoción de Arsénico (%)	106
Tabla 19. Resultados de los parámetros pre tratamiento del sistema de filtros.....	107
Tabla 20. Resultados de los parámetros Post tratamiento del sistema de filtros	108

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estructura de tipo 2:1 de la Montmorillonita.....	20
Figura 2. Fuerzas de Van der Waals -Montmorillonita.....	20
Figura 3. Representación de desplazamiento de cationes inorgánicos por cationes orgánicos, para generar una organoarcilla.	21
Figura 4. Tipos de isothermas de adsorción	26
Figura 5. Diagrama esfuerzo deformación idealizados.	34
Figura 6. Comportamiento de un Cuerpo frente a un esfuerzo	35
Figura 7. Mapa de ubicación del proyecto de investigación de la Universidad Peruana Unión. ..	37
Figura 8. Agitación en la prueba de jarras, Extracción y centrifugado de la solución de arcilla sódica.....	40
Figura 9. Agitación, centrifuga y sales cuaternarias de amonio.	41
Figura 10. Flujograma de proceso de obtención de Fibra lignocelulósica de naranja	42
Figura 11. Proceso de secado, molienda, tamizado y fibra de naranja como producto final	43
Figura 12. Equipo de microscopia de barrido de la Universidad Nacional de Ingeniería.....	44
Figura 13. Difracción de rayos de la organoarcilla bentonita.....	45
Figura 14. Material (Arcila, fibra y organoarcilla) en distintas concentraciones.	48
Figura 15. Insumos para la preparación de filtros en forma de disco	50
Figura 16. Secado de la mezcla en la estufa una $T^{\circ} 60^{\circ}$	50
Figura 17. Proceso de tamización	51
Figura 18. Compresión de filtros en forma de disco en prensa hidráulica computarizada.	52
Figura 19. fabricación de Filtro de en forma de disco	52

Figura 20. Mufla en el proceso de Calcinación	54
Figura 21. Recolección de datos de las características de los filtros	54
Figura 22. Equipos del Sistema de filtración.....	56
Figura 23. Flujograma general del diseño experimental	59
Figura 24. Flujograma de procedimiento del diseño de la investigación.....	60
Figura 25. Análisis por difracción de rayos X de bentonita sódica	63
Figura 26. Análisis de microscopia de barrido de Montmorillonita	65
Figura 27. Análisis de microscopia de barrido de la fibra de lignocelulosa de naranja.....	66
Figura 28. Comportamiento de la compresión del biofiltro 1	66
Figura 29. Comportamiento de la compresión biofiltro 2	67
Figura 30. Comportamiento de la compresión biofiltro 3.....	68
Figura 31. Comportamiento de la compresión biofiltro 4.....	68
Figura 32. Comportamiento de la compresión biofiltro 5.....	69
Figura 33. Resultado del comportamiento durante la compresión de los cinco filtros.....	70
Figura 34. Resultado de las características de los filtros después de la compresión y calcinación a 950°C durante 24 horas.	71
Figura 35. Resultados de la filtración vs Tiempo	72
Figura 36. Diagrama de Bareto para Cuantificación de Arsénico (mg/L)	75
Figura 37. Resultados de diagrama de medias marginales entre Arsénico y Organoarcilla bentonita	76
Figura 38. Resultados de diagrama de medias marginales entre Arsénico y Fibra lignocelulósica de naranja.....	77
Figura 39. Diagrama de contorno para la cuantificación de arsénico (mg/L)	78

Figura 40. Diagrama de superficie de respuesta para la cuantificación de Arsénico (mg/L).....	78
Figura 41. Resultados para la remoción de Arsénico (%).	81
Figura 42. Diagrama de contorno para la remoción de arsénico (%)	82
Figura 43. Diagrama de superficie de respuesta para la remoción de Arsénico (%)	82
Figura 44. Diagrama de concentración de medias para la remoción del Arsénico mediante organoarcilla bentonita (%)	85
Figura 45. Diagrama de concentración de medias para la remoción del Arsénico mediante Fibra lignocelulósica de naranja (%).....	86
Figura 46. Resultados Transformación de Caja-Cox de Variable para la cuantificación de Arsénico (mg / L).....	105
Figura 47. Resultados Transformación de Caja-Cox de Variable para la remoción de Arsénico (%).....	107
Figura 48. Resultado de la variación de la conductividad durante el pre y post tratamiento.....	108
Figura 49. Resultado de la variación del pH durante el pre y post tratamiento.....	109
Figura 50.Resultado de la variación de la temperatura durante el pre y post tratamiento.	109
Figura 51. Filtros en forma de disco	110
Figura 52. Filtros de base de organoracilla y fibras de naranja	110
Figura 53. Pesado del filtro una vez terminada la calcinación en la mufla.	111

RESUMEN

Filtro de Arcilla es un dispositivo casero de tratamiento de agua que potabiliza agua contaminada, es de fácil elaboración, de bajo costo, una alternativa de tecnología en la purificación de agua contaminada mediante filtros ecológicos fabricados a base de arcilla natural, organoarcilla modificada y residuos de naranja. El siguiente trabajo tiene por objetivo la aplicación de un microfiltro a base de organoarcilla y partículas lignocelulosas de naranja para adsorción de arsénico en aguas contaminadas. Así mismo se fabricaron cinco filtros, cada uno con distintas concentraciones de organoarcilla (modificada) y fibras lignocelulosa de naranja en 100g de Arcilla Bentonita. Una vez diseñado se evaluó la capacidad del filtro para remover Arsénico (Ar) desde soluciones sintéticas, los ensayos de adsorción se realizaron teniendo como concentración inicial 3362.254 mg/L de arsénico (Ar). Se trabajó con 3 niveles organoarcilla bentonita (5g/100g, 7.5g/100g y 10g/100g) y fibra lignocelulósica de naranja (10g/100g, 20g/100g y 30g/100g) de concentración. Los resultados obtenidos de organoarcilla fue: la composición química de la arcilla tipo bentonita es de Dioxido de silicio del Cuarzo y Cristobalito. Con sistema de cristal tetragonal y exagonal, teniendo como mejor resultado de la distancia interlaminar de capas en un Angulo de $2\theta = 7.20^\circ$, con una distancia de 12.27 (Å) y 1,227 nm distancia interlaminar. Las pruebas para la remoción de aguas contaminadas con arsénico (Ar) se obtuvo de acuerdo al modelo estadístico y como resultado al tratamiento tuvo una eficiencia del 73.2%, teniendo como principal factor determinante la organoarcilla. No obstante, demostrando que el modelo estadístico es estadísticamente significativo.

Palabras claves: Organoarcilla, Remoción, filtros, adsorción, Arsénico, lignocelulosa de naranja.

ABSTRACT

Clay Filter is a homemade water treatment device that makes water contaminated, easy to manufacture, low cost, an alternative technology in the purification of contaminated water through ecological filters manufactured with natural clay, modified organo clay and residues of orange. The following work aims to apply a microfilter based on organoclay and lignocellulosic orange particles for adsorption of arsenic in contaminated water. Likewise, five filters were manufactured, each with different concentrations of organo clay (modified) and orange lignocellulose fibers in 100g of Natural Clay. Once designed, the ability of the filter to remove Arsenic (Ar) from synthetic solutions was evaluated. The adsorption tests were carried out with an initial concentration of 3362.25 mg / L of arsenic (Ar). We worked with 3 bentonite organo clay levels (5g / 100g, 7.5g / 100g and 10g / 100g) and orange lignocellulosic fiber (10g / 100g, 20g / 100g and 30g / 100g) of concentration. The results obtained from organo clay was: the chemical composition of the bentonite type clay is of Dioxide of silicon of Quartz and Cristobalito. With tetragonal and hexagonal glass system, having as best result the interlaminar distance of layers in an angle of $2\theta = 7.20^\circ$, with a distance of 12.27 (Å) and 1,227 nm interlaminar distance. The tests for the removal of water contaminated with arsenic (Ar) was obtained according to the statistical model and as a result the treatment had an efficiency of 73.2%, having as a main determining factor the organo clay. However, showing that the statistical model is statistically significant.

Keywords: Organoclay, Removal, filters, adsorption, Arsenic, orange lignocellulose.

1. CAPITULO I

1.1. PROBLEMA

Según el Programa de Naciones Unidas para el Desarrollo (PNUD), indica que más de 1.100 millones de personas en el mundo carecen agua potable y 31 países padecen escasez de ella y dos de cada cinco personas no cuentan con instalaciones adecuadas de saneamiento. Así mismo una de cada tres personas en el mundo no dispone de agua suficiente para satisfacer sus necesidades diarias. Por lo tanto, se estima que para el año 2050 se espera que al menos un 25% de la población mundial viva en un país afectado por escasez crónica y reiterada de agua dulce y una de cuatro personas se verá afectado. (ANA, 2019 y PNUD, 2016)

En la actualidad, la contaminación ambiental, es uno de los problemas de salud más críticos que afrontan los países en desarrollo en todo el mundo. Entre los principales agentes contaminantes está el arsénico (As), el cual es uno de los 20 elementos más comunes de la corteza terrestre debido a su carácter toxico (Ale, Villa y Del Carmen, 2018)

Según OMS (2018) dicha contaminación de agua ocurre en niveles primario, secundario y terciario, poniendo en riesgo la salud pública.

En el Perú a pesar de tener las amazonas, el rio más caudaloso del planeta. El Titicaca, el lago navegable más alto del mundo. Además, cuenta con miles de lagunas y cientos de ríos, con la mayor cantidad de glaciares tropicales del mundo y su costa del pacifico posee una gran diversidad hidrológica; pero en la realidad los recursos hídricos disponibles no son administran adecuadamente a falta de un manejo adecuado en su preservación y tratamiento con tecnologías de innovación. (ANA, 2019)

En el caso de los distritos de Lima, La Oroya y Juliaca, la concentración de arsénico encontrada fue en el rango de 13 a 193 mg/L para las aguas subterráneas y superficiales, más alto que el límite de 10 mg/L según lo recomendado por la OMS.

EPA redujo el límite para el arsénico en el agua potable de 50 a 10 ppb (partes de arsénico por billón de partes de agua). La OSHA ha establecido un límite de exposición promedio de 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (10 microgramos de arsénico por metro cubico) para arsénico en el aire de lugares de trabajo que usan arsénico inorgánico.

Una preocupación es la contaminación del agua, que proviene de la presencia de altos niveles de arsénico trae como consecuencias enfermedades tales como cáncer, problemas dérmicos (cambio de pigmentación y lesiones cutáneas), planta de los pies (hiperqueratosis), diabetes mellitus (DM), desordenes del sistema nervioso, hipertensión arterial (HTA), anemia megaloblástica, alteraciones del hígado y enfermedades cardiovasculares; aproximadamente en cinco años puede sufrir cáncer de piel, vejiga y pulmón (Larios, Gonzales y Morales, 2015; Ale, 2017)

En la región Tacna, estudios realizados a la cuenca hidrográfica-Sama, desde abril y junio del 2017 se realizó un muestreo probabilístico, donde existieron diferencias estadísticamente significativas ($p \leq 0.05$) entre las concentraciones promedio de arsénico total en cada mes (0.0731; 0,29835; 0,287 y 0.711 mg.L^{-1}) donde se superó el valor permisible por la norma ambiental de regulación utilizada (0,01 mg.L^{-1}) (Morales et al, 2017).

Los efluentes vertidos son provenientes de actividades antropogénicas como es el caso de metalurgia, minería, curtiembre, refinería, fabricación de baterías, pintura y la agricultura. El Hg, Ar (II) Cu (II), Pb (II), Cr (II), y Cd (II) son iones de metales pesados. Para este trabajo se eligió

el Arsénico para los pedimentos de adsorción debido a los graves riesgos que puede causar a la salud humana al entrar en contacto. (Meza y Mallaupoma, 2018)

La minería para el Perú es una actividad que impulsa el crecimiento económico; al mismo tiempo produce oportunidades a la población; los impactos positivos son de beneficio nacional (World Bank,2005).

Sin embargo, Garay (2009) afirma que la extracción minera es unas de las actividades más peligrosas para el ambiente, ya que produce impactos negativos como la disposición de sus efluentes líquidos y sólidos, que son vertidos directamente sin tratamiento adecuado, lo cual constituye un potencial peligro para los seres vivos. Los residuos contaminan aguas superficiales y subterráneas, acidificando el medio e incorporando metales pesados, así como partículas en suspensión que se acumulan y sedimentan (Jaramillo y Flores, 2002; Nina,2008; Glave, 2007)

Ante esta situación y para mejorar el tratamiento aguas contaminadas con metal, es importante el estudio de alternativas de reducción mediante la adsorción de metales pesados con tecnologías amigables, económico y de fácil manejo.

1.2. Planteamiento del problema

¿En qué medida la adsorción de arsénico empleando biomicrofiltros a base de Organoarcilla y partículas lignocelulosa de naranja será eficiente en aguas contaminadas?

Existen métodos convencionales para tratar el agua son: Intercambio iónico, precipitación, filtración, reducción, tratamiento electroquímico y otras tecnológicas como recuperación por evaporación y de membrana, son de alto costo y son ineficaces principalmente cuando los metales están en concentraciones mínimas (Cruz, 2013)

1.3. Justificación

En las partes urbanas en su mayoría, las personas que no cuentan con agua potable se ven en la necesidad de tomarla en fuentes naturales, está convirtiéndose en un riesgo para su salud pública, por ello hay la necesidad de implementar nuevas técnicas y estrategias que ayuden el proceso de purificación de agua para el consumo humano, una de estas técnicas es el uso del filtro de arcilla, hecho con tecnologías simples, eficientes, de bajo costo, aprovechando el uso de arcillas existentes en la región y que será socialmente aceptable para la eliminación de aguas contaminadas por arsénico, esta tecnología permitirá menguar parte del problema, sin pretender con esto solucionar el problema del agua, que llevan a cabo los gobiernos de la región, sino atenuar la situación para evitar el agravamiento de la degradación de la calidad de vida de la población principalmente de forma general (Soriano, 2014).

Con la aplicación de organoarcilla se llevará a cabo el proceso de adsorción que es una técnica adecuada para la eliminación de contaminantes inorgánicos y orgánicos del agua contaminada, que tiene las ventajas significativas como el bajo costo, disponibilidad, rentabilidad, eficiencia y efectividad a comparación de otras técnicas (Kashif, 2016).

La cita mencionada es del libro de Levítico 25:23 “Además, la tierra no se venderá en forma permanente, pues la tierra es mía; porque vosotros sois forasteros y peregrinos conmigo”. Con esta cita bíblica se puede apreciar que por lo tanto es dueño de las cosas que se encuentran sobre la faz de la tierra; el estar aquí en la tierra no es para destruir sino para apreciar las bondades de la creación del Todopoderoso. Con esta investigación se busca el uso de la ciencia y tecnología para minimizar los deterioros ocasionados por las actividades antropogénicas.

1.4. Objetivos

1.4.1. Objetivo general

Evaluar la adsorción de arsénico en agua contaminada empleando biomicrofiltros a base de organoarcilla y partículas lignocelulósicas de naranja.

1.4.2. Objetivos específicos

- ✓ Caracterizar las propiedades de las organoarcilla por método de hidrólisis química.
- ✓ Desarrollo de un biomicrofiltros para la remoción a diferentes concentraciones a organoarcilla y fibra lignocelulosa de naranja para la adsorción de arsénico en solución acuosa.
- ✓ Aplicar el diseño de experimento factorial en la influencia de fibras lignocelulósicas de naranja y la organoarcilla en la cuantificación y remoción del arsénico.
- ✓ Determinar los parámetros (pH, conductividad y T°) del mejor tratamiento.

2. CAPITULO II

REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.1. Antecedentes

Se investigó la activación química de organoarcillas y su aplicación en la eliminación de los metales pesados, el uso de arcillas activadas, es uno de los métodos de tratamiento prometedor que se está investigando. En el trabajo se estudió la capacidad de remoción de níquel (II) de soluciones sintéticas manipulando arcillas modificadas químicamente. En cuanto al proceso de modificación química, se muestra que el uso de una sal de sodio aumenta la capacidad de intercambio catiónico de 32 meq/100 g de arcilla a 50 meq/100 g de arcilla. Esto es debido al cambio del espacio interlamilar entre las capas de la arcilla.

Rosales (2012) evaluó el efecto del pH y el número de filtradas con silicato natural y modificada a valores de pH 2, 4, 6, 8 y 10; encontrando que la máxima remoción se llevó a cabo a pH de 2. En cuanto a la concentración inicial de la solución de Cr(VI), se evaluaron cinco concentraciones 20, 30, 40, 50 y 60 mgL⁻¹ con un pH de 2, donde a 20 mgL⁻¹ obtuvo una mayor remoción; por lo cual realizó una prueba de variación de grosor del disco, los grosores de disco que utilizó fueron 0,5, 0,7 y 0,9 cm.; utilizando una solución de Cr (VI) a 20 mgL⁻¹ con un pH=2, encontrando que la mayor remoción se obtuvo con el disco de 0,9 cm después de 60 filtraciones.

Para la medición de la capacidad de remoción de níquel (II) utilizando la arcilla activada, se prepararon varias soluciones sintéticas de níquel usando 1 g/l de níquel (II) y se varió el pH y la concentración de arcilla. Los resultados muestran que 94,6 mg de níquel (II) fueron removidos por gramo de arcilla activada con un tamaño de partícula igual a 382 nm. Como el tamaño de partícula de arcilla natural fue igual a 2252,7 nm, mientras que para la arcilla activada se tiene un

valor igual a 381,9 nm, evidenciando una disminución del tamaño de partícula cuando se realiza un proceso de purificación y activación de la arcilla.

Así mismo en el presente trabajo se estableció experimentalmente que las condiciones bajo las cuales se alcanza el mayor porcentaje de remoción de níquel (II) e igual a 91,9% es con una arcilla activada con una solución de cloruro de sodio 2 M y las condiciones de remoción son pH 8,0 y una concentración de arcilla en la solución del 1% (m/v). La arcilla activada presenta una mayor eficiencia de remoción de níquel (II) a un bajo costo debido a que su proceso de obtención es sencillo, rápido y no requiere de ningún equipo especializado (Rosas y Guerrero, 2014).

Por otro lado, Mathialagan y Viraraghavan (2003) desarrollaron una investigación en la Facultad de ingeniería de la Universidad de Regina- Canadá, donde aplicaron un adsorbente de bajo costo, vermiculita, para la eliminación de cadmio de soluciones acuosas. Los autores examinaron los efectos del pH y el tiempo de contacto en el proceso de adsorción. Se encontró que el pH óptimo para la adsorción era pH 6. La concentración de cadmio residual alcanzó el equilibrio en cuatro horas y la tasa de adsorción de cadmio por vermiculita fue rápida en la primera hora del tiempo de reacción. El modelo de pseudo segundo orden de Ho describe mejor la velocidad de reacción. Lote experimentos de adsorción conducidos a temperatura ambiente (22 y 18°C) mostró que el patrón de adsorción siguió a la isoterma de Freundlich modelo. La eliminación máxima de cadmio obtenida de los estudios por lotes fue del 96%. El modelo de Thomas se usó para describir los datos de adsorción de estudios de columnas. En general, los resultados mostraron que la vermiculita podría ser considerada como un posible adsorbente para la eliminación de cadmio de las soluciones.

Asimismo, López, (2013) estudió la difracción de Rayos X es una técnica de caracterización que proporciona información estructural detallada; todos los sólidos cristalinos poseen un único difractograma característico. Para conocer la estructura sólida de los adsorbentes se empleó un difractómetro de rayos X marca PANalytical, modelo X'Pert PRO equipado con un detector X'celerator. Se utilizó un paso de 0.0167° con 2θ de 10 a 100° , a 200 segundos por paso. El equipo fue operado con longitud de onda de 1.54056 \AA , corriente de 40 kV e intensidad de 30 mA.

El análisis de las fases mineralógicas fue de gran importancia, pues gracias a esto se puede ver la calidad de la organoarcilla y por ello se ha tenido que realizar el análisis de difracción de rayos X (método de polvos), donde los difractogramas de los resultados son muy detallados con respecto a los diferentes minerales que componen esta muestra. Este análisis se realizó en la Facultad de Ciencias Físicas de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos (UNMSM) marca RIGACU, modelo MINIFLEX (Rojas y Zárate, 2015)

2.2. Marco legal

El Perú, posee normativas encaminadas a lograr la adecuación ambiental de las diferentes actividades económicas desarrolladas en el país, existiendo para ello leyes, reglamentos, disposiciones, protocolos entre otros. Para el desarrollo de la investigación se tiene en cuenta la siguiente normatividad.

“Constitución Política del Perú- contempla en su Art. 67- (29/12/1993)”: Artículo 67°. “El estado determina la Política Nacional del Ambiente”. Promueve el uso sostenible de sus recursos de forma responsable pensando en futuras generaciones.

“**Ley N° 28611** (Ley General del Ambiente). “Artículo 5°- Los recursos naturales constituyentes patrimonio de la Nación. Su protección y conservación pueden ser invocadas como causa de necesidad pública, conforme a ley”. “Artículo 24°- Toda actividad humana que implique construcciones, obras, servicios y actividades, así como las políticas, planes y programas públicos susceptibles de causar impactos ambientales de carácter significativo, está sujeto, de acuerdo a ley, al sistema Nacional de Evaluación de Impacto Ambiental- SEIA, las cuales son administradas por la autoridad Ambiental Nacional”.

“**Decreto Supremo 004-2017-MINAM: Aprueban los Estándares Nacionales de Calidad Ambiental (ECA) para Agua**”: El objetivo principal de dicho decreto es “establecer el nivel de concentración o el grado de elementos, sustancias o parámetros físicos, químicos y biológicos presentes en el agua, en su condición de cuerpo receptor y componente básico de los ecosistemas acuáticos, que no representa riesgo significativo para la salud de las personas ni para el ambiente” (Ministerio del Ambiente [MINAM], 2017).

“**A3. Aguas que pueden ser potabilizadas con tratamiento avanzado** Entiéndase como aquellas aguas destinadas al abastecimiento de agua para consumo humano, sometidas a un tratamiento convencional que incluye procesos físicos y químicos avanzados como precloración, microfiltración, ultra filtración, nanofiltración, carbón activado, ósmosis inversa o procesos equivalentes establecidos por el sector competente.”

b) **Subcategoría B:** “Aguas superficiales destinadas para recreación Entiéndase como aquellas aguas destinadas al uso recreativo que se ubican en zonas marino costeras o continentales. La amplitud de las zonas marino costeras es variable y comprende la franja del mar entre el límite

de la tierra hasta los 500 m de la línea paralela de baja marea. La amplitud de las zonas continentales es definida por la autoridad competente”:

Categoría 1: Poblacional y Recreacional

Subcategoría A: Aguas superficiales destinadas a la producción de agua potable.

Parámetros	Unidad de medida	A1	A2	A3
		Aguas que pueden ser potabilizadas con desinfección	Aguas que pueden ser potabilizadas con tratamiento convencional	Aguas que pueden ser potabilizadas con tratamiento avanzado
FÍSICOS- QUÍMICOS				
Aceites y Grasas	mg/L	0,5	1,7	1,7
Cianuro Total	mg/L	0,07	**	**
Cianuro Libre	mg/L	**	0,2	0,2
Cloruros	mg/L	250	250	250
Color (b)	Color verdadero Escala Pt/Co	15	100 (a)	**
Conductividad	(μ S/cm)	1 500	1 600	**
Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO ₅)	mg/L	3	5	10
Dureza	mg/L	500	**	**
Demanda Química de Oxígeno (DQO)	mg/L	10	20	30
Fenoles	mg/L	0,003	**	**
Fluoruros	mg/L	1,5	**	**
Fósforo Total	mg/L	0,1	0,15	0,15
Materiales Flotantes de Origen Antropogénico		Ausencia de material flotante de origen antrópico	Ausencia de material flotante de origen antrópico	Ausencia de material flotante de origen antrópico
Nitratos (NO ₃ ⁻) (c)	mg/L	50	50	50
Nitritos (NO ₂ ⁻) (d)	mg/L	3	3	**
Amoniaco- N	mg/L	1,5	1,5	**
Oxígeno Disuelto (valor mínimo)	mg/L	≥ 6	≥ 5	≥ 4
Potencial de Hidrógeno (pH)	Unidad de pH	6,5 – 8,5	5,5 – 9,0	5,5 - 9,0
Sólidos Disueltos Totales	mg/L	1 000	1 000	1 500
Sulfatos	mg/L	250	500	**
Temperatura	°C	Δ 3	Δ 3	**
Turbiedad	UNT	5	100	**
INORGÁNICOS				
Aluminio	mg/L	0,9	5	5
Antimonio	mg/L	0,02	0,02	**
Arsénico	mg/L	0,01	0,01	0,15

Figura 1. Aguas superficiales destinadas a la producción de agua potable.

2.3. La contaminación y el medio ambiente

Existe observación especial de los contaminantes de metales pesados en el entorno ambiental. Debido a que los metales pesados no son biodegradables, ciertas concentraciones de metales pueden tener un impacto en los seres vivos y entornos naturales y pueden amenazar la salud pública al ingresar a la cadena alimentaria (Uluturhan y Kucuksezgin, 2007; Wang, Xu, Sun, Liu, y Li, 2013).

Según Villanueva (2016) la existencia de los contaminantes en el ambiente, desde el siglo pasado es considerada como nuevo tipo de contaminantes, los productos de la industria química y farmacéutica, porque su presencia es persistente en el ambiente, los cuales tienden a producir riesgos a la salud humana.

La introducción de sustancias en el ambiente es través de fenómenos naturales y actividades humanas (Abollino, Giacomino, Malandrino, y Mentasti, 2007). Los contaminantes del suelo tienen un proceso dinámico que depende de sus características químicas y biológicas, así como de parámetros ambientales (Panuccio, Sorgona, Rizzoy Cacco, 2009). Los contaminantes en el medio ambiente pueden estar presente en distintas fases, los cuales actúan como depósito de elementos en el entorno (Panuccio y otros, 2009).

2.4. Contaminación del agua

Los sistemas acuáticos naturales pueden estar ampliamente contaminados con metales pesados que son liberados de actividades domésticas, industriales y otras actividades producidas por el hombre (Baby y otros, 2010). La contaminación en los ambientes acuáticos es uno de los problemas ambientales más importantes que altera dicho medio (Borja y otros, 2010; Pascual y otros, 2012; Schwarzenbach y otros, 2006).

Una vez que los metales pesados ingresan al medio acuático, tienden a ser absorbidos en partículas suspendidas y se acumulan en los sedimentos a las orillas de los cuerpos de agua y por consiguiente estas alterando me medio ambiente (Chen, Ju, Chen, y Dong, 2016).

Según Castillo (2015), la contaminación del agua por la minería en el Perú sigue siendo una de las principales causas de conflictos socio-ambientales, principalmente en aquellas minas donde se extrae los minerales a cielo abierto y están ubicadas en las cabeceras de cuencas hidrográficas.

2.5. Contaminación por metales pesados por la industria minera.

El drenaje en la mina de las aguas ácidas se forma cuando los materiales geológicos que contienen sulfuros metálicos están expuestos a medios oxidantes; los lixiviados producto de estos tienden a contaminar cuerpos de aguas superficiales (Skousen, Jeffrey G., Sexstone, A y Ziemkiawicz, 2000).

Las industrias mineras durante el procesamiento del mineral, por lo general ocasiona cambios en sistemas hidrológicos; cuerpos de agua superficiales; depósitos de agua superficiales y contaminación atmosférica. Los impactos ambientales generados por la minería pueden ser, tanto de escala regional como local. (Guimarães, 2007)

La existencia de los metales pesados en el agua es la causa de varias enfermedades a nivel mundial, como la enfermedad de iItai-itai (intoxicación por cadmio), la intoxicación con ácido arsenioso y el asma y otros (Matsuo, 2003; Fu y Wang, 2011).

La acumulación de metales pesados puede tener efectos devastadores sobre el equilibrio ecológico del ambiente receptor y una diversidad de organismos acuáticos (Farombiy otros, 2007;

Vosyliene y Jankaite, 2006). Entre las especies animales, los peces son los habitantes que no pueden escapar de los efectos perjudiciales de estos contaminantes (Olaifa et al, 2004)

Estos elementos pueden generar cambios en las interacciones entre los parámetros físicos, químicos y biológicos de un determinado ecosistema, debido a sus propiedades de persistencia en el ambiente, bioacumulación y biomagnificación en la cadena trófica, causando serios problemas toxicológicos para los organismos vivos (Guimarães, 2007).

La eliminación de metales pesados como cadmio, plomo, níquel, cromo y cobre a partir de una solución acuosa es necesaria debido a la frecuente aparición de estos metales en las corrientes residuales de la minería y otros. Este problema ha recibido considerable atención en los últimos años (Potgieter, Potgieter-Vermaak, y Kalibantonga, 2006).

Metales Pesados

Grupo de metales pesados: Hay dos grupos de metales pesados. Los que encontramos en el ambiente en pequeñas proporciones, para el desarrollo de la vida, en grandes concentraciones es toxica. Dentro de este grupo se encuentran Co, Ar, Fe, Mn, Mo, Se, V, Zn, y Cu.

Los metales pesados no esenciales: metales cuya presencia en determinadas cantidades en los seres vivos, provocan disfunciones en sus organismos vivos. Son principalmente: Cu, Cd, Cu, Hg, Ni, Be, Pb, Sb, Ti y Sn.

i. Cadmio (Cd)

El cadmio es un metal de color blanco, dúctil, su densidad relativa es 8.65 a 20°C, de valencia química 2, Punto de fusión es de 320.9°C y ebullición de 765°C (Fonseca y Tovar, 2008). Generalmente este mineral está presente en bajas concentraciones en el

medio ambiente en forma de sales como sulfato de cadmio ($3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$). Sin embargo, la actividad antropogénica ha incrementado considerablemente esas concentraciones. Puede recorrer extensas distancias como el polvo desde el punto de emisión hasta su acumulación en muchos organismos por la acción del aire, y acumularse en bajos niveles en los vegetales (WHO, 2018); y a nivel de la corteza terrestre se distribuye aproximadamente 0.1 mg/kg de cadmio y las concentraciones más altas se acumulan en las rocas sedimentarias, aproximadamente 15 mg de cadmio/kg (Tchounwou, Yedjou, Patlolla, y Sutton, 2012).

Por ello, es importante conocer la distribución del cadmio en la fase sólida y en solución para predecir la movilidad y persistencia de ésta en el ambiente, como también para el uso adecuado de tecnologías para su remoción (Panuccio, y otros, 2009).

ii. Plomo (Pb)

Es un metal denso (11,29 g/cm³) del grupo de los metales, maleable, de estado sólido y de color azul grisáceo. Tiene dos estados de oxidación (Pb^{2+} y Pb^{4+}), ambos son estables. Es un pésimo conductor de electricidad. Punto de fusión 327°C y de Ebullición 1744°C (da Silva, 2010). Este metal también es anfótero, forma sales de plomo (Fonseca y Tovar, 2008).

En la atmosfera forma parte de la materia particulado, encontramos en forma de óxidos y carbonatos. Estas partículas pueden ser transportados por el viento y sedimentar por gravedad; el plomo en pH ácidos contamina las aguas subterráneas, en lixiviación y así mismo puede causar daños a la salud humana (Jiménez, 2012; Fu y Wang, 2011).

iii. Arsénico

Es un elemento de la tabla periódica, su concentración en las rocas varía de 0.5 a 2,5 mg/kg. En altas concentraciones ubicamos en sedimentos arcillosos y fosforitas de grano más fino. El estado de oxidación -3,0. +3 y +5 y se moviliza a través de reacciones naturales de meteorización geoquímicas, emisiones volcánicas y otras antropogénicas. Los problemas a consecuencia de arsénico ambiental, sin embargo, las actividades de la industria minera la quema de combustible fósiles, el uso de las pesticidas de arsénico, herbicidas y desecantes de cultivos (Mohan y Pittman, 2007).

2.6. Características y propiedades de las arcillas

2.6.1. Arcilla

Se denomina así a los materiales que poseen un tamaño de partícula de 2 micrómetros (25,400 micras = 1 pulgada); de igual manera se les considera a los minerales ya que estos poseen similar composición y característica estructural, poseen características propiedades de adsorción por los iones hidroxilo (Osorio et al 2004 y Kashif, 2017).

Estas pequeñas partículas obtienen una variedad de características tales como la plasticidad, contracción ante el fuego, finura del grano, así como cohesión y decoración que lo logra con la capacidad de superficie (Odoma, Obaje, Omada, Idakwo, y Erbacher, 2013).

Las arcillas son aluminosilicatos hidratados que están compuestas por pequeños granos de minerales, cristales, así como óxidos de metales (Mockovciakova y Orolinova, 2009); ante tales cualidades descritas, las arcillas se dividen en grupos como esmecitas (montmorillonita, saponita), mica (illita), caolinita, vermiculita, serpentina, pirofilita (talco) y sepiolita, etc., Tales fueron clasificados por primera vez por Grim, en 1962 (Murray, 2007). Además, estas poseen una

estructura porosa con un área superficial muy alta, mediante esto permite fuertes interacciones físicas y químicas, estas se deben a la repulsión electrostática, la adsorción y cristalinidad (Kashif, 2017).

La arcilla, una materia prima natural de grano fino, ha tomado relevancia debido a su uso como un adsorbente eficaz para rastrear los iones de metales pesados presentes en la solución acuosa durante más de una década. La arcilla tiene una propiedad para mostrar plasticidad a través de un rango variable de contenido de agua, que puede endurecerse cuando se seca (Das, 2012). La arcilla se dispersa uniformemente y forma una mezcla al entrar en contacto con el agua, porque las moléculas de agua se sienten fuertemente atraídas por las superficies minerales de la arcilla. La mezcla de arcilla y agua da como resultado una forma de lodo, que puede moldearse en la forma deseada y secarse para formar un sólido relativamente rígido. Debido a esta propiedad, la cerámica y las industrias de cerámica solían producir artículos como platos, tazas, pipas y juguetes para niños (McConnell y Abel, 2015).

2.6.2. **Bentonita**

Las bentonitas son filosilicatos adsorbentes de aluminio, compuestas por 78 a 85 % de minerales arcillosos y como impurezas del 15% y 22 % (Impiccini y Vallés, 2011). Las cuales presentan una capacidad de absorber grandes cantidades de agua aumentando su espesor de tanto como 12-15 veces su volumen en seco y una alta capacidad de intercambio de cationes. La composición química del mineral de la arcilla está formada por una combinación de hojas tetraédricas de sílice y octaédrico aluminio (Abida, y otros, 2018). Algunas arcillas de bentonita (Bt) que son ricas en montmorillonita (Mt) son suaves, ya que es un mineral que forma cristales microscópicos, la primera capa de Mt se compone de dos sílices tetraédrica y una capa octaédrica

alúmina centrales. Sustitución isomórfica (por ejemplo, Al $3+$ en lugar de Si $4+$ en la capa tetraédrica y Mg $2+$ al lugar de $3+$ en la capa octaédrica) crea una carga negativa neta que esta deslocalizada sobre las capas de arcilla mineral. Las cargas negativas se neutralizan mediante cationes intercambiables en la capa intermedia, tales como H $+$, Na $+$, K $+$, Mg $2+$ y Ca $+$. Los cationes están fuertemente hidratados en presencia de agua dando un carácter hidrófilo a la superficie mineral de arcilla. Además, como los minerales de arcilla y arcilla tienen partículas primarias con al menos una dimensión en la escala manométrica, que puede ser considerado como nanomaterial de origen geológica. (Farid, et al, 2016) Hay diferentes tipos de bentonita que se nombran con respecto a la presencia de dominante elemento en ellos, tales como calcio, potasio, aluminio y sodio. Debido a su área de superficie altamente específica, alta capacidad de intercambio catiónico, alta abundancia y de bajo precio, los minerales de arcilla pueden ser usada como adsorbentes eficaces.

2.6.3. Dolomita.

La dolomita, denominada de esa forma en honor al geólogo francés Deodat Dolomieu, es un mineral compuesto de carbonato de calcio y magnesio. La dolomita es un mineral bastante común en las rocas sedimentarias continentales y marinas, se puede encontrar en capas de varios cientos de metros, y es uno de los minerales más difundidos en las rocas sedimentarias carbonatadas; se forma por la acción del agua rica en magnesio, sobre depósitos calcáreos, en donde se produce una progresiva sustitución del calcio por el magnesio; a este proceso se le denomina dolomitización, y es un caso concreto de los procesos de sustitución en general o metasomatismo (sustitución de una sustancia por otra), también se forma por actividad hidrotermal (Farid, et al, 2016)

2.6.3.1. Composición química

Composición química depende en gran proporción del tipo de formación y lugar de origen de la bentonita. Por lo que, según estudios realizados, se ha considerado un rango de elementos constituyentes en forma de óxidos (Largo y Villamarin, 2013).

Tabla 1. Constituyente de la bentonita

SiO ₂	Al ₂ O ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	H ₂ O
47.9-51.1	20-27.1	0.2-1.4	2.1-6.6	1-3.7	0.2-3.7	0.3-0.8	17.1-23.7

2.6.4. Tipos de Bentonita

Existen dos tipos de bentonitas y son:

a. Bentonitas clásicas.

Según Rojas y Zarate (2015) Son conocidas también como arcillas sub-bentonitas, son decolorantes naturales y activas. En ellas es permutable el ión calcio. Se diluyen al sumergirse en agua y tienen poca capacidad de adsorber, la cual presenta baja capacidad de expansión.

b. Bentonitas sódicas

Se identifican por su excepcional afinidad por el agua y su capacidad de hinchamiento en su estructura, logrando aumentar hasta quince veces su volumen y cinco veces en peso. En ella es permutable del ión sódico (Rojas y Zarate, 2015).

2.6.5. Montmorillonita

El componente principal de la montmorillonita (MMT) es la bentonita, se encuentra en las cenizas volcánicas, una de sus características más importantes es hidrofílico ya que puede adsorber hasta 7 veces su peso cuando entra contacto con el agua. El crudo no ha sido utilizado como un adsorbente por su naturaleza hidrofílica en cambio sus formas modificadas han sido utilizadas por tener mayor área y superficie y mayor capacidad de adsorción (Mesa, 2018 y Uddin 2017)

La montmorillonita es un filosilicato de 2:1, por que posee una lámina octahedral central de alúmina fusionada entre dos hojas tetrahédricas silíceas externas (Figura 1). El espesor de lámina de silicato es de aproximadamente 1 nm, y sus dimensiones laterales pueden variar de 30 nm a varias micras. La distancia entre capas es de 9,5 Å aproximadamente. El apilamiento de las capas conlleva a una regular separación debida a las fuerzas de Van de Waals (ver Figura 2). La sustitución isomórfica dentro de las capas (por ejemplo, Al⁺³ remplazado por Mg⁺² o Fe⁺²) genera cargas negativas que son equilibrados por cationes alcalinos dentro de las galerías. (Salam, Kosa, Al-Beladi, 2017 y Uddin, 2017)

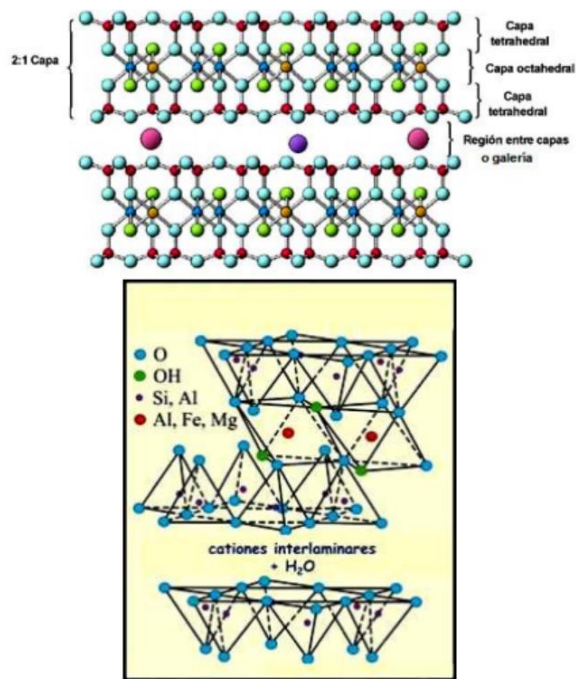


Figura 2. Estructura de tipo 2:1 de la Montmorillonita

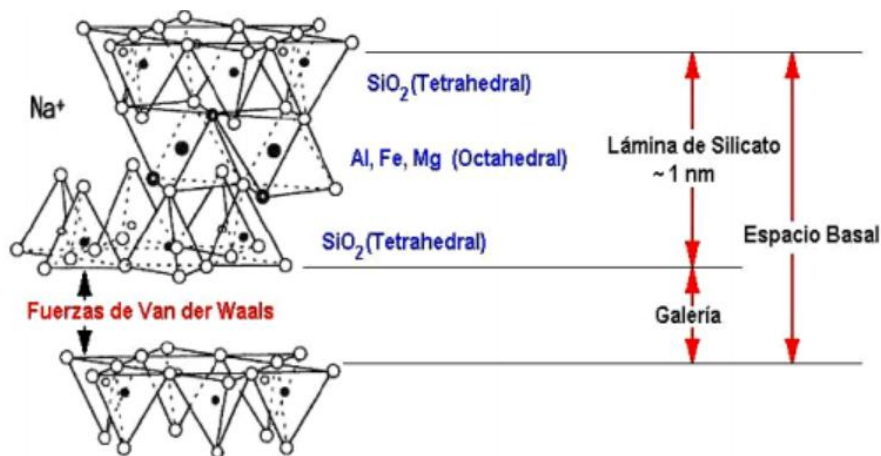


Figura 3. Fuerzas de Van der Waals -Montmorillonita

2.6.6. Organoarcilla

Son estructuras que se obtienen de las arcillas, las cuales son modificadas mediante la manipulación controlada químicamente, de acuerdo al tipo de aplicación requerida. Bergaya, Lagaly y Vayer, 2013; pitkethly 2004). Las sales cuaternarias de amonio (NR_4^+) son los

compuestos orgánicos más ampliamente utilizados como modificadores o surfactantes en la obtención de organoarcillas o también conocido como organofílicas u organoclays, al ser modificadas otorga un carácter más hidrofóbico y ser un grupo funcional en general voluminoso, producen un aumento del espacio interlaminar y por consecuencia y la energía superficial de las láminas disminuye (Perugachi, Paredes y Cornejo, 2006). Estas dos características hacen a las organoarcillas más atractivas que las arcillas convencionales.

También suelen emplearse sales primarias, secundarias y terciarias de amonio. Estas sales están conformadas por un ion amonio, donde algunos de sus cationes H^+ ha/n sido sustituidos por un grupo R alquílico o arílico (grupos alquilo, fenilo o bencilo, entre otros). En solución acuosa, los cationes inorgánicos interlaminares de las arcillas son fácilmente desplazados por estos iones cuaternarios de amonio (Bouberka et al., 2009 y Mariel, 2017), representación gráfica en la Figura 3.

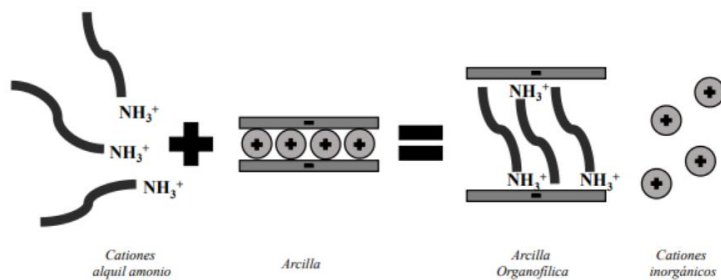


Figura 4. Representación de desplazamiento de cationes inorgánicos por cationes orgánicos, para generar una organoarcilla.

Debido a que las organoarcillas provienen de fuentes naturales en las que se encuentran en abundancia, y dado que pueden ser obtenidas a nivel industrial (gran escala), resultan materiales muy económicos y amigables con el medio ambiente.

En la actualidad las organoarcillas son aplicados en tratamientos de suelo y agua contaminada, mediante la absorción de contaminantes (Lee, Kim, Chung, Jeong, 2004) y remoción de metales pesados (Cruz-Guzman, Celis, Hermosin, Koskinen, Nater y Cornejo, 2006).

2.6.7. Cascara de naranja

La cascara de naranja está formado por el exocarpo, capa externa de color llamado flavedo, y por el mescarpo, capa interna esponjosa de color blanco conocida como albedo. Según Ningchuan et al. (2012) la cáscara de naranja es un material que en su estructura la celulosa, pectina y otros compuestos de bajo peso molecular como el limoneno, que poseen grupos funcionales activos como los carboxilos y los hidroxilos, susceptibles de uniese a los iones metálicos en disolución. Así mismo Pinzon-Bedoya et al. (2010) sostiene que la cascara de naranja es un material adsorbente de iones Cr presentes de disoluciones líquidas en un pH 5.

2.6.7.1. Cascara de naranja como adsorbente

En la actualidad hay expectativa en la utilización de desechos o residuos orgánicos generadas por la industria (extracción de aceite esencial, la obtención de pectina cítrica, otros) y el comercio como el jugo de naranja, lo cual genera desechos y ninguna utilidad son dadas; entre los desechos podemos encontrar la cáscara de naranja parte del albedo (parte interna esponjosa de color blanco), es de interés dentro de los estudios de adsorción (Muñoz, 2007).

2.7. Método de remoción de los metales pesados

Según Cortés (2007) existen varios procesos de remoción de metales disueltos en medio acuoso y son: El intercambio iónico, precipitación, coprecipitación, osmosis inversa, ultrafiltración, electrodiálisis y adsorción.

2.7.1. Adsorción

Término utilizado para describir el fenómeno donde las moléculas están presentes en un fluido y ésta se concentran en la superficie de un sólido (Dantas, 2009).

En los últimos años la adsorción es uno de los métodos más utilizados como metodología eficaz en la remoción de metales pesados en aguas residuales industriales. En La adsorción ocurre una acción de transferencia de masa, se encuentra naturalmente en una superficie sólida. Donde sus moléculas están en fase fluida; propiedad de la materia donde tienen fuerzas de atracción entre moléculas (de Paiva, 2015; da Silva, 2010; Moura, 2001; Vaca, López, Gehr, Jiménez y Álvarez, 2001).

2.7.2. Tipos de adsorción

Conforme a la naturaleza de las fuerzas involucradas, podemos distinguir dos tipos de adsorción, adsorción física y adsorción química (da Silva, 2010). Un porcentaje muy alto (casi 90%) de metales se adsorbe en partículas en suspensión materia o coloides (Bustamante et al., 2012; Moros et al., 2009 y Dantas, 2009).

2.7.2.1. Adsorción física o fisisorción

Este tipo de adsorción Física o la fisisorción se da por fuerzas débiles entre el sustrato y el adsorbato, en el cual está involucrado las fuerzas de Van der Waals, en un proceso reversible, ocurre la formación de multicapas de adsorbato, el adsorbato no está fijo en la superficie del

adsorbente, sino tiene movilidad en la interface. El adsorbato presenta un valor de 20 K.j/mol-1 (da Silva, 2010). La entalpia de fisisorcion se puede medir aumentando la temperatura de una muestra, cuando es insuficiente no se puede determinar la ruptura de enlaces y conserva su naturaleza química (Fonseca y Tovar, 2008; De Paula y Atkins, 2008).

2.7.2.2. Adsorción química o quimisorción

En la adsorción química, las moléculas o los átomos se adhieren a la superficie formando un enlace químico por lo general covalente, es mucho más intensa la interacción de sólido adsorbente y la sustancia adsorbida. En esta fase se forma un enlace químico por la transferencia de electrones entre del adsorbato y la superficie sólida. La entalpia de adsorción química es mayor que adsorción física (da Silva, 2010; De Paula y Atkins, 2008).

De cobertura o formación monocapa, en este tipo de adsorción, una vez que las interacciones entre el sustrato y el adsorbato son de naturaleza iónica y / o covalente, el valor típico puede variar de 250 a 500 kJ.mol^{-1} , siendo un proceso que presenta interés para la catálisis (heterogenia) y el adsorbato pierde su identidad (Airoldi y Farias, 2000).

2.7.3. Factores que afectan el proceso de adsorción

Según da Silva (2010) en el proceso de adsorción, influyen diversos factores como:

- a. La velocidad de agitación: Cuando hay dispersión de partículas homogéneas se obtendrá mejores resultados, ya que disminuye el espesor de la capa limite y aumenta la tasa de transferencia de masa.

- b. La temperatura: Comúnmente en un aumento de temperatura en los sistemas habrá una disminución de la cantidad adsorbida, lo que significa que la adsorción es generalmente exotérmica.
- c. El Potencial de Hidrógeno (pH): En el proceso de adsorción depende fuertemente del pH y cada metal tiene un pH óptimo para ser extraído.
- d. Tamaño de partícula, debe ser estudiado como una variable: A menor tamaño de partículas, mayor es la superficie de contacto y por lo tanto mayor adsorción, por otra parte, las propiedades y las características estructurales y morfológicas mostrados son relevante en la adsorción (Homem, 2001; Fonseca y Tovar, 2008).

2.7.4. **Isoterma de adsorción**

Según de Paula y Atkins (2008) el adsorbato y el adsorbente están en equilibrio dinámico, y fracción de recubrimiento de la superficie depende de la presión del adsorbato de recubrimiento. La variación de la fracción de recubrimiento con la presión a una temperatura dada se denomina isoterma de adsorción.

El estudio sobre equilibrio entre el adsorbente y el adsorbato en un proceso de adsorción, se basa en la presentación de los datos experimentales en forma de cinética y de isotermas de adsorción. Estas tienen relación de equilibrio en la concentración de la fase fluida y la concentración en las partículas del adsorbente, a determinada temperatura (McCabe, Smith y Harriott, 2000).

Cada uno de los tipos mostrados en la Figura 4 es una característica de un proceso específico de adsorción. De acuerdo con el tipo de adsorción (quimización o

fisidación), las fuerzas predominantes (fuerzas de Van der Walls o puentes de hidrógeno), las características físico-químicas del adsorbato y las propiedades del sistema, la isoterma puede asumir una forma u otra.

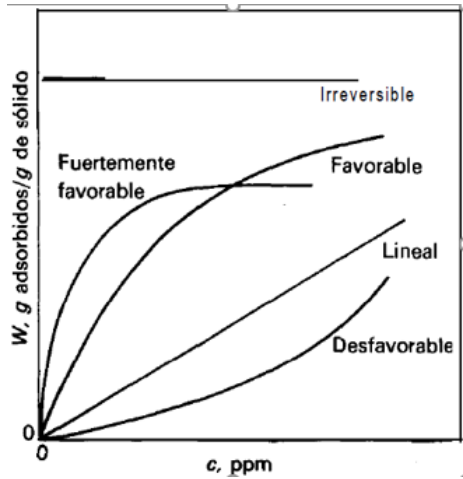


Figura 5. Tipos de isotermas de adsorción

Para la isoterma lineal de la Figura 4. La capacidad de adsorción es proporcional a la concentración en equilibrio y no muestra un límite máximo para la capacidad del adsorbente. La isoterma cóncava hacia abajo es muy favorable al proceso de adsorción, pues es posible obtener una capacidad de remoción relativamente alta, incluso en condiciones de baja concentración de adsorbato en la solución. Para las isotermas que presentan la concavidad hacia arriba se observa lo contrario, es decir, la capacidad de remoción sólo es satisfactoria en condiciones de alta concentración de adsorbato. Para bajas concentraciones, no son satisfactorias, a lo largo del lecho, se observa zona de transferencia de masa muy grande. La isoterma que presenta un comportamiento constante independiente de la concentración es un caso límite de las isotermas favorables, es decir, para valores muy bajos de concentración, se obtienen excelentes capacidades de remoción (McCabe y otros, 2000).

Las isothermas pueden ser representadas por modelos en forma de ecuaciones simples que relacionan directamente la masa adsorbida en el adsorbente en función de la concentración del adsorbato en la fase líquida, destacándose los modelos de Freundlich y de Langmuir como los más representativos en la mayoría de los procesos. Según Rodrigues (2002), estos modelos en general, presentan alguna base teórica, pero cuando aplicados, en su mayoría, se ajustan de forma empírica a partir de datos experimentales para cada sistema en particular.

Isoterma de Langmuir

Entre los modelos representativos de las relaciones de equilibrio, el más utilizado es el de Langmuir, es frecuentemente aplicado en tratamientos cualitativo de adsorción, que ocurre generalmente cuando la naturaleza de interacción del adsorbato con la fase sólida es química. En su investigación da Silva (2010) menciona que en el modelo de Langmuir considera las siguientes hipótesis:

1. La superficie es asumida como homogénea, o sea compuesta por solamente un tipo de sitio de adsorción.
2. Las especies metálicas adsorbidas interactúan sólo con un tipo de sitio activo de forma que cada sitio puede acomodar solamente una molécula y que haya formación de una monocapa.
3. La adsorción se limita a la monocapa.
4. Se asume que no hay competencia de especies a ser adsorbidas, de forma que sólo una puede ser adsorbida.

5. La energía de adsorción es idéntica en todos los sitios activos e independientes de la presencia de especies adsorbidas en sitios activos vecinos.
6. La solución cargada de especies metálicas se diluye.
7. El proceso de adsorción ocurre de forma reversible.

La modelo matemática representativa de la isoterma de Langmuir es dada por la siguiente:

$$Q_{eq} = \frac{Q_m C_e}{K_d + C_e} \dots \dots \dots Ecuación 1$$

Donde:

Q_{eq} = cantidad de soluto adsorbido por unidad de masa (mg de metal / g de adsorbente).

Q_m = capacidad máxima del adsorbente (mg de metal / g de adsorbente);

C_e = concentración de soluto en la fase líquida en equilibrio con la fase sólida (Ppm)

K_d = constante de disociación efectiva.

La ecuación de Langmuir se puede linealizar con operaciones algebraicas. El método más empleado es el recíproco. Su uso es más adecuado cuando C_e está cerca de K_d , Ecuación 1.1

$$\frac{1}{Q_{eq}} = \frac{K_d}{Q_m} \cdot \frac{1}{C_e} + \frac{1}{Q_m} \dots \dots \dots Ecuación 1.1$$

Donde

Q_{eq} = Cantidad de soluto adsorbido por unidad de masa (mg de metal / g de adsorbente)

Q_m = Capacidad Máxima del Adsorbente (mg de metal / g de adsorbente);

C_e = Concentración de un soluto en la fase líquida en equilibrio en la en la fase sólida

(Ppm)

K_d = Constante de disociación efectiva.

También se puede utilizar la doble recíproco para minimizar distorsiones o errores durante el experimento.

$$\frac{C_e}{Q_{eq}} = \frac{K_d}{Q_m} + \frac{C_e}{Q_m} \dots \dots \dots \text{Ecuación 1.2}$$

Según Pérez (2017) la isoterma de Langmuir puede ser expresada por un parámetro adimensional (relacionada con análisis dimensional y semejanza), donde la constante de Langmuir (K_L), está determinado por la siguiente:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_o} \dots \dots \dots \text{Ecuación 1.3}$$

Donde,

C_o = concentración inicial de la solución (mg. L⁻¹)

K_L = Constante de Langmuir.

R_L = Describe la naturaleza del proceso de adsorción

Por lo que; no favorable $(RL > 1)$, lineal $(RL = 1)$, favorable $(0 < RL < 1)$ o irreversible $(RL = 0)$.

2.7.5. Tipos de adsorbentes

2.7.5.1. Carbón activado

El carbón activado es el adsorbente más utilizado desde su descubrimiento, por tener la más alta efectividad de eliminar los metales pesados desde su introducción en la aplicación del tratamiento de aguas residuales en el mundo (da Silva, 2010; Guerra y Hiyagon, 2012).

Ruthven (1984) el carbón activado se obtiene normalmente a través de la descomposición térmica de materiales carbonoso, seguido por la activación con vapor o dióxido de carbono, a altas temperaturas altas (700 - 1100 ° C).

La composición química superficial del carbón también influye en su capacidad de adsorción, debido al método de activación sufrido (Mezzari, 2002).

El carbón activado se expende de dos formas, granular y Pellets de 1,5 a 3,0 mm, con 50 a 60% de porosidad y densidad entre 0,45 y 0,85 Ton/m³ (da Silva, 2010).

La superficie del carbón es esencialmente no polar, aunque una ligera polaridad puede surgir con la oxidación. Los carbones son bastante usados para la adsorción de orgánicos en la purificación de agua y en sistemas para recuperación de solventes y otros (Maura, 2001).

2.7.5.2. Sílice gel

Según da Silva (2010) La Sílice-gel es un producto granular, duro y de mucha porosidad se obtiene por la precipitación del Sílice, en el proceso de secado se forma su estructura microporosa por la aglomeración de partículas, donde el tamaño del poro es determinado

principalmente por el tamaño de las micropartículas originales. Este producto es muy utilizado en procesos industriales para remover humedad, destilación de petróleo y otros. Estudios han demostrado que la remoción de Uranio en un efluente es bastante eficiente, depende del pH y la banda óptima se encuentra entre 5,5 y 6.0. La capacidad máxima de adsorción depende de las condiciones de operación y puede alcanzar un valor de 100 mg de uranio/g de gel.

2.7.5.3. Alúmina activa

La alúmina activa es un adsorbente poroso, preparado directamente de la bauxita (roca) ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) o del monohidratado por deshidratación y cristalización a temperaturas altas (Ruthven, 1984). Es utilizada para extraer y eliminar contaminantes, como el arsénico y fluoruro los cuales tienen iones cargados negativamente, Lo cual permite adsorber con gran facilidad (National Academy of sciences, 2007). Este adsorbente encuentra aplicación en la deshidratación de gases y líquidos y en aplicaciones específicas para la remoción de contaminantes de corrientes líquidas (da Silva, 2010).

2.8. Prensa

Es una máquina que pertenece a los grupos de aparatos de movimiento rectilíneo alternativo, tiene por finalidad deformar aplicando una carga sobre el material, son utilizados en los laboratorios, industrias, etc. Actúa donde se requiera alta presión en distintos materiales, en caliente y frío.

2.8.1. Prensa hidráulica

La prensa hidráulica está basada en el principio de pascal, es una máquina que tienen por finalidad la deformación momentánea o permanente e incluso cortar un material mediante la aplicación de la carga

2.9. Resistencia de Materiales

Estudia la capacidad de materiales con una geometría determinada de soportar cargas, presiones y momentos. Así se evalúa bajo qué condiciones se produce la fluencia y la rotura. (Domingo, 2017)

2.9.1. Esfuerzo

Es la fuerza por unidad de área o la intensidad de las fuerzas distribuidas a través de una sección dada (Beer et al. 2009)

2.9.2. Apoyos y los Grados de Libertad

Existen tres tipos de apoyos: simple (simplemente apoyado), articulado y empotrado, cuyas características se detallan a continuación:

Simple o de rodillo: Un apoyo simple o de rodillo solo puede resistir cargas en un solo sentido perpendicular al plano donde puede deslizarse el rodillo, de existir una carga aplicada en otro sentido el cuerpo simplemente apoyado puede deslizarse.

Articulada: Un apoyo de esta naturaleza actúa como un pasador permite la aplicación de cargas en dos sentidos, pero el cuerpo es libre de girar, un ejemplo de este tipo de apoyo son las bisagras.

Rígido o empotrado: Un apoyo rígido no permite ningún tipo de desplazamiento o rotación.

Para determinar los grados de libertad en los apoyos se debe conocer que son los grados de libertad, si un elemento se encontrara en un plano y no tuviera restricciones este podría desplazarse en X, desplazarse en Y y girar, estos corresponden a los 3 grados de libertad en el plano, en el caso del espacio en 3 dimensiones un elemento puede desplazarse en X, Y y Z y girar en X, Y y Z.

Los apoyos son conexiones entre el elemento estudiado y una bancada (elemento fijo); según su naturaleza pueden proveer restricciones de movimiento y para que esto sea posible, debe existir una fuerza o momento que llamaremos reacción que impida dicho movimiento.

Un apoyo articulado limita el desplazamiento en X y Y mientras que es posible girar libremente es decir presenta un grado de libertad. (Mc Cormac, 2 011)

2.9.3. **Deformación**

Es cuando se aplica una fuerza a un cuerpo, esta tiende a cambiar la forma y tamaño del cuerpo, pueden ser visibles o imperceptibles (Hibbeler, 2011). Se denomina deformación plástica, irreversible o permanente a aquella deformación producida por una carga que al dejar de ser aplicada se mantiene. Esto sucede porque, en la deformación plástica, el material experimenta cambios termodinámicos irreversibles al adquirir mayor energía potencial elástica. Se denomina deformación elástica a aquella deformación producida en un cuerpo al aplicarse una carga que cuando deja de ser aplicada no se mantiene, recuperando el cuerpo su forma original. En este tipo de deformación, el sólido, al variar su estado tensional y aumentar su energía interna en forma de energía potencial elástica pero solo pasa por cambios termodinámicos reversibles. (Singer, 2 011)

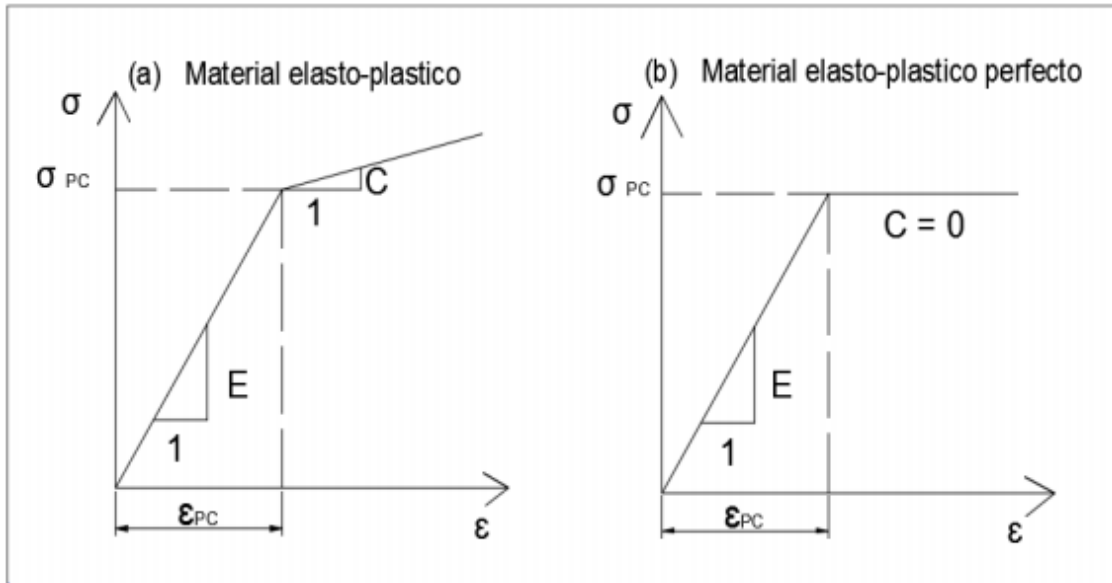


Figura 6. Diagrama esfuerzo deformación idealizados.

Para que un material sea sometido a deformaciones plásticas, debe tener algo de ductilidad. Es decir, no se debe tratar de materiales frágiles y tener un punto de cedencia una zona de deformación inelástica o plástica en los diagramas de ensayo a esfuerzo simple.

La relación esfuerzo – deformación de un material dúctil se puede representar aproximadamente mediante el diagrama ideal de la Figura anterior. La zona elástica del diagrama es de pendiente E , módulo elástico del material. La zona plástica también es una línea recta que empieza en el punto de cedencia y tiene una pendiente C ; ésta pendiente es mucho menor que E por lo que el aumento de esfuerzo necesario para poder producir un incremento de la deformación determinado es mucho menor en la zona plástica que en la elástica, pero siempre es necesario el incremento de esfuerzo, aunque sea pequeño para producir un incremento de la deformación.

Un material en que C sea nulo se le llama elasto-plástico perfecto que significa que la deformación puede darse indefinidamente sin el aumento del esfuerzo, pero esto es solo un caso ideal para efectos de aproximación y cálculo (Figura 6).

Sin embargo, en la realidad el comportamiento de los materiales frente a un esfuerzo es más o menos como indica la siguiente Figura:

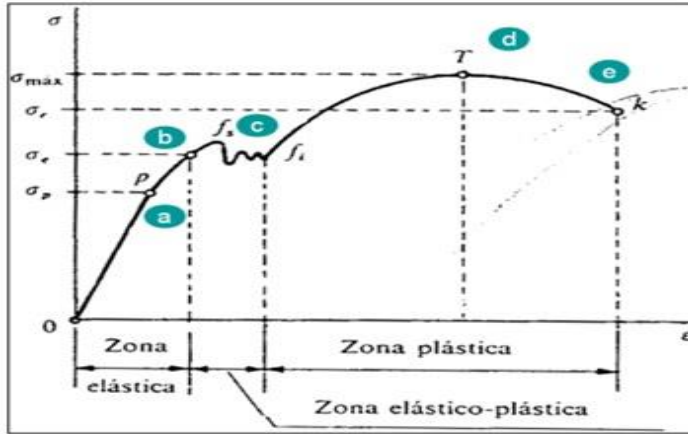


Figura 7. Comportamiento de un Cuerpo frente a un esfuerzo

En la Figura 6 se puede notar algunos puntos a ser definidos a continuación: Límite de proporcionalidad (a): Se observa que va desde el origen O hasta el punto llamado límite de proporcionalidad, es un segmento de recta rectilíneo, de donde se deduce la tan conocida relación de proporcionalidad entre la tensión y la deformación enunciada en el año 1678 por Robert Hooke. Cabe resaltar que, más allá la deformación deja de ser proporcional a la tensión.

- ✓ Límite de elasticidad o limite elástico (b): Es la tensión más allá del cual el material no recupera totalmente su forma original al ser descargado, sino que queda con una deformación residual llamada de formación permanente.
- ✓ Punto de fluencia (c): Es aquel donde el material pasa de la zona elástica a la zona plástica es decir la carga aplicada sobre el material resulta la carga mínima para que al dejar de aplicarla el cuerpo no recupere su forma inicial.
- ✓ Esfuerzo máximo (d): Es la máxima ordenada en la curva esfuerzo-deformación.

Esfuerzo de Rotura (σ_r): Verdadero esfuerzo generado en un material durante la rotura. (Barbara, 2011y Hibberler, 2011)

3. CAPITULO III

MATERIALES Y MÉTODOS

3.1. Lugar de ejecución

La investigación se ejecutó en las instalaciones de laboratorio de la escuela de ingeniería ambiental de la Universidad Peruana Unión (UPeU-Lima), ubicada en el distrito de Lurigancho-Chosica, provincia de Lima, departamento de Lima -Perú. Con Coordenadas geográficas UTM 18L, este 299496 y norte 8674083 al este de lima a una altura de 559 msnm. El proceso de pruebas se ejecutó durante el periodo desde febrero del 2019 hasta junio del 2019. Las pruebas se realizaron en los laboratorios de ingeniería ambiental, ingeniería de alimentos e ingeniería civil.

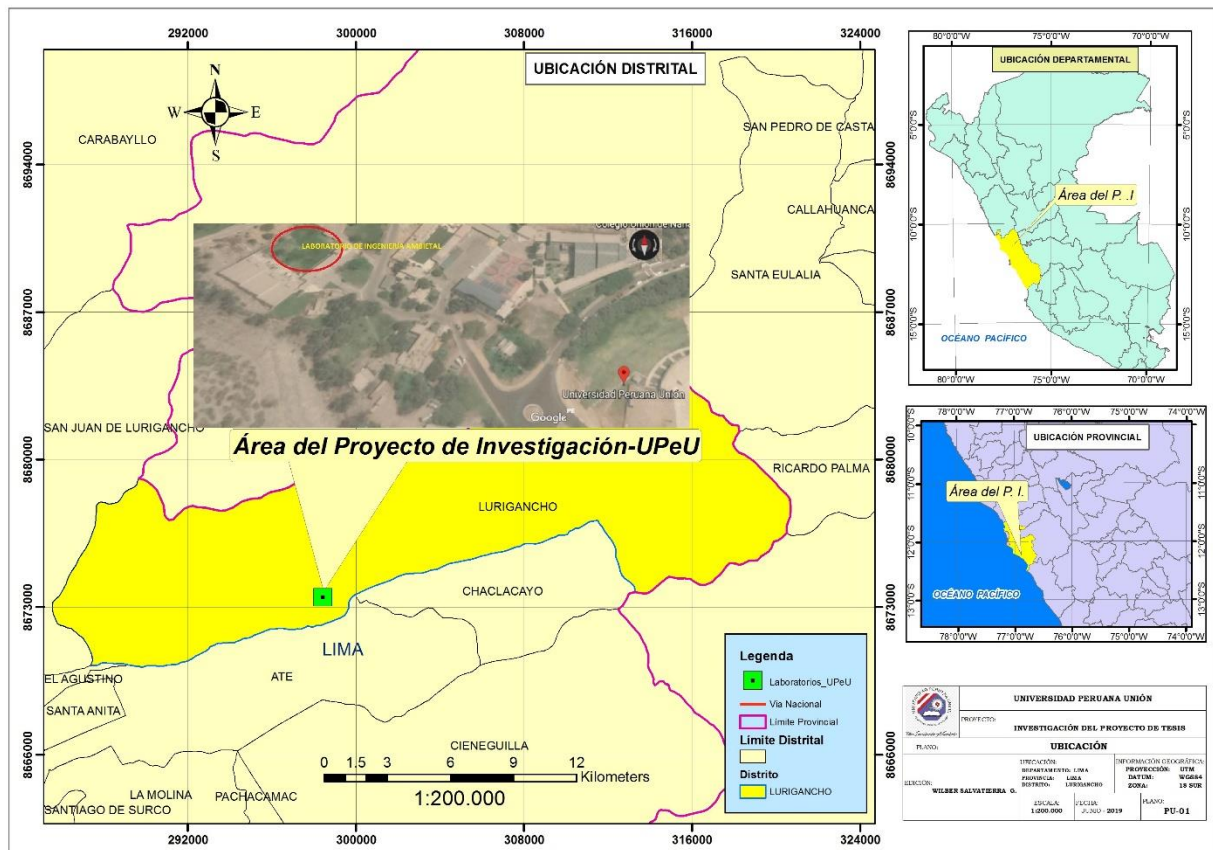


Figura 8. Mapa de ubicación del proyecto de investigación de la Universidad Peruana Unión.

3.2. **Materiales e insumos**

3.2.1. **Materia prima**

- ✓ Arcilla bentonita sódica, adquirida en las tiendas de Promart Center
- ✓ La cáscara de naranja del centro del país (Huancayo), adquirida en puestos de juguería.
- ✓ Agua destilada.

3.2.2. **Materiales de laboratorio**

- ✓ Agitador de vidrio
- ✓ Potenciómetro (SI analytics, modelo 850)
- ✓ Vasos precipitados de 500 y 1000 mL
- ✓ Probetas milimetradas de 500 ml y 1000 mL
- ✓ Erlenmeyer de 500 mL
- ✓ Mortero
- ✓ Mallas
- ✓ Guantes
- ✓ Papel filtro N°42.
- ✓ Agua destilada
- ✓ Guantes

- ✓ Mascarilla
- ✓ Tamiz N° ASTM malla (50-0.030)
- ✓ Licuadora Oster
- ✓ Molino mecánico (marca Corona)

3.2.3. Equipos

- ✓ Estufa de secado (Ecocell MM Grop)
- ✓ Difractómetro de rayos X (marca: BRUKER, modelo D8-advance)
- ✓ Equipo de sorción de N2 (Gemini VII, modelo 2390t)
- ✓ Microscopio electrónico de barrido Hitachi (modelo SU8230)
- ✓ Balanza analítica (NAPCO, modelo ESJ200-4)
- ✓ Multiparámetro marca HACH HQ 40d
- ✓ Centrifuga (modelo H-2059R)
- ✓ Agitador magnético (Bench MATE MHS-10L)
- ✓ Mufla Wisd (modelo EXO5)
- ✓ Prensa Hidráulica universal de marca Meldic (modelo WDW-3008)
- ✓ Molino de hojas tipo Willye (modelo RTE-650)

3.2.4. Reactivos

- ✓ Ácido nítrico
- ✓ Sales cuaternarias de amonio
- ✓ Arsénico

3.3. Metodología para la obtención de Montmorillonita

Para la obtención de Montmorillonita se utilizó la metodología basado en los trabajos realizados de Rojas (2015), con ligero modificación, el procedimiento es como sigue. En una probeta de 2L colocar 100 g de Bentonita natural previamente secado, adicionar 1400 mL ml de agua destilada y agitar en prueba de jarras durante 15 minutos a 200 RPM (ver Figura 8), luego terminar de aforar y dejar en reposo durante 15 minutos. Extraer la solución sobrenadante, hasta una profundidad de 10 cm, con una pipeta y desechar lo resto. Centrifugar durante 10 minutos a 4000 RPM durante 10 minutos y separar el líquido de la solución, luego secar la montmorillonita obtenida a 100°C por 24 horas.



Figura 9. Agitación en la prueba de jarras, Extracción y centrifugado de la solución de arcilla sódica

3.4. Metodología para la obtención y caracterización de la organoarcilla

Para la obtención de organoarcilla se utilizó la metodología basado en los trabajos realizados de Perugachi (2006) y Mesa (2018) con ligero modificación. Se pesó 15 g de montmorillonita purificada en 900 mL de agua destilada, agitándolo por un lapso de 24 horas a 200 rpm y temperatura 80°C en un agitador orbital. Agregar sales cuaternarias de amonio 13 mL, continuar con la agitación durante 5 horas. (ver Figura 9) se centrifugó durante 15 minutos a 4000 RPM para separar el líquido de la solución, luego secar la arcilla modificada obtenida a una temperatura 100°C por 24 horas. Secar a 90°C en una estufa por 24 horas. almacenar en una botella ámbar.



Figura 10. Agitación, centrifuga y sales cuaternarias de amonio.

Obtención de la fibra de naranja (FN).

Para la obtención de Fibras de Naranja se basó en la metodología de Priego (2007) con ligeras modificaciones

La cascara de naranja obtenida fue lavada con agua destilada para eliminar impurezas y restos de materia orgánica, posteriormente se llevó a una estufa a secar durante 24 horas a 60°C. Posteriormente se procedió a triturar en un molino de mano tradicional para luego llevar al molino de hojas para obtener partículas más pequeñas y uniforme. Finalmente ser tamizadas en un tamizador de diámetro 0.30 mm. (ver Figura 11)



Figura 11. Flujograma de proceso de obtención de Fibra lignocelulósica de naranja



Figura 12. Proceso de secado, molienda, tamizado y fibra de naranja como producto final

3.5. Caracterización de organoarcilla

3.5.1. Difracción de rayos x

Según da Silva (2010) en su trabajo, esta técnica se realizará con la finalidad de confirmar la formación de la estructura de los materiales sintetizados adsorbentes. En un equipo de Shimadzu modelo XRD-6000, usando radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406\text{\AA}$) obtenida por 40 kV en corriente de filamento de 30 mA. Los datos Serán recolectados en un intervalo de variación angular entre 10 y 80 ° (López, 2013).

3.5.2. Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Es un instrumento electrónico que permite la observación y estudio de muestras sólidas y duras mediante la interacción de un haz de electrones con la superficie del material en estudio. El SEM, proporciona imágenes de alta resolución de los sólidos, que significa que características especialmente cercanas en la muestra pueden ser examinadas a una alta magnificación, permitiendo estudiar la estructura microcristalina (Araújo y Universidad de Burgos, 2016)

Caracterizar las propiedades fisicoquímicas de la arcilla.

La caracterización de la arcilla se realizó de acuerdo técnicas instrumentales que permitió establecer la morfología, la composición y el tamaño de las partículas mediante microscopía electrónica de barrido (TEM) (Figura 12) y Difracción de rayos X. Estos equipos ayudo analizar de tamaño de partículas de la organoarcilla. (Figura 13)



Figura 13. Equipo de microscopia de barrido de la Universidad Nacional de Ingeniería



Figura 14. Difracción de rayos de la organoarcilla bentonita.

3.6. Preparación, caracterización y muestra de agua contaminada

3.6.1. Preparación de solución acuosa

Se realizó la preparación de una muestra de solución acuosa de arsénico a una concentración 3046.5 mg/L, en agua destilada de 1000 mL, se procedió a agitar a una temperatura de 80°C, a 2000 rpm durante 5 horas.

Caracterización y muestreo agua contaminada con arsénico (Ar)

La toma de muestra se realizó de acuerdo al protocolo Nacional de Monitoreo de aguas superficiales, Para el muestreo de metal pesado se utilizaron frascos de plástico de boca ancha con cierre hermética con una capacidad de 500ml. (ver Figura 14) Para medir los parámetros de campo (pH y conductividad eléctrica y temperatura) (ver tabla 2) fueron tomados en las instalaciones del laboratorio de la Universidad Peruana Unión para lo cual se utilizó el equipo multiparámetro, las muestras de agua tomadas fueron preservadas con ácido nítrico hasta obtener $\text{pH} < 2$ para su

preservación, posteriormente el frasco fue enviado a ser analizados al laboratorio Delta Lab SAC. Laboratorio externo certificado por el INACAL.



Figura 14. Toma de parámetros (T° , Conductividad y pH) de campo.

Tabla 2. Caracterización de agua contaminada con arsénico.

Puntos	Potencial de hidrogeno (pH)	Conductividad ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
P1	6.8	6.7	22.6
P2	6.8	6.7	22.6
P3	7.0	6.3	22.3
P4	7.0	6.3	22.1
P5	7.1	6.0	22.0

3.6.2. Metodología de tratamiento

Eliminación del arsénico

Para la remoción de metal arsénico (Ar) desde una solución acuosa, se trabajó con un volumen total de 7000 mL, se fabricaron 5 discos con distintas concentraciones de arcilla natural, fibras lignocelulosas de naranja y arcilla modificada (ver Procedimiento para la elaboración del Disco) en ellas se implementó un sistema para la filtración donde la solución acuosa fue tratada en filtros tipo disco, estas tienen características distintas cada una. (ver sistema de filtración), se utilizó la bomba de vacío para la filtración con distintos tiempos para cada una. Al culminar el proceso de remoción del arsénico se midió la variación del pH, conductividad eléctrica y temperatura en el laboratorio de la Universidad Peruana Unión, cada muestra posteriormente fue enviada al laboratorio Delta Lab SAC, para la cuantificación final del arsénico.

3.6.3. Filtro de arcilla

Según Sun (2005) y Mayhua (2017) el filtro de Arcilla es un dispositivo de tratamiento de agua casera que potabiliza agua contaminada, de fácil elaboración, de bajo costo, su estructura permite eliminar la turbidez y por su microporo evita el pase de bacterias, poseen resistencia térmica y mecánica y tienen poderes absorbentes para la retención de productos o contenidos

Tipos de filtros: Existen varios tipos de filtros en la categoría de materiales arcillosos y de arena, por lo general el primero son fabricados de cerámica, funcionan a gravedad, presión, tienen poros de diferentes tamaños. Las bujías de grano grueso eliminan partículas en suspensión, etc. Su mantenimiento es con abundante agua y cepillo y para hacer hervir durante 25 a 20 minutos.

segundo se fabrica con granos gruesos para filtrar agua contaminada por materia orgánica y grandes cantidades de minerales como hierro y magnesio y no así para tratar bacterias (García y otros, 2003)

Funciona de dos maneras:

Por efecto microbial: Las bacterias se desactivan al contacto con la plata coloidal y son incapaces de reproducirse.

Por filtración: Los protozoarios, helmintos, bacterias y algunos virus que se atrapan en los poros del filtro.

3.6.4. Desarrollo del biomicrofiltro en forma de disco

Previamente a la elaboración del filtro se realizaron pruebas de compactación con una prensa hidráulica para determinar la densidad de la arcilla compactada y así saber la cantidad de arcilla en polvo a utilizar. Obtenida la densidad, se calculó la masa para obtener discos compactos con distintas concentraciones de arcilla natural, fibras lignocelulosas de naranja y Organoarcilla (Figura 15)

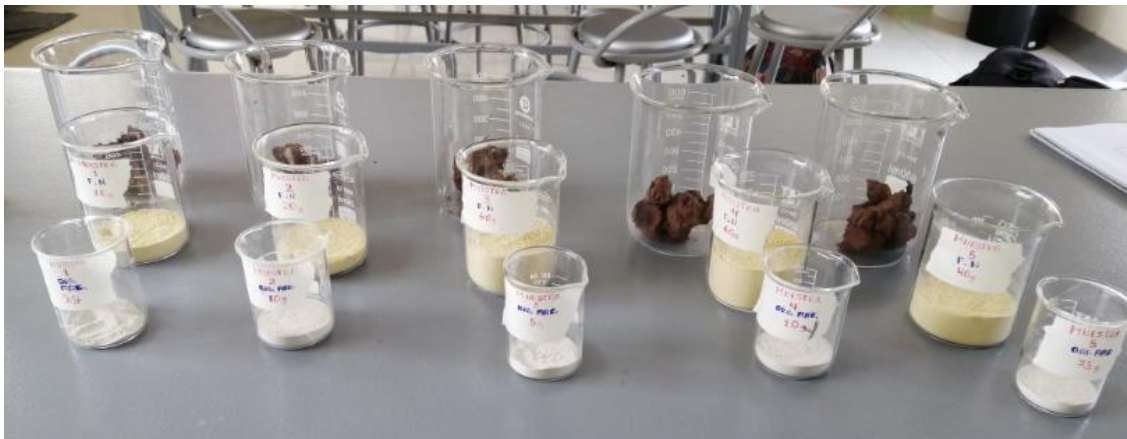


Figura 15. Material (Arcila, fibra y organoarcilla) en distintas concentraciones.

3.6.4.1. Procedimiento para la elaboración del filtro en forma de disco.

Mezcla de insumos: Se procedió a mezclar de forma homogénea arcilla natural, fibra de lignocelulosa de naranja y arcilla modificada, distintas concentraciones para los cinco discos de la siguiente forma:

Disco 1: En 200 mL de agua destilada se adiciono 100g de arcilla roja natural, seguidamente 10g de Fibra de lignocelulosa de naranja y 5 gramos arcilla modificada con sales cuaternarias de amonio.

Disco 2: En 250 mL de agua destilada se adiciono 100g de arcilla roja natural, seguidamente 10g de fibra de lignocelulosa de naranja y 10 gramos arcilla modificada.

Disco 3: En 500 mL de agua destilada se adiciono 100g de arcilla roja natural, seguidamente 30g de fibra de lignocelulosa de naranja y 5 gramos arcilla modificada.

Disco 4: En 450 mL de agua destilada se adiciono 100g de arcilla roja natural, seguidamente 30g de fibra de lignocelulosa de naranja y 10 gramos arcilla modificada.

Disco 5: En 300 mL de agua destilada, se adiciono 100g de arcilla roja natural, luego 20g de fibra de lignocelulosa de naranja y 7.5 gramos arcilla modificada.

Para obtener una mezcla homogénea se agito durante 10 minutos 1000 RPM, para todos los discos, respectivamente.

La mezcla resultante tiene una consistencia liquida de aspecto rojizo.

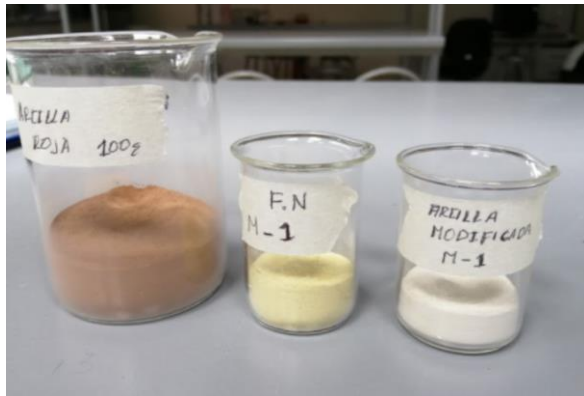


Figura 16. Insumos para la preparación de filtros en forma de disco

Secado: Luego se procede secar la mezcla en una estufa (Figura 16) durante 24 horas a una temperatura de 60°C, es importante que durante el secado se debe evitar abrir la estufa o adicionar otra muestra para evitar la contaminación de la mezcla colocada.

Es fundamental tener la muestra seca antes de la molienda con la finalidad de evitar la formación de grumos y obstruir la malla metálica del tamiz y reducir la eficiencia en el proceso del tamizado.



Figura 17. Secado de la mezcla en la estufa una T° 60°.

Molienda: Para moler la muestra se utilizó una licuadora de una velocidad de 2000 rpm, se trituró durante 4 minutos a una velocidad de III a cada una hasta dejar partículas muy finas.

Tamizado: Para el proceso del tamizado se utilizó un tamiz estándar ASTM E-11. Malla N° 50, (Figura 17) inferiores a 0.0117 pulgadas. Es decir, un diámetro de grano entre 0.30 y 0.074 milímetros.



Figura 18. Proceso de tamización

Fabricación de un matriz de acero para la elaboración de Disco: La matriz de acero consta de tres partes, el molde, segundo el pistón y la base o soporte.

Compresión

La masa obtenida después del tamizado, es colocada al interior la matriz de acero diseñada especialmente para la fabricación de filtros de disco del mismo diámetro en seguida colocar el macho del acero manualmente hasta que entre en contacto la muestra y el acero colocar en la prensa hidráulica (Figura 18), el cual se programó para una presión de 5 Ton, con un desplazamiento de 8mm/min.

Finalmente se retira la pastilla compactada en forma de disco de la matriz de la prensa (Figura 19).

Es importante el tiempo entre la salida de la prensa hidráulica y la colocación del filtro en forma de disco en la mufla para su calcinación debe ser menor a 10 minutos, pasado el tiempo conservar en un desecador para evitar que la humedad ingrese o absorba agua del medio. Si el filtro es expuesto por un periodo mayor del fijado el filtro se hidrata y se fractura al manipularlo.

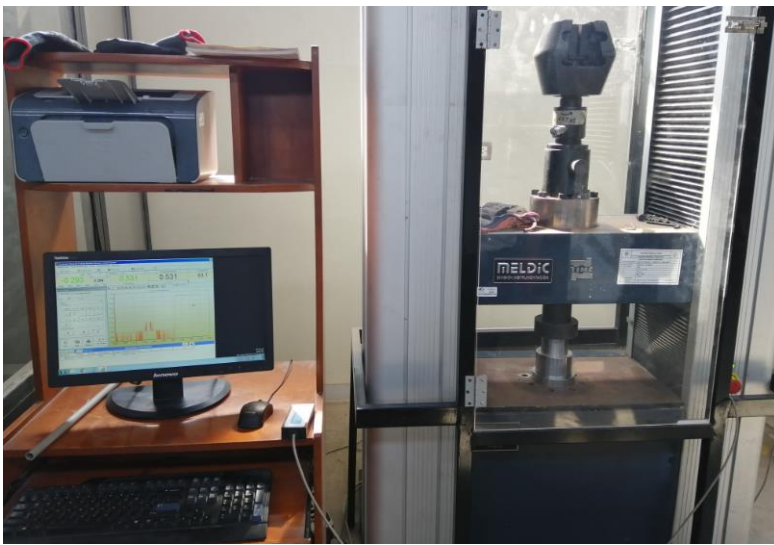


Figura 19. Compresión de filtros en forma de disco en prensa hidráulica computarizada.

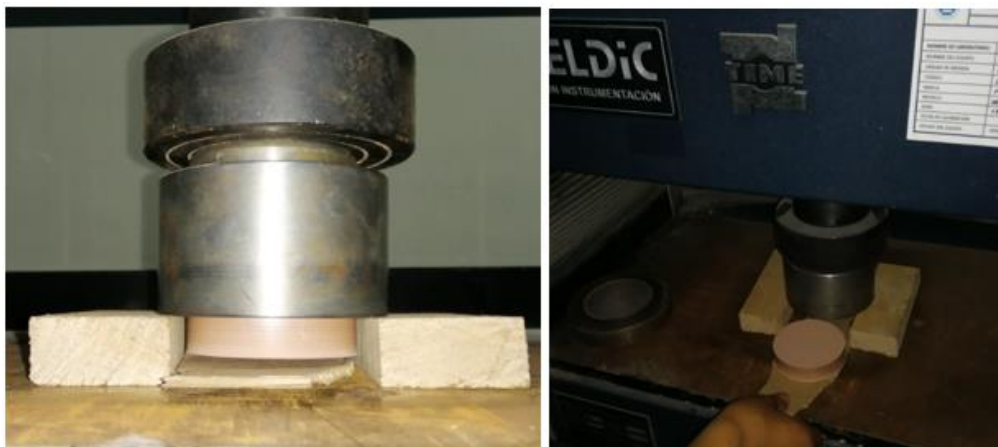


Figura 20. fabricación de Filtro de en forma de disco

Calcinación y Sinterización.

La calcinación es el proceso de calentar un material sólido con el fin de lograr una descomposición térmica, un cambio de fase o la eliminación de alguna impureza o componente volátil. El proceso de calcinación ocurre a temperaturas por debajo del punto de fusión.

La sinterización es el método utilizado para fabricar objetos compactos calentando material en polvo por debajo de su punto de fusión, pero por encima de la temperatura de calcinación, hasta que sus partículas se adhieran unas a otras mediante el proceso de coalescencia. La sinterización se utiliza tradicionalmente para la fabricación de objetos cerámicos y también es muy utilizado en la metalurgia en polvo.

La calcinación y sinterización son etapas muy importantes en la fabricación de los filtros, estos procesos le dan mayor rigidez y mejoran considerablemente sus propiedades mecánicas. Cuando el disco compactado es sometido a la calcinación y sinterización, en el caso del disco de Arcilla natural, fibra de lignocelulosa, la fibra presente en la arcilla se combustiona y desaparece dejando poros aleatorios que antes eran ocupados por las partículas de las fibras lignocelulosas de naranja. Así mismos estudios informan se incrementa la porosidad a temperaturas entre 950 a 1500°C. Dependiendo de la composición. La calcinación se lleva a cabo en horno de mufla (Figura 20), a una temperatura 950°C (Capacidad límite del de la mufla) la cual se programa para llegar de manera escalonada a la temperatura de calcinación y sinterización deseada.



Figura 21. Mufla en el proceso de Calcinación

Después de 24 horas de calcinación, se esperó que la temperatura de la mufla baje de 950°C a temperatura ambiente, es importantes no abrir la mufla antes del tiempo especificado ya que podría sufrir un shock térmico el filtro y fracturar o quedar con fisuras.

Retirado el filtro de la mufla, se procedió a tomar los datos necesarios de las características de cada una. (Figura 21 y tabla 3)



Figura 22. Recolección de datos de las características de los filtros

Tabla 3. Características de los filtros para el sistema de Filtrado

Características de los filtros				
Sistema	Radio (cm)	Espesor (cm)	Masa (g)	Área (m ²)
Filtro_1	3.56	1.621	97.78	39.82
Filtro_2	3.54	1.723	101.52	39.37
Filtro_3	3.67	1.862	99.73	42.31
Filtro_4	3.94	2.119	104.3	48.77
Filtro_5	3.58	2.102	101.02	40.26

3.6.5. Sistema de filtración

Se evaluó el sistema de filtración por bombeo de vacío, es la fuerza impulsora para que el líquido atraviese el filtro, es la que ejerce la presión atmosférica cuando aplicamos el vacío al sistema. Es el método más rápido y a veces permite la filtración de aquellas suspensiones en las que la fuerza de gravedad no es suficiente para el proceso.

La bomba al vacío es un método que ayuda en la eficiencia de la adsorción durante la filtración de arsénico como la producción de agua filtrada en el sistema. A continuamos se describen los principales componentes y el procedimiento de las pruebas.

El sistema de filtración está compuesto por un kitazato de 2000 mL, conectada a un embudo buchner de diámetro 8cm por un adaptador de jebe, al embudo se acoplo al fondo adaptador de orrines para alta presión (Figura 22).

Estuvo conectado a una bomba de vacío, con ella se procedió el filtrado de arsénico en solución acuosa para evaluar el porcentaje de remoción de este metal, para cada filtro en forma de disco se empleó distintas presiones y tiempo (Tabla 4) para luego diseñar un sistema con mayor producción de agua filtrada.



Figura 23. Equipos del Sistema de filtración.

Tabla 4. Relación de presión y tiempo en cada filtro durante la filtración acuosa

N°	Presión de succión (Kpas)	Tiempo (Min)	Solución (L)
Filtro 1	-12.5	80.0	1
Filtro 2	-17	67.5	1
Filtro 3	-17.5	8.7	1
Filtro 4	-15	4.5	1
Filtro 5	-14	0.6	1

3.7. Diseño de experimentos

El presente trabajo es de tipo experimental porque se relaciona la eficiencia de la variable independiente (cantidad de organoarcilla de bentonita y fibras lignocelulósicas de naranjas), en la presencia de las aguas contaminadas, sobre la variable dependiente (Arsénico mg/L). Ávila, (2006) menciona que la investigación experimental tiene como propósito evaluar los cambios que se manifiestan en la variable dependiente cuando se introduce la variable independiente.

Para evaluar la influencia de parámetros (variables independientes) utilizando un diseño factorial de 2^2 que consiste en cuatro puntos factoriales, con punto en total con replicas, dando un total de 10 tratamientos. Los experimentos fueron conducidos en orden aleatorio y los datos analizados por regresiones múltiples usando un método de mínimos cuadrados: La función de la respuesta (Y) fue generada en los componentes lineal e interactivos y los datos experimentales Fueron ajustados al modelo de primer orden como se muestra a continuación:

$$Y = \beta_0 + \sum_{j=1}^k \beta_j x_j + \sum_{i < j} \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon$$

Donde Y es la respuesta predicha medida; β_0 es el intercepto; β_i y β_{ij} son los coeficientes del modelo (lineal e interacción, respectivamente) y X_i y X_j son los valores codificados de las variables independientes.

Las variables dependientes e independientes (codificados y no codificados) se muestran en la Tabla 5 y 6.

Tabla 5. Flujo de factor y niveles de diseño experimental factorial

Factor	Unidades	Niveles		
		+	0	-
Organoarcilla (g/100g)	(g/100g)	10	7.5	5
Fibra de Naranja (g/100g)	(g/100g)	30	20	10

Tabla 6. Flujo de variables dependientes e independientes del diseño experimental factorial.

Trat.	Variables Independientes				Variables dependientes
	Codificado		No codificado		Arsénico (As) (mg/L)
	X ₁	X ₂	Fibra de Naranja (g/100g)	Organoarcilla (g/100g)	
1	-	-	10	5	-
2	-	+	10	10	-
3	+	-	30	5	-
4	+	+	30	10	-
5	0	0	20	7.5	-

3.8. Análisis estadístico

El análisis estadístico de la presente tesis se desarrolló aplicando el programa estadístico de Statistic versión 13.1, dónde se analizó un anova con el fin de evaluar si existen diferencias significativas entre las variables fisicoquímicas tomadas para el tratamiento del Arsénico con la organoarcilla, así mismo se realizó Pareto, a un nivel de confianza al 93%, contorno de respuesta y superficie de respuesta para ver la eficiencia de tratamiento en la cuantificación y remoción del arsénico.

3.9. Flujograma del diseño experimental

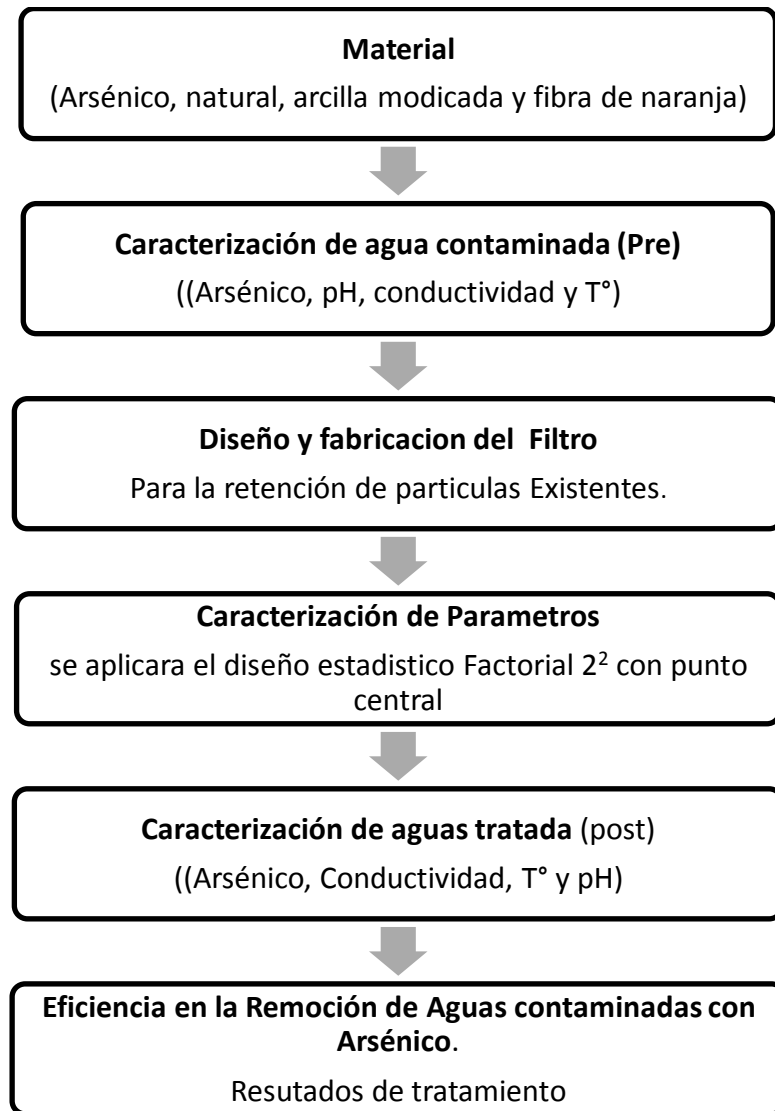


Figura 24. Flujograma general del diseño experimental

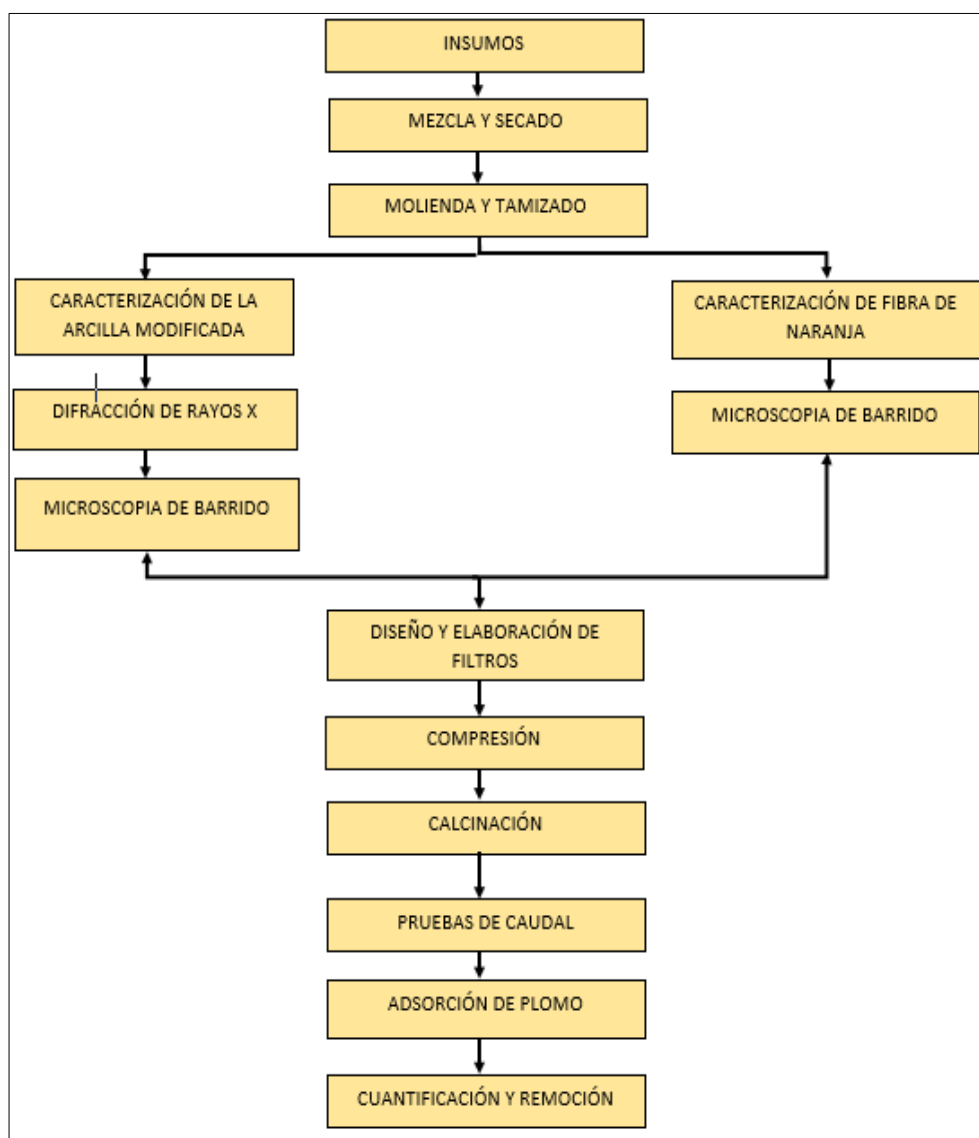


Figura 25. Flujo de procedimiento del diseño de la investigación

3.10. Matriz de consistencia de la investigación

Tabla 7. Matriz de consistencia

Problemas	Objetivos	Hipótesis	Variable	Fases	Metodología
	General		Dependientes		<p>El presente trabajo de investigación está orientado a:</p> <p>Investigación:</p> <p>*cuantitativa</p> <p>Tipo de investigación:</p> <p>*Experimental.</p> <p>porque se relaciona la eficiencia de la variable independiente (cantidad de organoarcilla de bentonita y fibras lignocelulósicas de naranjas), en la presencia de las aguas contaminadas, sobre la variable dependiente (Arsénico mg/L). Ávila, (2006) menciona que la investigación experimental tiene como propósito evaluar los cambios que se manifiestan en la variable dependiente cuando se</p>
¿En qué medida la se puede evaluar la adsorción de arsénico empleando biomicrofiltros a base de organoarcilla y partícula lignocelulósica de naranja será eficiente en aguas contaminadas?	Evaluar la adsorción de arsénico en agua contaminada empleando biomicrofiltros a base de organoarcilla y partículas lignocelulósicas de naranja.	Mediante los biomicrofiltros adsorbentes hechos a base de organoarcilla y partículas lignocelulosas de naranja remueven concentraciones de arsénico en más 70% agua contaminada	Arsénico	Obtención y caracterización de organoarcilla.	
	Específicos		Independientes		
¿Se obtendrá y caracterizará las propiedades de las organoarcillas por el método de hidrólisis química?	Obtener y caracterizar las propiedades de las organoarcilla por método de hidrólisis química.	La caracterización de las propiedades de la organoarcilla se obtuvo por el método de hidrólisis química.	*Fibra lignocelulósica de Naranja.	Obtención y caracterización de lignocelulosa de fibra de naranja.	
¿Se desarrollará un biomicrofiltros para la remoción a diferentes concentraciones de organoarcilla y fibra lignocelulosa de naranja para la adsorción de arsénico en aguas contaminadas?	Desarrollo de un biomicrofiltros para la remoción a diferentes concentraciones de organoarcilla y fibra lignocelulosa de naranja para la adsorción de arsénico en agua contaminada.	El desarrollo de un biomicrofiltros para la remoción a diferentes concentraciones organoarcilla y fibra lignocelulosa de naranja en la adsorción de arsénico agua contaminada es moderadamente favorable.	*Organoarcilla bentonita	Diseño y fabricación de filtros.	

<p>¿Se Aplicará el diseño de experimento factorial en la influencia de parámetros de fibras lignocelulósicas de naranja y la organoarcilla en la cuantificación y remoción del arsénico?</p>	<p>Aplicar el diseño de experimento factorial en la influencia de fibras lignocelulósicas de naranja y la organoarcilla en la cuantificación y remoción del arsénico.</p>	<p>La aplicación del diseño de experimento factorial influencia en los parámetros de fibras lignocelulósicas de naranja y la organoarcilla en la cuantificación y remoción del arsénico es significativo.</p>	<p>Intervenientes:</p> <p>*Potencial de hidrogeno.</p> <p>*Conductividad y</p> <p>*Temperatura</p>	<p>Preparación y caracterización de arsénico en una solución acuosa</p>	<p>introduce la variable independiente.</p> <p>Donde se desarrolla la recolección, análisis e interpretación de datos, así como las inferencias derivadas de los resultados. Es secuencial donde confirmar o no las predicciones previas emanadas de la literatura. (Hernández, Fernandez, y Baptista, 2006.)</p> <p>la producción de datos estadísticos permite controlar la generación de respuestas y obtener resultados positivos, si cuenta con recomendaciones para mejorar los trabajos cuantificables ya que persigue técnicas para alcanzar los objetivos y requiere estudiar para demostrarlo en números. (Hernández, et al 2010)</p>
<p>¿Cuáles son los parámetros (pH, conductividad y T°) del mejor tratamiento?</p>	<p>Determinar los parámetros (pH, conductividad y T°) del mejor tratamiento.</p>	<p>Los parámetros de (pH, conductividad y T°) son favorables para el mejor tratamiento.</p>		<p>Remoción en la filtración de arsénico en función de la organoarcilla bentonita y lignocelulosa de fibras de naranja, en una solución acuosa</p>	

4. CAPITULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Resultados de las propiedades de la organoarcilla bentonita

4.1.1. Difracción de rayos x

La técnica de difracción de rayos x (DRX) facilito a determinar los distintos minerales presentes en la bentonita sódica en base a los espacios característicos que son propios de cada compuesto o sustancia cristalina. La técnica ayudo a ver la composición mineralógica y la distancia interlaminar de la arganoarcilla.

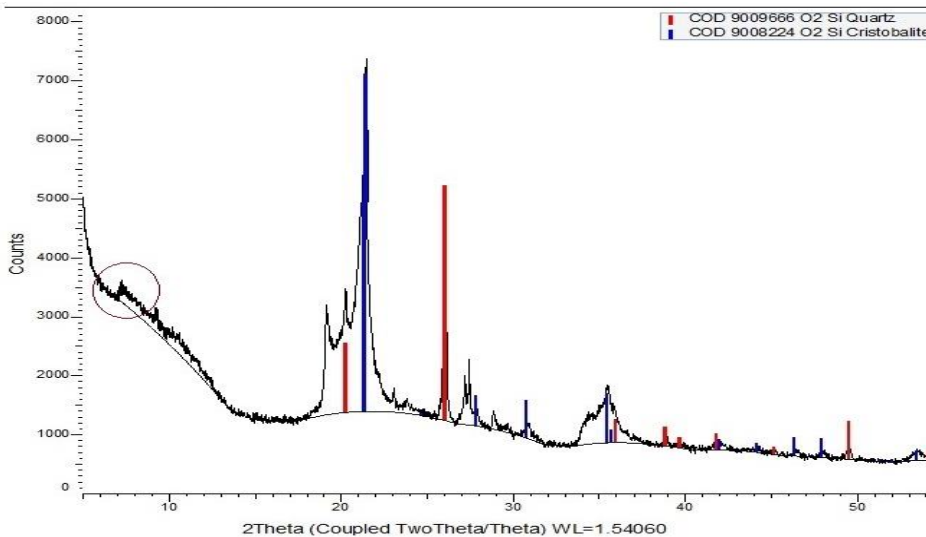


Figura 26. Análisis por difracción de rayos X de bentonita sódica

En la Figura 25, se observa los picos de la organoarcilla fueron analizados en un angulo de 5° a 60°. Así mismo se identificaron impurezas de otros minerales tales como: Cristobalita y Cuarzo. En la Tabla 8, se muestra la composición química de organoarcilla del tipo bentonita después del proceso de activación química, donde los resultados muestran que predomina el Dioxido de silicio del Cuarzo y Cristobalito. Con sistema de cristal tetragonal y exagonal. En la

Tabla 9 muestra los resultados de los picos en un ángulo $2\theta = 7.20^\circ$, presenta un pico ascendente y decreciente en un espacio interlaminar 12.27 (Å) y 1,227 de distancia interlaminar.

El perfil de difracción obtenido fue aplicado con la ley de Bragg, el pico a determinar fue encontrado en el rango de 7 y 8. $=7.20^\circ$

$$2d \sin\theta_g = n \lambda$$

$$d = \frac{1 \times 1.54060}{2 \sin\left(\frac{7.20^\circ}{2}\right)}$$

$$d = 12.27 \text{ \AA} \approx 1.227 \text{ nm}$$

En la Figura 25. Se ve un pico característico en $2d \sin\theta_g = 7.20^\circ$ ($d_{001} = 12,267 \text{ \AA}$ o 1,23 nm), que corresponde al plano (001) de la organoarcilla, el pico de caracterización de la organoarcilla se desplazó a ángulos inferiores.

Tabla 8. Composición Química de Organoarcilla

Visible	ID	Mineral nombre	Formula	FOM	Crystal Systems	I/Icor	Volumen
✓	COD 9009666	Cristobalite	SiO ₂	16.3	Tetragonal	5.5	172.27
✓	COD 9008225	Quartz	SiO ₂	19.8	Exagonal	4.5	113.2
✓	COD 4343556	-	As ₃ F ₁₅ S ₄	17	Monoclinic	2.0	139.99

Tabla 9. Resultados de la amplitud a diferentes ángulos

2θ	Distancia (d) interlaminar [Å]	Distancia (d) interlaminar [nm]
7.20	12.27	1.227

Según, Zaghouane-Boudiaf y Boutahala (2001) en su investigación preparó y caracterizó organoarcillas de montmorillonita. Donde estudiaron los cambios en las propiedades de la superficie de la arcilla mediante DRX mediante los cambios en el espacio basal de la

montmorillonita sódica (NaMt), montmorillonita activada ácidamente (AMt), montmorillonita pilareada (AlMt) y las organoarcillas intercaladas con el surfactante (hexadeciltrimetilamonio (HDTMA)). El espacio basal de la NaMt aumentó de 12,01 a 18,01 Å por el pilareado con iones Keggin (poliocation de hidroxialuminio) y hasta 21 Å por intercalación del surfactante catiónico en el espacio interlaminar de la arcilla.

Otros estudios precisan que las Montmorillonita Corral Na⁺ presentó un pico principal alrededor de $2\theta = 6,5^\circ$, $d_{001} = 13,6 \text{ \AA}$, se observó picos secundarios presentados por esta arcilla son característicos de los argilominerales, por lo general, la arcilla Corral Na⁺ puede estar constituida por una mezcla de argilominerales (Albers, Melchiades, Machado, Baldo, y Boschi, 2002).

4.2. Microscopia Electrónica de Barrido

4.2.1. Morfología estructural de organoarcilla

El análisis morfológico de la organoarcilla mediante análisis Microscopia electrónica de barrido (MEB), se muestra la estructura laminar, característica de la organoarcilla.

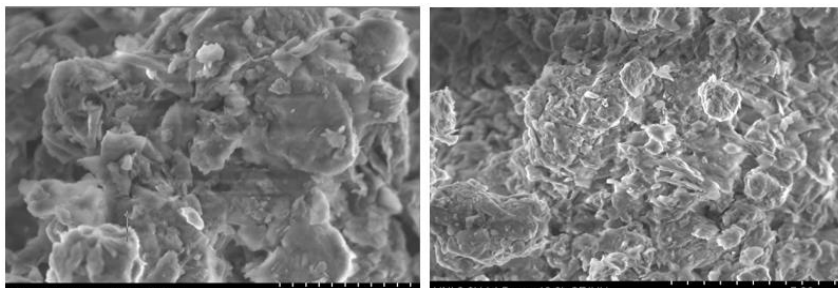


Figura 27. Análisis de microscopia de barrido de Montmorillonita

Microscopia de barrido (SEM): Permite la observación y estudio de muestras sólidas y duras mediante la interacción de un haz de electrones con la superficie del material en estudio. El SEM, proporciona imágenes de alta resolución de los sólidos, que significa que características especialmente cercanas en la muestra pueden ser examinadas a una alta magnificación,

permitiendo estudiar la estructura microcristalina, como se aprecia en la Figura 27 (Araújo y Universidad de Burgos, 2016)

4.2.2. Microscopia Electrónica de barrido de fibra de naranja

El análisis morfológico de fibra de naranja mediante análisis Microscopia electrónica de barrido (MEB), se muestra la estructura laminar, característica de la fibra.

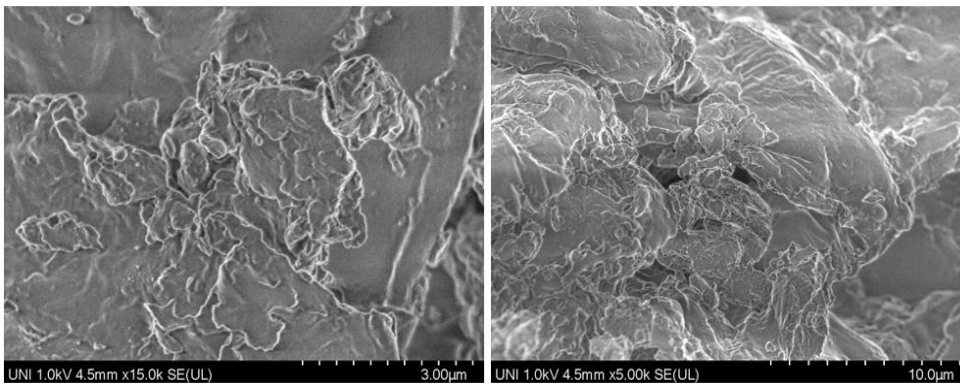


Figura 28. Análisis de microscopia de barrido de la fibra de lignocelulosa de naranja

4.3. Resultados de la compresión del Biofiltro

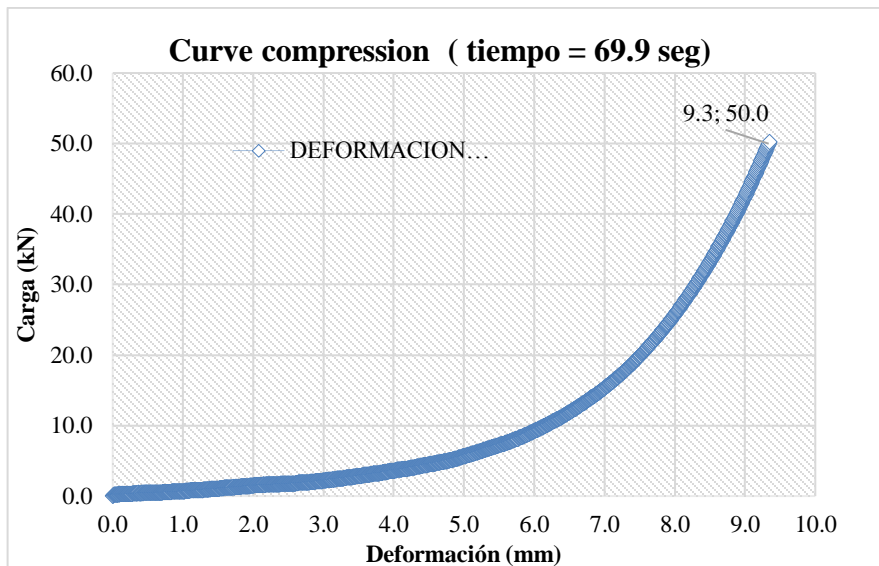


Figura 29. Comportamiento de la compresión del biofiltro 1

En la Figura 28 se observa el comportamiento de la carga vs deformación, donde al ejercer una carga de 50 kN (5 toneladas), el filtro 1 como resultado tuvo una deformación de 9.3 mm; en un tiempo 69.9 segundos; donde se aplicó una velocidad de compresión equivalente a 8 mm/min.

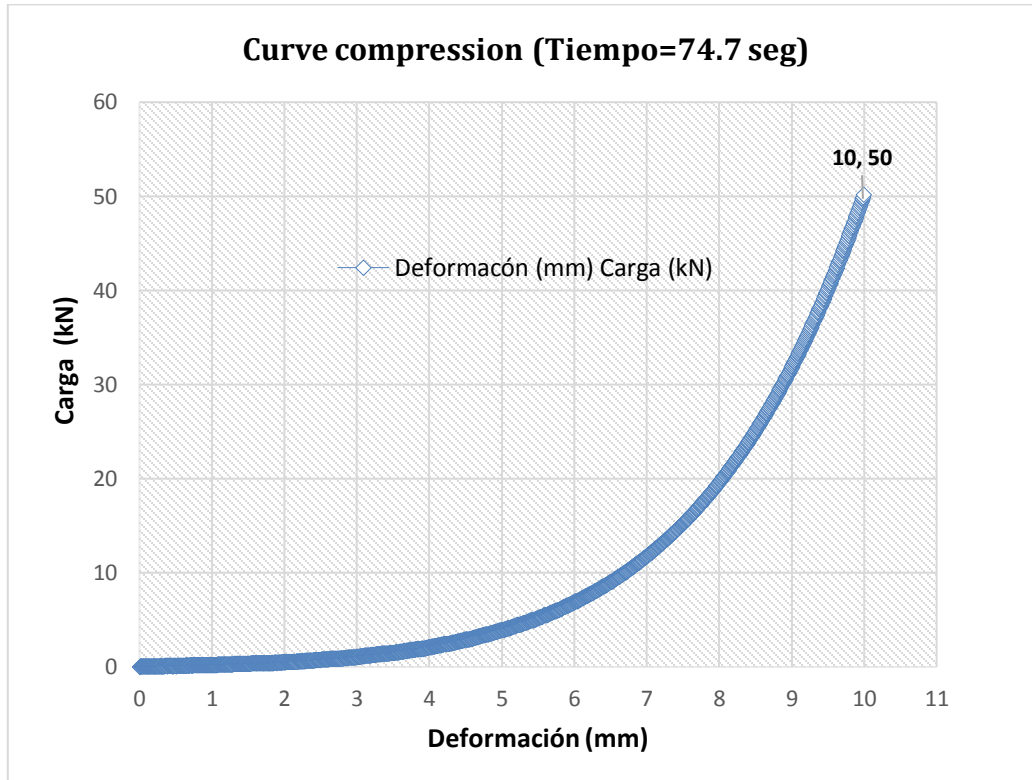


Figura 30. Comportamiento de la compresión biofiltro 2

En la Figura 29 se observa el comportamiento de la carga vs deformación, donde al ejercer una carga de 50 kN (5 toneladas), el filtro 2 como resultado tuvo una deformación de 10 mm; en un tiempo 74.7 segundos; donde se aplicó una velocidad de compresión equivalente a 8 mm/min.

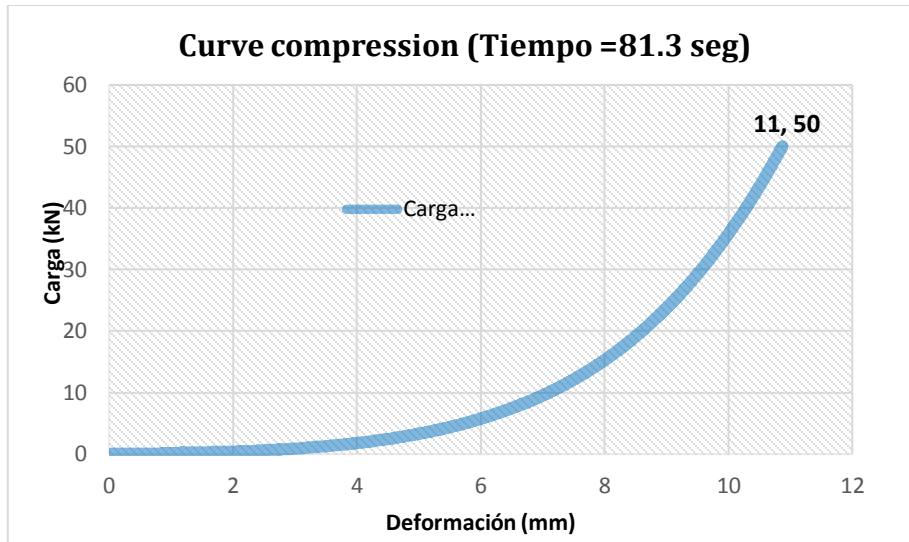


Figura 31. Comportamiento de la compresión biofiltro 3

En la Figura 30 se observa el comportamiento de la carga vs deformación, donde al ejercer una carga de 50 kN (5 toneladas), el filtro 3 como resultado tuvo una deformación de 11 mm; en un tiempo 81.3 segundos; donde se aplicó una velocidad de compresión equivalente a 8 mm/min.

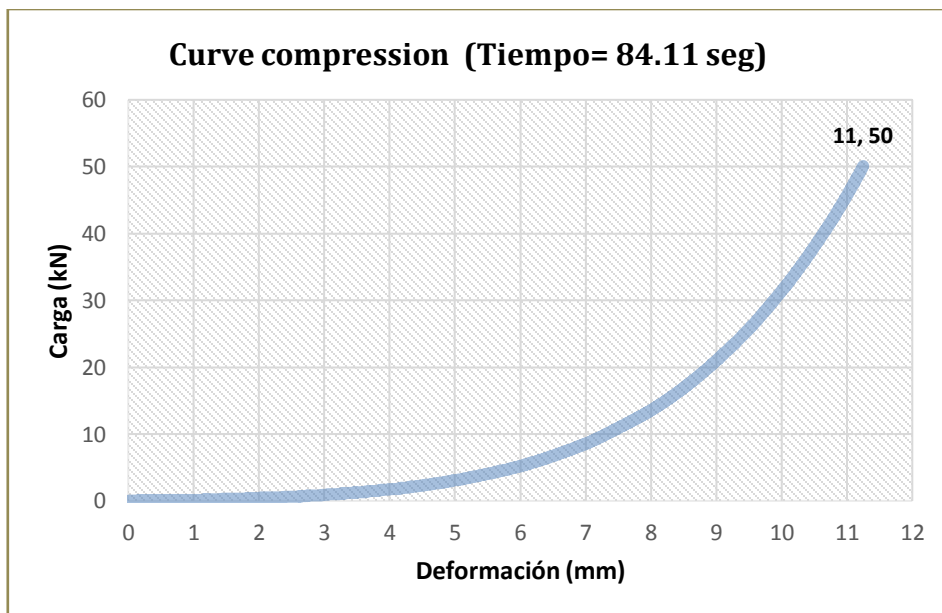


Figura 32. Comportamiento de la compresión biofiltro 4

En la Figura 31 se observa el comportamiento de la carga vs deformación, donde al ejercer una carga de 50 kN (5 toneladas), el filtro 4 como resultado tuvo una deformación de 11 mm; en un tiempo 84.11 segundos; donde se aplicó una velocidad de compresión equivalente a 8 mm/min.

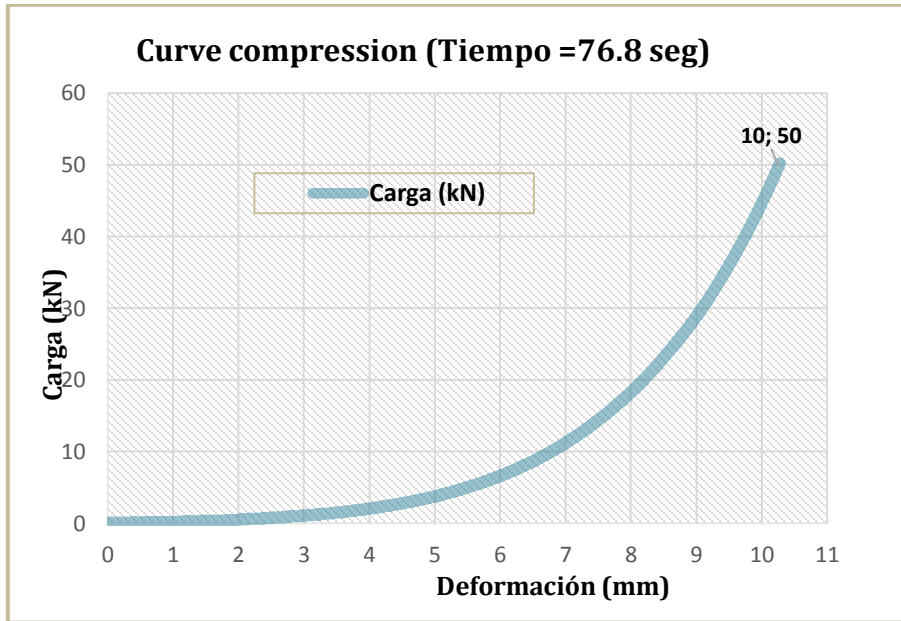


Figura 33. Comportamiento de la compresión biofiltro 5

En la Figura 32 se observa el comportamiento de la carga vs deformación, donde al ejercer una carga de 50 kN (5 toneladas), el filtro 5 como resultado tuvo una deformación de 10 mm; en un tiempo 76.8 segundos; donde se aplicó una velocidad de compresión equivalente a 8 mm/min.

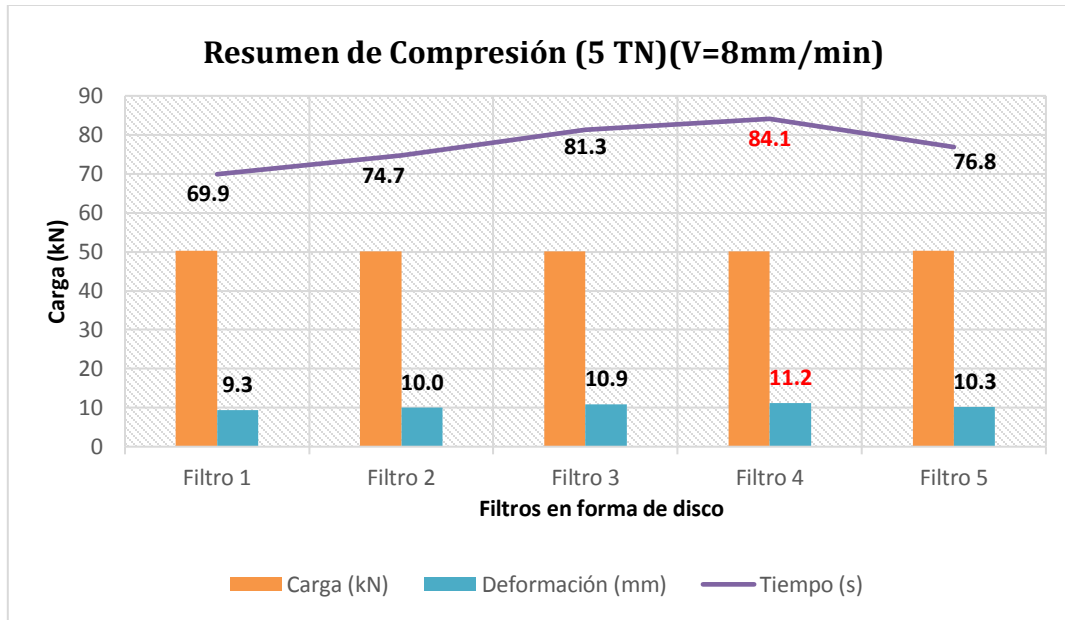


Figura 34. Resultado del comportamiento durante la compresión de los cinco filtros

En la Figura 33 se observa el resultado de la compresión en cada filtro, a todos se ejerció una carga de 50kN (5 toneladas); donde el filtro 4 tuvo mayor desplazamiento en la compresión con 11.2 mm, en un tiempo de 84.1 segundos. Seguidamente el filtro 3 tuvo una compresión de 10.9 mm, empleando un tiempo de 81.3 segundos; así mismo el filtro 5 presenta una compresión de 10.3 mm, en un tiempo de 76.8 segundos. Finalmente, el filtro 2 y 1 presentan una compresión de 10 y 9.3 mm; en un tiempo de 74.7 y 69.9 segundos respectivamente.

Guerra y Hiyagon (2012) en su investigación presenta fabricación de filtros en forma de discos en el cual se empleó una presión 4 y 5 Toneladas en un tiempo de 8, 15 minutos. Para determinar la densidad de la arcilla bentonita, caolinita y dolomita.

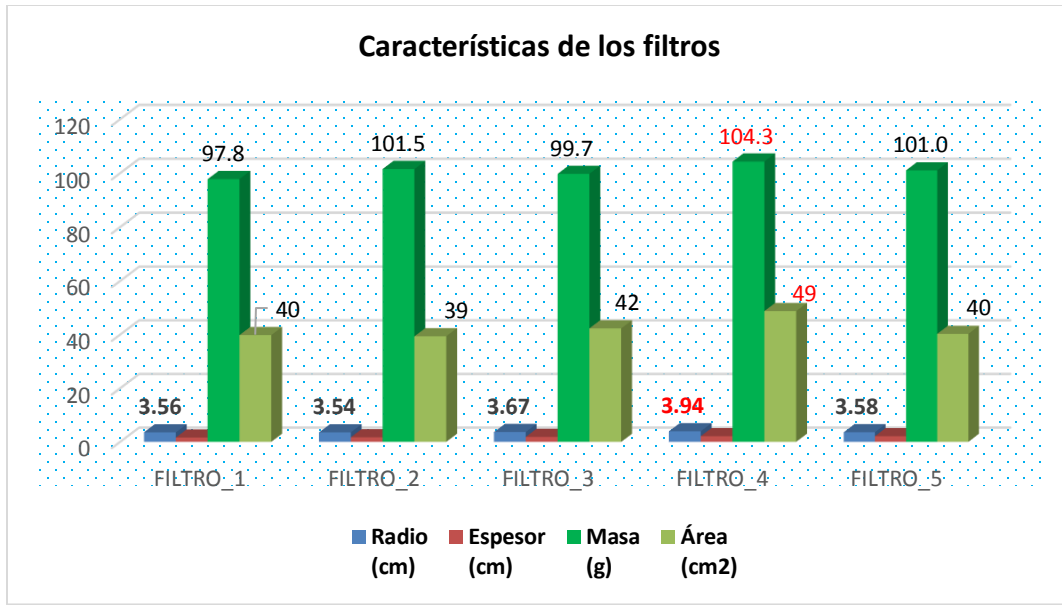


Figura 35. Resultado de las características de los filtros después de la compresión y calcinación a 950°C durante 24 horas.

En la Figura 34 se observa el resultado de las características en cada filtro, donde el filtro 4 tuvo mayor espesor a comparación de los demás filtros; tuvo un espesor de 2.119 cm, un radio de 3.94 cm, una masa de 104.3 g y un área superficial de 49 cm²; el filtro 2 tuvo un espesor de 1.723 cm, un radio de 3.54 cm, una masa de 101.5 g y un área superficial de 39 cm², el filtro 5 tuvo un espesor 2.102 cm, un radio de 3.58 cm, una masa de 101.0 g y un área superficial de 40 cm²; el filtro 3 tuvo un espesor de 1.862 cm, un radio de 3.67 cm, una masa de 99.7 g y un área superficial de 42 cm², el filtro 1 tuvo un espesor 1.621 cm, un radio de 3.56 cm, una masa de 97.8 g y un área superficial de 40 cm².

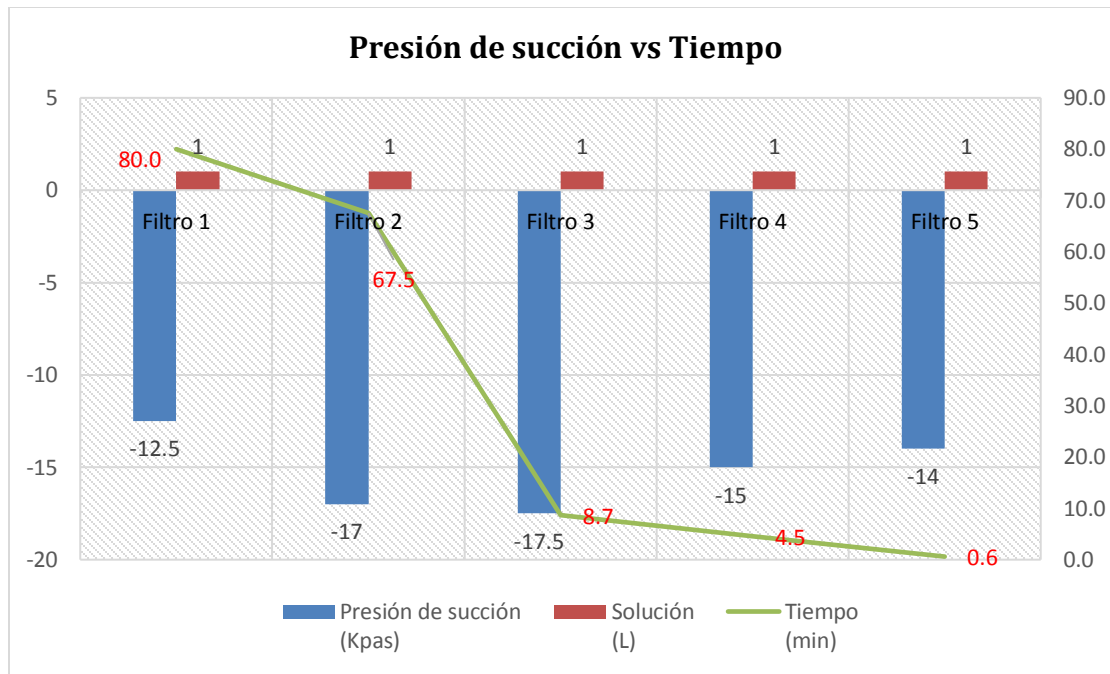


Figura 36. Resultados de la filtración vs Tiempo

En la Figura 35, se observa el resultado de las filtración con respecto a la succión (Kpas) y tiempo (Min); el primer filtro tuvo -12.5 Kpas de succión en un tiempo de 80 minutos; el segundo tuvo -17 Kpas de succión en 67.5 minutos; el tercer tuvo 17.5 Kpas de succión en un tiempo 8.7 minutos; el cuarto tuvo -15 Kpas de Succión en 4.5 minutos y el último filtro tuvo -14 kpas de succión en 0.6 minutos.

4.4. Resultados de la cuantificación del arsénico.

Tabla 10. Resultados de la cuantificación del Arsénico (mg/L)

Tratamiento	Variables Independientes				Variables dependientes	
	Codificado		No codificado			
	X1	X2	Fibra de Naranja (g/100g)	Organoarcilla bentonita (g/100g)	Arsénico (As) (mg/L)	
1	-	-	10	5	1.1053	1.1237
2	-	+	10	10	1.1157	1.0761
3	+	-	30	5	1.112	1.1181
4	+	+	30	10	1.098	1.1156
5	0	0	20	7.5	1.0789	1.1306

La Tabla 10 nos muestra los resultados de la cuantificación de Arsénico (mg/L) de acuerdo a las diferentes concentraciones de las variables independientes, teniendo en cuenta las repeticiones de las pruebas, en el cual se obtuvo una cuantificación de Arsénico (1.0789 mg/L) de acuerdo a las siguientes condiciones, lignocelulosa de naranja (20g/100g) y Organoarcilla bentonita (7.5g/100g) siendo este tratamiento de acuerdo a las condiciones.

Mediante el diseño estadístico ANOVA Factorial, se evaluó si las variables independientes (organoarcilla bentonita (g/100g) y fibra lignocelulósica de naranja (g/100g) presentan un efecto significativo ($p < 0.05$) en la remoción de arsénico (Ar)(mg/L) en una solución acuosa, con un nivel de confianza al 95 %.

Tabla 11. Resultados de Anova para la cuantificación de Arsénico (mg/L)

Factor	SM	GL	CM	F-valor	p-valor
Curvatr.	0.000593	1	0.000593	5.031547	0.074922
(1) Organoarcilla bentonita (g/100g)	0.000760	1	0.000760	6.455090	0.051850
(2) Fibra lignocelulósica de Naranja (g/100g)	0.000432	1	0.000432	3.668325	0.113613
1 y 2	0.000696	1	0.000696	5.904604	0.059385
Pure Error	0.000589	5	0.000118		
Total, SS	0.002960	9			

$R^2=0.80102$, $R^2\text{-ajustado}=0.64183$, donde: SM: suma de cuadrados, GL: grados de libertad, CM: cuadrados medios, términos rojos son significativos bajo un $p \leq 0.07$

En la Tabla 11 el análisis de varianza para la cuantificación de Arsénico (Ar) se observa que el diseño estadístico aplicado resulta significativo ($p < 0.051850$) los efectos principales de los adsorbentes organoarcilla bentonita (g/100g) y la interacción de organoarcilla bentonita y fibra lignocelulósica de naranja son significativas ($p < 0.059385$) en la cuantificación de Arsénico. Por otra parte, la fibra lignocelulosa no fue significativa ($p = 0.113613$), por otra parte, $R^2 = 0.80102$ indica que los efectos incluidos en el modelo ajustado (organoarcilla bentonita (g/100g) y la interacción de organoarcilla bentonita y fibra lignocelulósica de naranja (g/100g)) presentan un 80% de ajuste lo que implica que los datos se ajustan al modelo matemático, esto se debe probablemente a la cantidad de ensayos realizados,

Según Pagura, Hernandez y Dianda (2015) menciona que para un diseño factorial es necesario realizar, sin embargo, la finalidad de este trabajo no solo fue probar en el diseño estadístico sino determinar el efecto en la remoción de los microfiltros desde una solución acuosa.

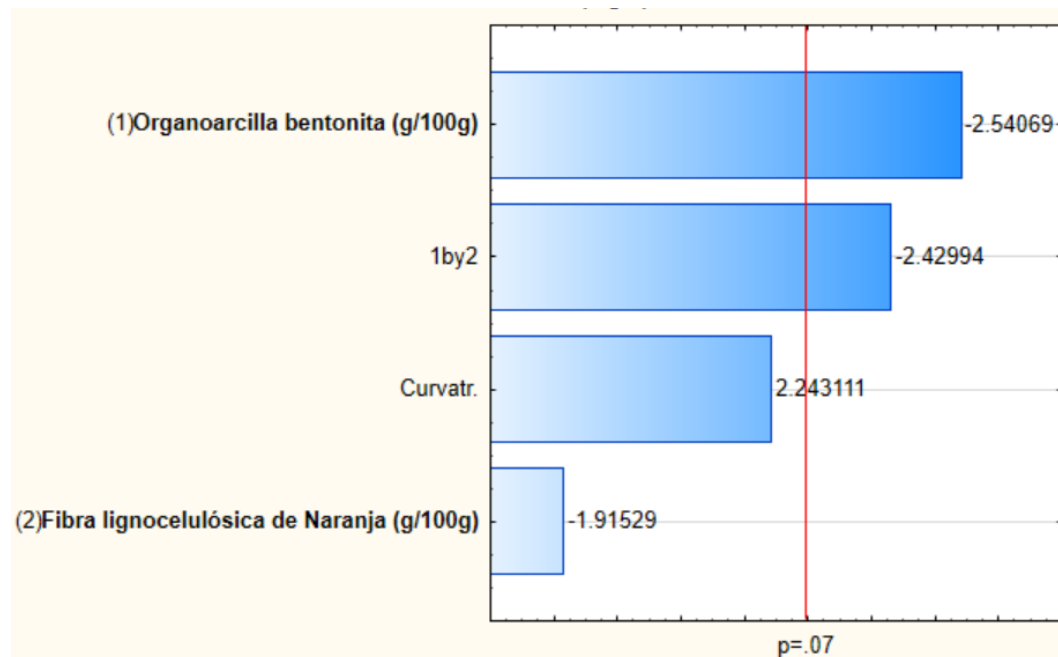


Figura 37. Diagrama de Bareto para Cuantificación de Arsénico (mg/L)

De acuerdo a la Figura 36 el diagrama de Pareto para la cuantificación de Arsénico (mg/L) nos muestran que los variables organoarcilla bentonita (g/100g), como también la interacción de las variables organoarcilla bentonita (g/100g) y fibras lignocelulósicas de naranja (g/100g) con organoarcilla bentonita (g/100g) son estadísticamente significativos ($P=0.07$). Lo que implica que estas variables son determinantes para la cuantificación del arsénico, seguidamente la variable fibra lignocelulósica de naranja no represento como un parámetro significativo en el tratamiento.

Además, dichas variables presentan valores negativos, esto nos indica que a una menor concentración de organoarcilla bentonita y la interacción entre la organoarcilla bentonita y la fibra lignocelulósica de naranja determinaran una mayor cuantificación del arsénico.

En tanto al efecto de fibra lignocelulósica de naranja no fue significativa, según Aguilar (2018) que la cascara de naranja (fibra) puede remover como máximo hasta un 44.23% en un pH 4. Sin

embargo, durante el proceso de calcinación fue convertido en cenizas dejando poros en el filtro y sin efecto de la remoción del arsénico.

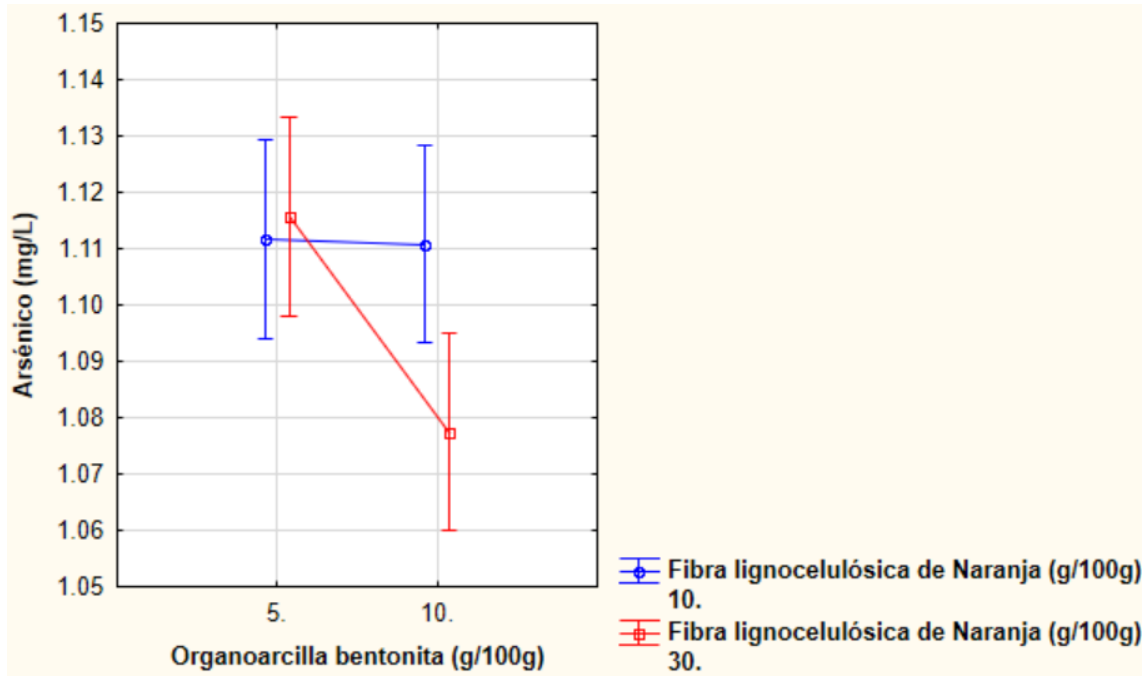


Figura 38. Resultados de diagrama de medias marginales entre Arsénico y Organoarcilla bentonita

En la Figura 37, se observa el diagrama de cajas donde existe la interacción de Organoarcilla bentonita (5g/100g) y fibra lignocelulosa de naranja (10g/100g) es el más representativo (1.11 mg/L) por la mayor cuantificación del arsénico. Mientras Organoarcilla bentonita (10g/100g) y fibra lignocelulosa de naranja (30g/100g) hay una menor cuantificación (1.08 mg/L) de arsénico.

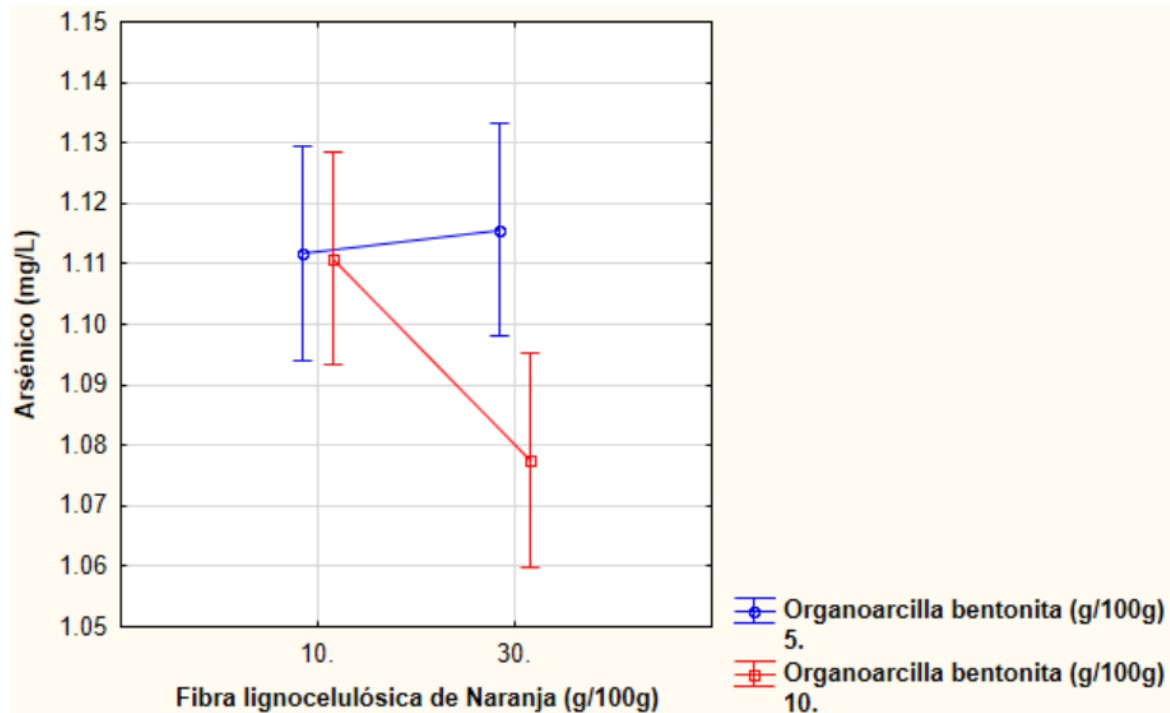


Figura 39. Resultados de diagrama de medios marginales entre Arsénico y Fibra lignocelulósica de naranja.

En la Figura 38, se observa el diagrama de cajas donde existe la interacción de fibra lignocelulosa de naranja (30g/100g) y Organoarcilla bentonita (10g/100g) hay una menor cuantificación (1.08 mg/L) de arsénico. Mientras las interacciones fibra lignocelulosa de naranja (10g/100g) y Organoarcilla bentonita (10g/100g) hubo una cuantificación de (1.11mg/L).

Mientras las interacciones de fibra lignocelulosa de naranja (30g/100g) y con Organoarcilla bentonita (5g/100g) hay mayor cuantificación de Arsénico y es el más representativo.

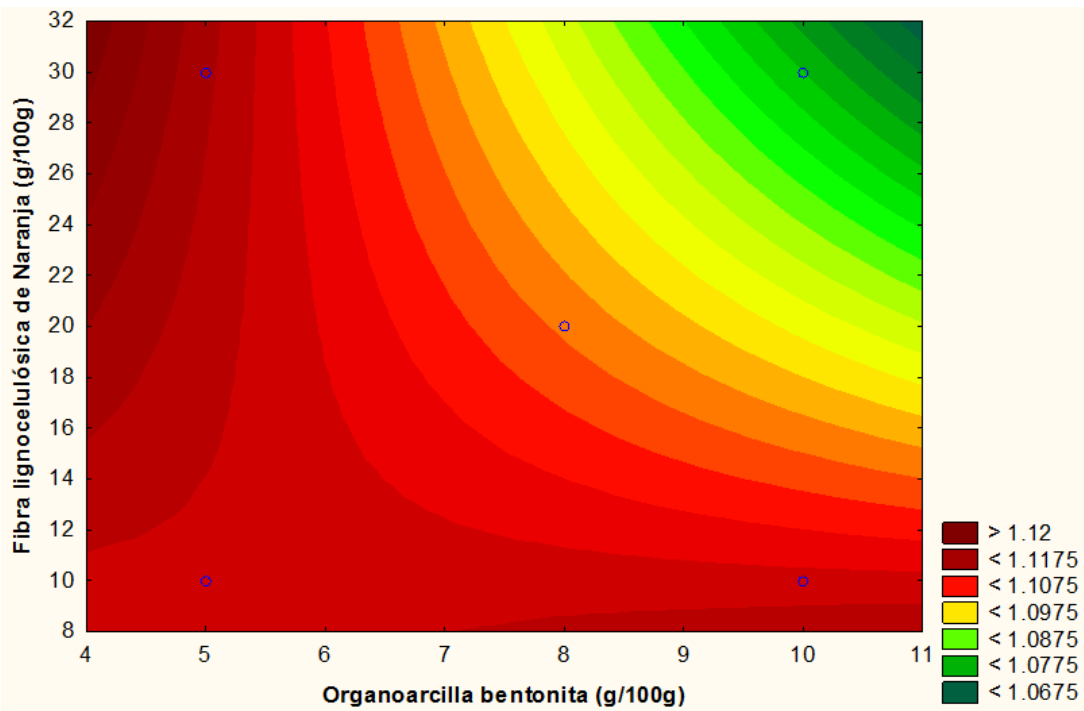


Figura 40. Diagrama de contorno para la cuantificación de arsénico (mg/L)

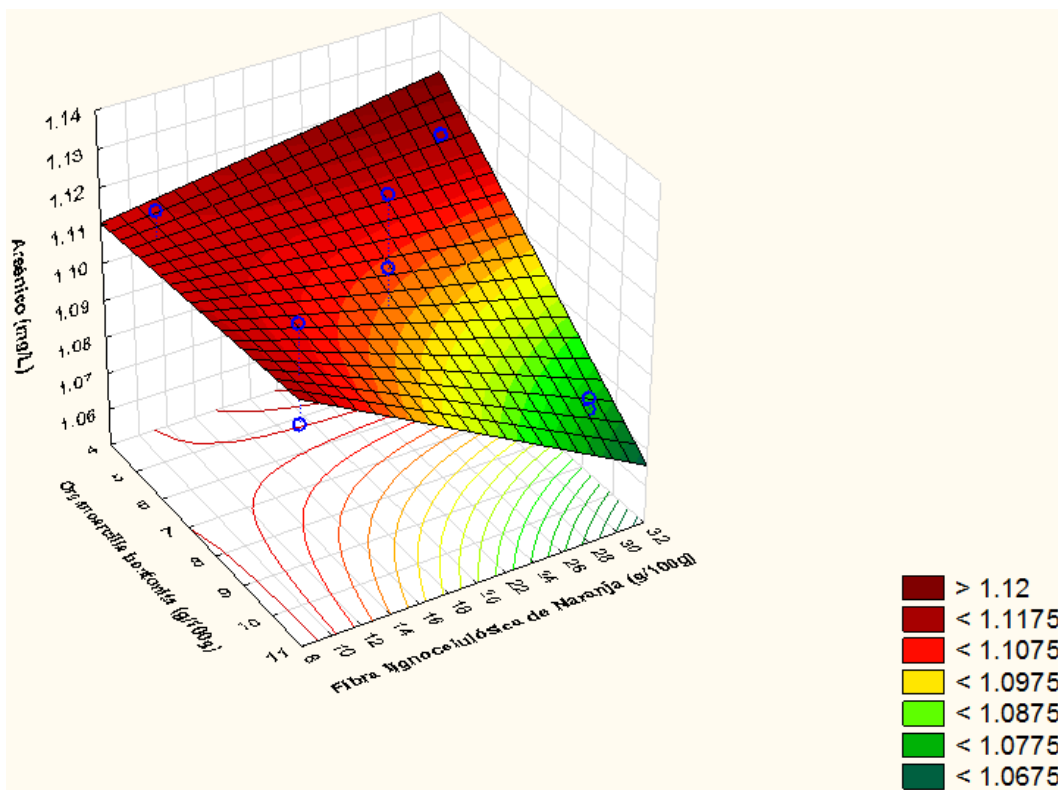


Figura 41. Diagrama de superficie de respuesta para la cuantificación de Arsénico (mg/L)

En la Figura 39 y 40 nos muestra la superficie de respuesta y las curvas de contorno sobre la interacción de fibra lignocelulósica de naranja (g/100g) y organoarcilla bentonita en la cuantificación de Arsénico (mg/L) en el cual la combinación de organoarcilla bentonita (10 g/100g) y fibra lignocelulósica de naranja (30g/100g) nos muestra que obtendremos resultados de cuantificación de arsénico menores a (1.06mg/L) se encuentra en la región verde oscura.

Según Paralta (2011) desarrollo pruebas de adsorción donde obtuvieron buena eficiencia en la retención del metal, con un coeficiente de adsorción de 1 mg de plomo por gramo de adsorbente. Así mismo precisa que el filtro adsorbe el metal hasta llegar el punto de saturación, partir de ella el filtro empieza a perder eficiencia y la cantidad de metal que no es retenida aumenta considerablemente, hasta llegar a retener solo el 0.45 % del total.

4.5. Resultados para la remoción de Arsénico

Tabla 12. Resultados de remoción del Arsénico (%)

Tratamiento	Variables Independientes				Variables dependientes
	Codificado		No codificado		
	X1	X2	Fibra de Naranja (g/100g)	Organoarcilla bentonita (g/100g)	Remoción de Arsénico (%)
1	-	-	10	5	72.2
2	-	+	10	10	72.2
3	+	-	30	5	72.1
4	+	+	30	10	73.1
5	0	0	20	7.5	72.0

Tabla 13. Resultados para la remoción de Arsénico (Ar) (%)

Factor	SM	GL	CM	F-valor	p-valor
Curvatr.	0.370492	1	0.370492	5.031547	0.074922
(1) Organoarcilla bentonita (g/100g)	0.475312	1	0.475312	6.455090	0.051850
(2) Fibra lignocelulósica de Naranja (g/100g)	0.270113	1	0.270113	3.668325	0.113613
1 y 2	0.434778	1	0.434778	5.904604	0.059385
Pure Error	0.368169	5	0.073634		
Total, SS	1.850263	9			

R²=0.80102, R²-ajustado =0.64183, donde: SM: suma de cuadrados, GL: grados de libertad, CM: cuadrados medios, términos rojos son significativos bajo un $p \leq 0.07$

De acuerdo a la Tabla 13 de anova factorial 2² con un nivel de confianza al 93% y una significancia de $p = 0.07$, y un $R^2 = 0.80102$, Se observa que los valores obtenidos nos indica que de mayor significancia se observa en la organoarcilla bentonita ($p=0.051850$)y la interacción de la organoarcilla y la fibra de naranja ($p=0.059385$) son significativos e la remoción de arsénico (mg/L), esto nos muestra que hay una interaccionen los datos obtenidos en la pruebas experimentales. No obstante que la fibra lignocelulosa de naranja no es significativo ($p=0.113613$) en la remoción de arsénico en una solución acuosa.

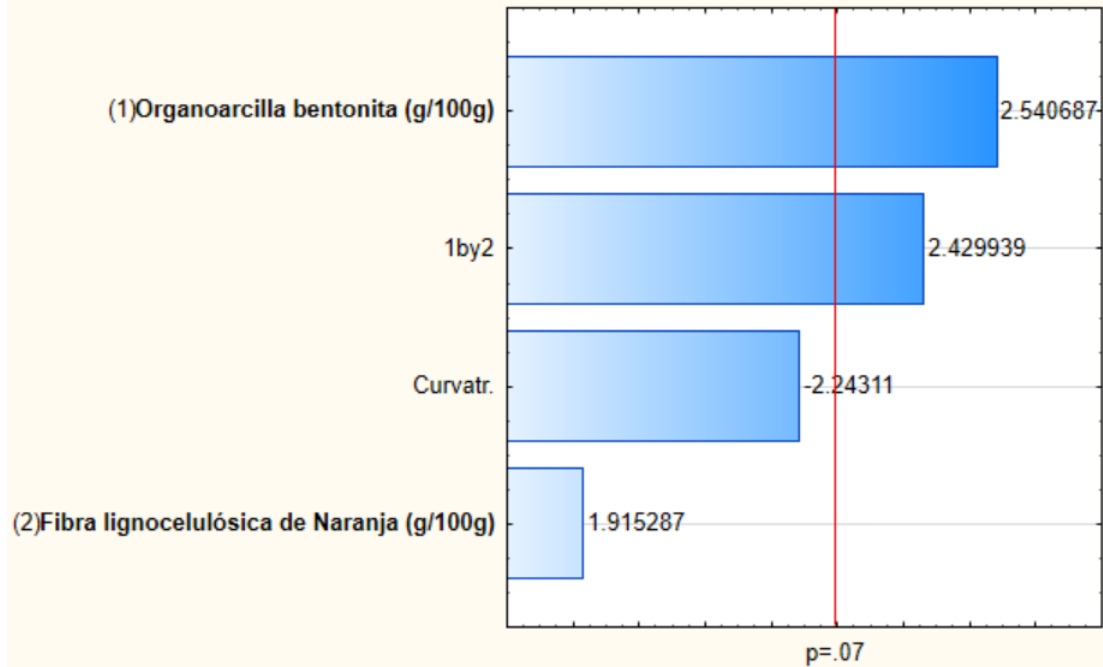


Figura 42. Resultados para la remoción de Arsénico (%).

En la Figura 41, En el diagrama de Pareto para la Remoción de Arsénico (mg/L) nos muestran que los variables organoarcilla bentonita (g/100g), como también la interacción de las variables organoarcilla bentonita (g/100g) y fibras lignocelulósicas de naranja (g/100g) con organoarcilla bentonita (g/100g) son estadísticamente significativos ($P=0.07$). Lo que implica que estas variables son determinantes para la remoción del arsénico, seguidamente la variable fibra lignocelulósica de naranja no represento como un parámetro significativo en el tratamiento.

Sin embargo, la fibra de lignocelulósica de naranja no es significativo por ende es excluido en el tratamiento.

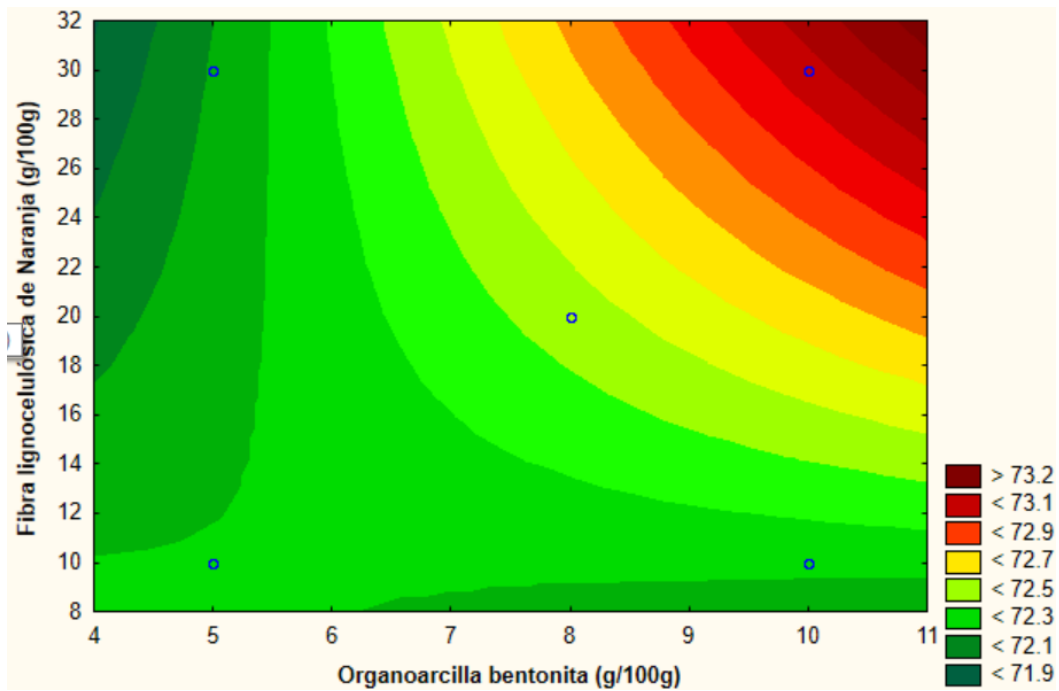


Figura 43. Diagrama de contorno para la remoción de arsénico (%)

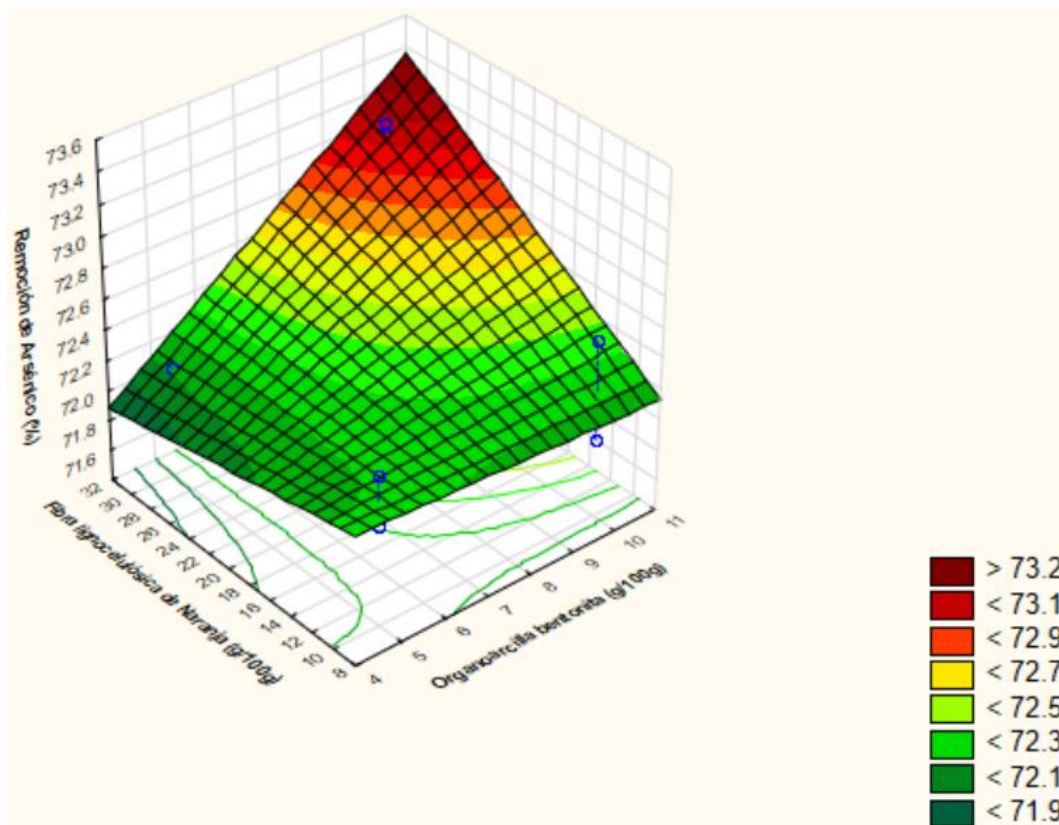


Figura 44. Diagrama de superficie de respuesta para la remoción de Arsénico (%)

En la Figura (42 y 43) se muestra la superficie de respuesta y las curvas de contorno sobre la interacción de organoarcilla bentonita y las fibras lignocelulosas de Naranja en la remoción de Arsénico (%), en el cual la combinación de Organoarcilla (10%) y fibra de naranja (30%) nos muestra que obtendremos resultados de remoción de arsénico mayores de (73.2 %) que se encuentra en la región rojo oscuro.

El modelo para la remoción del Arsénico se muestra a seguir:

$$Z=72.7019-0.089*X-0.0516*Y +0.0093*X *Y$$

Donde:

X: Organoarcilla bentonita (g/100g)

Y: Fibra lignocelulósica de naranja (g/100g)

Z: Arsénico

Así mismo la correlación del porcentaje de remoción en función de la concentración inicial de iones Zn^{+2} en efluente de Cinc - bentonitas sódicas en este caso, las montmorillonitas cálcicas presentan un porcentaje de remoción mayor comparada con las montmorillonitas sódicas. Para concentraciones menores a 80 ppm, las montmorillonitas cálcicas alcanzan una remoción aproximada al 99 %, mientras que las montmorillonitas sódicas un 86 % en promedio. Estas muestras presentan un pH básico entre 9-10. Debido, a que valores de pH por encima de 7 reducen la movilidad de los metales pesados (Zarate ,2005)

Chavez (2018) fabricó filtros con mezcla de bentonita y caolín en concentraciones de (10, 20, 30, 40, 50%) y Hidroxiapatita (HA) con concentraciones de (10, 20, 30, 40, 50%) El filtro que

cumple el mejor desempeño en el tratamiento no solo de metales es hecho con 10% de Hidroxiapatita, pues se consigue una buena resistencia mecánica y reducción importante del DBO5, turbiedad y siendo el más óptimo.

Delgado (2005) Se verificó la eficacia del sistema filtrante (pastillas cerámicas) desarrollado en la presente tesis y elaborado con la fórmula del filtro Condorhuasi. Se estableció una colaboración con la Facultad de Ciencias Exactas (La SeISiC, FCE, UNLP, en el marco del Proyecto de Extensión “Plomo: una problemática postergada) para llevar a cabo estudios de retención, constatándose un abatimiento de plomo en agua del 86% al 99%.

El porcentaje máximo de remoción de níquel alcanzado fue de aproximadamente 70% empleando arcilla modificada en el filtro. Esto se logró por el efecto combinado de adsorción sobre la arcilla y precipitación de níquel (Pimento, 2008)

El aumento en el porcentaje de adsorción con el aumento de la cantidad del sorbente se debe a la mayor disponibilidad de los sitios intercambiables de adsorción en concentraciones más altas del sorbente Khan et al., (1995).

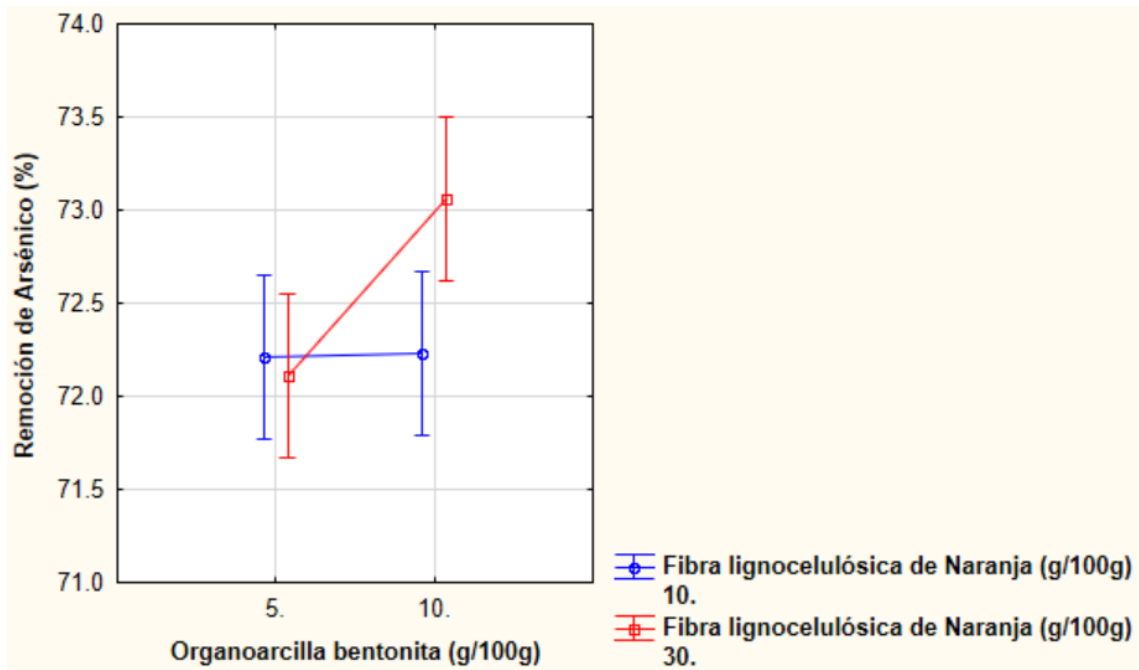


Figura 45. Diagrama de concentración de medias para la remoción del Arsénico mediante organoarcilla bentonita (%)

En la Figura 44, se observa que hay interacción entre fibra lignocelulósica de naranja y organoarcilla. Arrojaron los siguientes resultados: a un nivel de confianza 93%.

Estos dos procesos de remoción tienen impacto en la adsorción de arsénico (%). Donde existe la interacción de Organoarcilla bentonita (10g/100g) y fibra lignocelulosa de naranja (30g/100g) donde el arsénico fue removido al 73 %, y más representativo. Mientras las interacciones Organoarcilla bentonita (5g/100g) y fibra lignocelulosa de naranja (30g/100g) llegaron a remover al 72.4 %, obteniendo menor remoción con relación a la primera interacción.

Mientras las interacciones de las mismas con Organoarcilla bentonita (5g/100g) fibra lignocelulosa de naranja (10g/100g) y Organoarcilla bentonita (10g/100g) Organoarcilla bentonita (10g/100g) removieron 72.3% y 72.3% respectivamente.

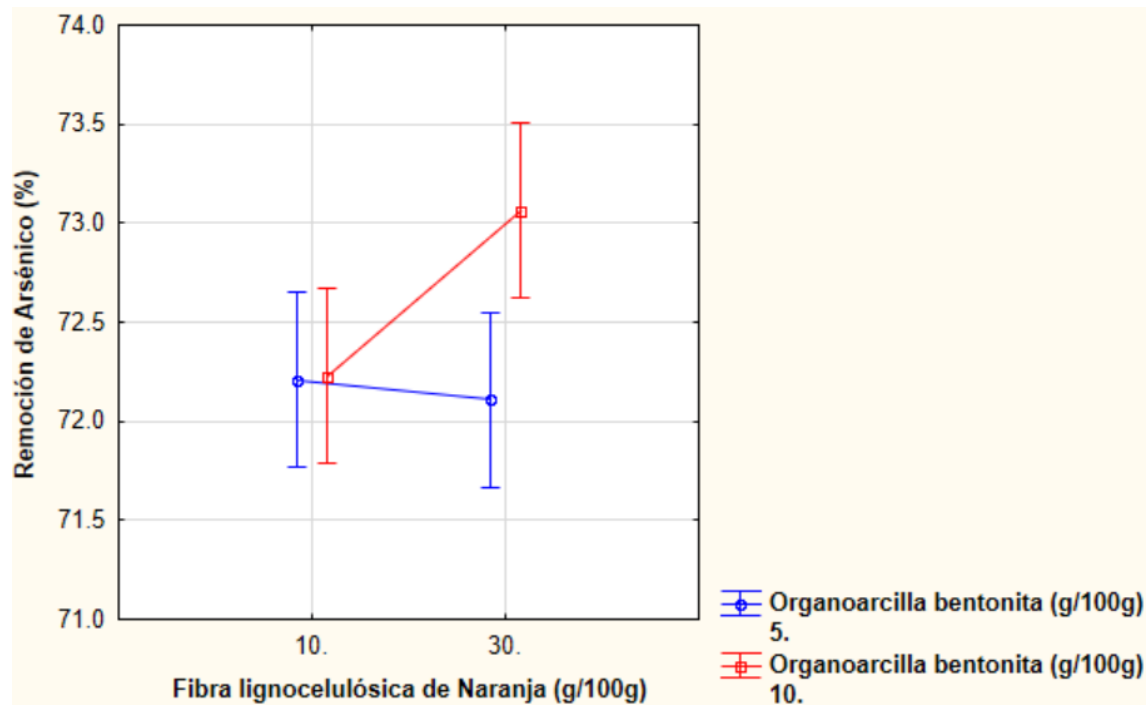


Figura 46. Diagrama de concentración de medias para la remoción del Arsénico mediante Fibra lignocelulósica de naranja (%)

En la Figura 45, se observa que hay interacción entre fibra lignocelulósica de naranja y organoarcilla bentonita (g/100g). Arrojaron los siguientes resultados: a un nivel de confianza 93%.

Estos dos procesos de remoción tienen impacto en la adsorción de arsénico (%). Donde existe la interacción de fibra lignocelulosa de naranja (30g/100g) y Organoarcilla bentonita (10g/100g) donde el arsénico fue removido al 73.1%, y más representativo. Mientras las interacciones fibra lignocelulosa de naranja (10g/100g) y Organoarcilla bentonita (10g/100g) removieron 72.3 %, obteniendo menor remoción con relación a la primera interacción.

Mientras las interacciones de las mismas con Organoarcilla bentonita (5g/100g) fibra lignocelulosa de naranja (10g/100g) y Organoarcilla bentonita (5g/100g) Organoarcilla bentonita (30g/100g) removieron 72.3% y 72.2% respectivamente.

Según Uddin, (2017), las diversas modificaciones de la arcilla tipo montmorillonita aumentan la accesibilidad de los sitios de la unión de metales, dando como resultado una superficie más porosa. Se encontró que en la mayoría de los estudios reportados que aumenta en concentración dio lugar una mayor adsorción. Sin embargo, algunos estudios también mostraron que disminuye con el aumento de concentración, esto puede ser resultado de la hidrólisis del metal catiónicos con la posterior liberación de protones

Tabla 14. Resultados de la caracterización de agua contaminada después del filtrado

Punto	Potencial de hidrogeno (pH)	Conductividad (μS/cm)	Temperatura (°C)
F1	7.2	7	25.8
F2	7.2	7	25.7
F3	6.3	6	26.4
F4	6.3	5	23.4
F5	7.3	6	23.9

En la Tabla 14, se visualiza los resultados de las características de los parámetros (pH, conductividad y T°) monitoreados después del sistema de filtración de arsénico desde una solución acuosa, donde el filtro cinco y filtro uno, establecieron superiores e inferiores, 7.3 y 7.2 de pH. Conductividad filtros uno y dos 70 y filtro cuatro 50 y finalmente a temperaturas 26.4 y 23.4.

Donde los parámetros más óptimos fueron en el filtro cuatro obteniendo un (pH de 6.3; conductividad de 7 (μS/cm) y T°=23.4 C°) siendo el más representativo en la remoción de arsénico al 72.4 %.

5. CAPITULO V

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1. CONCLUSIONES

De acuerdo a los objetivos planteados, se han llevado a cabo los ensayos experimentales en la elaboración de Biomicrofiltros de organoarcilla. los resultados obtenidos en la investigación se concluyen que:

- ✓ El biomicrofiltro tuvo una eficiencia de adsorción de arsénico de acuerdo a las siguientes características: a concentraciones de fibra de naranja (30g/100g), y Organoarcilla (10g/100g), con radio 3.94cm, espesor 2.1 cm y un área superficial de 49cm², a un pH 6.3, conductividad 5 (µS/cm) y a una temperatura de 23.4°C.
- ✓ Se obtuvo las organoarcillas por hidrólisis química, demostrando propiedades con pico característico en $2\theta = 7,20^\circ$ ($d_{001} = 12,27 \text{ \AA}$ o 1,227 nm), con un espacio interlaminar de 1,227 nm, indicando que la organoarcilla fue medianamente favorable e importante para mejorar las propiedades de adsorción de arsénico en aguas contaminadas.
- ✓ Se Desarrolló 5 biomicrofiltros con las siguientes características: Filtro 1: FN (10g/100g), OA (5g/100g); Filtro 2: FN (10g/100g), OA (10g/100g); Filtro 3: FN (30g/100g), OA (5g/100g); Filtro 4: FN (30g/100g), OA (10g/100g); Filtro 5: (FN 20g/100g), OA (7.5g/100g). Siendo el cuarto biomicrofiltro más óptimo en la remoción de Arsénico. A concentraciones de 30g de FN y 10 g OA, obteniendo una remoción eficiente del 73.1%.
- ✓ De acuerdo al diseño de experimento factorial, los resultados obtenidos en el proceso de adsorción, teniendo una concentración inicial de 3046.5 mg/L hasta 1076.1 mg/L, equivalente a un 73 % de remoción, **adsorbiendo 2330.4 mg/L en el biomicrofiltro**, ello no

cumple la normativa ambiental vigente debido a la dosis muy alta suministrada en su preparación.

- ✓ Los parámetros pH, conductividad y temperatura más eficientes durante la adsorción de arsénico en una solución acuosa fue a un pH 6.3, conductividad 50 ($\mu\text{S}/\text{cm}$) y a una temperatura de 23.4°C.

5.2. RECOMENDACIONES

- ✓ La investigación realizada permite hacer las siguientes recomendaciones, según los análisis realizados de sus resultados aún hay aspectos que son necesarios investigar.
- ✓ Elaborar biomicrofiltros con concentraciones de organoarcilla, y fibra lignocelulosa de naranja superior de la actual investigación, para la mejor remoción de Arsénico.
- ✓ Realizar ensayos en aguas residuales para analizar la eficiencia en la remoción de del arsenico y comparar con la normativa vigente.
- ✓ Realizar análisis térmico diferencial (ATD) para determinar los cambios físicos y químicos que ocurren en la Organoarcilla en función a la temperatura.
- ✓ Realzar prueba de compresión a distintas fuerzas ejercidas en la fabricación de los filtros para la remoción de Arsénico.
- ✓ Realizar la calcinación de los filtros a base de organoarcilla y lignocelulosa de naranja a temperaturas de 1300 a 1500C°, para incineración de fibras de naranja y garantizar la porosidad del filtro y la eficiencia en la remoción de metales.

6. REFERENCIAS

- Abollino O., Giacomino A., Malandrino M., & Mentasti E. (2007). The efficiency of vermiculite as natural sorbent for heavy metals. Application to a contaminated soil. *Water, Air, and Soil Pollution*, 181(1–4), 149–160. <https://doi.org/10.1007/s11270-006-9286-8>
- Aguilar, M. B y Flores, C. P (2018). Evaluación de la cáscara de naranja (*citrus cinensis*) como material adsorbente natural de ion metálico $\text{Cu}(\text{II})$. [Optar grado]. Universidad Nacional de San Agustín. Perú.
- Albers, A., Melchiades, F., Machado, R., Baldo, J., y Boschi, A. (2002). Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. *Cerâmica*, 48(305), 34–37.
- Autoridad nacional del agua (2019). Objetivos de desarrollo sostenible 6: garantizar la disponibilidad de agua y su gestión sostenible y el saneamiento para todos. http://www.ana.gob.pe/onu_ods6
- Autoridad nacional del agua (2019). Cultura del agua. “El agua en cifras” <http://www.ana.gob.pe/contenido/el-agua-en-cifras>
- Arriola M., M., Rojas P., P. (2016). Síntesis y caracterización de nanoarcillas a partir de montmorillonita utilizando sales de amonio. Tesis. Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Centro del Perú.
- Andrade, M y Covelo, E. (20014). Uso de arcillas especiales para depuración de aguas residuales. DOI: 10.4067/S0718-07642005000100002
- Apolo, A., Paredes, C., Cornejo, M., & Rigail, A. (2009). Optimización de una metodología para la obtención de nanoarcillas a partir de arcillas pertenecientes a la Península de Santa Elena (PSE). *ResearchGate*, 3-4.
- Avila, H. (2006). Introducción a la metodología de la investigación. (Eumed, Ed.) (1 nd). México. Retrieved from <http://www.eumed.net/libros-gratis/2006c/203/>

- Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades-ATSDR. (2016). Resumen de Salud Pública-Niquel. Obtenido de https://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs15.html
- Airoldi, C., & Farias, R. (2000). The use of organofuntionalized silica gel as sequestrating agent for metals. *Química Nova*, 23(4), 496–503. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422000000400012>.
- Ale, M., D. (2017). determinación de la exposición crónica a arsénico por consumo de agua de origen subterránea en pobladores adultos de dos localidades de la provincia de Candarave, Tacna. [Optar título Profesional]. Universidad Nacional Jorge Basadre Grohmann. Perú.
- Ale, M., Villa, G., Del Carmen, G. (2018). Concentraciones de arsénico urinario en pobladores de dos distritos de la región Tacna, Perú, 2017. <http://dx.doi.org/10.17843/rpmesp.2018.352.3693>
- Abida, K., Munawar, I., Anum, J., Kiran, A., Zill-i-Huma, N., Haq., N. y Shazia, N. (2018). Dyes adsorption using and modified clay: a review. *Elsevier* , 395-407.
- Arnau, J. G. (1990). Metodología de la investigación en ciencias del comportamiento. Murcia: COMPOBELL,S.A.Murcia.
<https://books.google.com.pe/books?id=TQtBbnk1LSoC&pg=PA88&dq=dise%C3%B1o+factorial&hl=es&sa=X&ved=0ahUKEwjmxN3ytfXbAhUO2FMKHb8rCiYQ6AEILDA#v=onepage&q=dise%C3%B1o%20factorial&f=false>
- Arnau, J. G., & Vallejo. (1996). Métodos y técnicas avanzadas de análisis de datos en ciencias del comportamiento. BARCELONA: UNIVERSITAT DE
<https://books.google.com.pe/books?id=VXlz3Sxuh4C&pg=PA17&dq=dise%C3%B1o+factorial&hl=es&sa=X&ved=0ahUKEwjmxN3ytfXbAhUO2FMKHb8rCiYQ6AEIMTAC#v=onepage&q=dise%C3%B1o%20factorial&f=false>
- Baby, J., Raj, J., Biby, E., Sankarganesh, P., Jeevitha, M., Ajisha, S., & Rajan, S. (2010). Toxic effect of heavy metals on aquatic environment. *Int. J. Biol. Chem. Sci, 1*. <http://dx.doi.org/10.4314/ijbcs.v4i4.62976>

- Bahari A., Ashrafi F., Babenejad A, Barimani F., Sedgh K. & Habibzadeh N. (2011). Investigation and characterization of Nano clay structures. *Archives of Applied Science Research*, 3 (3):462-469
- Barbara, Ly Reyes, O. (2011) *Calculo y diseño de una prensa hidráulica de tipo C con capacidad de 20 toneladas.* [Optar título]. Escuela de ingeniería superior mecánica y eléctrica. Mexico.
- Bradanic, T. (2007). *Arcillas y bentonitas*. Chile: Soc.Com. Hermes Ltda.
- Beer, Ferdinand; Jhonston, E. Russell; Dewolf, John T y Mazurek, David F (2009) *Mecánica de Materiales*. México DF: Mc Graw Hill /Interamericana Editores.
- Bergaya, F., Theng, B., Lagaly, G. (Eds.), 2006. *Handbook of Clay Science*. Elsevier
- Bergaya, F., Lagaly, G., Vayer, M. (2013). Cation and Anion Exchange Chapter 2.11, *Handbook of Clay Science*. 2nd edition. *Developments in Clay Science*, vol. 5. Elsevier, pp. 333–359.
- Borja, A., Elliott, M., Carstensen, J., Heiskanen, A. S., & Van de Bund, W. (2010). Marine management-towards an integrated implementation of the European Marine Strategy Framework and the Water Framework Directives. *Mar. Pollut. Bull.*, 60,2175-2186.
- Bouberka, Z., Khenifi, A., Mahamed, H., Haddou, B., Belkaid, N., Bettahar, N., Derriche, Z.(2009). Adsorption of Supranol Yellow 4GL from aqueous solution by surfactant treatedaluminum/chromium-intercalated bentonite. *J. Hazard. Mater.* 162, 378–385.
- Bustamante J, Gredilla A, Vallejuelo S, Rodríguez A, Arana G, Diego A, & Madariaga J. (2012) *Distribution and posible sources of trace elements in estuarine sediments: comparative study among estuaries of the Basque Country and other parts of the worlds in: De Leon Diego A, Aragón PR (Eds.). Trace elements: Environmental sources, geochemistry and human health*. Nova Science Publishers
- Cabrera, A. (2018). *Medicion de Porosidad de y Area de Superficie (Método BET)*: <http://fisica.uc.cl/medicion-de-porosidad-y-area-de-superficie-metodo-bet.html>
- Castillo, C. (5 de Junio de 2015). *Contaminacion minera en intoxicación po Metales pesados en el Perú*. Obtenido de <https://divagando.lamula.pe/2015/06/05/contaminacion-minera-e-intoxicacion-por-metales-pesados-en-el-peru/ccperalta/>

- Cortés, R. (2007). Efecto De La Modificación De Una Zeolita Natural Mexicana En La Sorción De Cadmio Y 4-Clorofenol. [Tesis Doctoral]. Universidad Autónoma del Estado de México. México.
- Córdova, R., & Rojas, J. (2015). Alcalinización con travertino y desmineralización de aguas ácidas de minas en simulador de humedal a nivel de laboratorio. Universidad Nacional del Centro del Perú, 101.
- MC Cormac, J. C (2 011) Análisis de Estructuras Métodos Clásico y Matricial. EEUU: Alfaomega grupo editor https://issuu.com/serginho78/docs/analisis_de_estructuras._parte_1
- Cruz Arteaga, L. S. (2013). Remoción de Arsenico y plomo del agua utilizando minerales adsorbentes. México: Universidad Autónoma Agraria Antonio Narro División de carreras Agronómicas.
- Cruz-Guzman, M., Celis, R., Hermosin, W., Koskinen, E., Nater., & Cornejo, J. (2006). Heavy Metal Adsorption by Montmorillonites Modified with Natural Organic Cations, 215–221. <https://doi.org/10.2136/sssaj2005.0131>
- Chen, C. F., Ju, Y. R., Chen, C. W., & Dong, C. Di. (2016). Vertical profile, contamination assessment, and source apportionment of heavy metals in sediment cores of Kaohsiung Harbor, Taiwan. *Chemosphere*, 165, 67–79. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.09.019>.
- Chavez, N. D. (2018). Influencia del porcentaje de CaCO_3 y hidroxiapatita sobre la turbidez, BBO5 y la resistencia a la compresión de biofiltros a base de bentonita. [Para Optar Título]. Universidad Nacional de Trujillo. Perú.
- Da Silva, R. (2010). Remoção de metais pesados em efluentes sintéticos utilizando vermiculita como adsorvente (Tese de Doutorado) Universidad Federal do Rio Grande Do Norte Centro de Ciencias Exactas y da Terra. Brasil.
- De Paula, J., y Atkins, J. (2008). Química Física. China: Panamericana.
- Delgado. G (2005) Estudio de filtros cerámicos para el diseño y desarrollo de sistemas domésticos de bajo costo, Aplicación al abatimiento de contaminantes químicos en la Potabilización.

- De Paiva, E., Magalhaes, R, dos Santos, E., Garnica, A., e Da Silva, C. (2015). Remoção Do Óleo Da Água Produzida Sintética Utilizando Bagaço De Caña-De-Açúcar Como Adsorvente. P.749-754 DOI: 10.5151/chemeng-cobeqic2015-274-33118-264192
- Dantas,T. (2009). Separação de dióxido de carbono por adsorção a partir de misturas sintéticas do tipo gás de exaustão [Tese Doutorado]. Universidade Federal de Santa Catarina. Brasil
- Diario La Primera Perú. (31 de Julio de 2008). Mina daña ecosistema en Junín. Mina daña ecosistema en Junín, págs. 1-2.
- Domingo, P. (2017) Diseño de una Prensa Hidráulica de 40 Toneladas de Capacidad para Procesos de Deformación Plástica. [Optar título]. Universidad tecnológica del Perú. Perú.
- El Correo. (12 de Septiembre de 2013). 36 pueblos conforman valle altoandino Canipaco elegirá a nuevas autoridades. 36 pueblos conforman valle altoandino Canipaco elegirá a nuevas autoridades, págs. <https://diariocorreo.pe/ciudad/36-pueblos-conforman-valle-altoandino-78938/>.
- Farid, S., Shayessteh, D., Ali Mohammad, H., Mahboubeh, S., Seyed Mohammad, S. (2016). Modified Bentonite with Dithizone as Nano Clay Mineral Adsorbent for Solid Phase Extraction of Silver Ions. DOI: 10.5562/cca2885
- Fil, B. A., Karcioğlu, k. Z., Boncukcuoğlu, R., & Yılmaz, A. E. (2013). Removal of cationic dye (basic red 18) from aqueous solution using natural Turkish clay. *Global Nest*, 529-541.
- Farombi, E. O., Adelowo, O. A., & Ajimoko, Y. R. (2007). Biomarkers of oxidative stress and heavy metal levels as indicators of environmental pollution in African cat fish (*Clarias gariepinus*) from Nigeria Ogun River. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 4(2), 158–165.<https://doi.org/10.3390/ijerph2007040011>
- Fonseca, D., y Tovar, K. (2008). Determinacion de la capacidad de remocion de cadmio, plomo y niquel por hongos de la podredumbre blanca inmovilizados[Tesis para optar título]. Pontificia Universidad Javariana. Colombia
- Fu, F., & Wang, Q. (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management*, 92(3), 407–418. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.11.011>

- Guimarães, V. (2007). Efeitos Poluidores Em Sedimentos E Em Espécie Biomonitora Rio Ribeira De Iguape – Sp [Pós-Graduação em Geoquímica e Geotectônica]. Instituto De Geociências Resíduos De Mineração E Metalurgia, Brazil.
- Giles, C., Smith, D., & Huitson, A. (1974). A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. *Journal of Colloid And Interface Science*, 47(3), 755–765. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(74\)90252-5](https://doi.org/10.1016/0021-9797(74)90252-5)
- Glave, M. (2007). La minería Peruana: Lo que sabemos y lo que aún nos falta por saber. *Open Access Repository*, 2-45.
- Guerra, A., Hiyagon, G. (2012). Tratamiento de aguas para remoción de plomo aplicando Nanotecnología [Tesis para optar título]. Universidad Nacional Ingeniería. Perú.
- Garcia, E. (2003), “Las Arcillas, propiedades y usos”. Manual en línea de Recursos Minerales. Universidad de Salamanca. España.
- Hernandez, R, Fernandez, C. y Baptista, P. (2006). Metodología de la investigación. https://investigar1.files.wordpress.com/2010/05/1033525612-mtis_sampieri_unidad_1-1.pdf
- Hibberler, R.C. (2011) Mecánica de suelos. Octavo edición. Editorial Pearson. P. 69-70.
- Homem, E. (2001). Remoção de Chumbo, Níquel e Zinco em Zeólita Utilizando Sistema de Leito Fluidizado, 132. Retrieved from [Tesis de Maestro en Ingeniería Química]. Universidad Estadual de Campiñas-UNICAMP. Sao Paulo.
- Impiccini, A., valles, J. (2011). Bentonitas. Relatorio del XVIII congreso geológico argentino. CONICET. 1-2 1., 755–762.
- Inga. M.J. (2008) Fabricación de cerámicos porosos adsorbentes a base de arcilla para la retención de contaminantes en efluentes industriales [Optar el título profesional]. Universidad Nacional de Ingeniería. Perú.
- Jaramillo, M., & Flores, E. (2012). Fitoremediacion mediante el usos de ddos especies vegetales Lemma minor (Lentejas de agua), y Eichornia crassipes (Jacinto de agua) en aguas residuales producto de la actividad minera.

- Jiménez, D. (2012). Cuantificación de Metales Pesados (Cadmio, Cromo, Niquel y Plomo) en agua superficial, sedimentos y organismos (*Crassostrea columbiensis*) ostión de mangle en el puente del Estero Salado. [Tesis de Grado]. Universidad de Guayaquil Facultad de Ciencias. Ecuador.
- Jimenez, C. (2017). Eficiencia en la remoción del tratamiento de aguas acidas de mina, mediante neutralización activo con lechada de cal en la Unidad minera ARasi-Puno [Tesis para optar título] Universidad Peruana Unión. Perú.
- Kashif, M. (2017). Una revisión sobre la adsorción de metales pesados por minerales arcillosos, con especial énfasis en la última década. *ScienceDirect*, 5-7.
- Largo, Castro, D.P., y Villamarin Coral, K. M (2013). Caracterización y activación química de arcilla tipo bentonita para la evaluación en la efectividad en la remoción de fenoles presentes en aguas residuales. [Tesis para optar título] Universidad tecnológica de Pereira. Colombia
- Larios. J.F; Gonzales, M.C y Morales, Y (2015). las aguas residuales y sus consecuencias en el Perú. *Revista de la Facultad de Ingeniería de la Universidad San Ignacio de Loyola*.
- López, M. (2013). Adsorción de arsénico y fluoruros en nanopartículas y su posterior separación del agua tratada.
- Lee J.Y. & Lee H.K. (2004). Characterization of organobentonite uses for polymer nanocomposites, *Materials Chemistry and Physics* Vol 85, Issues 2–3, 15 p. 410-415
- Lee, S., Kim, S., Chung, S., & Jeong, C. (2004). Sorption of hydrophobic organic compounds onto organoclays, 55, 781–785. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2003.11.007>Matsuo, T. (2003). Japanese experiences of environmental management. *Science and Technology*, 47: 7-14.
- Lonzano, S., Morales. A., y Yañez, M. (2014). Principios y prácticas de la microscopía electrónica. AUT.
- Mariel, R, V. (2017) Estudio de nanocompuestos basados en copolímeros de propileno y montmorillonita organofílica [Tesis doctoral]. Universidad Nacional del Sur. Argentina.

- Mayhua T., Y. (2017) “Eficiencia de filtros a diferentes concentraciones tipo 1 y 2 de arcilla, aserrín y plata coloidal en aguas del canal de regadío Chuquitanta para recuperar agua categoría 3”. [Tesis de Grado]. Universidad Cesar Vallejo. Perú
- Mathialagan, T., y Viraraghavan, T. (2003). Adsorption of Cadmium from Aqueous Solutions by Vermiculite. *Separation Science And Technology*, 2-20.
- Mezzari, A. (2002) Utilização de Carvão Adsorventes Para o Tratamento de Efluentes Contendo Pesticidas [Título de Mestre]. Universidade Federal de Santa Catalina. Brasil.
- Meza, J., Mallaupoma, L. (2018). Adsorción de iones Cu (II) desde soluciones acuosas utilizando nanoarcillas. [Título]. Universidad Nacional del Centro Del Perú. Perú.
- Moura, M. (2001). Utilização de Microemulsões como Agentes Modificadores de Superfícies para Remoção de Íons Metálicos [Tese de Doutorado]. Universidad Federal de Rio Grande del Norte. Brasil.
- Mohan, D., & Pittman, C.U.(2007). Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents-A critical review. *Journal of hazardous Materials*, 142(1-2), 1-53. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.01.006>
- Moros, J., de Vallejuelo, S., Gredilla, A., De Diego, A., Madariaga, J., Garrigues, S., & de La Guardia, M. (2009). Use of reflectance infrared spectroscopy for monitoring the metal content of the estuarine sediments of the Nerbioi-Ibaizabal River (Metropolitan Bilbao, Bay of Biscay, Basque Country). *Environmental Science and Technology*, 43(24), 9314–9320. <https://doi.org/10.1021/es9005898>.
- Morales, C.,Caceres, E.,Zevallos, R.,Frenandez, P., Mendoza, R. y torres, V.(2017)Arsénico total no deseado ante valores referenciales de ph en agua superficial, cuenca hidrográfica sama, Región Tacna-Perú. <http://dx.doi.org/10.18271/ria.2017.295>.
- Mockovciakova, A., & Orolinova, Z. (2009). Adsorption properties of modified bentonite clay. *Technol*, 47-50.
- Murray, H. (2007). *Applied Clay Mineralogy: Occurrences, Processing and Application of Kaolins, Bentonites, Palygorskite-Sepiolite, and Common Clays*. Elsevier Press.

- Muñoz, J. M (2007). Biosorción de plomo (II) por cáscara de naranja “citrus cinensis” pretratada. [Titulo para obter grado]. Universidad Nacional Mayor de San Marcos. Lima.
- McCabe, W., Smith, J., Harriott, P., (2000). Unit Operations of Chemical Engineering, McGraw-Hill, Nueva York, Sexta edición del texto cuya cuarta edición está traducida como Operaciones básicas de Ingeniería Química por McGraw-Hill, Madrid, 1991.
- McConnell, R. y. (2015). Environmental Geology Today. Recuperado de <https://books.google.com.pe/books?id=sW4rAQAAQBAJ&pg=PA719&dq=Environmental+Geology+Today+2015&hl=es419&sa=X&ved=0ahUKEwjU4eyf7ILZAhWqxVkkHZ7FCNIQ6AEIJTAA#v=onepage&q=Environmental%20Geology%20Today%202015&f=false>
- National Academy of sciences. (2007). Agua potable segura es esencial. Obtenido de <https://www.koshland-science-museum.org/water/html/es/Treatment/Adsorption-and-Ion-Exchange-Systems-technologies.html#top>
- Nina, M. (2008). Evaluación de los métodos químicos y biogénico para el tratamiento de drenaje ácido de mina a escala de laboratorio. Universidad Nacional Mayor de San Marcos. Retrieved from http://cybertesis.unmsm.edu.pe/bitstream/cybertesis/802/1/Nina_cm.pdf.
- Ning-chuan, F., and Xue-yi, G. (2012). Characterization of adsorptive capacity and mechanisms on adsorption of copper, lead and zinc by modified orange peel. Transactions of Nonferrous Metals Society of China (22), pp. 1224-1231
- Odoma, A., Obaje, N., Omada, J., Idakwo, S., y Erbacher, J. (2013). Paleoclimate Reconstruction during Mamu Formation (Cretaceous) Based on clay mineral distributions. J Appl Geology Geophys, 40-46.
- Organismo mundial de la salud (2018) Arsénico, nota descriptiva. <https://www.who.int/es/news-room/fact-sheets/detail/arsenic>
- Organismo mundial de la salud (2019) Programa Internacional de Seguridad de las Sustancias Químicas. https://www.who.int/ipcs/assessment/public_health/arsenic/es/

- Osorio A., A., Bazán G., D., Carhuancho A., G., Salas, N., Zárate A., G., Lengua M., R., & Becerra V., E. (2004). Aplicación de Montomorillonita en la descontaminación de efluentes mineros. Lima: Universidad Nacional Mayor de San Marcos.
- Olaifa, F., Olaifa, A., & Onwude, T. (2004). Lethal and sublethal effects of copper to the African Cat fish (*Clarias gariepinus*). *Afr. J. Biomed. Res*, 7: 65-70. <https://doi.org/10.4314/ajbr.v7i2.54071>
- Patricia, C. de Araújo. (2016) Tratamento combinado: filtração, adsorção e foto-Fenton da água produzida do petróleo.[Tese de Doutorado]. Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN.Natal
- Panuccio, M., Sorgonà, A., Rizzo, M., & Cacco, G. (2009). Cadmium adsorption on vermiculite, zeolite and pumice: Batch experimental studies. *Journal of Environmental Management*, 90(1), 364–374. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2007.10.005>
- Perez, L. (20017). Estudio de la Capacidad de adsorción de las arcillas organofilicas en la remoción de nitrofenoles y clorofenoles [Tesis de Magister]. Pontificia Universidad Católica del Perú. Lima.
- Pinzón-Bedoya, M.L. y Cardona, A.M. (2010). Influencia del pH en la bioadsorción de Cr (III) sobre cáscara de naranja: Determinación de las condiciones de operación en proceso discontinuo. *Bistua: Revista de la Facultad de Ciencias Básicas*, 8 (1), pp. 21-30.
- Plaza, J. (2012) Remoción de metales pesados empleando algas. [Tesis Doctoral]. Universidad Nacional de la Plata. Argentina.
- Perugachi, B. (07 de noviembre de 2016). Modificación a nivel nanomolecular de las propiedades de las arcillas pertenecientes al grupo ancon de la península de Santa Elena (pse). Obtenido de Repositorio Dspace: <http://www.dspace.espol.edu.ec/xmlui/handle/123456789/13461>
- Perugachi, R., Paredes, C., y Cornejo, M. (2006). Las Nanoarcillas y sus potenciales aplicaciones en el Ecuador. *Revista Tecnológica ESPOL*, 19(1), 121–124. Retrieved from.
- Peralta, P. D. (2011) Fabricación de filtros adsorbentes de bentonita y su aplicación en la retención de Plomo. [obtención de Grado]. Universidad Nacional de Ingeniería. Perú.

- Pitkethly, M. (2004). Nanomaterials- the driving force. El Sevier. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(04\)00627-3](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(04)00627-3)
- Pimento, K, J. (2008) Diseño y evaluación de un filtro de bentonita modificada para la captación de iones Ni²⁺ presentes en efluentes. [Para optar título]. Universidad Industrial de Santander. Colombia.
- Priego, N. (2007) Obtención de fibra dietética a partir de saculos de naranja aplicando con un tratamiento a vapor. [Optar título]. Universidad tecnológica de mixtega. Mexico
- PNUD. (2016). Documento Programa País 2017 - 2021, 25. http://www.pe.undp.org/content/peru/es/home/library/democratic_governance/documento-programa-pais-2017-20210.html
- Rodrigues, C. (2002). Contribuição ao estudo do tratamento do gás amoníaco por adsorção em leito fixo de carvão ativado. [Tese Doutorado] PPGEQ/DEQ/UFSCa. USA
- Salam, M. A., Kosa, S. A., Al-Beladi, A. (2017). Application of nanoclay for the adsorptive removal of Orange G dye from aqueous solution. *Journal of Molecular Liquids*, 241,469–477.
- Rojas, Y., Zarate, C. (2015). Efecto del pH y el tiempo de contacto en la adsorción de cromo hexavalente en solución acuosa utilizando Montmorillonita como Adsorbente [Tesis título profesional]. Universidad Nacional del Centro del Peru-Huancayo. Perú
- Rosas, N., y Guerrero, V (2014). Activación química de nanoarcillas y su aplicación en la remoción de metales pesados, 117–122.
- Shirzad-Siboni, h., Khataee, A., Hassani, A., & Karaca, S. (2015). Preparation, Characterization and application a CTAB-modified nanoclay for the adsorption of an herbicide from aqueous solutions: Kinetic and Equilibrium studies. *Comptes Rendus Chimie* V.18, Issue 2, p. 204-214
- Ruthven, D. (1984). Principles of Adsorption and Adsorption Process. USA. John Wiley & Sons.
- Sun, k., Abel G. (2005) Preparación de filtros de adsorción a base de arcillas modificadas. Encuentro científico internacional (ICEPERU). Pag. 18-21.

- Schwarzenbach, R. P., Escher, B., Fenner, K., Hofstetter, T., Johnson, C., von Gunten, U., & Wehrli, B. (2006). The challenge of micropollutants in aquatic systems. *Science*, 313, 1072-1077. DOI: 10.1126/science.1127291
- Salam, M. A., Kosa, S. A., Al-Beladi, A. (2017). Application of nanoclay for the adsorptive removal of Orange G dye from aqueous solution. *Journal of Molecular Liquids*, 241,469–477.
- Soriano, O., F (2014) Eficiencia del filtro de arcilla en la purificación del agua para consumo humano en Cajamarca. [optar título]. Universidad Privada del Norte. Perú
- Skousen, Jeffrey G., Sexstone, A & Ziemkiawicz, P. (2000). Acid mine drainage control and treatment. *American Society of Agronomy and American Society for Surface Mining and Reclamation*, 1(41), 1–42.
- Tchounwou, P. B., Yedjou, C. G., Patlolla, A. K., & Sutton, D. J. (2012). *Molecular, Clinical and Environmental Toxicology*, 101, 1–30. <https://doi.org/10.1007/978-3-7643-8340-4>
- Uluturhan, E., y Kucuksezgin, F. (2007). Heavy metal contaminants in red pandora (*Pagellus erythrinus*) tissues from the eastern Aegean sea. *Turk. Water Res*, 41,1185-1192. DOI: 10.1016/j.watres.2006.11.044
- Universidad de Burgos. (24 de Abril de 2016). Microscopía Electrónica de Barrido. Obtenido de <https://www.ubu.es/parque-cientifico-tecnologico/servicios-cientifico-tecnicos/microscopia/microscopia-electronica-de-barrido-meb>
- Vaca, M., López, R., Gehr, R., Jiménez, B., & Alvarez, P. (2001). Heavy metal removal with mexican clinoptilolite: Multi-component ionic exchange. *Water Research*, 35(2), 373–378. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00270-0](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00270-0)
- Velez, D., & Montoro, R. (1998). Arsenic speciation in manufactured seafood products: a review. *J. Food. Protect*, 61(9): 1240-1245.
- Villanueva, U. (2016). Unhanced analytical Methodologies for enviromental studies of metal pollution in rivers and estuaries [Tesis de doctorado]. Universidad del País Vasco, España.

- Rojas, V y Zarate, V. (2015). “Efecto del ph y el tiempo de contacto en la adsorción de cromo hexavalente en solución acuosa utilizando montmorillonita como adsorbente” [Para optencion de titulo]. Universidad Nacional del Centro del Perú. Huancayo
- Vosylienė, M., & Jankaitė, A. (2006). Effect of heavy metal model mixture on rainbow trout biological parameters. *Ekologija*, (4), 12–17. <https://doi.org/10.1065/espr2002.02.109>
- Wang, S.-L., Xu, X.-R., Sun, Y.-X., Liu, J.-L., & Li, H.-B. (2013). Heavy metal pollution in coastal areas of South China: A review. *Marine Pollution Bulletin*, 76(1–2), 7–15. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.08.025>
- WHO. (12 de January de 2018). World Health Organization. Obtenido de http://www.who.int/ipcs/assessment/public_health/cadmium/en/
- World Bank. (2005). Wealth and Sustainability: Social Dimensions and Environmental Mining in Peru. Lima.
- Zarate, A., G. (2005) Aplicación de las Arcillas en el tratamiento de Efluentes Electroquímicos. [Para optar título]. Universidad Nacional Mayor de San Marcos. Perú.
- H. Zaghouane-Boudiaf, M. B. (2011). Preparation and characterization of organo-montmorillonites. Application in adsorption of the 2,4,5-trichlorophenol from aqueous solution. *Advanced Powder Technology*, 22(735–740).

7. ANEXOS

Regresión Lineal

Tabla 15. Resultados de regresión lineal para la cuantificación de Arsénico (mg/L).

Factor	Effec	Std. Err. Pure. Err.	T (5)	p	-93% Cnf. Limt.	+93% Cnf. Limt.	Coeff.	Std. Err. Coeff.	-93 % Cnf. Limt.	+93% Cnf. Limt.
Mean/Interc.	1.103925	0.003838	287.6644	0	1.095109	1.112741	1.103925	0.00384	1.095109	1.112741
Curvatr.	0.03865	0.017231	2.2431	0.074922	- 0.000935	0.078235	0.019325	0.00862	- 0.000468	0.039118
(1) Organoarcilla bentonita (g/100g)	-0.0195	0.007675	-2.5407	0.05185	- 0.037133	- 0.001867	-0.00975	0.00384	- 0.018566	- 0.000934
(2) Fibra lignocelulósica de naranja (g/100g)	-0.0147	0.007675	-1.9153	0.113613	- 0.032333	0.002933	-0.00735	0.00384	- 0.016166	0.001466
1 y 2	-0.01865	0.007675	-2.4299	0.059385	- 0.036283	- 0.001017	-0.00933	0.00384	- 0.018141	- 0.000509

Regresión de coeficientes

Tabla 16. Resultados de la regresión de coeficientes para la cuantificación de Arsénico (mg/L)

Factor	Regressn. Coeff	Std. Err. Pure. Err.	T (5)	p	-93. % Cnf. Limt.	+93% Cnf. Limt.
Mean/Interc.	1.091925	0.027136	40.23966	0.000000	1.029584	1.154266
Curvatr.	0.019325	0.008615	2.24311	0.074922	-0.000468	0.039118
(1) Organoarcilla bentonita(g/100g)	0.003560	0.003432	1.03717	0.347187	-0.004326	0.011446
(2) Fibra lignocelulósica de naranja (g/100g)	0.002063	0.001214	1.69958	0.149959	-0.000725	0.004850
1 y 2	-0.000373	0.000154	-2.42994	0.059385	-0.000726	-0.000020

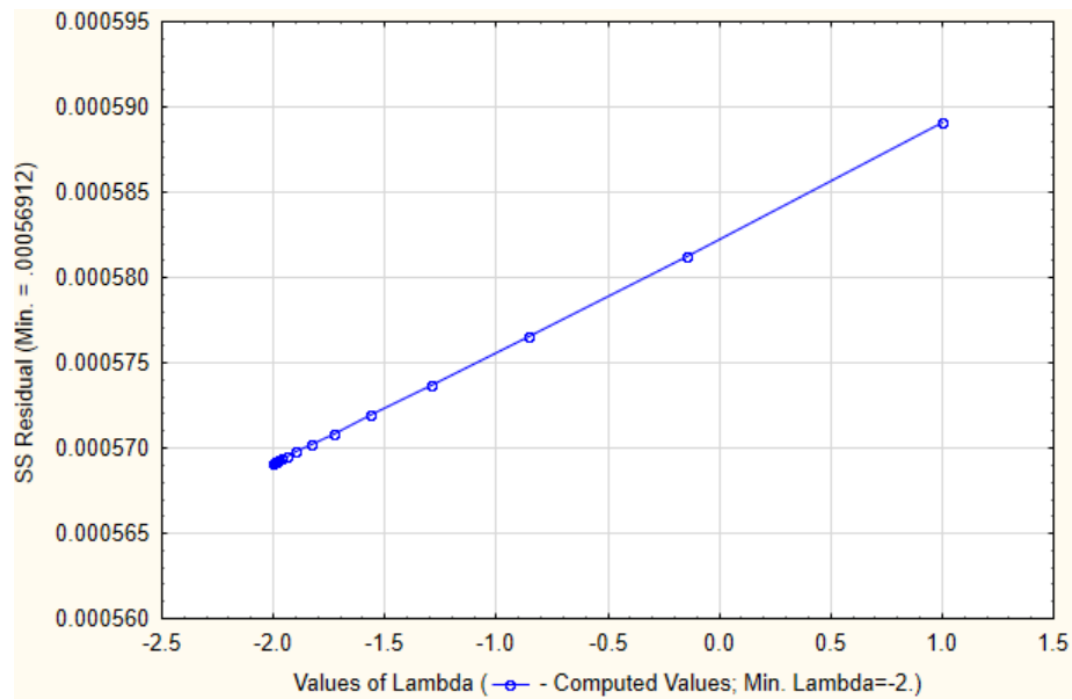


Figura 47. Resultados Transformación de Caja-Cox de Variable para la cuantificación de Arsénico (mg / L)

Regresión Lineal

Tabla 17. Resultados de regresión lineal para la Remoción de Arsénico (%)

Factor	Effec	Std. Err. Pure. Err.	T (5)	p	-93% Cnf. Limt.	+93% Cnf. Limt.	Coeff.	Std. Err. Coeff.	-93 % Cnf. Limt.	+93% Cnf. Limt.
Mean/Interc.	72.40188	0.095939	754.6687	0.000000	72.18147	72.62228	72.40188	0.095939	72.18147	72.62228
Curvatr.	-0.96625	0.430763	-2.2431	0.074922	-1.95588	0.02338	-0.48312	0.215382	-0.97794	0.01169
(1) Organoarcilla bentonita (g/100g)	0.48750	0.191877	2.5407	0.051850	0.04668	0.92832	0.24375	0.095939	0.02334	0.46416
(2) Fibra lignocelulósica de naranja (g/100g)	0.36750	0.191877	1.9153	0.113613	-0.07332	0.80832	0.18375	0.095939	-0.03666	0.40416
1 y 2	0.46625	0.191877	2.4299	0.059385	0.02543	0.90707	0.23313	0.095939	0.01272	0.45353

Tabla 18. Resultados de la regresión de coeficientes para la Remoción de Arsénico (%)

Factor	Regressn. Coeff	Std. Err. Pure. Err.	T (5)	p	-93. % Cnf. Limt.	+93% Cnf. Limt.
Mean/Interc.	72.70188	0.678388	107.1685	0.000000	71.14335	74.26040
Curvatr.	-0.48312	0.215382	-2.2431	0.074922	-0.97794	0.01169
(1) Organoarcilla bentonita(g/100g)	-0.08900	0.085810	-1.0372	0.347187	-0.28614	0.10814
(2) Fibra lignocelulósica de naranja (g/100g)	-0.05156	0.030338	-1.6996	0.149959	-0.12126	0.01814
1 y 2	0.00933	0.003838	2.4299	0.059385	0.00051	0.01814

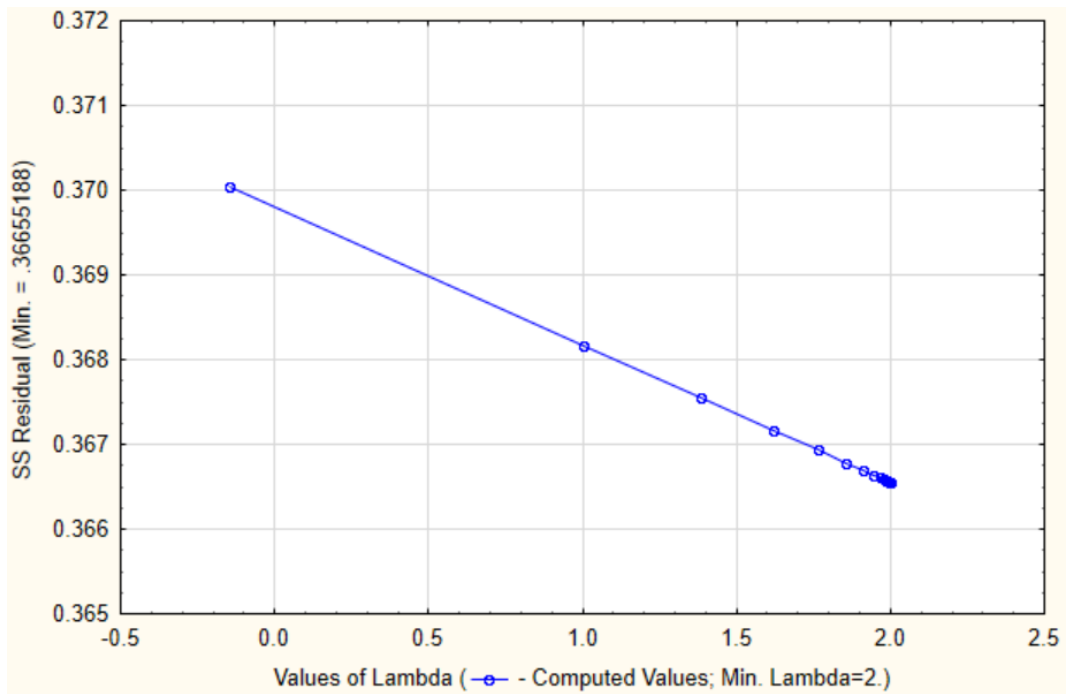


Figura 48. Resultados Transformación de Caja-Cox de Variable para la remoción de Arsénico (%)

Tabla 19. Resultados de los parámetros pre tratamiento del sistema de filtros

PRE-TRATAMIENTO			
Filtro	Potencial de hidrogeno (Ph)	Conductividad ($\mu\text{S/cm}$)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
F1	6.8	6.7	22.6
F2	6.8	6.7	22.6
F3	7	6.3	22.3
F4	7	6.3	22.1
F5	7.1	6	22

Tabla 20. Resultados de los parámetros Post tratamiento del sistema de filtros

POST-TRAMIENTO			
Filtro	Potencial de hidrogeno (pH)	Conductividad ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
F1	7.2	70	25.8
F2	7.2	70	25.7
F3	6.3	60	26.4
F4	6.3	50	23.4
F5	7.3	60	23.9

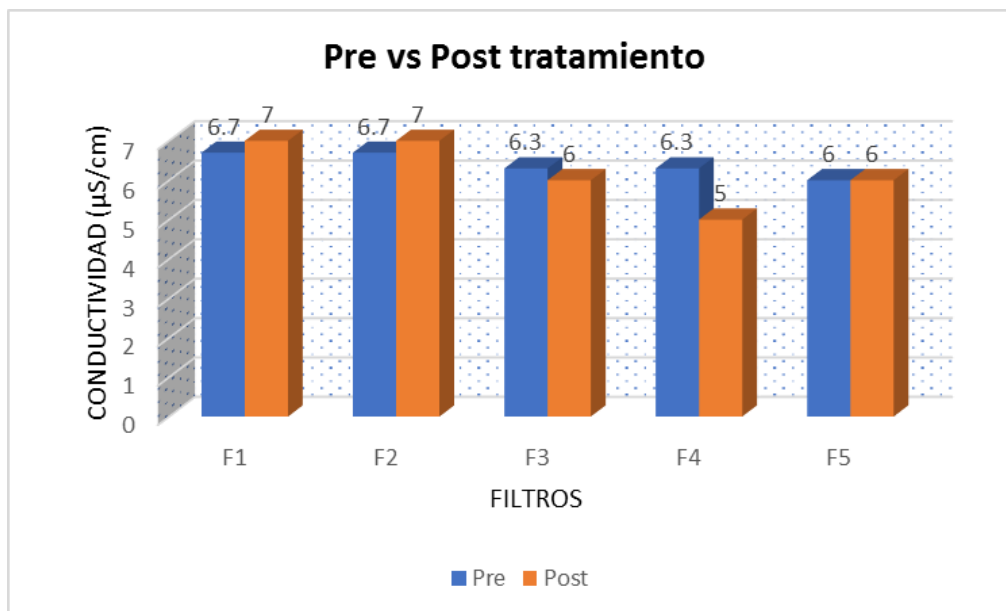


Figura 49. Resultado de la variación de la conductividad durante el pre y post tratamiento.

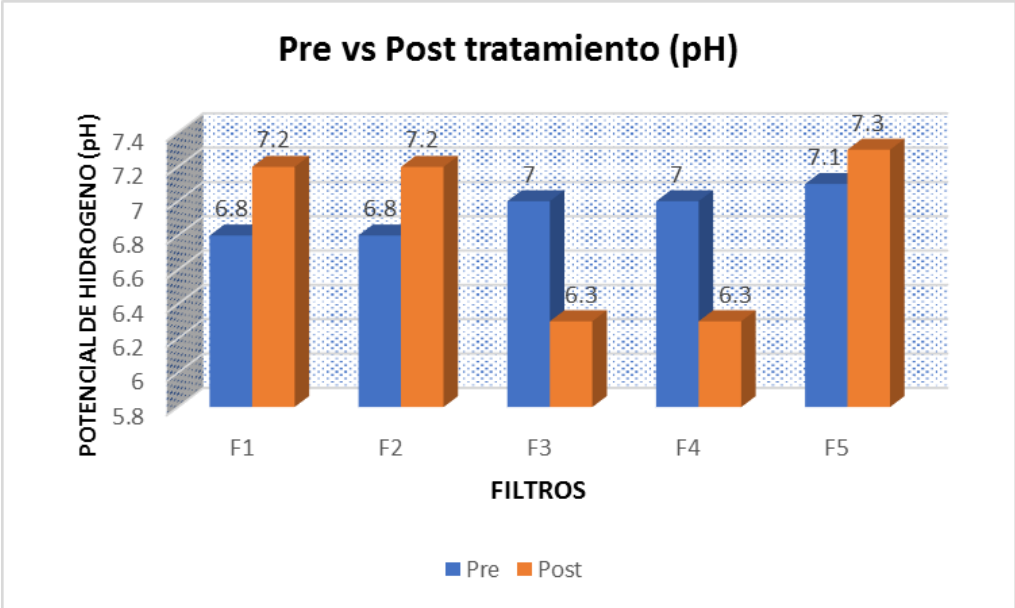


Figura 50. Resultado de la variación del pH durante el pre y post tratamiento.

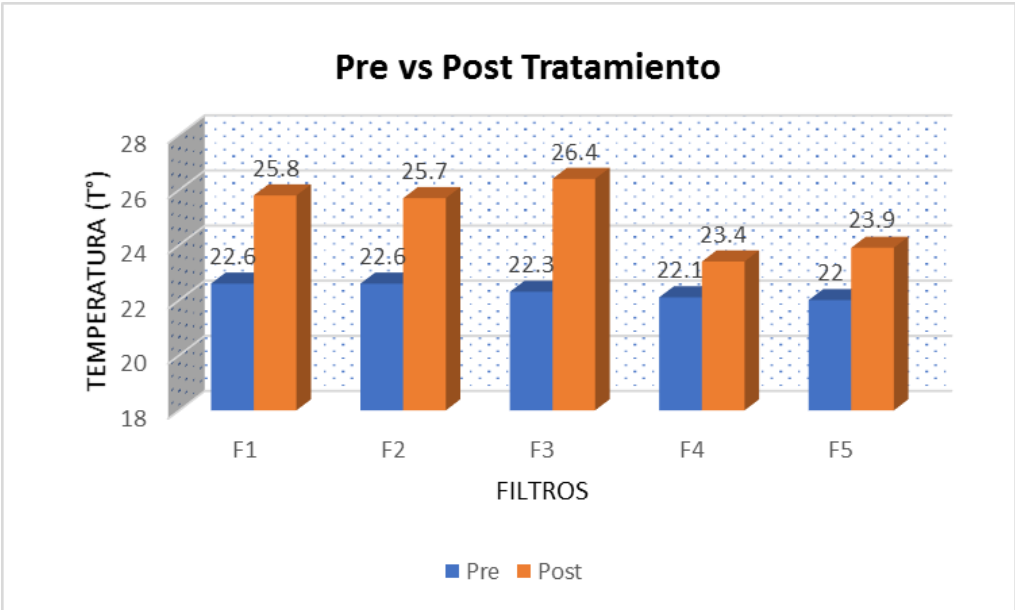


Figura 51. Resultado de la variación de la temperatura durante el pre y post tratamiento.

Pastillas fabricadas a base de organoarcilla y lingnocelulosas de naranja a distintas concentraciones.

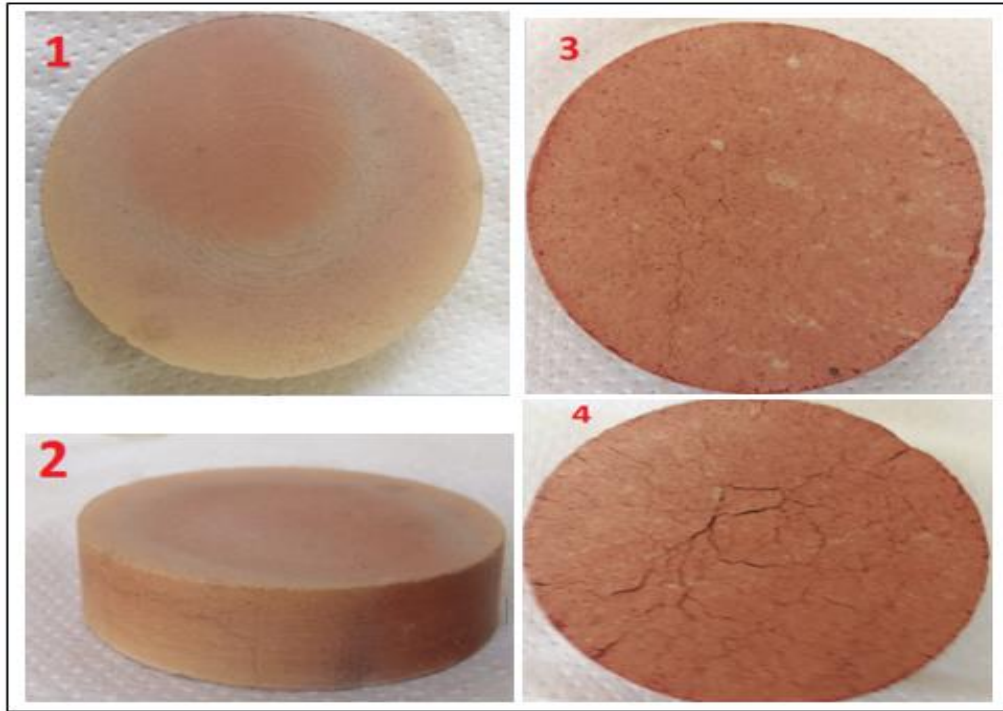


Figura 52. Filtros en forma de disco

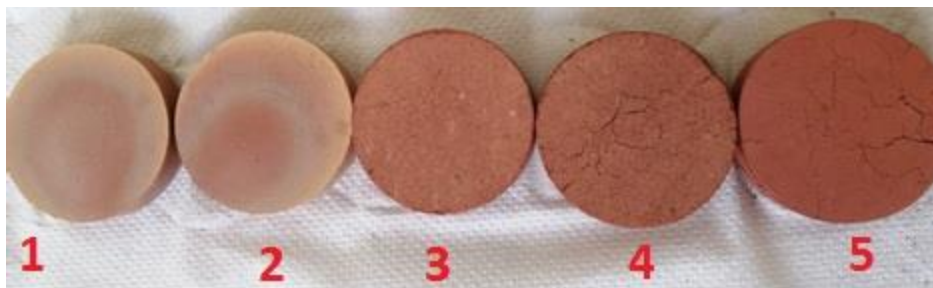


Figura 53. Filtros de base de organoracilla y fibras de naranja



Figura 54. Pesado del filtro una vez terminada la calcinación en la mufla.

Resultados de la compresión de filtro 1

COMPACTACIÓN DEL DISCO 1				
Index	Load (kN)	Defor (mm)	Stroke (mm)	Time (s)
0	0.06	0.0056	0.006	0.06
1	0.12	0.0128	0.013	0.12
2	0.18	0.0212	0.021	0.18
3	0.18	0.029	0.029	0.24
4	0.24	0.0368	0.037	0.30
5	0.24	0.0452	0.045	0.36
6	0.24	0.053	0.053	0.42
7	0.24	0.0614	0.061	0.48
8	0.24	0.0692	0.069	0.54
9	0.24	0.077	0.077	0.60
10	0.3	0.0854	0.085	0.66
11	0.24	0.0932	0.093	0.72
12	0.3	0.1016	0.102	0.78
13	0.3	0.1094	0.109	0.84
14	0.3	0.1172	0.117	0.90
15	0.3	0.125	0.125	0.96
16	0.3	0.1334	0.133	1.02

17	0.3	0.1412	0.141	1.08
18	0.3	0.1495	0.15	1.14
19	0.3	0.1574	0.157	1.20
20	0.3	0.1652	0.165	1.26
21	0.3	0.1735	0.174	1.32
22	0.36	0.1813	0.181	1.38
23	0.36	0.1897	0.19	1.44
24	0.36	0.1975	0.198	1.50
25	0.36	0.2053	0.205	1.56
26	0.36	0.2137	0.214	1.62
27	0.36	0.2215	0.222	1.68
28	0.36	0.2299	0.23	1.74
29	0.36	0.2377	0.238	1.80
30	0.36	0.2455	0.246	1.86
31	0.36	0.2533	0.253	1.92
32	0.36	0.2617	0.262	1.98
33	0.36	0.2695	0.27	2.04
34	0.36	0.2779	0.278	2.10
35	0.42	0.2857	0.286	2.16
36	0.42	0.2941	0.294	2.22
37	0.42	0.3019	0.302	2.28
38	0.42	0.3097	0.31	2.34
39	0.42	0.3181	0.318	2.40
40	0.42	0.3259	0.326	2.46
41	0.42	0.3342	0.334	2.52
42	0.42	0.3421	0.342	2.58
43	0.42	0.3499	0.35	2.64
44	0.42	0.3582	0.358	2.70
45	0.48	0.366	0.366	2.76
46	0.42	0.3739	0.374	2.82
47	0.42	0.3822	0.382	2.88
48	0.42	0.39	0.39	2.94
49	0.42	0.3984	0.398	3.00
50	0.42	0.4062	0.406	3.06
51	0.48	0.414	0.414	3.12
52	0.48	0.4224	0.422	3.18
53	0.42	0.4302	0.43	3.24
54	0.48	0.438	0.438	3.30
55	0.48	0.4464	0.446	3.36
56	0.48	0.4542	0.454	3.42
57	0.48	0.4626	0.463	3.48

58	0.48	0.4704	0.47	3.54
59	0.48	0.4782	0.478	3.60
60	0.48	0.4866	0.487	3.66
61	0.48	0.4944	0.494	3.72
62	0.48	0.5028	0.503	3.78
63	0.48	0.5106	0.511	3.84
64	0.48	0.5184	0.518	3.90
65	0.48	0.5268	0.527	3.96
66	0.48	0.5346	0.535	4.02
67	0.54	0.5424	0.542	4.08
68	0.54	0.5507	0.551	4.14
69	0.54	0.5586	0.559	4.20
70	0.48	0.5664	0.566	4.26
71	0.48	0.5747	0.575	4.32
72	0.54	0.5826	0.583	4.38
73	0.54	0.5909	0.591	4.44
74	0.54	0.5987	0.599	4.50
75	0.54	0.6071	0.607	4.56
76	0.54	0.6149	0.615	4.62
77	0.54	0.6227	0.623	4.68
78	0.54	0.6311	0.631	4.74
79	0.54	0.6389	0.639	4.80
80	0.54	0.6467	0.647	4.86
81	0.54	0.6551	0.655	4.92
82	0.54	0.6629	0.663	4.98
83	0.54	0.6713	0.671	5.04
84	0.54	0.6791	0.679	5.10
85	0.54	0.6869	0.687	5.16
86	0.54	0.6953	0.695	5.22
87	0.54	0.7031	0.703	5.28
88	0.6	0.7114	0.711	5.34
89	0.6	0.7193	0.719	5.40
90	0.6	0.7271	0.727	5.46
91	0.6	0.7354	0.735	5.52
92	0.6	0.7433	0.743	5.58
93	0.6	0.7511	0.751	5.64
94	0.6	0.7594	0.759	5.70
95	0.6	0.7673	0.767	5.76
96	0.6	0.7751	0.775	5.82
97	0.6	0.7834	0.783	5.88
98	0.6	0.7912	0.791	5.94

99	0.6	0.7996	0.8	6.00
100	0.6	0.8074	0.807	6.06
101	0.6	0.8152	0.815	6.12
102	0.6	0.8236	0.824	6.18
103	0.6	0.8314	0.831	6.24
104	0.66	0.8398	0.84	6.30
105	0.66	0.8476	0.848	6.36
106	0.66	0.8554	0.855	6.42
107	0.66	0.8638	0.864	6.48
108	0.66	0.8716	0.872	6.54
109	0.66	0.8794	0.879	6.60
110	0.66	0.8878	0.888	6.66
111	0.66	0.8956	0.896	6.72
112	0.66	0.904	0.904	6.78
113	0.66	0.9118	0.912	6.84
114	0.66	0.9196	0.92	6.90
115	0.66	0.928	0.928	6.96
116	0.72	0.9358	0.936	7.02
117	0.72	0.9441	0.944	7.08
118	0.72	0.9519	0.952	7.14
119	0.72	0.9598	0.96	7.20
120	0.72	0.9681	0.968	7.26
121	0.72	0.9759	0.976	7.32
122	0.72	0.9843	0.984	7.38
123	0.72	0.9921	0.992	7.44
124	0.72	0.9999	1	7.50
125	0.72	1.0083	1.008	7.56
126	0.72	1.0161	1.016	7.62
127	0.72	1.0239	1.024	7.68
128	0.78	1.0323	1.032	7.74
129	0.78	1.0401	1.04	7.80
130	0.78	1.0485	1.048	7.86
131	0.78	1.0563	1.056	7.92
132	0.78	1.0641	1.064	7.98
133	0.78	1.0725	1.072	8.04
134	0.78	1.0803	1.08	8.10
135	0.78	1.0887	1.089	8.16
136	0.78	1.0965	1.096	8.22
137	0.84	1.1043	1.104	8.28
138	0.84	1.1127	1.113	8.34
139	0.84	1.1205	1.12	8.40

140	0.84	1.1283	1.128	8.46
141	0.84	1.1366	1.137	8.52
142	0.84	1.1445	1.144	8.58
143	0.84	1.1523	1.152	8.64
144	0.84	1.1606	1.161	8.70
145	0.84	1.1685	1.168	8.76
146	0.84	1.1768	1.177	8.82
147	0.84	1.1846	1.185	8.88
148	0.84	1.1924	1.192	8.94
149	0.84	1.2008	1.201	9.00
150	0.84	1.2086	1.209	9.06
151	0.84	1.217	1.217	9.12
152	0.84	1.2248	1.225	9.18
153	0.9	1.2326	1.233	9.24
154	0.9	1.241	1.241	9.30
155	0.9	1.2488	1.249	9.36
156	0.9	1.2566	1.257	9.42
157	0.9	1.265	1.265	9.48
158	0.9	1.2728	1.273	9.54
159	0.9	1.2806	1.281	9.60
160	0.9	1.289	1.289	9.66
161	0.96	1.2968	1.297	9.72
162	0.96	1.3052	1.305	9.78
163	0.96	1.313	1.313	9.84
164	0.96	1.3213	1.321	9.90
165	0.96	1.3292	1.329	9.96
166	0.96	1.337	1.337	10.02
167	0.96	1.3453	1.345	10.08
168	0.96	1.3532	1.353	10.14
169	0.96	1.361	1.361	10.20
170	0.96	1.3693	1.369	10.26
171	1.02	1.3771	1.377	10.32
172	0.96	1.3855	1.386	10.38
173	1.02	1.3933	1.393	10.44
174	1.02	1.4011	1.401	10.50
175	1.02	1.4095	1.41	10.56
176	1.02	1.4173	1.417	10.62
177	1.02	1.4257	1.426	10.68
178	1.02	1.4335	1.434	10.74
179	1.08	1.4413	1.441	10.80
180	1.08	1.4497	1.45	10.86

181	1.08	1.4575	1.457	10.92
182	1.08	1.4653	1.465	10.98
183	1.08	1.4737	1.474	11.04
184	1.08	1.4815	1.481	11.10
185	1.08	1.4899	1.49	11.16
186	1.08	1.4977	1.498	11.22
187	1.08	1.5055	1.505	11.28
188	1.08	1.5139	1.514	11.34
189	1.14	1.5217	1.522	11.40
190	1.14	1.5295	1.529	11.46
191	1.14	1.5378	1.538	11.52
192	1.14	1.5457	1.546	11.58
193	1.14	1.5535	1.553	11.64
194	1.14	1.5618	1.562	11.70
195	1.14	1.5697	1.57	11.76
196	1.14	1.578	1.578	11.82
197	1.2	1.5858	1.586	11.88
198	1.2	1.5936	1.594	11.94
199	1.2	1.602	1.602	12.00
200	1.2	1.6098	1.61	12.06
201	1.2	1.6182	1.618	12.12
202	1.2	1.626	1.626	12.18
203	1.2	1.6338	1.634	12.24
204	1.2	1.6422	1.642	12.30
205	1.2	1.65	1.65	12.36
206	1.2	1.6584	1.658	12.42
207	1.26	1.6662	1.666	12.48
208	1.26	1.674	1.674	12.54
209	1.26	1.6824	1.682	12.60
210	1.26	1.6902	1.69	12.66
211	1.26	1.6986	1.699	12.72
212	1.26	1.7064	1.706	12.78
213	1.32	1.7142	1.714	12.84
214	1.26	1.7225	1.723	12.90
215	1.26	1.7304	1.73	12.96
216	1.32	1.7382	1.738	13.02
217	1.32	1.7465	1.747	13.08
218	1.32	1.7544	1.754	13.14
219	1.32	1.7622	1.762	13.20
220	1.32	1.7705	1.771	13.26
221	1.32	1.7783	1.778	13.32

222	1.32	1.7862	1.786	13.38
223	1.32	1.7945	1.795	13.44
224	1.32	1.8023	1.802	13.50
225	1.32	1.8107	1.811	13.56
226	1.32	1.8185	1.819	13.62
227	1.38	1.8263	1.826	13.68
228	1.38	1.8347	1.835	13.74
229	1.38	1.8425	1.843	13.80
230	1.38	1.8509	1.851	13.86
231	1.38	1.8587	1.859	13.92
232	1.38	1.8665	1.867	13.98
233	1.44	1.8749	1.875	14.04
234	1.44	1.8827	1.883	14.10
235	1.44	1.8905	1.891	14.16
236	1.44	1.8989	1.899	14.22
237	1.44	1.9067	1.907	14.28
238	1.44	1.9151	1.915	14.34
239	1.44	1.9229	1.923	14.40
240	1.44	1.9307	1.931	14.46
241	1.44	1.939	1.939	14.52
242	1.44	1.9469	1.947	14.58
243	1.5	1.9547	1.955	14.64
244	1.5	1.963	1.963	14.70
245	1.5	1.9709	1.971	14.76
246	1.5	1.9792	1.979	14.82
247	1.5	1.987	1.987	14.88
248	1.5	1.9949	1.995	14.94
249	1.5	2.0032	2.003	15.00
250	1.56	2.011	2.011	15.06
251	1.56	2.0188	2.019	15.12
252	1.56	2.0272	2.027	15.18
253	1.56	2.035	2.035	15.24
254	1.56	2.0434	2.043	15.30
255	1.56	2.0512	2.051	15.36
256	1.56	2.059	2.059	15.42
257	1.56	2.0674	2.067	15.48
258	1.62	2.0752	2.075	15.54
259	1.62	2.083	2.083	15.60
260	1.62	2.0914	2.091	15.66
261	1.62	2.0992	2.099	15.72
262	1.62	2.1076	2.108	15.78

263	1.62	2.1154	2.115	15.84
264	1.62	2.1237	2.124	15.90
265	1.62	2.1316	2.132	15.96
266	1.68	2.1394	2.139	16.02
267	1.68	2.1477	2.148	16.08
268	1.62	2.1556	2.156	16.14
269	1.62	2.1634	2.163	16.20
270	1.62	2.1717	2.172	16.26
271	1.68	2.1795	2.18	16.32
272	1.68	2.1874	2.187	16.38
273	1.68	2.1957	2.196	16.44
274	1.68	2.2035	2.204	16.50
275	1.68	2.2119	2.212	16.56
276	1.68	2.2197	2.22	16.62
277	1.68	2.2275	2.228	16.68
278	1.68	2.2359	2.236	16.74
279	1.68	2.2437	2.244	16.80
280	1.68	2.2521	2.252	16.86
281	1.68	2.2599	2.26	16.92
282	1.68	2.2677	2.268	16.98
283	1.68	2.2761	2.276	17.04
284	1.68	2.2839	2.284	17.10
285	1.68	2.2917	2.292	17.16
286	1.68	2.3001	2.3	17.22
287	1.68	2.3079	2.308	17.28
288	1.68	2.3163	2.316	17.34
289	1.68	2.3241	2.324	17.40
290	1.68	2.3319	2.332	17.46
291	1.68	2.3403	2.34	17.52
292	1.68	2.3481	2.348	17.58
293	1.68	2.3559	2.356	17.64
294	1.68	2.3642	2.364	17.70
295	1.68	2.3721	2.372	17.76
296	1.68	2.3804	2.38	17.82
297	1.74	2.3882	2.388	17.88
298	1.74	2.3961	2.396	17.94
299	1.74	2.4044	2.404	18.00
300	1.74	2.4122	2.412	18.06
301	1.74	2.4206	2.421	18.12
302	1.74	2.4284	2.428	18.18
303	1.74	2.4362	2.436	18.24

304	1.74	2.4446	2.445	18.30
305	1.74	2.4524	2.452	18.36
306	1.74	2.4608	2.461	18.42
307	1.74	2.4686	2.469	18.48
308	1.74	2.4764	2.476	18.54
309	1.74	2.4842	2.484	18.60
310	1.74	2.4926	2.493	18.66
311	1.74	2.5004	2.5	18.72
312	1.74	2.5088	2.509	18.78
313	1.74	2.5166	2.517	18.84
314	1.74	2.525	2.525	18.90
315	1.8	2.5328	2.533	18.96
316	1.8	2.5406	2.541	19.02
317	1.8	2.5489	2.549	19.08
318	1.8	2.5568	2.557	19.14
319	1.8	2.5646	2.565	19.20
320	1.8	2.5729	2.573	19.26
321	1.8	2.5807	2.581	19.32
322	1.8	2.5891	2.589	19.38
323	1.8	2.5969	2.597	19.44
324	1.86	2.6047	2.605	19.50
325	1.86	2.6131	2.613	19.56
326	1.86	2.6209	2.621	19.62
327	1.86	2.6293	2.629	19.68
328	1.86	2.6371	2.637	19.74
329	1.92	2.6449	2.645	19.80
330	1.92	2.6533	2.653	19.86
331	1.92	2.6611	2.661	19.92
332	1.92	2.6689	2.669	19.98
333	1.92	2.6773	2.677	20.04
334	1.92	2.6851	2.685	20.10
335	1.92	2.6935	2.693	20.16
336	1.92	2.7013	2.701	20.22
337	1.92	2.7091	2.709	20.28
338	1.98	2.7175	2.717	20.34
339	1.98	2.7253	2.725	20.40
340	1.98	2.7331	2.733	20.46
341	1.98	2.7415	2.741	20.52
342	1.98	2.7493	2.749	20.58
343	1.98	2.7576	2.758	20.64
344	1.98	2.7654	2.765	20.70

345	1.98	2.7733	2.773	20.76
346	1.98	2.7816	2.782	20.82
347	1.98	2.7894	2.789	20.88
348	1.98	2.7973	2.797	20.94
349	2.04	2.8056	2.806	21.00
350	2.04	2.8134	2.813	21.06
351	2.04	2.8218	2.822	21.12
352	2.04	2.8296	2.83	21.18
353	2.04	2.8374	2.837	21.24
354	2.04	2.8458	2.846	21.30
355	2.04	2.8536	2.854	21.36
356	2.04	2.862	2.862	21.42
357	2.04	2.8698	2.87	21.48
358	2.04	2.8776	2.878	21.54
359	2.1	2.886	2.886	21.60
360	2.1	2.8938	2.894	21.66
361	2.1	2.9016	2.902	21.72
362	2.1	2.91	2.91	21.78
363	2.1	2.9178	2.918	21.84
364	2.1	2.9262	2.926	21.90
365	2.16	2.934	2.934	21.96
366	2.16	2.9418	2.942	22.02
367	2.16	2.9501	2.95	22.08
368	2.16	2.958	2.958	22.14
369	2.16	2.9663	2.966	22.20
370	2.16	2.9741	2.974	22.26
371	2.16	2.982	2.982	22.32
372	2.22	2.9903	2.99	22.38
373	2.22	2.9981	2.998	22.44
374	2.22	3.0059	3.006	22.50
375	2.22	3.0143	3.014	22.56
376	2.22	3.0221	3.022	22.62
377	2.22	3.0305	3.03	22.68
378	2.28	3.0383	3.038	22.74
379	2.28	3.0461	3.046	22.80
380	2.28	3.0545	3.054	22.86
381	2.28	3.0623	3.062	22.92
382	2.28	3.0707	3.071	22.98
383	2.28	3.0785	3.078	23.04
384	2.34	3.0863	3.086	23.10
385	2.34	3.0947	3.095	23.16

386	2.34	3.1025	3.102	23.22
387	2.34	3.1103	3.11	23.28
388	2.34	3.1187	3.119	23.34
389	2.4	3.1265	3.126	23.40
390	2.4	3.1348	3.135	23.46
391	2.34	3.1427	3.143	23.52
392	2.4	3.1505	3.15	23.58
393	2.4	3.1588	3.159	23.64
394	2.4	3.1667	3.167	23.70
395	2.4	3.175	3.175	23.76
396	2.4	3.1828	3.183	23.82
397	2.46	3.1906	3.191	23.88
398	2.46	3.199	3.199	23.94
399	2.46	3.2068	3.207	24.00
400	2.46	3.2146	3.215	24.06
401	2.46	3.223	3.223	24.12
402	2.46	3.2308	3.231	24.18
403	2.52	3.2392	3.239	24.24
404	2.52	3.247	3.247	24.30
405	2.52	3.2548	3.255	24.36
406	2.52	3.2632	3.263	24.42
407	2.52	3.271	3.271	24.48
408	2.52	3.2794	3.279	24.54
409	2.58	3.2872	3.287	24.60
410	2.58	3.295	3.295	24.66
411	2.58	3.3034	3.303	24.72
412	2.58	3.3112	3.311	24.78
413	2.58	3.319	3.319	24.84
414	2.64	3.3274	3.327	24.90
415	2.64	3.3352	3.335	24.96
416	2.64	3.343	3.343	25.02
417	2.64	3.3513	3.351	25.08
418	2.64	3.3592	3.359	25.14
419	2.64	3.3675	3.368	25.20
420	2.7	3.3753	3.375	25.26
421	2.7	3.3832	3.383	25.32
422	2.7	3.3915	3.392	25.38
423	2.7	3.3993	3.399	25.44
424	2.7	3.4077	3.408	25.50
425	2.76	3.4155	3.416	25.56
426	2.76	3.4233	3.423	25.62

427	2.76	3.4317	3.432	25.68
428	2.76	3.4395	3.44	25.74
429	2.76	3.4479	3.448	25.80
430	2.76	3.4557	3.456	25.86
431	2.82	3.4635	3.464	25.92
432	2.82	3.4719	3.472	25.98
433	2.82	3.4797	3.48	26.04
434	2.88	3.4875	3.487	26.10
435	2.88	3.4959	3.496	26.16
436	2.88	3.5037	3.504	26.22
437	2.88	3.5115	3.511	26.28
438	2.88	3.5199	3.52	26.34
439	2.88	3.5277	3.528	26.40
440	2.88	3.536	3.536	26.46
441	2.94	3.5439	3.544	26.52
442	2.94	3.5517	3.552	26.58
443	2.94	3.56	3.56	26.64
444	3	3.5679	3.568	26.70
445	2.94	3.5762	3.576	26.76
446	3	3.584	3.584	26.82
447	3	3.5918	3.592	26.88
448	3	3.6002	3.6	26.94
449	3	3.608	3.608	27.00
450	3	3.6158	3.616	27.06
451	3.06	3.6242	3.624	27.12
452	3.06	3.632	3.632	27.18
453	3.06	3.6404	3.64	27.24
454	3.06	3.6482	3.648	27.30
455	3.06	3.656	3.656	27.36
456	3.12	3.6644	3.664	27.42
457	3.12	3.6722	3.672	27.48
458	3.12	3.6806	3.681	27.54
459	3.12	3.6884	3.688	27.60
460	3.12	3.6962	3.696	27.66
461	3.18	3.7046	3.705	27.72
462	3.18	3.7124	3.712	27.78
463	3.18	3.7202	3.72	27.84
464	3.18	3.7286	3.729	27.90
465	3.18	3.7364	3.736	27.96
466	3.18	3.7447	3.745	28.02
467	3.24	3.7525	3.753	28.08

468	3.24	3.7604	3.76	28.14
469	3.24	3.7687	3.769	28.20
470	3.24	3.7765	3.777	28.26
471	3.24	3.7849	3.785	28.32
472	3.24	3.7927	3.793	28.38
473	3.3	3.8005	3.801	28.44
474	3.3	3.8089	3.809	28.50
475	3.3	3.8167	3.817	28.56
476	3.3	3.8245	3.825	28.62
477	3.3	3.8329	3.833	28.68
478	3.36	3.8407	3.841	28.74
479	3.36	3.8491	3.849	28.80
480	3.36	3.8569	3.857	28.86
481	3.42	3.8647	3.865	28.92
482	3.42	3.8731	3.873	28.98
483	3.42	3.8809	3.881	29.04
484	3.42	3.8893	3.889	29.10
485	3.42	3.8971	3.897	29.16
486	3.48	3.9049	3.905	29.22
487	3.48	3.9133	3.913	29.28
488	3.48	3.9211	3.921	29.34
489	3.48	3.9289	3.929	29.40
490	3.54	3.9372	3.937	29.46
491	3.54	3.9451	3.945	29.52
492	3.54	3.9534	3.953	29.58
493	3.54	3.9612	3.961	29.64
494	3.6	3.9691	3.969	29.70
495	3.6	3.9774	3.977	29.76
496	3.6	3.9852	3.985	29.82
497	3.6	3.993	3.993	29.88
498	3.6	4.0014	4.001	29.94
499	3.6	4.0092	4.009	30.00
500	3.66	4.0176	4.018	30.06
501	3.66	4.0254	4.025	30.12
502	3.66	4.0332	4.033	30.18
503	3.72	4.0416	4.042	30.24
504	3.72	4.0494	4.049	30.30
505	3.72	4.0578	4.058	30.36
506	3.72	4.0656	4.066	30.42
507	3.72	4.0734	4.073	30.48
508	3.78	4.0818	4.082	30.54

509	3.78	4.0896	4.09	30.60
510	3.78	4.0974	4.097	30.66
511	3.78	4.1058	4.106	30.72
512	3.84	4.1136	4.114	30.78
513	3.84	4.1214	4.121	30.84
514	3.84	4.1298	4.13	30.90
515	3.84	4.1376	4.138	30.96
516	3.84	4.1454	4.145	31.02
517	3.84	4.1538	4.154	31.08
518	3.9	4.1616	4.162	31.14
519	3.9	4.1699	4.17	31.20
520	3.9	4.1777	4.178	31.26
521	3.9	4.1856	4.186	31.32
522	3.9	4.1939	4.194	31.38
523	3.96	4.2017	4.202	31.44
524	3.96	4.2101	4.21	31.50
525	3.96	4.2179	4.218	31.56
526	3.96	4.2257	4.226	31.62
527	4.02	4.2341	4.234	31.68
528	4.02	4.2419	4.242	31.74
529	4.02	4.2497	4.25	31.80
530	4.02	4.2581	4.258	31.86
531	4.08	4.2659	4.266	31.92
532	4.08	4.2737	4.274	31.98
533	4.08	4.2821	4.282	32.04
534	4.08	4.2899	4.29	32.10
535	4.14	4.2983	4.298	32.16
536	4.14	4.3061	4.306	32.22
537	4.14	4.3139	4.314	32.28
538	4.14	4.3223	4.322	32.34
539	4.2	4.3301	4.33	32.40
540	4.2	4.3384	4.338	32.46
541	4.2	4.3463	4.346	32.52
542	4.26	4.3541	4.354	32.58
543	4.26	4.3624	4.362	32.64
544	4.26	4.3703	4.37	32.70
545	4.32	4.3786	4.379	32.76
546	4.32	4.3864	4.386	32.82
547	4.32	4.3942	4.394	32.88
548	4.32	4.4026	4.403	32.94
549	4.32	4.4104	4.41	33.00

550	4.38	4.4182	4.418	33.06
551	4.38	4.4266	4.427	33.12
552	4.38	4.4344	4.434	33.18
553	4.38	4.4428	4.443	33.24
554	4.38	4.4506	4.451	33.30
555	4.44	4.4584	4.458	33.36
556	4.44	4.4668	4.467	33.42
557	4.44	4.4746	4.475	33.48
558	4.5	4.483	4.483	33.54
559	4.5	4.4908	4.491	33.60
560	4.5	4.4986	4.499	33.66
561	4.56	4.507	4.507	33.72
562	4.56	4.5148	4.515	33.78
563	4.56	4.5226	4.523	33.84
564	4.56	4.531	4.531	33.90
565	4.62	4.5388	4.539	33.96
566	4.62	4.5466	4.547	34.02
567	4.62	4.555	4.555	34.08
568	4.62	4.5628	4.563	34.14
569	4.68	4.5711	4.571	34.20
570	4.62	4.5789	4.579	34.26
571	4.68	4.5868	4.587	34.32
572	4.68	4.5951	4.595	34.38
573	4.68	4.6029	4.603	34.44
574	4.74	4.6113	4.611	34.50
575	4.74	4.6191	4.619	34.56
576	4.74	4.6269	4.627	34.62
577	4.74	4.6353	4.635	34.68
578	4.8	4.6431	4.643	34.74
579	4.8	4.6509	4.651	34.80
580	4.8	4.6593	4.659	34.86
581	4.86	4.6671	4.667	34.92
582	4.86	4.6755	4.675	34.98
583	4.86	4.6833	4.683	35.04
584	4.86	4.6917	4.692	35.10
585	4.86	4.6995	4.699	35.16
586	4.92	4.7073	4.707	35.22
587	4.92	4.7157	4.716	35.28
588	4.92	4.7235	4.723	35.34
589	4.92	4.7313	4.731	35.40
590	4.98	4.7397	4.74	35.46

591	4.98	4.7475	4.747	35.52
592	4.98	4.7553	4.755	35.58
593	5.04	4.7636	4.764	35.64
594	5.04	4.7715	4.771	35.70
595	5.04	4.7798	4.78	35.76
596	5.04	4.7876	4.788	35.82
597	5.1	4.7955	4.795	35.88
598	5.1	4.8038	4.804	35.94
599	5.1	4.8116	4.812	36.00
600	5.16	4.82	4.82	36.06
601	5.16	4.8278	4.828	36.12
602	5.22	4.8356	4.836	36.18
603	5.22	4.844	4.844	36.24
604	5.22	4.8518	4.852	36.30
605	5.22	4.8596	4.86	36.36
606	5.28	4.868	4.868	36.42
607	5.28	4.8758	4.876	36.48
608	5.34	4.8842	4.884	36.54
609	5.34	4.892	4.892	36.60
610	5.34	4.8998	4.9	36.66
611	5.4	4.9082	4.908	36.72
612	5.4	4.916	4.916	36.78
613	5.46	4.9238	4.924	36.84
614	5.46	4.9322	4.932	36.90
615	5.46	4.94	4.94	36.96
616	5.52	4.9483	4.948	37.02
617	5.52	4.9562	4.956	37.08
618	5.58	4.964	4.964	37.14
619	5.58	4.9723	4.972	37.20
620	5.64	4.9802	4.98	37.26
621	5.64	4.9885	4.989	37.32
622	5.64	4.9963	4.996	37.38
623	5.7	5.0041	5.004	37.44
624	5.7	5.0125	5.013	37.50
625	5.7	5.0203	5.02	37.56
626	5.76	5.0281	5.028	37.62
627	5.76	5.0365	5.037	37.68
628	5.82	5.0443	5.044	37.74
629	5.82	5.0527	5.053	37.80
630	5.82	5.0605	5.061	37.86
631	5.88	5.0683	5.068	37.92

632	5.88	5.0767	5.077	37.98
633	5.94	5.0845	5.084	38.04
634	5.94	5.0929	5.093	38.10
635	5.94	5.1007	5.101	38.16
636	6	5.1085	5.108	38.22
637	6.06	5.1169	5.117	38.28
638	6.06	5.1247	5.125	38.34
639	6.06	5.1325	5.132	38.40
640	6.06	5.1409	5.141	38.46
641	6.12	5.1487	5.149	38.52
642	6.12	5.157	5.157	38.58
643	6.18	5.1648	5.165	38.64
644	6.18	5.1727	5.173	38.70
645	6.18	5.181	5.181	38.76
646	6.24	5.1888	5.189	38.82
647	6.24	5.1972	5.197	38.88
648	6.3	5.205	5.205	38.94
649	6.3	5.2128	5.213	39.00
650	6.3	5.2212	5.221	39.06
651	6.36	5.229	5.229	39.12
652	6.36	5.2368	5.237	39.18
653	6.42	5.2452	5.245	39.24
654	6.42	5.253	5.253	39.30
655	6.48	5.2608	5.261	39.36
656	6.48	5.2692	5.269	39.42
657	6.54	5.277	5.277	39.48
658	6.54	5.2854	5.285	39.54
659	6.54	5.2932	5.293	39.60
660	6.6	5.301	5.301	39.66
661	6.66	5.3094	5.309	39.72
662	6.66	5.3172	5.317	39.78
663	6.66	5.3256	5.326	39.84
664	6.72	5.3334	5.333	39.90
665	6.72	5.3412	5.341	39.96
666	6.78	5.3495	5.35	40.02
667	6.78	5.3574	5.357	40.08
668	6.84	5.3652	5.365	40.14
669	6.84	5.3735	5.374	40.20
670	6.84	5.3814	5.381	40.26
671	6.9	5.3897	5.39	40.32
672	6.9	5.3975	5.398	40.38

673	6.96	5.4059	5.406	40.44
674	6.96	5.4137	5.414	40.50
675	7.02	5.4215	5.422	40.56
676	7.02	5.4299	5.43	40.62
677	7.02	5.4377	5.438	40.68
678	7.02	5.4455	5.446	40.74
679	7.08	5.4539	5.454	40.80
680	7.08	5.4617	5.462	40.86
681	7.14	5.4701	5.47	40.92
682	7.14	5.4779	5.478	40.98
683	7.2	5.4857	5.486	41.04
684	7.2	5.493	5.493	41.10
685	7.26	5.5008	5.501	41.16
686	7.26	5.5091	5.509	41.22
687	7.32	5.5169	5.517	41.28
688	7.32	5.5248	5.525	41.34
689	7.38	5.5331	5.533	41.40
690	7.38	5.5409	5.541	41.46
691	7.38	5.5488	5.549	41.52
692	7.44	5.5571	5.557	41.58
693	7.44	5.5649	5.565	41.64
694	7.5	5.5727	5.573	41.70
695	7.5	5.5811	5.581	41.76
696	7.56	5.5889	5.589	41.82
697	7.56	5.5973	5.597	41.88
698	7.62	5.6051	5.605	41.94
699	7.62	5.6129	5.613	42.00
700	7.68	5.6213	5.621	42.06
701	7.68	5.6291	5.629	42.12
702	7.68	5.6375	5.637	42.18
703	7.74	5.6453	5.645	42.24
704	7.74	5.6531	5.653	42.30
705	7.8	5.6615	5.661	42.36
706	7.8	5.6693	5.669	42.42
707	7.86	5.6771	5.677	42.48
708	7.92	5.6855	5.685	42.54
709	7.92	5.6933	5.693	42.60
710	7.98	5.7011	5.701	42.66
711	7.98	5.7095	5.709	42.72
712	8.04	5.7173	5.717	42.78
713	8.04	5.7256	5.726	42.84

714	8.1	5.7334	5.733	42.90
715	8.1	5.7413	5.741	42.96
716	8.16	5.7496	5.75	43.02
717	8.16	5.7574	5.757	43.08
718	8.16	5.7658	5.766	43.14
719	8.28	5.7736	5.774	43.20
720	8.28	5.7814	5.781	43.26
721	8.28	5.7898	5.79	43.32
722	8.34	5.7976	5.798	43.38
723	8.4	5.806	5.806	43.44
724	8.4	5.8138	5.814	43.50
725	8.4	5.8216	5.822	43.56
726	8.46	5.83	5.83	43.62
727	8.52	5.8378	5.838	43.68
728	8.52	5.8456	5.846	43.74
729	8.58	5.854	5.854	43.80
730	8.64	5.8618	5.862	43.86
731	8.64	5.8696	5.87	43.92
732	8.64	5.878	5.878	43.98
733	8.7	5.8858	5.886	44.04
734	8.76	5.8942	5.894	44.10
735	8.76	5.902	5.902	44.16
736	8.82	5.9103	5.91	44.22
737	8.88	5.9181	5.918	44.28
738	8.88	5.926	5.926	44.34
739	8.94	5.9343	5.934	44.40
740	9	5.9421	5.942	44.46
741	9	5.95	5.95	44.52
742	9.06	5.9583	5.958	44.58
743	9.06	5.9661	5.966	44.64
744	9.12	5.9739	5.974	44.70
745	9.18	5.9823	5.982	44.76
746	9.18	5.9901	5.99	44.82
747	9.24	5.9985	5.998	44.88
748	9.3	6.0063	6.006	44.94
749	9.3	6.0141	6.014	45.00
750	9.36	6.0225	6.022	45.06
751	9.36	6.0303	6.03	45.12
752	9.42	6.0387	6.039	45.18
753	9.48	6.0465	6.046	45.24
754	9.48	6.0543	6.054	45.30

755	9.54	6.0627	6.063	45.36
756	9.6	6.0705	6.07	45.42
757	9.6	6.0783	6.078	45.48
758	9.66	6.0867	6.087	45.54
759	9.72	6.0945	6.094	45.60
760	9.72	6.1028	6.103	45.66
761	9.78	6.1107	6.111	45.72
762	9.78	6.119	6.119	45.78
763	9.84	6.1268	6.127	45.84
764	9.9	6.1347	6.135	45.90
765	9.96	6.143	6.143	45.96
766	9.96	6.1508	6.151	46.02
767	10.02	6.1586	6.159	46.08
768	10.08	6.167	6.167	46.14
769	10.08	6.1748	6.175	46.20
770	10.14	6.1826	6.183	46.26
771	10.2	6.191	6.191	46.32
772	10.2	6.1988	6.199	46.38
773	10.26	6.2072	6.207	46.44
774	10.32	6.215	6.215	46.50
775	10.32	6.2228	6.223	46.56
776	10.38	6.2312	6.231	46.62
777	10.44	6.239	6.239	46.68
778	10.5	6.2474	6.247	46.74
779	10.56	6.2552	6.255	46.80
780	10.56	6.263	6.263	46.86
781	10.62	6.2714	6.271	46.92
782	10.62	6.2792	6.279	46.98
783	10.68	6.287	6.287	47.04
784	10.74	6.2954	6.295	47.10
785	10.8	6.3032	6.303	47.16
786	10.86	6.3115	6.312	47.22
787	10.86	6.3193	6.319	47.28
788	10.92	6.3272	6.327	47.34
789	10.98	6.3355	6.336	47.40
790	10.98	6.3433	6.343	47.46
791	11.04	6.3512	6.351	47.52
792	11.1	6.3595	6.36	47.58
793	11.16	6.3673	6.367	47.64
794	11.16	6.3757	6.376	47.70
795	11.22	6.3835	6.384	47.76

796	11.28	6.3913	6.391	47.82
797	11.34	6.3997	6.4	47.88
798	11.34	6.4075	6.408	47.94
799	11.4	6.4153	6.415	48.00
800	11.46	6.4237	6.424	48.06
801	11.52	6.4315	6.432	48.12
802	11.58	6.4399	6.44	48.18
803	11.58	6.4477	6.448	48.24
804	11.64	6.4555	6.456	48.30
805	11.7	6.4633	6.463	48.36
806	11.76	6.4717	6.472	48.42
807	11.82	6.4795	6.479	48.48
808	11.82	6.4879	6.488	48.54
809	11.88	6.4957	6.496	48.60
810	11.94	6.5035	6.503	48.66
811	12	6.5119	6.512	48.72
812	12.06	6.5197	6.52	48.78
813	12.12	6.528	6.528	48.84
814	12.12	6.5359	6.536	48.90
815	12.18	6.5437	6.544	48.96
816	12.24	6.552	6.552	49.02
817	12.3	6.5598	6.56	49.08
818	12.36	6.5682	6.568	49.14
819	12.36	6.576	6.576	49.20
820	12.42	6.5838	6.584	49.26
821	12.48	6.5922	6.592	49.32
822	12.54	6.6	6.6	49.38
823	12.6	6.6084	6.608	49.44
824	12.66	6.6162	6.616	49.50
825	12.72	6.624	6.624	49.56
826	12.72	6.6324	6.632	49.62
827	12.78	6.6402	6.64	49.68
828	12.84	6.648	6.648	49.74
829	12.9	6.6564	6.656	49.80
830	12.96	6.6642	6.664	49.86
831	13.02	6.672	6.672	49.92
832	13.08	6.6804	6.68	49.98
833	13.08	6.6882	6.688	50.04
834	13.2	6.6966	6.697	50.10
835	13.2	6.7044	6.704	50.16
836	13.26	6.7127	6.713	50.22

837	13.32	6.7206	6.721	50.28
838	13.38	6.7284	6.728	50.34
839	13.44	6.7367	6.737	50.40
840	13.5	6.7445	6.745	50.46
841	13.56	6.7524	6.752	50.52
842	13.62	6.7607	6.761	50.58
843	13.68	6.7685	6.769	50.64
844	13.74	6.7764	6.776	50.70
845	13.8	6.7847	6.785	50.76
846	13.86	6.7925	6.793	50.82
847	13.92	6.8009	6.801	50.88
848	13.98	6.8087	6.809	50.94
849	13.98	6.8165	6.817	51.00
850	14.04	6.8249	6.825	51.06
851	14.1	6.8327	6.833	51.12
852	14.22	6.8411	6.841	51.18
853	14.22	6.8489	6.849	51.24
854	14.28	6.8567	6.857	51.30
855	14.34	6.8651	6.865	51.36
856	14.4	6.8729	6.873	51.42
857	14.46	6.8807	6.881	51.48
858	14.52	6.8891	6.889	51.54
859	14.58	6.8969	6.897	51.60
860	14.64	6.9047	6.905	51.66
861	14.7	6.9131	6.913	51.72
862	14.76	6.9214	6.921	51.78
863	14.82	6.9292	6.929	51.84
864	14.88	6.9371	6.937	51.90
865	14.94	6.9454	6.945	51.96
866	15	6.9532	6.953	52.02
867	15.06	6.9611	6.961	52.08
868	15.12	6.9694	6.969	52.14
869	15.18	6.9772	6.977	52.20
870	15.24	6.985	6.985	52.26
871	15.3	6.9934	6.993	52.32
872	15.42	7.0012	7.001	52.38
873	15.42	7.0096	7.01	52.44
874	15.54	7.0174	7.017	52.50
875	15.54	7.0252	7.025	52.56
876	15.66	7.0336	7.034	52.62
877	15.66	7.0414	7.041	52.68

878	15.78	7.0498	7.05	52.74
879	15.84	7.0576	7.058	52.80
880	15.9	7.0654	7.065	52.86
881	15.96	7.0738	7.074	52.92
882	16.02	7.0816	7.082	52.98
883	16.08	7.0894	7.089	53.04
884	16.14	7.0978	7.098	53.10
885	16.2	7.1056	7.106	53.16
886	16.26	7.1139	7.114	53.22
887	16.32	7.1218	7.122	53.28
888	16.44	7.1296	7.13	53.34
889	16.5	7.1379	7.138	53.40
890	16.56	7.1457	7.146	53.46
891	16.62	7.1536	7.154	53.52
892	16.68	7.1619	7.162	53.58
893	16.74	7.1697	7.17	53.64
894	16.8	7.1776	7.178	53.70
895	16.86	7.1859	7.186	53.76
896	16.98	7.1937	7.194	53.82
897	17.04	7.2021	7.202	53.88
898	17.1	7.2099	7.21	53.94
899	17.16	7.2177	7.218	54.00
900	17.22	7.2261	7.226	54.06
901	17.28	7.2339	7.234	54.12
902	17.4	7.2423	7.242	54.18
903	17.46	7.2501	7.25	54.24
904	17.52	7.2579	7.258	54.30
905	17.58	7.2663	7.266	54.36
906	17.64	7.2741	7.274	54.42
907	17.7	7.2819	7.282	54.48
908	17.82	7.2903	7.29	54.54
909	17.88	7.2981	7.298	54.60
910	17.94	7.3059	7.306	54.66
911	18.06	7.3143	7.314	54.72
912	18.12	7.3221	7.322	54.78
913	18.18	7.3304	7.33	54.84
914	18.24	7.3383	7.338	54.90
915	18.36	7.3466	7.347	54.96
916	18.42	7.3544	7.354	55.02
917	18.48	7.3623	7.362	55.08
918	18.54	7.3706	7.371	55.14

919	18.66	7.3784	7.378	55.20
920	18.72	7.3868	7.387	55.26
921	18.84	7.3946	7.395	55.32
922	18.84	7.4024	7.402	55.38
923	18.96	7.4108	7.411	55.44
924	19.02	7.4186	7.419	55.50
925	19.14	7.427	7.427	55.56
926	19.2	7.4348	7.435	55.62
927	19.26	7.4426	7.443	55.68
928	19.38	7.451	7.451	55.74
929	19.44	7.4588	7.459	55.80
930	19.56	7.4666	7.467	55.86
931	19.62	7.475	7.475	55.92
932	19.68	7.4828	7.483	55.98
933	19.8	7.4906	7.491	56.04
934	19.86	7.499	7.499	56.10
935	19.92	7.5068	7.507	56.16
936	20.04	7.5151	7.515	56.22
937	20.16	7.523	7.523	56.28
938	20.22	7.5308	7.531	56.34
939	20.28	7.5391	7.539	56.40
940	20.4	7.5469	7.547	56.46
941	20.46	7.5553	7.555	56.52
942	20.52	7.5631	7.563	56.58
943	20.64	7.5709	7.571	56.64
944	20.7	7.5793	7.579	56.70
945	20.82	7.5871	7.587	56.76
946	20.88	7.5949	7.595	56.82
947	21	7.6033	7.603	56.88
948	21.06	7.6111	7.611	56.94
949	21.12	7.6189	7.619	57.00
950	21.24	7.6273	7.627	57.06
951	21.36	7.6351	7.635	57.12
952	21.42	7.6435	7.643	57.18
953	21.54	7.6513	7.651	57.24
954	21.6	7.6597	7.66	57.30
955	21.72	7.6675	7.667	57.36
956	21.78	7.6753	7.675	57.42
957	21.9	7.6837	7.684	57.48
958	21.96	7.6915	7.691	57.54
959	22.08	7.6993	7.699	57.60

960	22.14	7.7077	7.708	57.66
961	22.26	7.7155	7.715	57.72
962	22.32	7.7238	7.724	57.78
963	22.44	7.7316	7.732	57.84
964	22.56	7.7395	7.739	57.90
965	22.62	7.7478	7.748	57.96
966	22.68	7.7556	7.756	58.02
967	22.8	7.764	7.764	58.08
968	22.92	7.7718	7.772	58.14
969	23.04	7.7796	7.78	58.20
970	23.1	7.788	7.788	58.26
971	23.22	7.7958	7.796	58.32
972	23.28	7.8036	7.804	58.38
973	23.4	7.812	7.812	58.44
974	23.52	7.8198	7.82	58.50
975	23.58	7.8282	7.828	58.56
976	23.7	7.836	7.836	58.62
977	23.76	7.8438	7.844	58.68
978	23.88	7.8522	7.852	58.74
979	24	7.86	7.86	58.80
980	24.06	7.8684	7.868	58.86
981	24.18	7.8762	7.876	58.92
982	24.24	7.884	7.884	58.98
983	24.36	7.8924	7.892	59.04
984	24.48	7.9002	7.9	59.10
985	24.6	7.908	7.908	59.16
986	24.66	7.9163	7.916	59.22
987	24.78	7.9242	7.924	59.28
988	24.84	7.932	7.932	59.34
989	25.02	7.9403	7.94	59.40
990	25.14	7.9482	7.948	59.46
991	25.2	7.9565	7.957	59.52
992	25.32	7.9643	7.964	59.58
993	25.44	7.9721	7.972	59.64
994	25.5	7.9805	7.981	59.70
995	25.62	7.9883	7.988	59.76
996	25.74	7.9961	7.996	59.82
997	25.86	8.0045	8.005	59.88
998	25.92	8.0123	8.012	59.94
999	26.04	8.0207	8.021	60.00
1000	26.16	8.0285	8.029	60.06

1001	26.28	8.0369	8.037	60.12
1002	26.34	8.0447	8.045	60.18
1003	26.46	8.0525	8.052	60.24
1004	26.58	8.0609	8.061	60.30
1005	26.7	8.0687	8.069	60.36
1006	26.82	8.0765	8.076	60.42
1007	26.94	8.0849	8.085	60.48
1008	27.06	8.0927	8.093	60.54
1009	27.18	8.1005	8.1	60.60
1010	27.24	8.1089	8.109	60.66
1011	27.36	8.1167	8.117	60.72
1012	27.48	8.125	8.125	60.78
1013	27.6	8.1328	8.133	60.84
1014	27.72	8.1407	8.141	60.90
1015	27.84	8.149	8.149	60.96
1016	27.96	8.1568	8.157	61.02
1017	28.08	8.1652	8.165	61.08
1018	28.2	8.173	8.173	61.14
1019	28.26	8.1808	8.181	61.20
1020	28.44	8.1892	8.189	61.26
1021	28.5	8.197	8.197	61.32
1022	28.62	8.2048	8.205	61.38
1023	28.74	8.2132	8.213	61.44
1024	28.86	8.221	8.221	61.50
1025	28.98	8.2294	8.229	61.56
1026	29.1	8.2372	8.237	61.62
1027	29.22	8.245	8.245	61.68
1028	29.34	8.2534	8.253	61.74
1029	29.52	8.2612	8.261	61.80
1030	29.58	8.2696	8.27	61.86
1031	29.7	8.2774	8.277	61.92
1032	29.82	8.2852	8.285	61.98
1033	29.94	8.2936	8.294	62.04
1034	30.06	8.3014	8.301	62.10
1035	30.18	8.3092	8.309	62.16
1036	30.36	8.3175	8.318	62.22
1037	30.48	8.3254	8.325	62.28
1038	30.54	8.3332	8.333	62.34
1039	30.72	8.3415	8.342	62.40
1040	30.84	8.3494	8.349	62.46
1041	30.96	8.3577	8.358	62.52

1042	31.08	8.3655	8.366	62.58
1043	31.2	8.3739	8.374	62.64
1044	31.32	8.3817	8.382	62.70
1045	31.44	8.3895	8.39	62.76
1046	31.62	8.3979	8.398	62.82
1047	31.74	8.4057	8.406	62.88
1048	31.86	8.4135	8.414	62.94
1049	31.98	8.4219	8.422	63.00
1050	32.1	8.4297	8.43	63.06
1051	32.22	8.4381	8.438	63.12
1052	32.4	8.4459	8.446	63.18
1053	32.52	8.4537	8.454	63.24
1054	32.64	8.4621	8.462	63.30
1055	32.76	8.4699	8.47	63.36
1056	32.88	8.4783	8.478	63.42
1057	33	8.4861	8.486	63.48
1058	33.18	8.4939	8.494	63.54
1059	33.3	8.5022	8.502	63.60
1060	33.42	8.5101	8.51	63.66
1061	33.54	8.5179	8.518	63.72
1062	33.72	8.5262	8.526	63.78
1063	33.84	8.5341	8.534	63.84
1064	33.96	8.5424	8.542	63.90
1065	34.08	8.5502	8.55	63.96
1066	34.26	8.558	8.558	64.02
1067	34.38	8.5664	8.566	64.08
1068	34.56	8.5742	8.574	64.14
1069	34.68	8.582	8.582	64.20
1070	34.8	8.5904	8.59	64.26
1071	34.92	8.5982	8.598	64.32
1072	35.1	8.606	8.606	64.38
1073	35.22	8.6144	8.614	64.44
1074	35.4	8.6222	8.622	64.50
1075	35.52	8.6306	8.631	64.56
1076	35.64	8.6384	8.638	64.62
1077	35.82	8.6462	8.646	64.68
1078	35.94	8.6546	8.655	64.74
1079	36.06	8.6624	8.662	64.80
1080	36.24	8.6708	8.671	64.86
1081	36.36	8.6786	8.679	64.92
1082	36.48	8.6864	8.686	64.98

1083	36.66	8.6948	8.695	65.04
1084	36.78	8.7026	8.703	65.10
1085	36.96	8.7104	8.71	65.16
1086	37.08	8.7188	8.719	65.22
1087	37.26	8.7266	8.727	65.28
1088	37.38	8.7344	8.734	65.34
1089	37.5	8.7427	8.743	65.40
1090	37.68	8.7506	8.751	65.46
1091	37.8	8.7589	8.759	65.52
1092	37.98	8.7667	8.767	65.58
1093	38.1	8.7746	8.775	65.64
1094	38.28	8.7829	8.783	65.70
1095	38.4	8.7907	8.791	65.76
1096	38.58	8.7991	8.799	65.82
1097	38.7	8.8069	8.807	65.88
1098	38.88	8.8147	8.815	65.94
1099	39.06	8.8231	8.823	66.00
1100	39.18	8.8309	8.831	66.06
1101	39.36	8.8393	8.839	66.12
1102	39.48	8.8471	8.847	66.18
1103	39.6	8.8549	8.855	66.24
1104	39.78	8.8633	8.863	66.30
1105	39.96	8.8711	8.871	66.36
1106	40.08	8.8789	8.879	66.42
1107	40.26	8.8873	8.887	66.48
1108	40.38	8.8951	8.895	66.54
1109	40.56	8.9029	8.903	66.60
1110	40.74	8.9113	8.911	66.66
1111	40.92	8.9191	8.919	66.72
1112	41.04	8.9274	8.927	66.78
1113	41.22	8.9353	8.935	66.84
1114	41.4	8.9431	8.943	66.90
1115	41.58	8.9514	8.951	66.96
1116	41.7	8.9592	8.959	67.02
1117	41.88	8.9676	8.968	67.08
1118	42.06	8.9754	8.975	67.14
1119	42.18	8.9832	8.983	67.20
1120	42.36	8.9916	8.992	67.26
1121	42.54	8.9994	8.999	67.32
1122	42.72	9.0072	9.007	67.38
1123	42.84	9.0156	9.016	67.44

1124	43.02	9.0234	9.023	67.50
1125	43.2	9.0312	9.031	67.56
1126	43.38	9.0396	9.04	67.62
1127	43.56	9.0474	9.047	67.68
1128	43.68	9.0558	9.056	67.74
1129	43.86	9.0636	9.064	67.80
1130	44.04	9.0714	9.071	67.86
1131	44.22	9.0798	9.08	67.92
1132	44.4	9.0876	9.088	67.98
1133	44.58	9.096	9.096	68.04
1134	44.76	9.1038	9.104	68.10
1135	44.94	9.1116	9.112	68.16
1136	45.12	9.12	9.12	68.22
1137	45.3	9.1278	9.128	68.28
1138	45.42	9.1356	9.136	68.34
1139	45.6	9.1439	9.144	68.40
1140	45.78	9.1518	9.152	68.46
1141	45.96	9.1601	9.16	68.52
1142	46.14	9.1679	9.168	68.58
1143	46.32	9.1758	9.176	68.64
1144	46.5	9.1841	9.184	68.70
1145	46.68	9.1919	9.192	68.76
1146	46.86	9.2003	9.2	68.82
1147	47.04	9.2081	9.208	68.88
1148	47.22	9.2159	9.216	68.94
1149	47.4	9.2243	9.224	69.00
1150	47.58	9.2321	9.232	69.06
1151	47.76	9.2399	9.24	69.12
1152	47.94	9.2483	9.248	69.18
1153	48.18	9.2561	9.256	69.24
1154	48.36	9.2645	9.264	69.30
1155	48.48	9.2723	9.272	69.36
1156	48.72	9.2801	9.28	69.42
1157	48.9	9.2885	9.288	69.48
1158	49.08	9.2963	9.296	69.54
1159	49.26	9.3047	9.305	69.60
1160	49.44	9.3125	9.312	69.66
1161	49.62	9.3203	9.32	69.72
1162	49.8	9.3286	9.329	69.78
1163	49.98	9.3365	9.336	69.84