



UNS
ESCUELA DE
POSGRADO

**“Multifuncionalidad de un compuesto concha de abanico -
arcilla y almidón en la purificación natural del agua como
función de las proporciones de su conformación”**

**TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTOR
EN FÍSICA**

Autor:

M.S. César Humberto Juián Benites

Asesor:

Dr. Hernán Martín Alvarado Quintana

**CHIMBOTE - PERU
2018**



UNS
ESCUELA DE
POSGRADO

CONSTANCIA DE ASESORAMIENTO DE LA TESIS DOCTORAL

Yo, Dr. Hernán Martín Alvarado Quintana, mediante la presente certifico mi asesoramiento de la Tesis Doctoral titulada: Multifuncionalidad de un compuesto concha de abanico – arcilla y almidón en la purificación natural del agua como función de las proporciones de su conformación, elaborada por el magister César Humberto Julián Benites para obtener el Grado Académico de Doctor en Física en la Escuela de Posgrado de la Universidad Nacional del Santa.

Nuevo Chimbote, 11 de Octubre del 2018

.....
Dr. Hernán Martín Alvarado Quintana

ASESOR



UNS
ESCUELA DE
POSGRADO

CONFORMIDAD DEL JURADO EVALUADOR

MULTIFUNCIONALIDAD DE UN COMPUESTO CONCHA DE ABANICO – ARCILLA Y ALMIDÓN EN LA PURIFICACIÓN NATURAL DEL AGUA COMO FUNCIÓN DE LAS PROPORCIONES DE SU CONFORMACIÓN.

TESIS PARA OPTAR EL GRADO DE DOCTOR EN FÍSICA.

Revisado y Aprobado por el Jurado Evaluador:

Dr. Pablo Aguilar Marín

PRESIDENTE

Dr. Luis Ángel Campoverde Vigo

SECRETARIO

Dr. Hernán Martín Alvarado Quintana

VOCAL

AGRADECIMIENTO

Al Dr. Hernán Alvarado Quintana por su acertado asesoramiento en el presente trabajo de investigación.

A las diferentes universidades que contribuyeron a mi formación académica y a las que me permitieron desarrollar mi actividad profesional. Muy en especial a la Universidad San Pedro y la Universidad Nacional del Santa donde se forjaron las ideas que guiaron mi actividad de investigación.

A mis profesores, colegas y muy en especial al Dr. Guillermo Saldaña Rojas por su oportuno y sostenido apoyo experimental en este trabajo; pero por sobre todo por permitirme compartir su visión amena de la vida.

A todo el equipo de trabajo del Laboratorio de Física de la Universidad San Pedro por su compromiso, lealtad y visión de trabajo a futuro.

DEDICATORIA

A la memoria eterna de mi Padre Alejandro⁺ y mi mamá Mercedes⁺ quienes con la nobleza de su espíritu y valor inquebrantable de su voluntad marcaron el derrotero de mi vida.

A mi hija Liliana Isabel y mi esposa Ana María que constituyen la razón de mi existencia y soporte indesmayable de mi vida.

A la memoria eterna de mis hermanos: Isabel⁺, Miguel⁺, Marcial⁺ y Blanca⁺. A la unión fraternal de mis hermanos Andrés, Gustavo, Félix, Oscar, Virginia y Alicia.

ÍNDICE GENERAL

LISTA DE TABLAS.....	iii
LISTA DE FIGURAS.....	iv
RESUMEN.....	vi
CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 Realidad problemática del agua dulce superficial.....	1
1.2 Estado del arte del tema de la investigación.....	6
1.3 Caracterización y naturaleza del objeto de investigación.....	9
1.4 Formulación del problema.....	10
1.5 Formulación de la hipótesis.....	10
1.6 Formulación de los objetivos de investigación.....	11
1.6.1 Objetivo general.....	11
1.6.2 Objetivos específicos.....	11
1.7 Importancia y justificación de la investigación.....	11
CAPÍTULO II: MARCO TEÓRICO.....	15
2.1 Fundamentos filosóficos teóricos de la investigación.....	15
2.2 Marco conceptual.....	16
2.2.1 Compuesto bio-inorgánico.....	16
2.2.2 Biomineralización de las conchas de los bivalvos.....	20
2.2.3 Coagulación.....	22
2.2.3.1 Floculantes industriales convencionales.....	27
2.2.3.2 Floculantes naturales.....	29
2.2.4 Bacterización.....	30
2.2.5 Remoción de metales.....	33
CAPÍTULO III: METODOLOGÍA.....	36
3.1 Métodos empleados en la investigación.....	36
3.2 Metodología para la prueba de hipótesis.....	37
3.2.1 Preparación de muestras.....	37
3.2.2 Tiempo de calcinación, dosis, remoción de turbiedad, <i>E. coli</i> y arsénico por la concha de abanico.....	39
3.2.3 Dosis óptima del compuesto.....	40
CAPÍTULO IV: ANÁLISIS E INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS.....	42
4.1 Temperatura de calcinación de los componentes y el compuesto referencial 1:1:1.....	42
4.1.1 Concha de abanico.....	42
4.1.2 Arcilla natural.....	44
4.1.3 Compuesto 1:1:1 (concha-arcilla-almidón).....	46

4.2 Caracterización química y estructural del polvo de la concha de abanico.....	48
4.2.1 Caracterización química.....	48
4.2.2 Caracterización estructural.....	49
4.3 Tiempo, dosis y activación funcional de la concha de abanico.....	51
4.3.1 Tiempo de calcinación de la concha de abanico.....	51
4.3.2 Dosis óptima.....	52
4.3.3 Remoción de turbiedad.....	53
4.3.4 Remoción de <i>E. coli</i>	54
4.3.5 Remoción de arsénico.....	56
4.4 Proporciones de conformación de los compuestos, dosis de operación y actividad funcional	57
4.4.1 Proporciones de conformación del compuesto.....	57
4.4.2 Dosis de operación.....	58
4.4.3 Selección de la proporción de mayor actividad funcional en remoción de turbiedad.....	58
4.4.4 Remoción de <i>E. coli</i> por el compuesto 3:2:1.....	60
4.4.5 Remoción de arsénico por el compuesto 3:2:1.....	61
 CAPÍTULO V: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	 63
5.1 Conclusiones.....	63
5.2 Recomendaciones.....	64
 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	 65
ANEXO 1.....	70
ANEXO 2.....	81

LISTA DE TABLAS

Tabla 4.2.1.	Composición química del polvo de la concha de abanico.....	48
Tabla 4.2.2.	Fases cristalinas identificadas en la muestra de concha de abanico M2014-018-007.....	50
Tabla 4.3.1.	Tiempos de calcinación de la concha de abanico a la temperatura de 850°C y a la dosis de 40mg/500mL.....	51
Tabla 4.3.2.	Dosis óptima del polvo de la concha de abanico en la remoción de turbiedad.....	52
Tabla 4.3.3.	Remoción de turbiedad por el polvo de la concha de abanico.....	53
Tabla 4.3.4.	Remoción de <i>E. coli</i> por el polvo de la concha de abanico....	55
Tabla 4.3.5.	Remoción de arsénico por el polvo de la concha de abanico.....	56
Tabla 4.4.2.	Remoción de turbiedad para diferentes dosis del compuesto 1:1:1.....	58
Tabla 4.4.3.	Remoción de turbiedad por los compuestos 1:1:1, 2:1:1, 3:1:1 y 3:2:1.....	59
Tabla 4.4.4.	Remoción de <i>E. coli</i> por el compuesto 3:2:1.....	60
Tabla 4.4.5.	Remoción de arsénico por el compuesto 3:2:1.....	61

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1.	Estructura laminar de la Montmorillonita.....	17
Figura 2.2.	Representación esquemática de la estructura mineral 2:1 de la montmorillonita (Temuujin et al., 2010).....	18
Figura 2.3.	Mecanismo de acople entre un biopolímero natural y una arcilla en la conformación de un nanocomposite (a) Intercalación y (b) Exfoliación (Ruiz-Hitzky et al., 2007).....	19
Figura 2.4.	Síntesis del bio-nanocomposite gelatina – perovskita mediante la estrategia de deslaminación – reapilamiento (Ruiz-Hitzky et al., 2006).....	19
Figura 2.5.	Ilustración de la doble capa conformada por la capa de Stern y la capa difusa (Buttice, 2012).....	23
Figura 2.6.	Curva de interacción neta obtenida sustituyendo la curva de atracción de la curva de repulsión (Zeta-meter Inc., 1993).....	26
Figura 2.7.	Esquema de una membrana externa encontrada en la bacteria Gram – negativa (Buttice, 2012).....	31
Figura 4.1.1.a.	Curva de pérdida de masa – Análisis Termo Gravimétrico del polvo de la concha de abanico.....	43
Figura 4.1.1.b.	Consumo de energía endotérmica – curva calorimétrica para la concha de abanico.....	44
Figura 4.1.2.a.	Curva de pérdida de masa – Análisis Termo Gravimétrico de la arcilla natural de Puma	45
Figura 4.1.2.b.	Consumo de energía endotérmica – curva calorimétrica para la arcilla natural de Puma	46
Figura 4.1.3.a.	Curva de pérdida de masa – Análisis Termo Gravimétrico para el compuesto 1:1:1	47
Figura 4.1.3.b.	Consumo de energía endotérmica – curva calorimétrica para el compuesto 1:1:1	48
Figura 4.2.2.(a)	Difractograma correspondiente al polvo activado de la concha de abanico.....	49
Figura 4.2.2.(b)	Principales fases presentes en el polvo de la concha de abanico.....	50

Figura 4.3.1.	Óptima remoción de turbiedad correspondiente a un tiempo de calcinación de 60 minutos.....	51
Figura 4.3.2.	Remoción de turbiedad por la dosis óptima de la concha de abanico.....	52
Figura 4.3.3.	Vista cualitativa de la remoción de turbiedad a una dosis de polvo de concha de abanico de 30mg/500mL.....	53
Figura 4.3.4.	Vista de lodos precipitados en remoción de <i>E. coli</i> a una dosis de 30mg/500mL.....	55
Figura 4.3.5.	Valor promedio de remoción de arsénico por la dosis de 30mg/500mL.....	56
Figura 4.4.1	Compuesto 1:1:1: (a) Proporciones, (b) Homogenización, (c) Conformación y (d) Calcinación del compuesto.....	57
Figura 4.4.3.	Vista de la remoción de turbiedad de las proporciones ensayadas.....	59
Figura 4.4.5.	Vista de la remoción de arsénico por la proporción 3:2:1.....	61

RESUMEN

El objetivo del presente trabajo fue evaluar la actividad multifuncional de un compuesto concha de abanico – arcilla natural – almidón de maíz en la remoción de turbiedad, *E. coli* y arsénico de muestras reales de agua dulce superficial de los ríos Santa, Cabana y Huandoval, como una función de su temperatura de activación y las proporciones de su conformación. Utilizando ensayos de Análisis Térmico Diferencial se determinó la temperatura de activación de la concha de abanico, la arcilla natural y el compuesto 1:1:1, que correspondió para estos tres materiales el valor de 850°C. El polvo activado de la concha de abanico fue caracterizado en su composición química por Fluorescencia de Rayos X revelando un alto contenido de óxido de calcio superior a 97%. Su composición estructural fue determinada por Difracción de Rayos X que demostró su estructura perfectamente cristalina. Para el polvo activado de la concha de abanico se determinó su tiempo de calcinación y dosis óptima de operación para remover turbiedad, *E. coli* y arsénico utilizando un equipo convencional de Juego de Jarras. Los niveles de remoción para estos parámetros fueron superior a un 98%. Para el compuesto 1:1:1 térmicamente activado se determinó su dosis óptima de operación. En total se conformaron y activaron térmicamente cuatro compuestos 1:1:1, 2:1:1, 3:1:1 y 3:2:1 y se ensayaron en Juego de Jarras para determinar el de máxima actividad funcional para la remoción de turbiedad el que correspondió al compuesto 3:2:1. Para este compuesto se determinó su capacidad para remover *E. coli* y arsénico. Para cada uno de estos parámetros los niveles de remoción fueron superior a un 99%.

Palabras clave: concha de abanico, arcilla natural, almidón, material funcional, remoción de turbiedad, *E. coli* y arsénico.

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

1.1 REALIDAD PROBLEMÁTICA DEL AGUA DULCE SUPERFICIAL

El agua dulce superficial (ADS) es un elemento valioso para la vida en nuestro planeta, pero en su estado natural, es escasa, desigualmente distribuida y sometida a una fuerte contaminación natural y antropogénica. En los procesos de su purificación predominan los enfoques convencionales, centralizados, costosos y por lo general utilizan compuestos químicos sintéticos que representan potenciales riesgos para la salud humana.

Tomando como fuente de datos el Sistema de Información Global en agua y agricultura de la FAO, Boggiano (2013) señala que el volumen de agua estimada en la tierra es de 1 400 millones de km^3 . De estos 97.50% es agua salada, 2.50 % es agua dulce. De estos 2.50% de agua dulce el 69.70% está en forma de glaciares y hielo en la Antártica y el Ártico, y el 30% en acuíferos subterráneos. Solo el restante 0.3% está en la forma denominada agua dulce superficial. Esta agua superficial se produce por las lluvias o afloramiento de aguas subterráneas en forma de manantiales.

Partiendo del máximo monto anual disponible de agua en un país, Boggiano (2013) sostiene que el Perú se ubica en un octavo lugar a nivel mundial con 1913 $\text{km}^3/\text{año}$ y tercero en Sudamérica después de Brasil (8233 $\text{km}^3/\text{año}$) y Colombia

(2132 km³). Aún cuando el Perú es un país con abundante recurso de agua superficial, el informe del PNUD-WWDR4 (2012) lo señala como un país con marcada escasez económica de agua, por su geografía y la desigual distribución de este recurso en sus tres regiones naturales. Este informe precisa que el 62.4% de la población que habita la Región Hidrográfica del Pacífico solo recibe 1.8 % de agua dulce anual que se genera en el país, el 33.5% de la población que habita la Región Hidrográfica del Atlántico recibe 97.7% y el 4.1% restante de la población que habita la región del Titicaca recibe el 0.5% del agua superficial. Esta desigualdad de la distribución del agua superficial en nuestro país, genera una fuerte competencia por el uso de este recurso especialmente en las zonas menos favorecidas en su distribución. Los sectores más demandantes de agua superficial en el Perú son: agrícola (80%), poblacional (12%), industrial (6%) y minero (2%) (ANA, 2011).

La calidad del ADS en nuestro país está sometida a una fuerte contaminación natural de origen geoquímico, la cual tiene lugar durante el ciclo natural del agua, en este ciclo el agua al tener contacto con rocas subterráneas va a tratar de alcanzar su equilibrio térmico, al hacerlo va a disolver parte de estas rocas. Producto de esta interacción se genera la contaminación de aguas subterráneas y al aflorar a la superficie del suelo se tiene agua superficial contaminada (Rangel, Escobar y Dávila, 2010). Otro factor de contaminación natural del agua en nuestro país es el calentamiento global y su efecto en la deglaciación de los Nevados. El Perú reúne el 70% de los glaciares tropicales del mundo (INAIGEM, 2016); los cuales por efecto del calentamiento global están sometidos a un fuerte proceso de deglaciación generando escorrentías con un pH altamente ácido, así como la presencia de metales pesados provenientes de los procesos de degradación física y química de las rocas que quedan descubiertos de hielo.

De otro lado, se tiene la contaminación antropogénica que genera el hombre al hacer uso del agua dulce superficial en sus diversas actividades de desarrollo. En el sector agrícola el uso indiscriminado de fertilizantes, herbicidas, pesticidas y aditivos químicos contaminan el agua con metales disueltos como el fósforo (Chen, Hu, Fen y Zhan, 2013). El sector industrial contamina a través de la producción de pinturas, textiles, plásticos, productos farmacéuticos; este sector solo trata el 5% del agua utilizada (El Comercio, 2012). El sector minero contamina el agua a través de explotación de minerales y pasivos mineros, vertiendo agua con metales pesados

del suelo, liberando así el arsénico. Este arsénico liberado se disuelve y contamina las aguas subterráneas circundantes. El segundo escenario, está referido a la liberación del arsénico reductivo, el cual tiene lugar en suelos con muy poco oxígeno, pero rico en carbonos orgánicos e infundidos de bacterias. Estas bacterias promueven una reacción química usando catalizadores enzimáticos para romper los óxidos de hierro que han mantenido unido al arsénico a las partículas del suelo, esta liberación reductiva de arsénico va a continuar mientras exista carbono orgánico que alimente a las bacterias. En base a estos dos escenarios de tipos de suelos el Instituto Suizo de Ciencia y Tecnología Acuática (Eaway) ha desarrollado un mapa mundial sobre los riesgos de los suelos para liberar arsénico. En este mapa los suelos de la Amazonía Peruana aparecen como los muy probables de liberar arsénico con valores mayores a 10 µg/L, en tanto que, la Cuenca del Río Santa y algunos valles interandinos del Centro del Perú aparecen como los menos probables (Daigle, 2016).

En relación a la presencia de arsénico en los minerales y la contaminación del agua de consumo humano por pasivos mineros se encuentra un trabajo de George et al. (2014) el cual señala que para el caso de Perú los siguientes aspectos. Las regulaciones nacionales de arsénico para agua de consumo humano están establecidas en 10 µg/L de acuerdo a las recomendaciones de la Organización Mundial de la Salud, sin embargo a nivel de país se conoce muy poco los niveles de contaminación por arsénico y los riesgos para la salud que esto implica. La exposición de arsénico en agua de consumo humano en niveles entre moderado y alto (sobre 50 µg/L) está asociado con un incremento de cáncer de piel, vejiga, pulmón y numerosas lesiones respiratorias cardiovasculares y neurológicas. También se lo asocia a disfunciones cognitivas y motoras de los niños (Wasserman et al. 2007, citado en George et al. 2014).

El Perú es líder mundial en la producción de metales como el oro, la plata, el cobre, el zinc y el plomo. Todos estos metales están asociados al arsénico en su forma natural y su explotación genera la contaminación del agua superficial y subterránea. Se estima que en nuestro país existe 1.6 millones de personas que viven dentro de un radio de 5 km de los lugares de actividades mineras históricas y actuales (Van Geen et al. 2012, citado en George et al. 2014).

Con el objetivo de determinar el nivel de contaminación del agua de consumo humano por actividades mineras, el grupo de George et al. (2014) tomaron 151 muestras entre la Oroya, Lima y Puno. De este total 111 fueron de agua subterránea y 40 de agua superficial. De las 111 muestras de aguas subterráneas, 69 (86%) exceden el límite de 10 $\mu\text{g/L}$ y 62 (56%) exceden el 50 $\mu\text{g/L}$. De las 40 muestras de agua superficial 20 (50%) exceden el límite de 10 $\mu\text{g/L}$. El caso más severo es el de Juliaca en donde de 27 muestras el 95% excedían el límite de 10 $\mu\text{g/L}$. Según este trabajo, se señala que sólo se estableció una planta de tratamiento en Ilo en 1982 para tratar arsénico natural proveniente de las formaciones rocosas de origen volcánico. También se menciona que, el Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias Ambientales en el Perú, ha desarrollado a nivel de casa familiar un dispositivo denominado ALUFLOC que funciona en base a un coagulante de sulfato de aluminio y cloruro férrico para remover arsénico natural de agua subterránea. A la fecha se desconoce la extensión de su uso. Los resultados de este trabajo demuestran la presencia de altas concentraciones de arsénico en agua de consumo humano en los lugares muestreados del Centro y Sur del Perú, pero se señala también que el peligro para la salud de la población no es reconocido en el Perú y no se conocen esfuerzos sistemáticos de atención a esta amenaza. Por último el estudio señala que una de las opciones de mitigación para remover arsénico del agua de consumo humano en Perú, podría ser el desarrollo de dispositivos familiares o comunales de usos amigables y adecuados equipos de mantenimiento.

Frente a esta problemática, en un país de un inmenso potencial biodiverso, se plantea la motivación especial de buscar alternativas de purificación natural del agua en base a materiales funcionales disponibles de bajo costo, benignos para la salud humana y biodegradable. Estos materiales pueden ser derivados de las semillas, hojas, corteza, raíces o frutas de las plantas; así como de residuos industriales de origen pesquero y agrícola. En el caso particular de los residuos industriales pesqueros éstos se generan anualmente en elevados volúmenes bajo la forma de residuos calcáreos de concha de abanico con potenciales actividades funcionales para purificar el agua dulce superficial. Estos residuos calcáreos mezclados con un soporte estructural de un mineral no metálico podrían potenciar su actividad funcional para el tratamiento del agua.

1.2 ESTADO DEL ARTE DEL TEMA DE LA INVESTIGACIÓN

El tema de investigación en el presente trabajo es un compuesto en base a residuos calcáreos de conchas de abanico, arcilla natural y almidón de maíz con potencial capacidad multifuncional para la purificación natural del agua dulce superficial (ADS).

En la revisión de la literatura no ha sido posible encontrar antecedentes específicos de un material compuesto multifuncional como el antes señalado. Sin embargo, se exponen a continuación algunos antecedentes que señalan por separado aspectos funcionales referidos a la concha de abanico y el componente estructural de la arcilla comercial. Referencialmente se menciona a un compuesto concha de abanico, arcilla comercial y almidón de maíz con una única función para remover fósforo.

En relación al componente concha de abanico (Koyama, Sasaya y Okuda, 2003) desarrollan un trabajo bio-inspirado a partir de los residuos calcáreos de la concha de abanico (valvas). Este biomaterial de alta resistencia está conformado por un 99% de calcita y 1% de materia orgánica. El método que emplearon consistió en una trituration por molienda, seguida de una calcinación de 1050°C durante 3 horas. El producto que obtuvieron fue un polvo multifuncional con actividades antibacterial, microbial y fungicida entre otras. La caracterización reportada para este polvo indica una morfología con tamaño de partículas menor a 10 μm ; una composición química expresada como porcentaje de su peso total en los siguientes elementos: Ca (36%), O (39%) y C (23%); una disolución de 0.1% de su peso total y un pH de 12.5. La actividad antibacterial para *Escherichia coli* es reportada como extremadamente potente (reducción de la bacteria $< 10^{-4}$, para un contacto de 10 minutos). Jeong, Park, Song y Jang (2007) reportan la actividad antibacterial de nanopartículas de un polvo de conchas de abanico obtenidas por la tecnología de molido en seco usando un equipo de molienda Nano. Según los autores este polvo fue sometido a una calcinación de 1200 y 1300°C durante 3 o 4 horas. Durante esta calcinación les permitió convertir el Carbonato de Calcio en Óxido de Calcio, este último con actividad antibactericida. El Análisis de Difracción de Rayos X (DRX) de las nanopartículas de la concha de abanico les permitió determinar que contenían 98% de carbonato de calcio y 2% de compuestos orgánicos. Un aspecto resaltante de

este trabajo puntualiza que las conchas de abanico calcinadas a 700°C o a temperaturas mayores exhiben acción bacteriana contra la *Escherichia coli*.

Takeuchi et al. (2012) reportan un estudio orientado hacia la búsqueda de una funcionalidad única de las conchas de abanico para extraer metales. La activación térmica que realizaron consistió en una calcinación a una temperatura de 1000°C durante 3 horas y 12 minutos, obteniendo así un polvo activo capaz de remover metales de concentraciones tan bajas del orden de 1(w/v)%. Los análisis de Difracción de Neutrones permitieron a estos autores determinar que la estructura cristalina del polvo activo es similar a un Hidróxido de Calcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) precipitado químicamente en el laboratorio, con la diferencia que el biomaterial absorbe metales y las réplicas sintéticas no. Según estos autores, los actuales equipos de análisis estructural solo permiten medir valores promedios de las posiciones de los elementos que conforman las estructuras.

Ruiz-Hitzky, Dander y Aranda (2007) reportan la definición de un compuesto como un material formado por dos o más fases sólidas, en el cual las propiedades de los componentes mejoran las propiedades del compuesto. Dependiendo de las propiedades aportadas por los componentes, el compuesto puede presentar propiedades funcionales. Estos autores señalan como ejemplo el compuesto almidón – arcilla comercial. Para este caso indican que las estrategias de síntesis es una intercalación directa de los biopolímeros del almidón en los sólidos laminares de la arcilla, produciéndose entre ambas interacciones del tipo electrostático, enlaces de hidrógeno y coordinación ion – dipolo o la deslaminación del sólido y posterior reapilamiento en presencia del biopolímero que queda atrapado en el sólido. Otro aspecto importante de este trabajo es lo relacionado a los organismos vivos como los moluscos, que generan en condiciones naturales de presión y temperatura, compuestos estructurales diversificados que van desde la escala nano como el nácar hasta la escala micro como los exoesqueletos de su concha de protección. En opinión de estos autores, este prodigio natural de los moluscos ha generado compuestos bio-inspirados como el compuesto quitosano – montmorillonita. También señala que las proteínas y los polisacáridos derivados del quitosano y la quitina son capaces de promover la precipitación de la sílice contenida en la arcilla montmorillonita a través de precursores de carbonato y fosfato de calcio. Para esta situación los autores señalan que el material biológico (proteínas) se incorpora a la

matriz sílica de la arcilla. Por último, señalan que las proteínas funcionales dotan al compuesto con las propiedades necesarias para una aplicación determinada, prolongando su tiempo de uso y su capacidad porosa de difusión y adsorción.

Nga, Dangol, Murcott y Shrestha (2005) reporta el desarrollo de un filtro para remover arsénico con aplicaciones en las áreas rurales de Nepal. Según estos autores, el principio de operación de este filtro considera una tapa difusora superior que contiene pedazos de ladrillos y clavos de fierro; estos últimos, al ser expuestos al aire y al agua se oxidan muy rápido, produciendo partículas de hidróxido férrico las cuales son excelentes adsorbentes de arsénico. Estas partículas de fierro cargadas de arsénico pasan a un filtro lento de arena donde quedan atrapadas y el agua pasa limpia para ser colectada. Aun cuando las eficiencias de remoción de arsénico son del orden de 85% - 95%, las operaciones de limpieza y mantenimiento no son tan prácticas por la manipulación de los lodos superficiales del filtro.

Litter et al. (2012) describen una serie de métodos caseros para remover arsénico del agua de consumo humano en la región de América Latina. El enfoque de este trabajo está orientado a experiencias en sectores rurales remotos y áreas periurbanas. Un aspecto importante de esta información es el uso de materiales locales y de bajo costo. Dentro de los métodos reportados por estos autores, están los referidos a adsorbentes geológicos y otros materiales de bajo costo. Dentro de estos en particular los referidos a los minerales no metálicos de las arcillas como la montmorillonita y bentonita.

Chen, Zhang, Feng, Sugiura y Chen (2010) reportan la remoción de flúor del agua usando una cerámica granular de adsorción. Los autores consideran que la adsorción es el método más efectivo y ampliamente utilizado a nivel universal por su mínimo costo, y la diversidad de materiales adsorbentes tanto de origen natural como sintéticos. En este trabajo los autores utilizaron materiales comerciales en las siguientes proporciones: 4g de barro rojo, 4g de zeolita, 1.5g de almidón y 0.5g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ que fueron mezclados homogéneamente. Luego, utilizaron agua destilada para conformar una pasta a partir de la cual se conformaron manualmente pequeñas bolitas; las mismas que, fueron secados a 105°C por 24 horas y luego calcinadas a 600°C por una hora. Lo más relevante de este trabajo son los materiales

utilizados y las bolitas cerámicas obtenidas por el tratamiento térmico reportado, las mismas que fueron utilizadas para remover flúor del agua.

Chen et al. (2013) sintetizan un nuevo biomaterial cerámico a partir de los residuos calcáreos de las conchas de abanico. Según los autores, las bondades de este nuevo biomaterial son su bajo costo, flexibilidad y simplicidad de diseño; así como, facilidad de operación y mantenimiento. Una ventaja adicional es su uso repetido sin generar obstrucción durante su aplicación. Lo más relevante de esta síntesis es que las valvas de las conchas de abanico trituradas a un tamaño de partícula de $\leq 200 \mu\text{m}$, se juntaron con una arcilla montmorillonita comercial de tamaño de partícula $\leq 150 \mu\text{m}$ y almidón en una proporción 1:1:1. Usando agua destilada conformaron una pasta y lo moldearon manualmente en pequeñas esferas del orden de 2 a 3 mm de diámetro, las mismas que, fueron secadas a 105°C por 24 horas y finalmente calcinadas a 600°C por 45 minutos. El producto final que obtuvieron fue un biomaterial cerámico sorbente que removió fósforo del agua.

1.3 CARACTERIZACIÓN Y NATURALEZA DEL OBJETO DE INVESTIGACIÓN

El objeto de estudio en el presente trabajo estuvo conformado por el compuesto bio-inorgánico concha de abanico – arcilla natural – almidón de maíz y su capacidad funcional para remover turbiedad, *E. coli* y arsénico del ADS.

Este objeto de investigación, de acuerdo a la perspectiva filosófica contemporánea, tiene una naturaleza híbrida bio-inanimada (Meliujin, Omelianovski y Kutnetsov, 1969). El bio-componente es aportado por el polvo funcional de las conchas de abanico y el componente inanimado por la arcilla natural que aportará el soporte estructural al compuesto. El reforzamiento del almidón está orientado a generar una porosidad interna en el compuesto.

La presente caracterización, de este material compuesto multifuncional, deja aspectos desconocidos en sus componentes como los que se señalan a continuación. En relación al bio componente de la concha de abanico no se conocen los aspectos secuenciales, estructurales y funcionales de las proteínas contenidas en la exudación del manto del molusco, que viene a ser el elemento aglomerante para conformar la valva protectora del animal. Tampoco se conoce cómo este

componente orgánico queda atrapado en la estructura cristalina de la concha y le confiere a esta su capacidad multifuncional para purificar el agua, después de haber sido sometida a calcinación. Igualmente no se conoce el mecanismo por el cual la especie del molusco opta por un tipo específico de estructura cristalina para desarrollar su caparazón. El carácter diversificado de ésta estructura cristalina, la cual va desde una dimensión nano en su parte nacarada, pasando por una dimensión micro de formas apiladas en capas transversales en su estructura media para terminar en placas macro en su superficie.

En relación al componente inorgánico de la arcilla natural son escasos los trabajos relacionados con la manipulación de las estructuras planas cristalinas y de sus espaciamentos interplanares que tienen una dimensión nano. Tampoco son del todo conocidas los tipos de interacciones moleculares que intervienen para conformar un compuesto bio-inorgánico.

En relación al almidón, por tratarse de un polímero de cadena molecular alargada, se desconocen los mecanismos de reacomodamiento dentro de la matriz planar de la arcilla. El propósito es calcinar al almidón dentro del compuesto para reforzar su porosidad, aun así tampoco se conoce el tamaño y distribución del poro dentro del material compuesto funcional.

1.4 FORMULACIÓN DEL PROBLEMA

¿En qué medida será posible conformar un material compuesto en base a residuos de concha de abanico, arcilla natural y almidón de maíz, el mismo que de acuerdo a sus proporciones de conformación y su activación térmica, adquiera una actividad funcional para remover la turbiedad, *E. coli* y arsénico del ADS?

1.5 FORMULACIÓN DE LA HIPÓTESIS

Mezclando diferentes proporciones de polvo de concha de abanico, con polvo de arcilla natural y de almidón de maíz, permite obtener un compuesto que al ser calcinado a una determinada temperatura, refuerza la aglomeración de sus componentes y activa su capacidad funcional para remover turbiedad, *E. coli* y arsénico del ADS.

1.6 FORMULACIÓN DE LOS OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN

1.6.1 OBJETIVO GENERAL

Determinar la actividad multifuncionalidad de un compuesto concha de abanico, arcilla natural y almidón de maíz en la remoción de turbiedad, *E. coli* y arsénico del ADS como función de su temperatura de activación y de sus proporciones de conformación.

1.6.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a. Usando un Análisis Térmico Diferencial, determinar la temperatura de calcinación del polvo de concha de abanico, arcilla natural y del compuesto concha-arcilla-almidón de maíz en su proporción referencial 1:1:1.
- b. Determinar la composición química y estructural del polvo de la concha de abanico, térmica y mecánicamente activada.
- c. Determinar el tiempo de calcinación y la dosis del polvo activado de la concha de abanico para remover turbiedad, *E. Coli* y arsénico de una muestra experimental de ADS respecto a una muestra control sin tratar.
- d. Conformar los compuestos concha – arcilla – almidón en las proporciones 1:1:1; 2:1:1; 3:1:1 y 3:2:1; y determinar el de mayor actividad para remover turbiedad, *E. Coli* y arsénico en una muestra experimental en ADS respecto a una muestra control sin tratar.

1.7 IMPORTANCIA Y JUSTIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN

Debido a la realidad geográfica del Perú, el recurso del ADS está desigualmente distribuida. La costa peruana y la vertiente occidental de los andes solo reciben el 1.8% del agua anual disponible en el Perú para satisfacer las necesidades del 62.4% de la población del país (PNUD-WWDR4, 2012). De allí que es de suma importancia tomar conciencia de la desigual distribución de este valioso recurso en esta región y hacer un uso racional del mismo.

Además de la escasez del agua en la costa peruana y la vertiente occidental de los Andes; en esta región el ADS está soportando una fuerte contaminación

bactericida del sector población y una fuerte contaminación con metales pesados por el sector agrícola, minero y el calentamiento global por los efectos de la deglaciación, así como materia orgánica, colorantes y residuos farmacéuticos del sector industrial. Para este último sector, se reporta que solo trata el 5% del agua que utiliza (El Comercio, 2012). Estos escasos niveles de tratamiento del agua utilizada, plantea la necesidad de desarrollar sistemas de tratamientos compatibles con el medio ambiente que permitan la reutilización de este escaso recurso en esta región del país.

En el caso específico del ADS para consumo humano, los tratamientos convencionales están básicamente orientados a la clarificación y bacterización del recurso utilizando insumos químicos, potencialmente peligrosos para la salud humana (Crapper et al., 1973; Martyn et al., 1989 citado en Lédo et al., 2009) y de baja cobertura en los sectores rurales (ETIAN, 2014), que excluyen a sectores económicamente menos favorecidos del país (INEI, 2013).

Esta problemática justifica la importancia de desarrollar sistemas complementarios de purificación del agua con insumos naturales menos riesgosos para la salud humana, de carácter descentralizado, modular, bajo costo y fácil manejo que empleen residuos biológicos e inorgánicos locales y que sean incluyentes a los sectores rurales remotos. Pero que además incluyan etapas de remoción de metales pesados. El desarrollo de estos potenciales e innovadores sistemas de clarificación natural del ADS para consumo humano, radica en el conocimiento y tecnología de los materiales compuestos avanzados de naturaleza híbrida y multifuncional (Ruiz-Hitzky, 2015).

Los residuos de las conchas de abanico (valvas) se generan a lo largo del litoral peruano. De acuerdo a las áreas concesionadas a la acuicultura para crianza de la concha de abanico las regiones que destacan son Ancash (1 922 Ha), Piura (796 Ha) e Ica (148 Ha). La producción del molusco reportada para el 2010 (58 100.65 TM) y en el 2011 (52 212.76 TM) representa para este periodo un promedio de 55 156.705 TM (Ministerio de la Producción, 2013) y como el peso de la concha representa aproximadamente el 50% del molusco (Sakoda et al. 2013), implica que en ese periodo se produjeron alrededor de 27 500 TM/año. La proyección de valvas al 2018 se espera que alcance 50 000 TM/año (PRODUCE, 2014). Este residuo se

dispone en terrenos baldíos o se entierra, en todo caso, contamina el suelo y lo más deplorable de esta situación es que se expone a la degradación ambiental un bio-recurso valioso y multifuncional para purificar el agua de consumo humano, de allí que los conocimientos y tecnología que se alcancen con el presente trabajo servirán de base para un mejor aprovechamiento futuro de este valioso bio-residuo.

Los grupos estructurales de las arcillas están unidos hexagonalmente formando planos de tetraedros y octaedros. En el caso de las arcillas de la familia esmectitas la estructura de empaquetamiento es del tipo 2:1, es decir dos planos tetraédricos y un octaédrico. Dentro de las esmectitas, las del subgrupo de montmorillonitas (conocidas como bentonitas) tienen un grano muy fino (menor a 2 μm), una gran capacidad de hinchamiento y una gran capacidad catiónica de cambio, lo que les confiere su potencialidad de ser usada como adsorbentes y son de interés en el Perú por su fácil disponibilidad y abundancia (Picasso y Sun Kou, 2008).

A nivel global, la arcilla montmorillonita comercial referente por su alta pureza es la mt-10 proveniente de Wyoming - USA. En relación a la caracterización y aplicación de las arcillas mt en el Perú se reportan los siguientes trabajos. Una arcilla natural procedente de la región central del Perú fue caracterizada en su estructura cristalino molecular y se determinó su fase montmorillonita la misma que se aplicó en la retención de colorantes (Tuesta, Vivas, Sun y Gutarra, 2005). Un trabajo realizado por Osorio et al. (2004), reporta la caracterización de una arcilla natural (no indica procedencia) que lo utiliza en la descontaminación de efluentes mineros de cobre y plomo. También existe un estudio de caracterización de una arcilla esmectita de San Pablo – Cajamarca, orientado a encontrar el origen de las arcillas utilizadas en la producción de cerámicas en el sitio formativo ceremonial Kuntur Wasi (Druc, Inokuchi y Shen, 2013).

Como se puede apreciar, la caracterización de las arcillas montmorillonita es incipiente en Perú, y en sus aplicaciones, activadas o no, siempre se han usado solas. De allí se justifica la importancia de desarrollar materiales híbridos bio-inorgánicos funcionales, en los cuales el bio componente otorga la funcionalidad al compuesto y el componente inorgánico le otorga el soporte estructural. Estos nuevos materiales avanzados permitirán generar conocimientos y tecnologías con

aplicaciones de carácter medioambiental y biomédicos (Ruiz-Hitzky, Aranda, Darder y Rytwo 2010).

CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

2.1 FUNDAMENTOS FILOSÓFICOS TEÓRICOS DE LA INVESTIGACIÓN

Desde una visión Kuhniana (1962) un paradigma es la manera de percibir un problema de la realidad y los diferentes métodos comunitarios de su solución. Desde este plano filosófico, el objeto de estudio de un determinado problema, se determina por la metodología de su solución. Para el Materialismo Mecánico, los supuestos filosóficos de este paradigma son:

El supuesto ontológico que establece la existencia de una naturaleza, la cual es independiente de nuestra voluntad, de nuestra conciencia, que tiene una existencia propia y posee un orden determinado y objetivo. Esta naturaleza debe ser cognoscible, capaz de ser descrita de modo lógico y coherente, más allá de las percepciones del sujeto. El supuesto epistemológico, establece la existencia de un sujeto capaz de conocer y describir la realidad ordenadamente a partir de su propia estructura cognitiva. El sujeto racional y sensible ordena sus pensamientos para describir la realidad y sus matices.

En el paradigma del materialismo mecánico, la visión del universo en el plano ontológico es una totalidad causalmente determinada y con una estructura sistemática, las partes del sistema pueden ser estudiadas o analizadas y su

comportamiento está dirigido por las leyes básicas e inmutables de la naturaleza y tienen carácter fenoménico. El hombre es un trozo de la naturaleza y participa de sus leyes. El proceso cognitivo usa el principio de objetividad y está centrado en el objeto. Para este mismo paradigma, en el nivel epistemológico, se precisa que el conocimiento se construye en el sujeto cognoscente y el objeto por conocer; y en la relación que existe entre ambos. El objeto tiene el protagonismo en la generación del conocimiento, pues es el objeto quien brinda la información, en base a sus comportamientos que ha tenido en los experimentos y que se han visualizado en las mediciones; los que indican al sujeto que apuntar o recoger (Hashimoto, 2010).

2.2 MARCO CONCEPTUAL

Considerando la naturaleza estructural y funcional del objeto de estudio se presentan a continuación los elementos conceptuales sobre compuesto bio-inorgánicos y de los principios funcionales de coagulación, bacterización y remoción de metales, que constituyen la base de la metodología de coagulación – floculación que se utilizó en el presente trabajo.

2.2.1 COMPUESTO BIO-INORGÁNICO

Los materiales complejos constituidos por dos o más fases sólidas reciben el nombre de materiales compuestos. El componente bio puede estar constituido por un polímero orgánico que constituye la fase continua (matriz) y un sólido inorgánico como fase dispersa que actúa como agente a carga reforzante de polímero. Dependiendo de las propiedades aportadas por el polímero o por el sólido inorgánico como la arcilla el compuesto puede presentar excelentes propiedades estructurales y funcionales como potenciales aplicaciones adsorbentes. En relación al polímero, en la actualidad se vienen desarrollando compuestos en base a biopolímeros, los cuales además de estar presentes en la naturaleza son ambientalmente compatibles y biodegradables y lo más importante, algunos de ellos poseen propiedades funcionales como el caso del nácar o el exoesqueleto de los crustáceos (Ruiz-Hitzky et al. 2007).

Es de especial interés la estrategia de síntesis en la cual el bio componente del compuesto se acondiciona en un sólido inorgánico de tipo laminar, por intercalación y/o deslaminación. En el caso de intercalación los mecanismos de interacción son

del tipo electrostático, de enlace de hidrógeno, coordinación ion-dipolo entre otros; en el caso de la deslaminación del sólido y su posterior reapilamiento permite que el bio componente quede atrapado en el sólido. Si el bio componente posee proteínas funcionales dotarían al compuesto con dichas propiedades y el sólido laminar le brindaría el soporte estructural (Ruiz-Hitzky et al., 2007).

Cuando el sólido laminar es una arcilla del tipo Montmorillonita, nos estamos refiriendo a un filosilicato de estructura cristalina bidimensional de tres capas por hoja; es decir, dos capas tetraédricas y una octaédrica (2:1 o T:O:T) en cada hoja. El espacio entre dos láminas consecutivas reciben el nombre de espacio interlaminar y contienen un número variable de moléculas de agua; en este espacio, se produce la hidratación y el hinchamiento de la arcilla Montmorillonita, como se aprecia en la Figura 2.1.

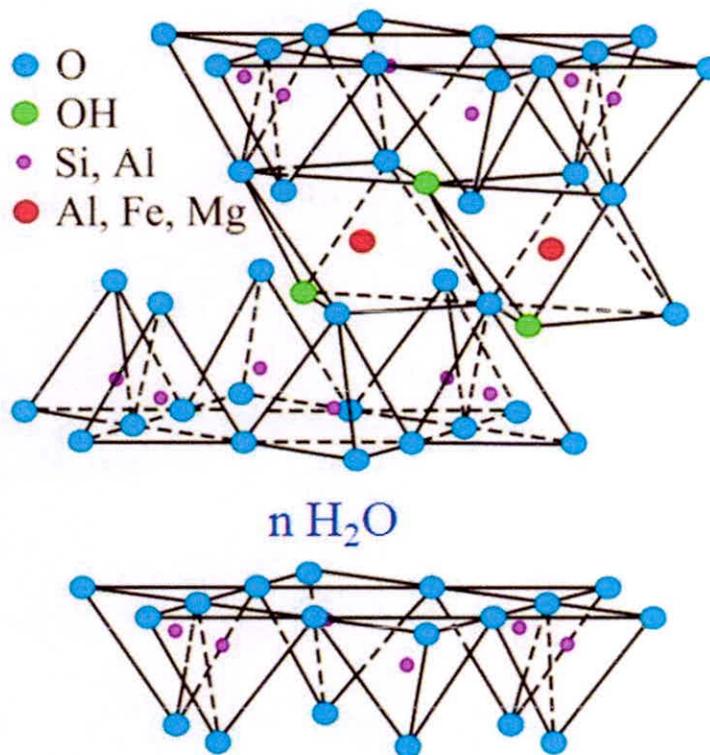


Figura 2.1. Estructura laminar de la Montmorillonita

La repetición de esta estructura cristalina para el caso de Montmorillonita, se muestra en la Figura 2.2. Entre los elementos presentes en la capa octaédrica se producen sustituciones isomórficas, en las cuales se mantiene la estructura cristalina

de las capas, pero se generan un desbalance de carga que a su vez es equilibrado por iones catiónicos presentes en los espacios interlaminares. Por ejemplo, si un Mg^{2+} es sustituido por un aluminio octaédrico Al^{3+} se genera una carga negativa, la cual es balanceada por cationes Ca^{2+} o Na^+ presentes en el espacio interlaminar. También es posible la sustitución de un silicio tetraédrico por un aluminio y el desbalance de carga es aportado por cationes de Na^+ , K^+ o Ca^{2+} presentes en el espacio interlaminar (Temuujin, Mc Kenzie, Jadambaa y Riesen, 2010).

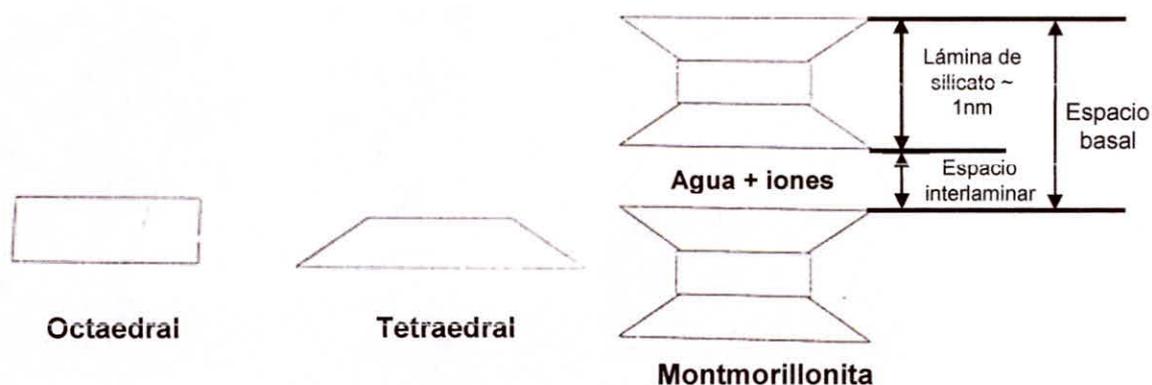


Figura 2.2. Representación esquemática de la estructura mineral 2:1 de la montmorillonita (Temuujin et al. 2010)

En cuanto a la estrategia de síntesis de un compuesto conformado por un componente bio funcional y un sólido laminar de arcilla se reportan los siguientes aspectos.

Ruiz-Hitzki et al. (2007) sostienen que un biopolímero natural como la celulosa al acoplarse a un sólido laminar de arcilla puede suceder que la arcilla conserve su disposición laminar y el biopolímero se aloja en los espacios interlaminares de la arcilla. A este mecanismo, se le denomina intercalación. Pero puede suceder, como es el caso de una arcilla fibrosa como la sepiolita, que al unirse al polímero natural de caucho, la arcilla pierda su disposición laminar y se produzca una dispersión de sus nanoláminas originando un mecanismo de exfoliación como se muestra en la Figura 2.3.

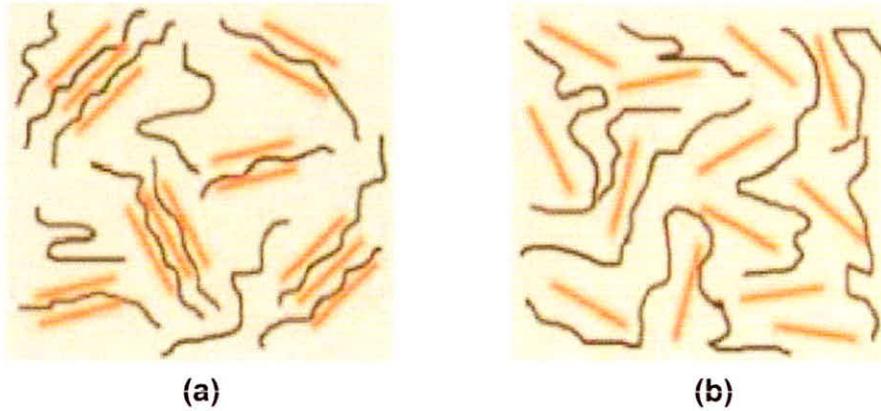


Figura 2.3. Mecanismo de acople entre un biopolímero natural y una arcilla en la conformación de un nanocomposite (a) Intercalación y (b) Exfoliación (Ruiz-Hitzky et al. 2007)

Para un material tipo perovskita exfoliada por tratamientos ácidos y sales de amonio, al acoplarse con una proteína estructural de gelatina, esta última genera un reapilamiento de las nanolaminas que se auto ensamblan con una orientación ordenada preferentemente en el mismo plano, y que permanecen homogéneamente distribuidas en la matriz polimérica (Figura 2.4) (Ruiz-Hitzky et al. 2007).

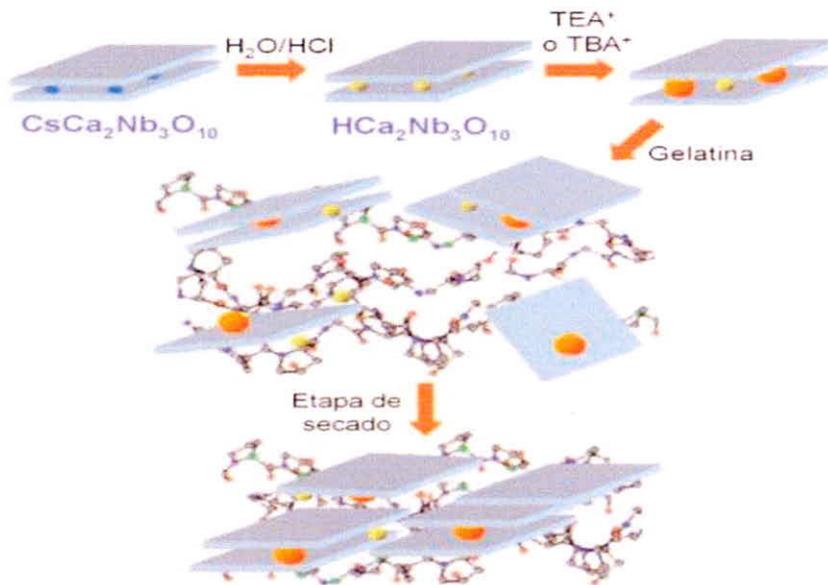


Figura 2.4. Síntesis del bio-nanocomposite gelatina – perovskita mediante la estrategia de deslaminación – reapilamiento (Ruiz et al. 2006)

Otro aspecto importante es el reportado por Temuujin et al, (2010), quienes sostienen que los minerales de arcilla pueden hacerse amorfos por tratamientos

térmicos o mecanoquímicos. En relación a los tratamientos térmicos (Temuujin et al. 2010) sostiene que para el caso de la caolinita la destrucción parcial de la estructura cristalina por un tratamiento térmico por calcinación a una temperatura alrededor de 550 °C genera una deshidroxilación del material.

Taylor – Lange, Lamon, Riding y Juenger (2015) reportan un estudio sobre la calcinación de la arcilla caolinita – bentonita con impurezas, en el cual señalan que durante el tratamiento térmico de la caolinita para convertirlo en metacaolín, dos grupos hidroxilos de la superficie de los hidroxilos se juntan para formar una molécula de agua liberando un oxígeno no enlazado como un anión súperoxido. La inestabilidad causada por este anión genera un desbalance eléctrico en la estructura cristalina, originando su colapsamiento hacia un compuesto meta estable de silicatos de aluminios hidratados que son aglomerantes puzolánicos. A este mecanismo se le conoce como deshidroxilación.

Estos autores señalan que para las arcillas no caolinitas, como las bentonitas, los mecanismos de deshidroxilación todavía no son del todo conocidas. Ensayando con tres temperaturas referenciales de 650 °C, 830 °C y 930 °C, estos autores investigaron la amorforización de las arcillas caolinita – bentonita con impurezas como un indicador del grado de su deshidroxilación. Mediante una combinación de ensayos de difracción de rayos X cuantificadas (DRXC) y análisis térmicos gravimétricos (ATG), encontraron que las caolinitas inician su amorforización a los 650 °C y las bentonitas a los 830 °C. También puntualizan que para estas tres temperaturas, las bentonitas retienen estructuras residuales cristalinas, lo que indicaría que para el caso de las bentonitas, la calcinación solo afectaría parcialmente la degradación de su estructura cristalina.

2.2.2 BIOMINERALIZACIÓN DE LAS CONCHAS DE LOS BIVALVOS

Marín, Luquet, Marie y Medakovic (2008) sostienen que los conceptos fundamentales de la biomineralización de los moluscos están relacionados con la estructura de los biominerales que contiene la valva a escala nano y la identificación de un creciente número de proteínas que conforman la matriz de la valva. Aun cuando la matriz es el menor constituyente de la valva del molusco (menor que 5% w/w), constituye sin embargo el componente más importante que controla diferentes

aspectos del proceso de formación de la valva: tales como la síntesis de los minerales amorfos transcendentales y su evolución a su fase cristalina, selección del poliformo de carbonato de calcio (calcita vs aragonita), organización de los cristales en complejos estructuradas en la valva (microestructuras).

Los nuevos conceptos y modelos emergentes relacionados a la biomineralización de la valva están orientados a explicar una amplia variedad de proteínas presentes en ella. Estas proteínas cubren un amplio espectro de pH, desde muy ácido hasta muy básico. La estructura primaria de un gran número de ellas está compuesta de diferentes módulos, que sugieren la multifuncionalidad de estas proteínas. En consecuencia la matriz extracelular de la valva aparece como un sistema integrado, que regula las interacciones proteína-mineral y proteína-proteína, convirtiéndola en una fuente de moléculas bioactivas.

Si se toma en consideración el concepto de biomineralización como la dinámica del proceso fisiológico a través del cual un organismo vivo elabora una estructura mineralizada, entonces este concepto abarca la estructura mineralizada y el producto final a esqueleto rígido. La morfología más conocida y de nuestro interés es la biomineralización del carbonato de calcio en la concha de los moluscos bivalvos, cuya principal función es soportar el cuerpo blando del animal y protegerlo de la predación y disecación.

La concha es un compuesto órgano-mineral, donde el mineral dominante es la calcita, la cual está íntimamente asociada a una matriz orgánica que contiene solo 0.1 a 5 % del peso de la concha. La matriz representa una amalgama de proteínas, glicoproteínas, quitina y ácidos polisacáridos, secretados por los tejidos calcificantes durante la génesis del esqueleto. Esta mixtura de elementos queda consecuentemente sellada dentro del esqueleto durante su crecimiento. A nivel macroscópico, la conjunción de estos componentes orgánicos en la estructura mineralizada le incrementa sus propiedades mecánicas del ensamble órgano-mineral. A nivel molecular, la matriz orgánica juega un rol principal en los procesos de mineralización.

Los autores antes citados sostienen que durante décadas, la matriz de la concha de los moluscos fue considerada como una sola unidad y se realizaron considerables esfuerzos para proponer hipótesis sobre sus funciones comúnmente aceptadas. Sin

embargo, estas funciones habían sido mayormente deducidas de detalladas observaciones del producto final mediante microscopia electrónica de barrido o microscopia electrónica de transmisión. Las mediciones físicas por difracción de rayos X y de caracterizaciones bioquímicas, y las pruebas en vitro pobremente imitadas a las condiciones reales.

2.2.3 COAGULACIÓN

Los coagulantes son utilizados en la purificación del agua para consumo humano cuando se requiere una separación sólido – líquido. Los sólidos más difíciles de remover son los coloides; puesto que, por su pequeño tamaño escapan a la sedimentación y filtración. Entre los coloides que enturbian el agua se encuentran residuos de proteínas, algas, bacterias, virus, limos, arcillas y materia orgánica. Bajo el principio de que las partículas cargadas tienden a repelerse o atraerse según su signo, y que las partículas descargadas (neutras) son libres de colisionar y juntarse. Las partículas coloidales que por alguna razón están cargadas negativamente, tiendan a mantenerse suspendidas por la repulsión electrostática entre ellas. Como un medio de incrementar la remoción de éstos contaminantes se ha sugerido el uso de coagulantes; los que a su vez incrementarían su sedimentación y filtración. En consecuencia, el objetivo principal de un coagulante es permitir la aglomeración de pequeñas partículas cargadas hasta conformar un floculo que pueda ser removido por sedimentación, flotación o filtración (Buttice, 2012).

Muchas teorías relacionadas a la agregación de partículas existen desde 1917. Una de estas teorías se focaliza en la relación entre la carga superficial presente en las partículas en suspensión y la habilidad de sus interacciones para mantener a los coloides en suspensión en el agua por largos periodos de tiempo. A esta teoría se le conoce como modelo de la doble capa y fue propuesta por Stern en 1924 (Arboleda, 2000).

El modelo de la doble capa permite visualizar el ambiente iónico en la vecindad de un coloide cargado negativamente y explicar como ocurre la fuerza eléctrica repulsiva. Para entender este modelo consideremos una serie de pasos que tendrían lugar alrededor de un coloide si sus iones neutralizantes fueran removidos. Primero consideremos el efecto del coloide sobre los iones positivos en la solución. Inicialmente la atracción negativa originaría que algunos de los iones positivos

formen una capa firmemente adherida a la superficie del coloide, esta capa de iones positivos se conoce como la capa de Stern. Adicionalmente, otros iones positivos son atraídos por el coloide negativo, pero ahora ellos son repelidos por la capa de Stern; así como también, por otros iones positivos que están tratando de aproximarse al coloide. Este equilibrio dinámico resulta en la formación de una capa difusa de cargas positivas. Esta capa difusa tiene una concentración de cargas positivas en el límite de la capa de Stern y disminuye gradualmente con la distancia hasta alcanzar un equilibrio con los iones de la solución, como se aprecia en la Figura 2.5 (Buttice, 2012).

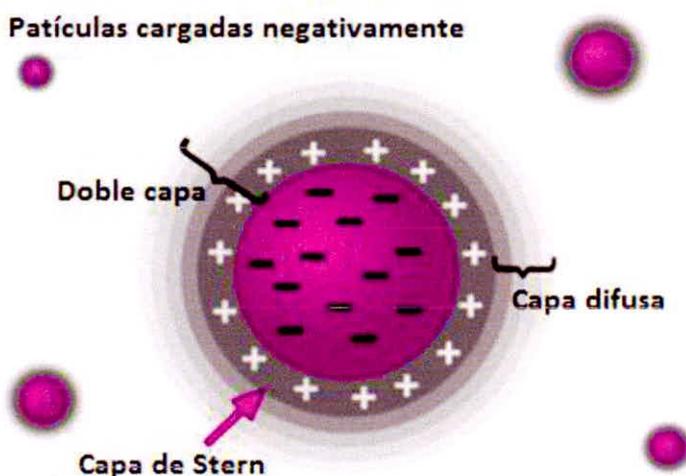


Figura 2.5. Ilustración de la doble capa conformada por la capa de Stern y la capa difusa (Buttice, 2012)

En forma similar, las cargas negativas son escasas alrededor del coloide; pero sus concentraciones se incrementarán con la distancia, ya que la fuerza repulsiva del coloide es eliminada por los iones positivos, hasta que alcanza nuevamente el equilibrio. La capa difusa puede visualizarse como una atmósfera cargada que envuelve al coloide.

La densidad de carga a cualquier distancia de la superficie es igual a la diferencia en la concentración de iones positivos y negativos en dicho punto. Además, cuando un coloide se mueve lo hace acompañado de su doble capa. A este efecto se le conoce con el nombre de electrocinética, en base al cual se definirá el concepto del potencial zeta de una suspensión coloidal (Zeta-meter Inc., 1993).

La doble capa que se forma para neutralizar la carga de un coloide, permite a su vez determinar el potencial electroforético entre la superficie del coloide y un punto cualquiera del líquido de suspensión. Esta diferencia de voltaje es del orden de milivoltios y es referida como potencial superficial, el cual está relacionada con la carga superficial del coloide y el espesor de la doble capa. A medida que nos alejamos de la superficie del coloide decrece aproximadamente lineal en la capa de Stern y luego exponencialmente en la capa difusa, aproximándose a cero en el límite imaginario de la doble capa. La utilidad de este potencial superficial es que indica la intensidad de la fuerza eléctrica entre las partículas y la distancia a la cual esta fuerza entra en acción.

El fenómeno de electroforesis establece que una partícula cargada tiende a moverse con una velocidad fija en un voltaje fijo. La movilidad de la partícula está relacionada a la constante dieléctrica y la viscosidad del líquido de suspensión y al potencial eléctrico en el límite de la partícula en movimiento y el líquido. Este límite es llamado el plano de cizallamiento y es usualmente definido como el punto de encuentro entre la capa de Stern y la capa difusa. La capa de Stern se considera fija al coloide, mientras que la capa difusa no. Como resultado el potencial eléctrico en este punto de encuentro está relacionado con la movilidad de las partículas y es llamado el potencial zeta. Este potencial se puede cuantificar rastreando las partículas coloidales a través de un microscopio a medida que migran a un determinado voltaje (Zeta-meter. Inc., 1993; Arboleda, 2000; Lédo, 2008; Buttice, 2012).

Una de las primeras teorías que ofrecen un análisis cuantitativo de las barreras electrostáticas en la remoción de partículas suspendidas fue desarrollada por Deryagin y Landau en 1941 y separadamente por Verwey y Overbeek en 1948. Esta teoría es referida como la teoría DLVO, que analiza el balance entre dos fuerzas opuestas, la repulsión electrostática y atracción de van der Waals. La fuerza de repulsión electrostática adquiere significancia cuando dos coloides se aproximan uno al otro y su doble capa comienza a interferirse. En esta situación se requiere de energía para superar esta repulsión. Una curva de repulsión electrostática es usada para indicar la energía que se necesitaría superar si las partículas son forzadas a acercarse. Esta curva tiene un máximo valor cuando los coloides están casi tocándose y decrece a cero más allá de la doble capa. La máxima energía está

relacionada al potencial de superficie y al potencial zeta (Arboleda, 2000; Lédó, 2008).

La fuerza de atracción de van der Waals es la resultante de las fuerzas entre moléculas individuales en cada coloide. El efecto es aditivo, esto es, una molécula del primer coloide tiene una atracción de van der Waals sobre cada molécula en el segundo coloide y la fuerza total es la suma de todas estas fuerzas. Una curva de energía atractiva es usada para indicar la variación de la fuerza de van der Waals con la distancia entre las partículas (Lédó, 2008).

La teoría DLVO permite establecer la curva de interacción neta entre la curva de atracción de van der Waals y la curva de repulsión electrostática (Figura 2.6). En esta curva neta aparece una sección de energía repulsiva llamada barrera de energía. La altura de esta barrera indica qué resistente es el sistema a una coagulación efectiva. Para conglomerar dos partículas en el curso de una colisión deben tener suficiente energía cinética debido a sus velocidades y masa para sobrepasar la barrera. Si la barrera es eliminada entonces, la interacción neta es solo atractiva, y como resultado las partículas se conglomeran. Esta región atractiva interna es entonces referida como una trampa de energía en razón de que los coloides pueden considerarse como si quedaran atrapados juntos por las fuerzas de van der Waals.

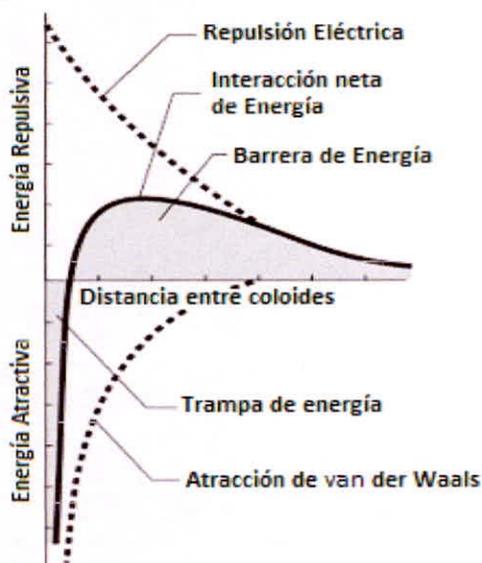


Figura 2.6. Curva de Interacción neta obtenida sustrayendo la curva de atracción de la curva de repulsión (Zeta-meter Inc., 1993)

En muchos casos se puede alterar el entorno de los coloides, para incrementar o disminuir la barrera de energía. Varios métodos se pueden usar para conseguir este propósito tales como el cambio del entorno iónico, o el pH, o añadiendo materiales activos que afecte directamente la carga superficial del coloide (Buttice, 2012)

Para efectos reales de coagulación, la barrera de energía debe ser bajada o completamente removida de tal forma que la interacción sea siempre atractiva. Esto se puede lograr comprimiendo la doble capa o reduciendo la carga superficial. El primer caso se logra añadiendo sales al sistema; de tal forma que, la concentración de cargas se incrementa, la doble capa y la curva de energía repulsiva se comprimen hasta que la barrera de energía desaparece. En el segundo caso, es posible bajar la barrera de energía añadiendo coagulantes. Esta disminución de la barrera de energía se le conoce también con el nombre de desestabilización.

La floculación se refiere a las colisiones de agregación que ocurre cuando las partículas desestabilizadas son dirigidas una hacia la otra por las fuerzas hidráulicas de corte en el mezclado rápido al inicio de la coagulación. La conglomeración de unos pocos coloides permite el enlace entre ellos para formar micro flóculos, los cuales se van transformando en flóculos visibles y masivos (Zeta-meter Inc., 1993).

Los mecanismos e interacciones entre las partículas, coagulantes y floculantes que originan la precipitación y sedimentación de las partículas, son categorizadas en cuatro grupos principales: compresión de la doble capa, adsorción y neutralización de cargas, generación de puentes, y entrapamiento coloidal o barredura (Zeta-meter Inc., 1993; Arboleda, 2000; Lédo, 2008; Buttice, 2012).

La compresión de la doble capa, al igual que la neutralización de cargas, actúa reduciendo las fuerzas repulsivas entre las partículas. Para el caso de coloides negativos si se agregan sales de sodio, calcio y aluminio a la solución circundante se generan grandes cantidades de cargas positivas en la solución, entonces la doble capa alrededor de la partícula coloidal es forzada a comprimirse permitiendo que las fuerzas de atracción jueguen un rol más dominante. Cuando esto ocurre, las partículas forman conglomerados como consecuencia de sus colisiones entre ellas debido al movimiento natural en la solución. Sin embargo en la práctica, este método

de floculación es considerado demasiado lento para actuar solo en los tratamientos de agua (Zeta-meter Inc., 1993; Arboleda, 2000; Buttice, 2012).

La adsorción o neutralización de cargas implica la adición al agua de coagulantes inorgánicos como el aluminio y polímeros catiónicos, ambos con una fuerte carga iónica positiva que tienden a ser adsorbidas por la superficie del coloide. Este recubrimiento de carga superficial neutraliza la carga negativa del coloide, resultando en una carga neta próxima a cero. Su control y dosis se puede realizar mediante el monitoreo de su potencial zeta (Zeta-meter Inc., 1993; Arboleda, 2000; Buttice, 2012).

La generación de puentes ocurre cuando un coagulante orgánico sintético o natural tiene la capacidad de ser adsorbido en alguna parte disponible del coloide, dejando libres otros segmentos de su cadena polimérica para ser adsorbido por otras partículas formando puentes entre ellas; los cuales a su vez generan grandes conglomerados que pueden ser removidos del agua. Las fuerzas responsables de las interacciones del puente o partícula – floculo, provienen de las interacciones carga – carga, atracciones tipo dipolo, enlace hidrógeno y fuerzas de van der Waals (Zeta-meter Inc., 1993; Arboleda, 2000; Léo, 2008; Buttice, 2012).

La coagulación de barrido, conocida también como precipitación de entrampamiento, se obtiene agregando al sistema sales metálicas para formar precipitados de hidróxidos metálicos que poseen espacios vacíos capaces de atrapar a los coloides y a otras partículas en suspensión. Este método es de uso convencional, sin embargo se necesitan consideraciones adicionales como el hecho de que las sales afectan el pH del agua (Zeta-meter Inc., 1993; Arboleda, 2000; Léo, 2008; Buttice, 2012).

2.2.3.1 FLOCULANTES INDUSTRIALES CONVENCIONALES

En la actualidad los floculantes más comunes que se utilizan en el tratamiento industrial del agua son las sales metálicas de sulfato de aluminio y cloruro férrico; así como, los polímeros orgánicos sintéticos como las poliacrilaminas. Las sales metálicas inorgánicas operan básicamente sobre la base de los grupos hidroxilos que se forman cuando los cationes metálicos son añadidos al agua. El tipo de productos hidrolizados que se forman dependen fuertemente del pH que se genera

en la solución. Algunos de los grupos hidroxilos más importantes tienen cargas positivas que interactúan con las superficies negativas de la mayoría de partículas que se encuentran suspendidas en la solución. Se ha identificado que los mecanismos por los cuales el sulfato de aluminio y el cloruro férrico remueven los sólidos suspendidos de una solución son la neutralización de cargas y/o la coagulación de barrido causados por los hidroxilos metálicos (Arboleda, 2000; Buttice, 2012).

La neutralización de carga ocurre cuando los productos hidrolizados que forman con el aluminio y el hierro generan cationes adheridos a la superficie de carga negativa de las partículas que están presentes en la suspensión. El resultado de esta interacción reduce las fuerzas repulsivas electrostáticas que actúan entre las partículas y dan paso a una acción más predominante de las fuerzas atractivas de van der Waals. El uso de las sales de sulfato de aluminio y cloruro férrico han demostrado ser efectivas en la floculación de bacterias, arcillas y muchos otros contaminantes suspendidos sugiriendo la existencia de una posible variedad de mecanismos de adsorción. Estudios previos han demostrado la existencia de dosis óptimas a las cuales la carga sobre la superficie de las partículas sería completamente neutralizada. La adición del floculante metálico inorgánico en límites que superan la dosis óptima es muy probable que ocurra una reversión de carga. Por lo tanto es aceptable asumir que se necesita un control sobre la dosis de floculación y el requerimiento de la colisión de partículas para que la neutralización de carga sea óptimamente efectiva, estos dos aspectos serían las limitaciones de este método de tratamiento (Arboleda, 2000; Buttice, 2012).

La coagulación de barrido también ha sido sugerida como una posible alternativa o mecanismo concurrente de remoción en aguas tratadas con sales metálicas. En este caso se cree que los hidróxidos metálicos forman redes precipitadas que envuelven a las partículas suspendidas y originan su sedimentación dentro de la solución (Arboleda, 2000; Buttice, 2012).

En adición a las sales metálicas inorgánicas, también se viene usando activamente los polímeros orgánicos sintéticos para el tratamiento del agua. Los polímeros utilizados con frecuencia son los de carácter catiónico, y aniónico poliacrilamina con alto peso molecular (Arboleda, 2000; Buttice, 2012). Se estima

que los polímeros han venido siendo utilizados en el tratamiento de agua durante los últimos cuarenta años. Entre las ventajas que ofrecen los polímeros con respecto a las sales metálicas se incluyen bajas dosis de floculantes para remociones óptimas, pequeños volúmenes de lodo, menor incremento de contenido iónico en el agua y potencialmente un menor costo (Buttice, 2012).

Los posibles mecanismos presentes en el tratamiento con polímeros son los de neutralización de carga y formación de puentes. El mecanismo de neutralización de cargas se va a producir cuando un polímero de alta carga positiva se añade a la suspensión. Este polímero crea lo que se conoce como parcelas electrostáticas de cargas positivas donde el enrollamiento del polímero se ha adherido a la superficie de la partícula. Esto resulta en áreas de cargas positivas así como de carga negativa sobre la superficie de la partícula permitiendo su interacción. El mecanismo de la formación de puentes es muy posible que ocurra en situación en las cuales se utilizan polímeros de una larga cadena que permitirá la adsorción de las partículas de la solución (Arboleda, 2000; Buttice, 2012).

2.2.3.2 FLOCULANTES NATURALES

Las preocupaciones relacionadas al costo, disponibilidad, no biodegradabilidad y potenciales riesgos para la salud humana de las sales metálicas y floculantes poliméricos han generado una corriente de investigación sobre alternativas de productos naturales. Los floculantes naturales ofrecen muchos beneficios como producción descentralizada y en bajos volúmenes, disponibilidad y bajo costo, una saludable biodegradabilidad, y son aceptados por las comunidades donde se encuentran estos productos. Algunos de los floculantes naturales que actualmente vienen siendo investigados son las secreciones microbianas y los materiales derivados de las plantas.

Los floculantes generados a partir de la matriz extracelular de los microorganismos data de 1876 cuando Louis Pasteur los observó en un cultivo de levaduras (Salehizade y Sojaosadati, 2001). Desde entonces se han identificado como potenciales fuentes de floculantes naturales un gran número de microorganismos, incluyendo algas, levaduras, hongos y bacterias. Estos floculantes

son biopolímeros aislados del medio de crecimiento de los microorganismos y utilizados para remover sólidos suspendidos (Salehizade y Sojaosadati, 2001).

En general, los microorganismos que se vienen utilizando son mantenidos en un medio de cultivo por prolongados periodos de tiempo. A medida que el organismo crece, consume nutrientes del medio y a su vez generan secreciones, tales como glicoproteínas, polisacáridos, celulosa, núcleos ácidos y proteínas (Salehizade y Sojaosadati, 2001). Para aislar estos materiales, las células en suspensión son centrifugadas dando como resultado un sedimento de células y productos de la matriz extracelular. El floculante es entonces precipitado a partir del sobrenadante (Buttice, 2012). La composición del materiales extracelular así obtenido es utilizado como floculante natural, el cual es influenciado por una variedad de factores como el genotipo del microorganismo, la composición del medio de cultivo, pH, temperatura de crecimiento, y velocidad de agitación. Si todas estas variables son optimizadas se obtiene un floculante más efectivo (Salehizade y Sojaosadati, 2001).

Las plantas y sus componentes también han merecido una especial atención por parte de la comunidad científica, principalmente por su crecimiento natural y biodegradabilidad. La aplicación de materiales floculantes provenientes de las plantas tiene la ventaja de su bajo costo, abundancia y disponibilidad. Algunas de las plantas más estudiadas son las cáscaras de las frutas y las semillas de las plantas.

La pectina es un complejo polisacárido contenido en las paredes celulares de muchas plantas. Es el elemento activo que une las células de las plantas, juega un rol integral en su crecimiento y su hidratación. Aun cuando existen muchas frutas y vegetales que son fuentes de pectina, las obtenidas de las cáscaras de la manzana y los cítricos son de uso común en aplicaciones industriales debido a su tamaño celular y grado de esterificación. En la industria farmacéutica la pectina se usa para disminuir el colesterol en la sangre y para remover metales de plomo y mercurio de los órganos en los tractos gastrointestinal y respiratorios (Thakur et al. 2009).

2.2.4 BACTERIZACIÓN

El agua es una sustancia necesaria y vital para los seres vivos; pero a su vez, es una de los mayores vectores de transmisión de enfermedades y agentes

patógenos, de allí que es importante un adecuado tratamiento de bacterización para eliminar las bacterias presentes en ella.

En este estudio la bacterización estuvo orientada a la conglomeración y sedimentación de bacterias durante el proceso de coagulación usando el compuesto concha de abanico – arcilla natural – almidón de maíz del ADS.

Específicamente se evaluó la actividad antibacterial del compuesto sobre la bacteria Gram-negativa *Escherichia Coli* que se muestra en la Figura 2.7 (Buttice, 2012).

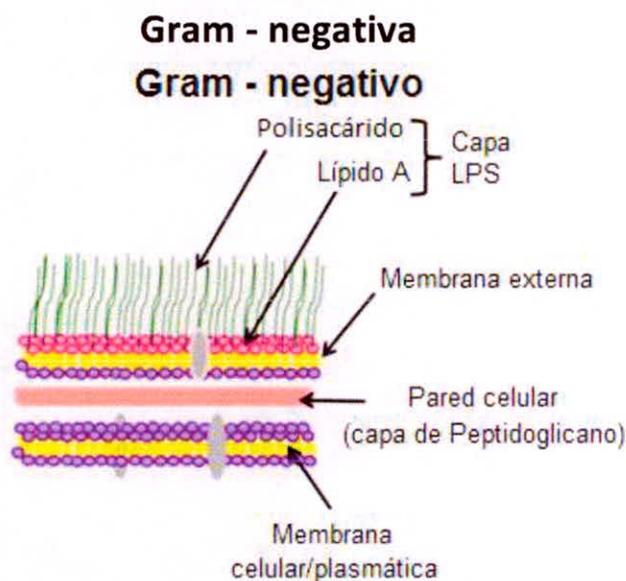


Figura 2.7. Esquema de una mebrana externa encontrada en la bacteria Gram-negativa (Buttice, 2012)

La caracterización del *E. coli* estará referido a una tinción de Gram y depende de la estructura de la membrana celular de la célula bacteriana. El Gram-negativa de la *E. coli* muestra una superficie externa de su pared celular conformada por una capa de peptidoglicano que es un polímero rígido, poroso y compuesto de grupos N-acetilglucosamina y ácido N-acetmuránico. La capa de peptidoglicano de la pared celular es la responsable de la forma y consistencia de la bacteria (Buttice, 2012).

En una bacteria Gram-negativa, la capa de peptidoglicano tiene un espesor de (2 – 7 nm) y constituye solamente el 5 – 10% del peso de la pared celular y no es la capa más externa de la estructura. La capa más expuesta al medio ambiente en la bacteria Gram-negativa consiste en una biocapa adicional que contiene fosfolípidos, proteínas y una capa superior de lípidos unidos a polisacáridos

conocidos como lipopolisacáridos o capa LPS (Buttice, 2012). La estructura de la capa LPS consiste en tres elementos un lípido A, un núcleo polisacárido y cadenas laterales. Estudios previos han determinado que la capa LPS tiene una carga neta negativa dando a la bacteria una coloración Gram-negativo y a la vez una carga global negativa (van der Wals, Norde y Zhender, 1997).

También es conocido que las dimensiones de la bacteria *E. coli* es del orden de 0.5 μm x 1 μm , debido a lo cual al progresar el aglutinamiento de partículas en una floculación, estos microorganismos quedan incorporados dentro de los flóculos y sedimentan con ellos. En general, los procesos de coagulación – floculación – sedimentación son altamente eficaces para la remoción de bacterias y su eficiencia es proporcional a la remoción de la turbiedad. De otro lado, el parámetro del pH es de suma importancia para eliminación de bacterias, así se tiene que para valores de pH superiores a 11 se produce la desnaturalización de la capa proteínica de las bacterias y por ende la destrucción de las mismas. Por eso en los procesos de ablandamiento en los que se utiliza cal soda con pH superiores a 11 se producen inactividad de las bacterias del orden de un 99% (Arboleda, 2000).

También se ha reportado que las partículas de arcilla adsorben las bacterias con bastante rapidez. La inactividad de las mismas ocurre aparentemente en dos etapas. La primera corresponde a la formación de un complejo de bacterias e iones de aluminio y la segunda en la aglutinación y sedimentación del floc. Los iones de aluminio producen una reducción de hasta un 98% de bacterias y virus con concentraciones tan bajas del orden de 0.000005 mg/L. Lo peligroso de este proceso es que es reversible, de allí que son potencialmente peligrosos los lodos que se forman en los estanques recubiertos de arcilla (Carlson et al., 1968).

Entre los métodos convencionales de bacterización del agua se encuentran los agentes químicos como los halógenos (cloro, bromo, yodo) y la plata ionizada. La cloración es el proceso de bacterización más utilizados por su eficiencia y facilidad de aplicación. Sin embargo se tiene la desventaja de ser corrosivo y en algunos casos tiende a formar sub productos potencialmente riesgosos para la salud (Arboleda, 2000).

Otros problemas asociados con el uso del cloro son sus correctos valores de dosificación y sobre todo la aparición de una serie de subproductos de carácter

tóxica o molesto para el ser humano como son las cloraminas, dicloraminas y especialmente los trihalometános, los cuales tienen carácter cancerígeno y proceden de la reacción del cloro con productos orgánicos (Hidritec, 2011). Esta publicación también sostiene que otro problema con el cloro es su rendimiento de desinfección en relación con el pH del agua tratada. Esto es debido a que cuando el cloro, al disolverse en el agua lo hace en dos estados, como ácido hipocloroso (HClO) y como ion hipoclorito (ClO⁻), siendo el primero de ellos el verdadero agente desinfectante. A un pH mayor que 8 el cloro comienza a estar como ion hipoclorito (ClO⁻) que provoca que la depuración del agua no sea eficaz.

Entre los métodos naturales de bacterización están los agentes físicos como el calor y los rayos ultravioleta. Los mecanismos en la bacterización natural se estima que es debido a la muerte progresiva de las bacterias producidas por agentes como la luz solar, la sedimentación, la filtración en las capas de arena del suelo, o en la estabilización de la materia orgánica que disminuye la reserva de alimentos de estos microorganismos.

2.2.5 REMOCIÓN DE METALES

En este trabajo la conceptualización de remoción de metales estará limitado al caso de arsénico del ADS.

La fuente principal de contaminación del ADS con arsénico son las rocas a través de las cuales el agua ha percolado. También se puede derivar de la actividad minera o la actividad industrial. Igualmente se puede generar a partir de la circulación de aguas alcalinas en suelos áridos o suelos poco oxigenados pero con una elevada carga de compuestos orgánicos y bacterias. El arsénico antropogénico proviene de los residuos industriales como plásticos, fertilizantes y las industrias mineras, de fundiciones metálicas, agrícolas y los usos de combustibles fósiles (Atiqun et al., 2008; Abdallah y Gagnon, 2009; Dong et al. 2009; Daigle, 2009).

Consumir agua con altos contenidos de arsénico por largo tiempo puede causar serios problemas para la salud como problemas de piel, cáncer de piel, cáncer de vejiga, riñones, pulmones, y enfermedades de los vasos sanguíneos de piernas y pies (Dong et al. 2009; Atiqun et al. 2008).

El arsénico en el medio ambiente existe mayormente en cuatro estados de valencia (-3, 0, +3 y +5). Sin embargo, en el agua subterránea se presenta mayormente en dos formas, arsenito (trivalente) y arsenato (pentavalente). En recientes estudios se ha demostrado que el arsenito es la forma predominante del arsénico en el agua subterránea debido a su falta de oxígeno, mientras que el arsenato es prevalente en el agua superficial debido a la abundancia de oxígeno (Abdallah y Gagnon, 2009).

Las tecnologías convencionales para la remoción de arsénico han sido divididas en cuatro grupos: precipitación, adsorción, intercambio iónico y separación por membranas (USEPA, 2000). Estos grupos también aparecen como las categorías de: oxidación y sedimentación, coagulación y filtración, sorción – filtración y filtración por membrana (Dong et al., 2009). De acuerdo a la escala de uso de las tecnologías de remoción de arsénico también han sido clasificadas como tratamientos centralizados, que son costosos y operan bajo una economía de escala desde un punto de vista industrial, y los sistemas Uso de Punto (UdP) en los cuales los tratamientos son referidos a pequeña escala, descentralizados sobre la base del uso en hogares remotos o pequeñas comunidades (Fox, 2011).

Entre los coagulantes que comúnmente se emplean en los procesos de coagulación – floculación y precipitación para remover arsénico se encuentran los sales de hierro, aluminio, sulfato de magnesio y sulfato de cobre (Fox, 2011). En los procesos de adsorción, los iones disueltos de arsénico forman enlaces físicos y químicos sobre la superficie de un adsorbente; para incrementar la eficiencia, los adsorbentes por lo general son altamente porosos a fin de ofrecer un área interna activa al adsorbato (iones de arsénico). Entre los típicos adsorbentes se incluyen el carbón activado, alúmina activada, arena verde, hidróxido férrico granulado, arena recubierta con óxido de hierro, óxidos de titanio y gránulos de cobre y zinc (Mondal, Majumder y Mohanty, 2006).

Entre las nuevas tecnologías emergentes para la remoción de arsénico del agua se pueden mencionar el mucílago del cactus *Opuntia Ficus Indica* (Young, 2006; Fox, 2011; Buttice, 2012) y los gránulos de arcilla y conchas de abanico trituradas y recubiertos de hierro que se presentan a continuación.

En el caso de la arcilla recubierta con hierro se trata de un material altamente poroso que contiene hierro, arcilla y carbón (Dong et al. 2009). Según estos autores, obtuvieron un material poroso de una gran superficie de reacción mediante una apropiada mixtura de arcilla caolinita comercial de 97% de pureza y tamaño de grano de 1.36 μm con almidón de papa y con cera líquida y agua; conformados los gránulos del compuesto, estos fueron secados a 110°C por 2 horas y luego recalcinados a 600°C por 3 horas. Estos granos fueron rehidratados agregándole al agua 30% del peso de los gránulos de un polvo de fierro con valencia cero y tamaño de partícula de 70 μm , para luego ser sometidos a constante agitación durante 20 minutos. Los gránulos recubiertos de fierro se secaron a 80 y 120°C, luego se recalcaron a 500°C por varias horas. La eficiencia de remoción de arsénico reportada para este material, en columna y dos semanas de contacto fue de 98%.

En el caso de las conchas de abanico recubiertas de hierro, Abdallah y Gagnon, (2009), señalan que no se han reportado trabajos anteriores al suyo sobre el recubrimiento de las conchas de abanico trituradas y recubiertas con fierro para remover arsénico. Los autores hacen hincapié de que la presencia de altos contenidos de calcio en las conchas de abanico promueve la adsorción de arsénico e incrementan los efectos electrostático de adsorción y precipitación en los procesos de coagulación. La metodología que emplearon consistió en triturar las conchas en pedazos del orden 1 mm x 2 mm y sumergirlos en una solución ácida de partículas de óxido de fierro y luego calentarlas para fijar el recubrimiento. Para estas conchas trituradas y recubiertas de fierro, los autores reportan eficiencias de remoción del orden de 94%.

CAPÍTULO III

METODOLOGÍA

3.1 METODOS EMPLEADOS EN LA INVESTIGACIÓN

El objeto de estudio de este trabajo estuvo conformado por un compuesto de concha de abanico, arcilla natural y almidón de maíz y su capacidad funcional para remover turbiedad, *E. coli* y arsénico de muestras reales de ADS de la cuenca del Río Santa.

La metodología empleada para la separación sólido – líquido de las muestras reales del ADS se basó en el principio de coagulación – floculación y se realizó utilizando un equipo de un Juego de Jarras convencional marca Lovibond. En este equipo los tiempos de contacto para las muestras de polvo de concha sola fueron: mezcla rápida 2 minutos a 100rpm, mezcla lenta 15 minutos a 50rpm y reposo de 15 minutos. Para el caso de los compuestos los tiempos de contacto fueron: mezcla rápida 6 minutos a 100rpm, mezcla lenta 45 minutos a 50rpm y 45 minutos de reposo.

Las mediciones de Turbiedad, *E. coli* y arsénico de las aguas tratadas por la concha de abanico y los compuestos concha – arcilla – almidón, fueron enviados al Laboratorio especializado SEDALIB – Trujillo.

3.2. METODOLOGÍA PARA LA PRUEBA DE LA HIPÓTESIS

3.2.1 PREPARACIÓN DE MUESTRAS

MUESTRAS DE CONCHA DE ABANICO

La materia prima de las conchas de abanico (*Argopecten purpuratus*) utilizada en esta investigación estuvo constituida por los residuos calcáreos del bivalvo, descartando la parte comestible, el aparato reproductor y el manto del molusco. Estos residuos calcáreos se obtuvieron del Mercado de Peces la "Sirena" del centro de Chimbote - Perú. A estos residuos calcáreos se les eliminó los residuos orgánicos de su cara cóncava, y luego se lavó varias veces en agua corriente hasta disminuir de forma significativa su olor característico. Luego se secaron al medio ambiente por 24 horas y posteriormente en un horno a 105° C por 24 horas, siguiendo el procedimiento de Chen et al. (2013).

Estas conchas limpias y secas fueron sometidas a un proceso de molienda en un batán y luego en mortero cerámico, el polvo obtenido fue tamizado en malla metálica hasta alcanzar un tamaño de partícula menor a 76µm.

Con este material limpio se preparó una pequeña muestra de 1g en polvo, la misma que fue enviado para un Análisis Termogravimétrico (ATG) y simultáneo a un Análisis Térmico Diferencial (ATD) en el Laboratorio de Polímeros de la Escuela de Ingeniería de Materiales de la Universidad Nacional de Trujillo (EIM-UNT).

MUESTRA DE ARCILLA

En relación al componente arcilla la metodología estuvo orientada a encontrar el material natural, purificarlo y determinar la temperatura de calcinación. La metodología para extraer las muestras fue hacer calicatas del orden de 1m de profundidad para poder distinguir los extractos presentes en el suelo. Al coleccionar la muestra se tuvo cuidado de evitar la contaminación con los estratos orgánicos y arenosos (cuarzo). Al coleccionar la arcilla para la muestra se tuvo cuidado de seleccionar la de mejor uniformidad en su color. Bajo este procedimiento se extrajeron muestras de Calpoc y Cunca en la provincia de Casma, y de Taricá y Puma en la provincia de Huaraz – Perú. Las pruebas de campo sobre la textura del suelo coleccionado (sus proporciones de arena, limo y arcilla), manipulación, diferenciación de arcilla y limo; y determinación aproximada del límite plástico, se

hicieron siguiendo las pautas de la FAO (1985). Las pruebas en el laboratorio se iniciaron con la purificación de la arcilla, para ello se procedió a lavarlo en malla polimérica de apertura aproximada de 150 μm , para retener parte del componente cuarzo. El pasante que contenía agua, arcilla, limo y cuarzo, se dejó sedimentar por 48 horas. Al cabo de las cuales por diferencia de densidad, el agua ocupaba la parte superior del depósito, seguida de la arcilla, el limo y por último el cuarzo (arena fina). En este punto del proceso, por “sifoneo”, se extrajo el agua y con una espátula se sacó la arcilla. Esta arcilla se secó en sombra por 72 horas y luego en horno a 110°C por 24 horas. La arcilla seca en “galletas” se trituró en mortero y se tamizó a un tamaño de partícula de 76 μm . Con el proceso de limpieza aquí descrito se disminuyó las impurezas asociadas a la materia prima y mejoraron sus respuestas a los análisis de: granulometría, térmico, estructural, que a su vez se reflejaron en su plasticidad (Gamoudi y Srasra, 2017).

La arcilla limpia y en polvo, fue utilizada para determinar los límites líquido, plástico e índice de plasticidad siguiendo la metodología propuesta por Andrade, Al-Qureshi y Hotza, (2011). Estas pruebas de Laboratorio fueron solicitados al Laboratorio de Suelos y Ensayos de Materiales de la Universidad San Pedro – Perú. El valor del índice de plasticidad encontrado para la arcilla de Puma fue de 104.47%, por esta alta plasticidad, se seleccionó esta arcilla para conformar el compuesto en la presente investigación. La muestra de 1g de la arcilla seleccionada fue enviado para un Análisis Termogravimétrico (ATG) y un Análisis Térmico Diferencial (ATD) en el Laboratorio de Polímeros de la Escuela de Ingeniería de Materiales de la Universidad Nacional de Trujillo (EIM-UNT).

MUESTRA DEL ALMIDÓN DE MAÍZ

El componente orgánico almidón de maíz, fue un producto comercial “Maizena”, el cual fue incorporado al compuesto y calcinado dentro de él; de tal forma que, al reducir el volumen de su tamaño de partícula contribuyó a reforzar la porosidad dentro del compuesto.

MUESTRAS DEL COMPUESTO

A fin de alcanzar mayor uniformidad dentro del compuesto se realizó una mezcla manual por cuarteos, primero entre la concha y la arcilla que por su contraste de colores permitió a simple vista percibir la uniformidad de mezcla entre ambos, y luego

se repitió el proceso con el almidón. Se utilizó agua destilada para conformar la masa húmeda y la conformación manualmente en bolitas del orden de 2 a 3 mm de diámetro. Las proporciones referenciales consideradas fueron de 1:1:1; 2:1:1; 3:1:1 y 3:2:1; en las tres primeras proporciones, se fue incrementando el componente funcional para ver si el componente estructural y reforzante poroso podrían sostener este incremento dentro del compuesto; en la última proporción, se incrementó el componente estructural para ver si la plasticidad de la arcilla y la activación térmica de los precursores aglomerantes de silicio y aluminio de este componente muestran algún incremento de resistencia a compresión en el compuesto conformado. Una muestra de 1g de la proporción 1:1:1 fue enviado a la EIM-UNT, para su correspondiente análisis térmico diferencial.

3.2.2 TIEMPO DE CALCINACIÓN, DOSIS, REMOCIÓN DE TURBIEDAD, *E. coli* Y ARSÉNICO POR LA CONCHA DE ABANICO

TIEMPO DE CALCINACIÓN

La estrategia metodológica para determinar el tiempo de calcinación de la concha de abanico consistió en tomar dos muestras, cada una de estas muestras estuvo constituida por dos unidades de concha de abanico. Las seis muestras fueron calcinadas a la misma temperatura que se obtuvo del análisis térmico diferencial correspondiente. A cada una de estas muestras se le asignó un tiempo de calcinación diferente. Los tiempos de calcinación explorados fueron los siguientes: 30, 45, 60, 75, 90 y 105 minutos. De cada una de esta muestra se tomó una dosis referencial de 40mg/500mL y se depositó en cada uno de los vasos en un Juego de Jarras. Se corrió el experimento de Juego de Jarras con agua del río Santa colectadas a la altura del puente del mismo nombre, a los tiempos de contacto antes señalados en la sección 3.1, para determinar cuál de estas muestras tenía mayor actividad para remover turbiedad. El tiempo correspondiente a la muestra que removió mayor turbiedad fue seleccionado como el tiempo de calcinación de la concha de abanico.

Con el tiempo de calcinación determinado se preparó una muestra de polvo activado por calcinación de concha de abanico y se envió al Laboratorio LABICER de la Universidad Nacional de Ingeniería para un Análisis de Fluorescencia de Rayos

X y una muestra similar fue enviado a la Universidad Nacional Mayor de San Marcos para un análisis por Difracción de Rayos X.

DOSIS ÓPTIMA

Para determinar la dosis óptima de la concha de abanico se ensayaron los siguientes valores: 30, 40, 50, 60, 70 y 80mg/500mL. Cada uno de estas dosis fue depositado en cada vaso del equipo de Juego de Jarras. Se corrió el experimento y se determinó la dosis óptima como aquella que removía la mayor cantidad de turbiedad. El agua utilizada y los tiempos de contacto fueron los mismos que se señalan en el párrafo anterior.

REMOCIÓN DE TURBIEDAD, *E. Coli* Y ARSÉNICO

Para cada uno de estos casos se ensayó un Juego de Jarras con los siguientes tiempos de contacto señalados en la sección 3.1. Las muestras de agua para el ensayo de remoción de turbiedad fueron colectadas a la altura del Puente del Río Santa. Las muestras de agua para el ensayo de remoción de *E. coli* se colectaron a la altura del Puente Naranjal del Río Cabana.

Las muestras para el ensayo de remoción de arsénico fueron colectadas del Río Huandoval a la altura del Puente del mismo nombre. La muestra colectada se mantuvo refrigerada durante su traslado a Chimbote, donde también se mantuvo en refrigeración. Una muestra patrón de 200mL se transportó refrigerada a SEDALIB en Trujillo, donde se solicitó el análisis de esta muestra. El resultado de este análisis arrojó una bajísima concentración de arsénico de 0.0065mgAs/L; muy por debajo del ECA (0.01mgAs/L), posiblemente por el periodo de altos caudales en el río (Marzo 2018). Frente a esta situación, se transportó bajo refrigeración 6 litros de agua de la muestra y se solicitó a SEDALIB preparar una muestra sintética con un nivel de concentración de arsénico de 0.0315mgAs/L. La muestra con esta concentración de arsénico se corrió en el Juego de Jarras.

3.2.3 DOSIS ÓPTIMA DEL COMPUESTO

La metodología seguida para determinar la dosis de operación del compuesto fue la siguiente:

Primero, se seleccionó el compuesto referencial 1:1:1.

Segundo, la dosis referencial obtenida para la concha de abanico sola se vio reducida en su área específica de reacción al haberse unido a los componentes arcilla y almidón; por lo tanto, esta dosis de 30mg/50mL fue multiplicada por 3, obteniéndose un resultado de 90mg/500mL; a este valor, se le multiplicó por los múltiplos siguientes 5, 9, 13, 17 y 21 para obtener los valores referenciales de 450, 810, 1170, 1530 y 1890 mg/500mL. Tercero, para estos últimos 6 valores se corrió un Juego de Jarras con los siguientes tiempos de contacto señalados en la sección 3.1. Corrido el juego de Jarras, se seleccionó como dosis óptima del compuesto la correspondiente a la de mayor remoción de turbiedad. Con esta dosis seleccionada se corrieron en un Juego de Jarras los cuatro compuestos: 1:1:1, 2:1:1, 3:1:1 y 3:2:1 y se seleccionó al que removió mayor cantidad de turbiedad. El compuesto seleccionado se ensayó para remoción de turbiedad con agua del río Santa. Para remoción de *E. coli* con agua del río Cabana y remoción de arsénico con agua del río Huandoval.

CAPÍTULO IV

ANÁLISIS E INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS

4.1. TEMPERATURA DE CALCINACIÓN DE LOS COMPONENTES Y EL COMPUESTO REFERENCIAL 1:1:1

4.1.1. CONCHA DE ABANICO

El equipo empleado y las condiciones del ensayo fueron las siguientes: Analizador Térmico simultáneo TG-DTA-DSC; tasa de calentamiento de 10°C/min; el gas de trabajo fue nitrógeno a 10ml/min, el rango de temperatura cubierta fue entre 25 - 1000°C, y una masa de muestra analizada de 35mg. Estas mismas condiciones del equipo empleado para el polvo de la concha de abanico se utilizaron para los análisis de la arcilla natural y el compuesto 1:1:1.

En la figura 4.1.1.a. se aprecia que el polvo de la concha de abanico presenta una importante estabilidad térmica entre la temperatura ambiente de 25°C hasta alrededor de los 700°C. A partir de esta última temperatura el material comienza a activarse térmicamente; es decir, inicia su conversión de carbonato de calcio presente en la materia prima a un óxido activo de calcio. Esta conversión, se manifiesta en una pérdida de masa mostrado por la fuerte pendiente de la curva

hasta alrededor de 900°C. Entre 900°C y la máxima temperatura del ensayo de 1000°C la activación del material es mínima. Además, para el rango de temperatura ensayado, la muestra llegó a perder aproximadamente un 43% de su masa inicial.

De esta información el rango de temperatura de mayor interés para activar térmicamente el material cerámico de concha de abanico es entre 700°C a 900°C. Nuestro resultado concuerda con los reportados por Buarsi et al. (2013) y tienen la ventaja de estar por debajo de la temperatura reportados por otros autores (Koyama et al. 2003; Jeong et al. 2007 y Takeuchi et al. 2012). Lo cual significa, un menor consumo de energía durante la calcinación.

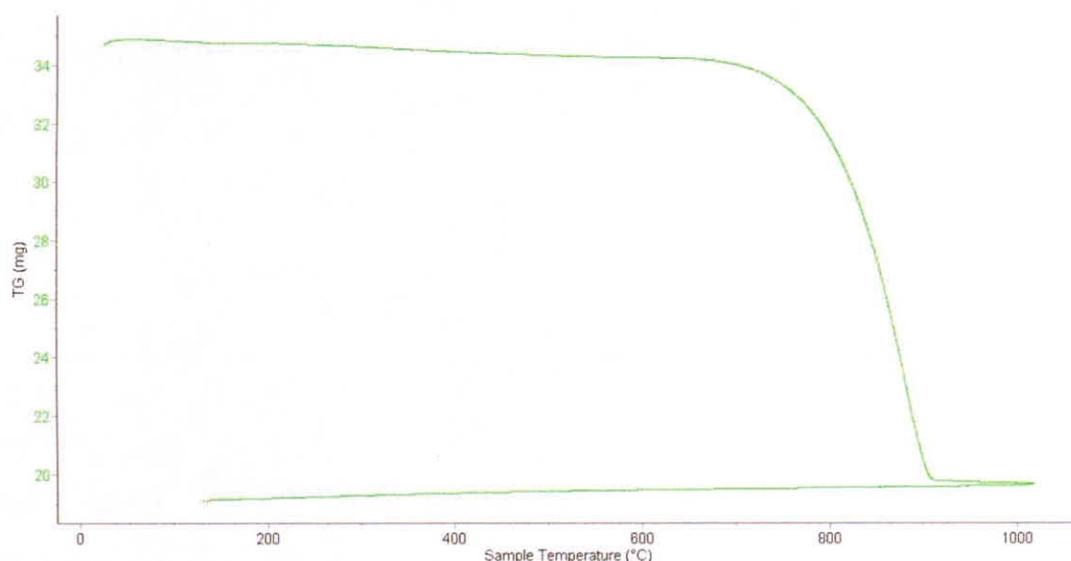


Fig. 4.1.1.a. Curva de Pérdida de masa – Análisis Termo Gravimétrico del polvo de la concha de abanico

En la figura 4.1.1.b. se muestra la curva de temperatura vs. energía interna de los cambios endotérmicos de la muestra, así se aprecia que esta se inicia alrededor de los 700°C; y se continúan hasta alcanzar el punto de máxima inflexión en 880°C. En todo este intervalo se aprecia un incremento negativo de energía interna que es el requerido para producir un cambio estructural de carbonato de calcio a óxido de calcio, el mismo que ha sido reportado por Buarsi et al. (2013) usando un Análisis de Difracción de Rayos X. Esta curva muestra claramente que se dispone de un rango de temperatura entre 700°C y 880°C para la activación térmica de las conchas de abanico, dentro de este intervalo se seleccionó el valor de **850°C** como temperatura de calcinación de la concha de abanico.

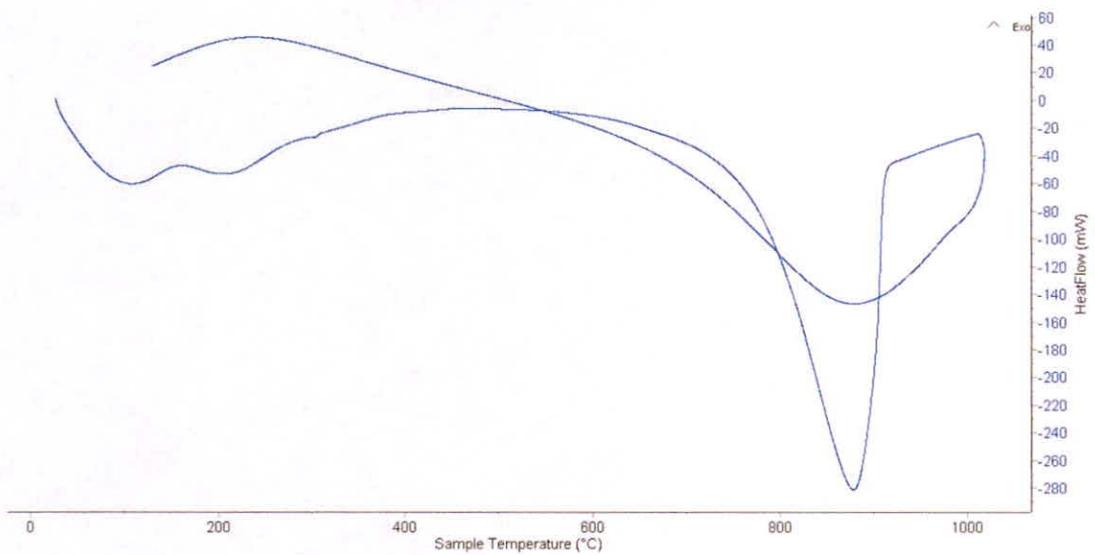


Fig. 4.1.1.b. Consumo de Energía endotérmica – curva calorimétrica para la concha de abanico

4.1.2. ARCILLA NATURAL

La figura 4.1.2.a. muestra la curva termo gravimétrica de la calcinación de la arcilla natural la cual presenta domos suaves y continuos de su cambio de masa, lo que refleja un buen proceso de limpieza de la arcilla ensayada. Se distinguen también tres intervalos bien marcados de cambio de peso. El primero entre 50 y 130°C que estaría reflejando la pérdida de humedad de la muestra. El segundo entre 420 y 650°C que probablemente corresponde al proceso de conversión de los precursores puzolánicos de silicio y aluminio de la arcilla en óxidos aglomerantes de silicio y aluminio. El tercero entre 650 a 950°C correspondería a la deslaminación y amorfización de la arcilla. El resultado de este último tramo concuerda con lo reportado por Rashad (2013), para el caso de una arcilla montmorillonita.

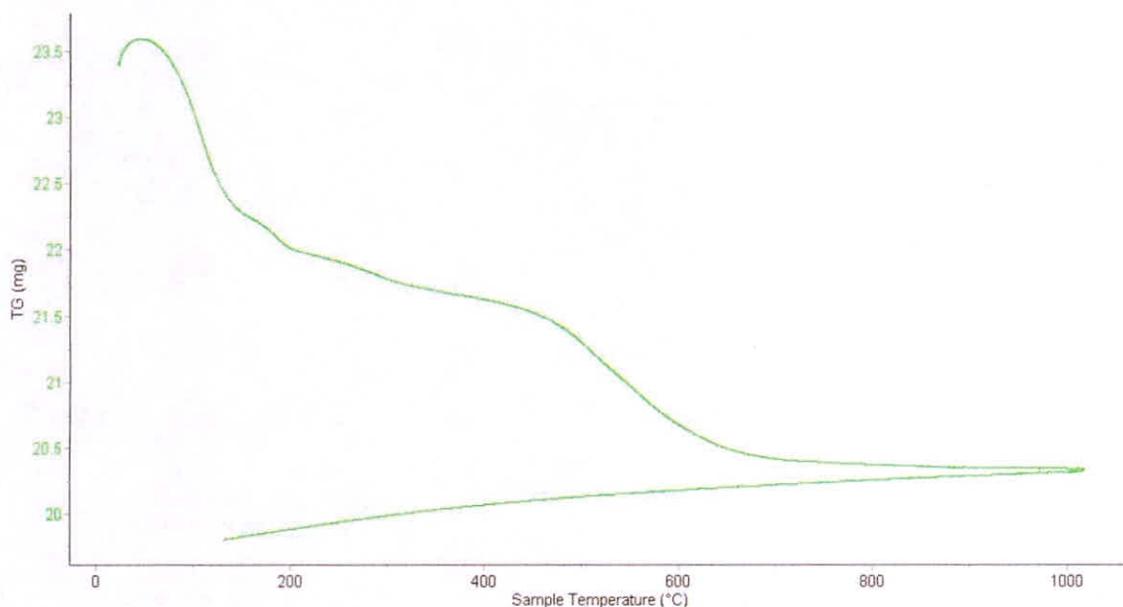


Fig. 4.1.2. a. Curva de Pérdida de masa – Análisis Termo Gravimétrico de la arcilla natural de Puma

En la figura 4.1.2.b. se aprecia que la curva calorimétrica muestra ligeras bandas endotérmicas entre 100 y 200°C que probablemente correspondan a la evaporación de agua presentes entre las partículas de arcilla y los espacios interlaminares de su estructura cristalina molecular. Una banda más extendida se aprecia en el rango entre 720 y 950°C, que se debería al consumo de energía de los mecanismos de deshidroxilización de la copa laminar octaédrica de la arcilla. Esta deshidroxilización ocasionaría la deslaminación de los planos de la arcilla y por ende su amorfización. Dentro de este rango de 720 a 950°C se eligió la temperatura de **850°C** como temperatura de calcinación de la arcilla natural. Este resultado concuerda bien con el resultado reportado, por Taylor-Lange et al. (2015) para el caso de una arcilla montmorillonita con impurezas, quienes utilizaron una combinación de análisis TGA y DRX.

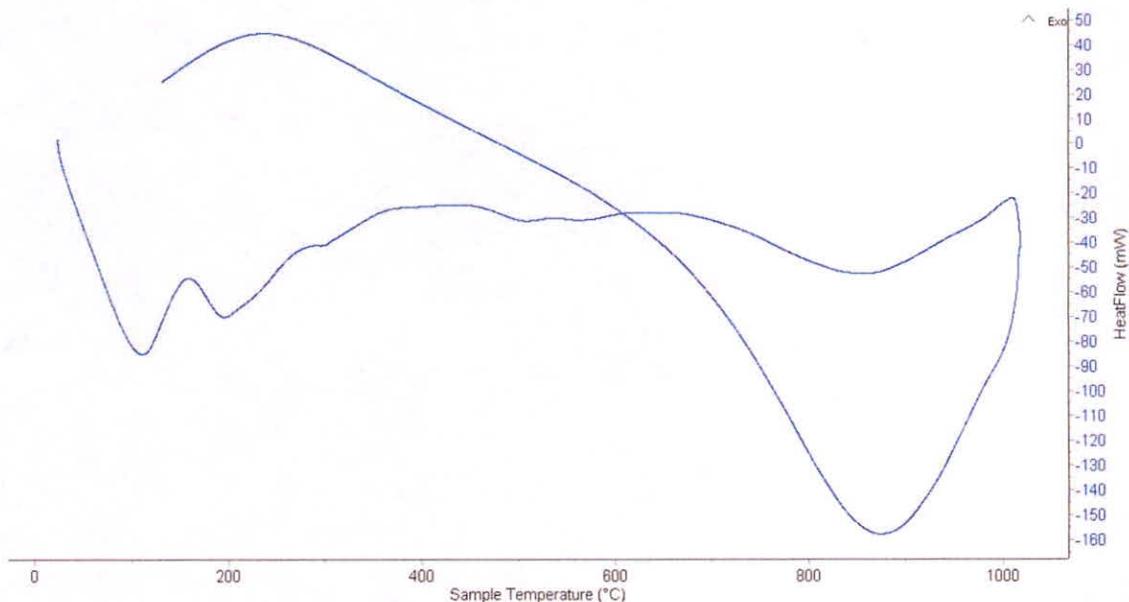


Fig. 4.1.2.b. Consumo de Energía endotérmica – curva calorimétrica para la arcilla natural de Puma

4.1.3. COMPUESTO 1:1:1 (CONCHA - ARCILLA – ALMIDÓN)

En la figura 4.1.3.a correspondiente a la pérdida de masa del compuesto 1:1:1 se observa tres intervalos bien marcados: un inicial entre 75 y 126°C que representaría la pérdida de humedad del compuesto; un intermedio, entre 250 y 350°C que representaría la calcinación del reforzante poroso del compuesto que es el almidón de maíz; y un final, entre 720 y 950°C que representaría la mayor activación del componente funcional de la concha de abanico y el componente estructural de la arcilla. Además, en el tramo entre 350 y 720°C se observa la tendencia a la estabilidad térmica de la concha de abanico y entre 720 y 950°C un cambio gradual de la estructura de la arcilla.

Este resultado no se ha encontrado en la literatura actual revisada. Por lo que constituye una referencial inicial para futuros trabajos de caracterización térmica de compuestos en base a estos materiales bio-inorgánicos multifuncionales. Al mismo tiempo constituye un novedoso aporte a los procesos de amorfización y reapilamiento térmico de un compuesto concha – arcilla – almidón de maíz en proporción 1:1:1.

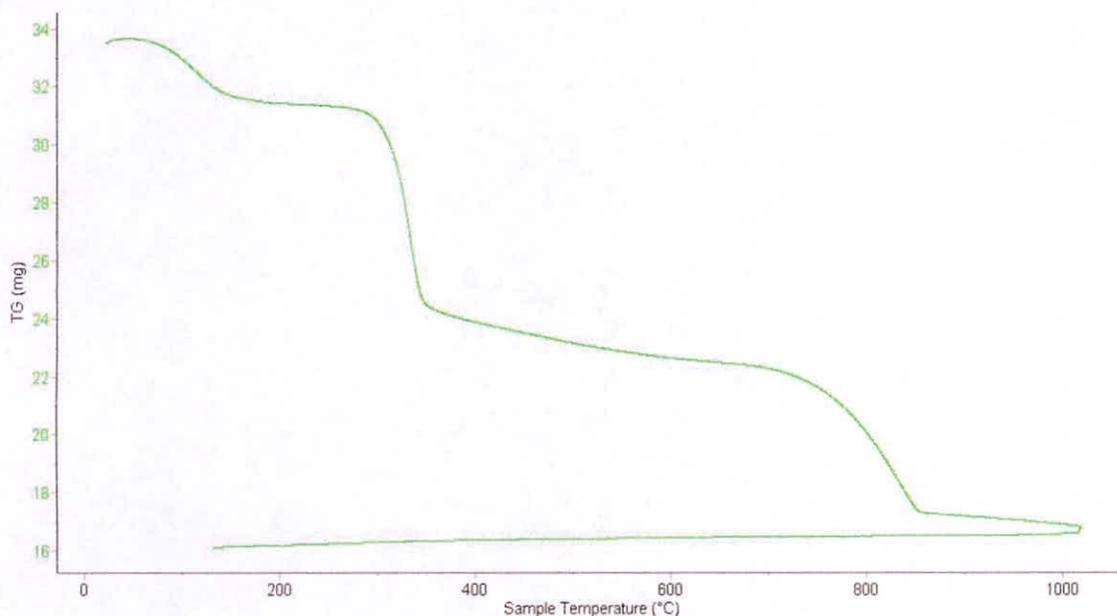


Fig. 4.1.3.a. Curva de Pérdida de masa – Análisis Termo Gravimétrico para el compuesto 1:1:1

La figura 4.1.3.b. muestra cuatro bandas de absorción endotérmicas. La primera alrededor de 123°C que correspondería a la evaporación de la humedad presente en el compuesto, luego aparecen dos bandas pequeñas entre 223 y 346°C que estarían relacionadas a la calcinación del almidón. Por último, una gran banda entre 700 y 950°C que correspondería a la activación de los óxidos de calcio de la concha de abanico y a su vez la deslaminación de la arcilla y su reapilamiento en presencia de los óxidos activos de la concha de abanico. Dentro del último intervalo antes mencionado se tomó como temperatura de calcinación del compuesto 1:1:1 la temperatura de **850°C**.

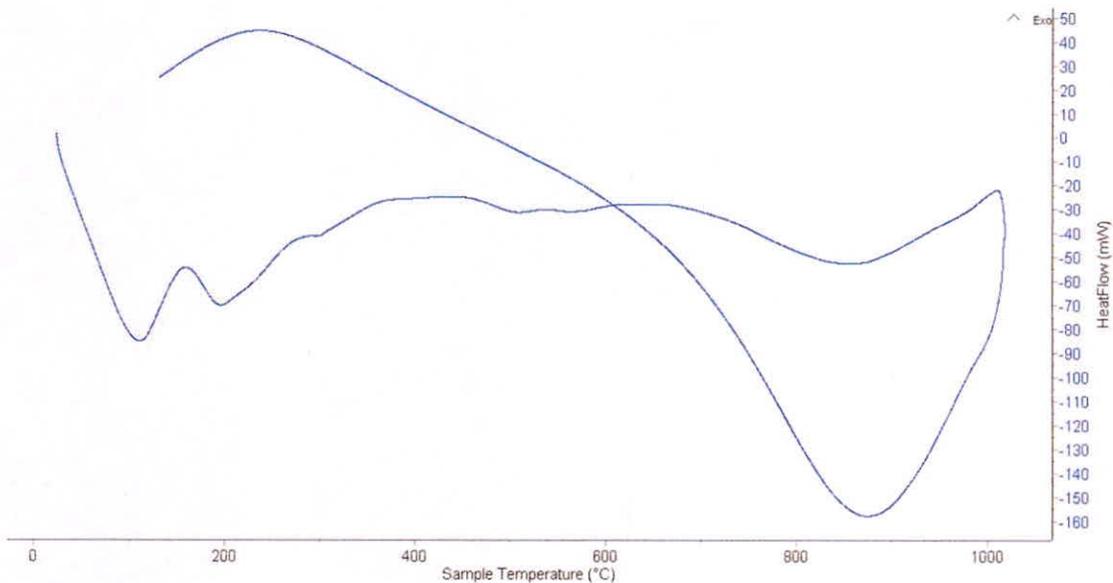


Fig. 4.1.3.b. Consumo de Energía endotérmica – curva calorimétrica para el compuesto 1:1:1

4.2 CARACTERIZACIÓN QUÍMICA Y ESTRUCTURAL DEL POLVO DE LA CONCHA DE ABANICO

4.2.1. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA

El equipo empleado para este ensayo fue un Espectrómetro de Fluorescencia de Rayos X SHIMADZU, EDX - 800HS, en el laboratorio LABICER – UNI. Los resultados en óxido se muestran en la Tabla 4.2.1.

Tabla 4.2.1: Composición química del Polvo de la concha de abanico

COMPOSICIÓN QUÍMICA	RESULTADOS (%)	METODO UTILIZADO
Óxido de Calcio (CaO)	97.743	
Dióxido de Silicio (SiO ₂)	0.820	
Oxido de Potasio (K ₂ O)	0.740	Espectrometría de
Oxido de Estroncio (SrO)	0.359	Fluorescencia de
Óxido de Hierro (Fe ₂ O ₃)	0.234	Rayos X
Trióxido de Azufre (SO ₃)	0.095	
Materia Orgánica	0.010	

El resultado de la Tabla 4.2.1 demuestra que el material analizado es extremadamente limpio, con un predominante componente del 97.784% de óxido de CaO, seguido de un 0.820 de Dióxido de Silicio; los porcentajes de los restantes óxidos de Potasio, Estroncio, Hierro y Azufre son muy pequeños lo que determina la pureza del polvo activado de la concha de abanico. Estos resultados son del mismo orden de los resultados reportados por Buarsi et al., (2013) y Takama et al., (1999).

4.2.2. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

El análisis se realizó en un Difractómetro marca BRUKER, modelo D8-FOCUS. Se empleó un tubo de cuya longitud de onda, correspondiente a $\text{Cu K}\alpha_1$, es de $\lambda=1.5406\text{\AA}$. Generador de Rayos – X: voltaje y corriente de salida del tubo: 40 KV y 40 mA, respectivamente. Tipo de detector: contador centelleo. El análisis de la muestra se realizó en el laboratorio de Difracción de Rayos X – UNMSM. Los resultados se muestran en las Figuras 4.2.2 (a) y 4.2.2 (b) y la Tabla 4.2.2.

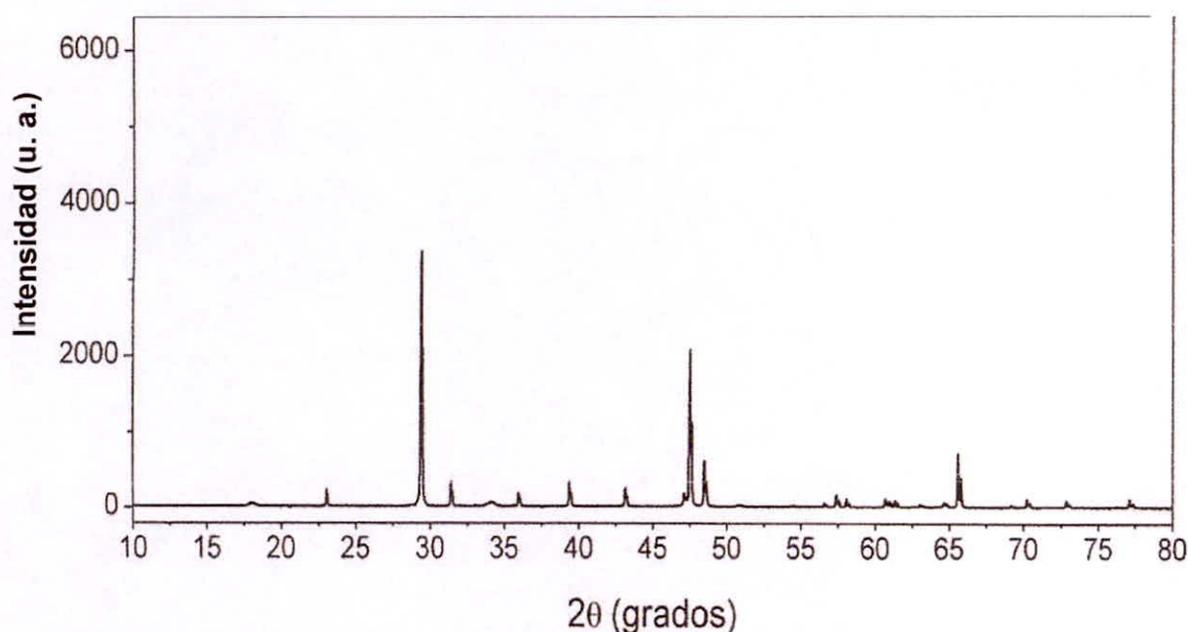


Figura 4.2.2 (a): Difractograma correspondiente al polvo activado de la concha de abanico

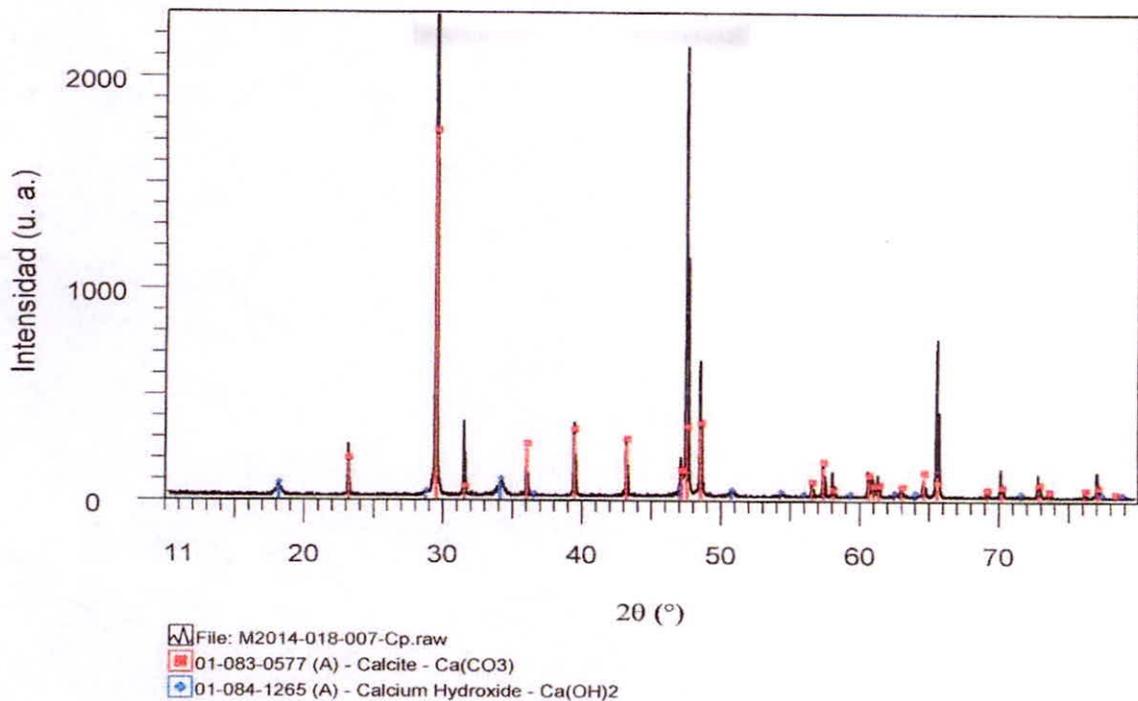


Figura 4.2.2 (b): Principales fases presentes en el polvo activado de la concha de abanico

Tabla 4.2.2: Fases cristalinas identificadas en la Muestra de concha de abanico M2014 – 018 – 007

Muestra	Fases	Fórmula Química	%Wt.	GOF
M2014-018-007	Calcite	Ca(CO ₃)	94.19	2.61
	Calciumhydroxide	Ca(OH) ₂	5.81	

El difractograma de la Figura 4.2.2 (a) muestra que el polvo de la concha de abanico calcinada a 850°C durante 60 minutos, tiene una estructura perfectamente cristalina. Mientras que la Figura 4.2.2 (b) muestra las fases cristalinas de calcita e hidróxido de calcio contenidas en la muestra. La Tabla 4.2.2 presenta la cuantificación de las fases cristalinas con 94.19% de calcita y 5.81% de hidróxido de calcio. Respecto a la hidroxilización de la calcita Takama et al., (1999) han reportado que este proceso de hidroxilización incrementa en el tiempo; lo que nos indica que, el polvo activado de la concha de abanico es un material higroscópico y que requiere protección de la humedad del ambiente y un uso inmediato después de su activación.

4.3 TIEMPO, DOSIS Y ACTIVIDAD FUNCIONAL DE LA CONCHA DE ABANICO

4.3.1. TIEMPO DE CALCINACIÓN DE LA CONCHA DE ABANICO

El resultado del tiempo de calcinación de la concha de abanico se presenta en la Tabla 4.3.1. En la primera fila de esta tabla se presenta el etiquetado de la Turbiedad inicial que aparece como T_i y los 6 tiempos ensayados que aparece como t_1 hasta t_6 . En la segunda fila aparece el valor de los tiempos de calcinación ensayados entre 30 y 105 minutos. En la tercera fila se muestra los resultados de la remoción de turbiedad para cada uno de los tiempos de calcinación considerados, después de un ensayo de Juego de Jarras, con los tiempos de contacto señalados en la Sección 3.1. Estos resultados están expresados en Unidades Nefelométricas de Turbiedad (UNT). Analizando estos resultados se pueden apreciar claramente el nivel de actividad de la concha de abanico para remover turbiedad depende del tiempo de calcinación. Para el tiempo de 60 minutos se obtuvo el más alto nivel de remoción que fue de 36.2 UNT que representa el 92.76% de la turbiedad inicial de 535.0 UNT. Este valor se aprecia en la Figura 4.3.1. En base a este resultado se tomó como **tiempo de calcinación de la concha de abanico 60 minutos**.

Tabla 4.3.1: Tiempos de calcinación de la concha de abanico a la temperatura de 850°C y a la dosis de 40mg/500mL

Tiempo (min)	T_i	t_1	t_2	t_3	t_4	t_5	t_6
	0	30	45	60	75	90	105
Turbiedad (UNT)	535.0	73.3	180.0	36.2	113.0	119.0	78.0

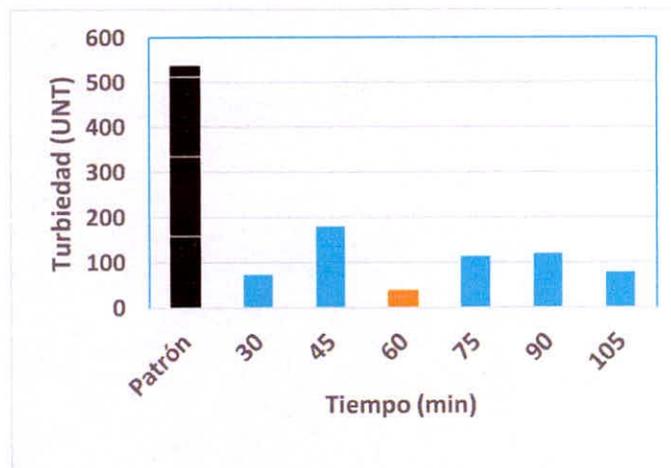


Figura 4.3.1: Óptima remoción de turbiedad correspondiente a un tiempo de calcinación de 60 minutos

4.3.2. DOSIS ÓPTIMA

El resultado para la dosis óptima para remover turbiedad se muestra en la Tabla 4.3.2. En la primera fila de esta tabla se muestra el etiquetado de la turbiedad inicial con T_i y las 6 dosis consideradas desde d_1 hasta d_6 . En la segunda fila aparecen los valores de las dosis consideradas en unidades de mg/500mL desde un valor de 30 hasta 80. En la tercera fila se muestra el resultado de la remoción de turbiedad después de un ensayo de Juego de Jarras con los tiempos señalados en la sección 3.1. De acuerdo a estos resultados la dosis que removió la mayor turbiedad correspondió a la dosis de 30mg/500mL que alcanzó un valor final de turbiedad de 15.8 UNT lo que representa a 97.04% de la turbiedad inicial. Este valor se aprecia en la Figura 4.3.2. En base a este resultado se tomó como **dosis óptima 30mg/500mL**.

Tabla 4.3.2: Dosis óptima del polvo de la concha de abanico en la remoción de turbiedad

Dosis (mg/500mL)	T_i	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	d_6
	0	30	40	50	60	70	80
Turbiedad (UNT)	535.0	15.8	18.5	78.9	87.5	99.7	114.8

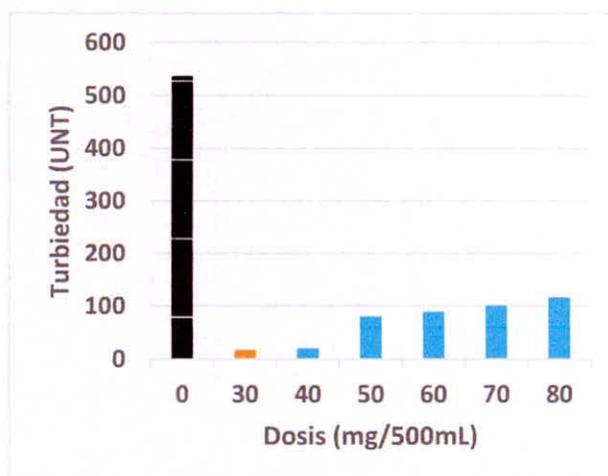


Figura 4.3.2: Remoción de turbiedad por la dosis óptima de la concha de abanico

4.3.3. REMOCIÓN DE TURBIEDAD

La actividad funcional de la concha de abanico para remover turbiedad se realizó bajo los siguientes parámetros: temperatura de calcinación de 850°C, tiempo de calcinación de 60 minutos y dosis óptima de 30mg/500mL. Las muestras de agua se colectaron a la altura del puente del río Santa y se corrió un ensayo de Juego de Jarras con los tiempos de contacto señalados en la sección 3.1. Los resultados aparecen en la Tabla 4.3.3. En esta tabla se aprecia claramente que para una turbiedad inicial de 458 UNT el polvo activado de la concha de abanico lo redujo a un valor promedio de 2.07 UNT, lo que representa un 99.55% de remoción de turbiedad. Esta turbiedad final se aprecia en la Figura 4.3.3.

Tabla 4.3.3: Remoción de Turbiedad por el polvo de la concha de abanico

	<i>Pa</i>	<i>d</i> ₁	<i>d</i> ₂	<i>d</i> ₃
Dosis (mg/500mL)	0	30	30	30
Turbiedad (UNT)	458.0	0.992	2.22	3.00
\bar{T} . Promedio (UNT)			2.07	

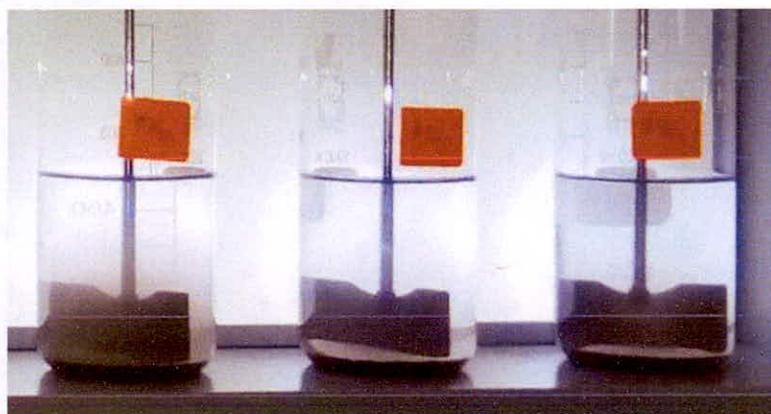


Figura 4.3.3: Vista cualitativa de la remoción de Turbiedad a una dosis de polvo de concha de abanico de 30mg/500mL

Al tratar de entender, en una primera aproximación, los posibles mecanismos mediante los cuales el polvo activado de las conchas de abanico adquiere la actividad funcional coagulante para remover turbiedad nos encontramos con algunos aspectos aún desconocidos relacionados a la bio-mineralización de la concha de abanico. Por ejemplo no se conocen los aspectos secuenciales, estructurales y funcionales de las proteínas contenidas en la exudación glicoproteica molusco que

contribuyen a conformar el bio-material calcáreo (Koyama et al., 2003, Marín et al., 2008). Tampoco se conocen los mecanismos mediante los cuales estas proteínas contribuyeron a la conformación de un bio-material extremadamente limpio, puro y altamente cristalino de CaCO_3 ; el mismo que por calcinación controlada se convirtió en CaO . Sin embargo, cuando este polvo entra en contacto con el agua pasa a formar el compuesto de Hidróxido de calcio Ca(OH)_2 , liberando posibles radicales como moléculas, átomos o iones con electrones no apareado (KASAHARA Ltd. 2014) que intervendrían de algún modo en los procesos coagulantes de remoción de turbiedad.

Considerando además que en los procesos de coagulación intervendrían los coloides negativos presentes en la turbiedad y los iones positivos presentes en el hidróxido de calcio del polvo activado de la concha de abanico, existirían posibilidades de mecanismos de cancelación de cargas eléctricas, traslapación de capas difusas de cargas positiva, intercambio iónico y posibles interacciones dipolo. A fin de tener una mayor comprensión de la electrocinética que generarían estas cargas se requieren de investigaciones específicas a mayor profundidad sobre este particular, utilizando equipo especializado que permita determinar la capa de Stern de cargas positivas adheridas a los coloides negativos presentes en la turbiedad, de tal forma que se pueda medir el potencial Z de este nuevo material coagulante.

4.3.4. REMOCIÓN DE *E. coli*

En la evaluación de la actividad funcional de la concha de abanico para remover *E. coli* se utilizaron los mismos valores de temperatura, tiempo de calcinación y dosis a los utilizados en la remoción de turbiedad de la sección anterior. Lo que varió fueron las muestras de agua, que para este caso fueron colectadas a la altura del puente Naranjal del río Cabana. Los resultados del ensayo de Juego de Jarras se muestran en la Tabla 4.3.4. En esta tabla se aprecia que para una población inicial de *E. coli* $E_i=720$ NMP/100mL, el ensayo de Jarras con tiempos de contacto señalados en la sección 3.1, lo redujo <1.8 NMP/100mL lo que representa una remoción de 99.75% del valor inicial.

Tabla 4.3.4: Remoción de *E. coli* por el polvo de la concha de abanico

Dosis (mg/500mL)	E_i	d_1	d_2	d_3
	0	30	30	30
<i>E. coli</i> (NMP/100mL)	720.0	<1.8	<1.8	<1.8
<i>E. coli</i> Promedio (NMP/100mL)			<1.8	

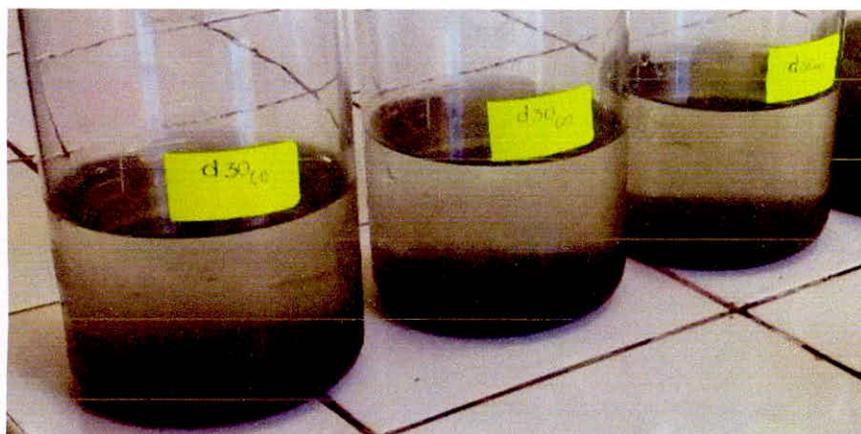


Figura 4.3.4: Vista de lodos precipitados en remoción de *E. coli* a una dosis de 30mg/500mL

Para tratar de explicar la remoción de *E. coli* por el polvo activado de la concha de abanico, de acuerdo a los resultados de este trabajo, se tomaron en cuenta dos aproximaciones. La primera, toma en cuenta las dimensiones del *E. coli* ($0.5\mu\text{m}\times 1\mu\text{m}$) que debido a su tamaño coloidal, han sido atrapados por el proceso de coagulación – floculación (Figura 4.3.4) y por lo tanto, han sido barridos conjuntamente con el lodo de la remoción de turbiedad (Arboleda, 2000). La segunda aproximación toma en cuenta la estructura externa de la pared celular de la bacteria (Buttice, 2012). Según estudios previos reportados (vander Wals et al., 1997) esta capa tiene una carga neta negativa, lo que le da a la bacteria su coloración Gram-negativo y a la vez su carga global negativa. Entonces la hidroxilización del polvo activado de la concha genera iones de calcio con carga positiva que tenderían a debilitar la pared celular de la bacteria.

4.3.5. REMOCIÓN DE ARSÉNICO

Las muestras de agua fueron colectadas a la altura del Puente del río Huandoval y su concentración de arsénico de 0.0315mgAs/L fue preparada en los Laboratorios de SEDALIB. Corrida esta muestra en el ensayo de Juego de Jarras con el tiempo de contacto señalado en la sección 3.1. se obtuvo el resultado que se muestra en la Tabla 4.3.5. Este resultado pone de manifiesto una potente actividad funcional para la concha de abanico para remover arsénico puesto que de un valor inicial de 0.0315mgAs/L lo redujo a 0.0006mgAs/L que representa una reducción de 98.1% de un valor inicial. Gráficamente esta reducción se aprecia en la Figura 4.3.5.

Tabla 4.3.5: Remoción de Arsénico por el polvo de la concha de abanico

Dosis (mg/500mL)	As_i	d_1	d_2	d_3
	0	30	30	30
Arsénico (mgAs/L)	0.0315	<0.0006	<0.0006	<0.0008
As Promedio (mgAs/L)		<0.0006		

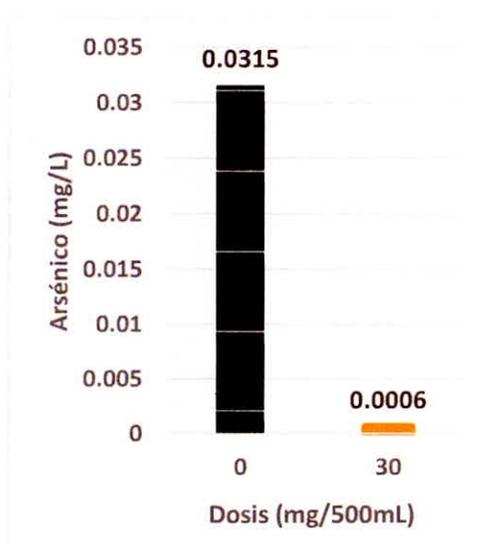


Figura 4.3.5: Valor promedio de remoción de arsénico por la dosis de 30mg/500mL

Para tratar de entender los posibles mecanismos que han permitido obtener los altos niveles de remoción de arsénico por el polvo activado de la concha de abanico, en primer lugar se debe tener presente que los procesos de precipitación, adsorción e intercambio iónico favorecen la remoción de arsénico (USEPA, 2000) y muy

especial la coagulación – floculación (Dong et al., 2009). En nuestro caso, el polvo activado de la concha de abanico, ha demostrado su funcionalidad coagulante – floculante en la remoción de turbiedad, en este proceso, simultáneamente habría removido arsénico. En el caso específico de adsorción, según Abdallah y Gagnon (2009), los iones disueltos de arsénico forman enlaces físicos y químicos sobre la superficie activada de las partículas del polvo de la concha de abanico; por otro lado, estos mismos autores sostienen que los altos contenidos de calcio contenidos en el polvo activado de la concha de abanico promueven la adsorción de arsénico e incrementan los efectos electrostáticos en los procesos de coagulación. Sin embargo se requerirían de estudios específicos acerca del área efectiva de reacción del polvo activado de la concha de abanico que permitan comprender y potenciar este nuevo coagulante natural frente a los convencionales de sales y sulfatos de fierro, aluminio y cobre (FOX, 2011).

4.4 PROPORCIONES DE CONFORMACIÓN DE LOS COMPUESTOS, DOSIS DE OPERACIÓN Y ACTIVIDAD FUNCIONAL

4.4.1 PROPORCIONES DE CONFORMACIÓN DEL COMPUESTO

Se conformaron cuatro compuestos con las siguientes proporciones: 1:1:1, 2:1:1, 3:1:1 y 3:2:1. El resultado de la conformación del primer compuesto 1:1:1 se muestra en la Figura 4.4.1. En la Figura 4.4.1(a) se muestran las proporciones de conformación. En la Figura 4.4.1 (b) se muestra la homogenización de las proporciones. En la Figura 4.4.1(c) se muestra la conformación en bolitas (2mm a 3mm). En la Figura 4.4.1 (d), se muestran el resultado después de haber sido secados y calcinados. Este mismo procedimiento se siguió para los tres restantes compuestos.



Figura 4.4.1. Compuesto 1:1:1. (a) Proporciones, (b) Homogenización, (c) Conformación y (d) Calcinación del compuesto

Los resultados de este proceso indican que la alta plasticidad de la arcilla permitió sostener las proporciones de concha de abanico y almidón. Además, las bolitas conformadas después de la calcinación a 850°C por 60 minutos no mostraron desintegración.

4.4.2 DOSIS DE OPERACIÓN

Para determinar la dosis de operación de los compuestos se tomó el compuesto 1:1:1. Las dosis ensayadas fueron: 90, 450, 810, 1170, 1530 y 1890 mg/500mL. Los tiempos de contacto lo señalan en la sección 3.1. Bajo estas condiciones se corrió en un ensayo de Juego de Jarras con los resultados que se presentan en la Tabla 4.4.2. En la primera fila de esta tabla aparece la turbiedad inicial con T_i y las dosis ensayadas desde d_1 hasta d_6 . En la segunda fila aparecen los valores de las dosis consideradas del compuesto en unidades de mg/500mL. En la tercera fila el resultado de la remoción de turbiedad, de cada una de las dosis consideradas, después de un ensayo de Juego de Jarras. De acuerdo a estos resultados, las dosis d_4 y d_6 están muy próximos y se decidió considerar la **dosis d_4 igual a 1170mg/500mL** como dosis de operación del compuesto 1:1:1. Igualmente se tomó esta dosis para los tres compuestos restantes.

Tabla 4.4.2: Remoción de Turbiedad para diferentes dosis del compuesto 1:1:1

Dosis (mg/500mL)	T_i	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	d_6
	0	90	450	810	1170	1530	1890
Turbiedad (UNT)	535.0	307	313	59.5	35.5	53.4	34.9

4.4.3. SELECCIÓN DE LA PROPORCIÓN DE MAYOR ACTIVIDAD FUNCIONAL EN REMOCIÓN DE TURBIEDAD

En la selección de la proporción de mayor actividad funcional para remover turbiedad se ensayaron las cuatro proporciones consideradas en el estudio. Las dosis fueron iguales a 11702mg/500mL, para los cuatro compuestos. El tiempo de contacto del Juego de fue señalado en la sección 3.1. Entre los resultados más relevantes de este ensayo se puede mencionar lo siguiente. Las proporciones 2:1:1 y 3:1:1 se desintegraron durante la mezcla rápida de 6 minutos a 100 rpm. Las proporciones 1:1:1 y 3:2:1 soportaron la corrida completa. Ambas mostraron altos

valores de su actividad para remoción de turbiedad como se muestra en la Tabla 4.4.3 y la Figura 4.4.3.

Tabla 4.4.3: Remoción de Turbiedad por los compuestos 1:1:1, 2:1:1, 3:1:1 y 3:2:1

Compuesto	<i>Ti</i>	1:1:1	2:1:1	3:1:1	3:2:1
Dosis (mg/500mL)	0	1170	1170	1170	1170
Turbiedad (UNT)	458.0	1.05	0.995	2.57	1.63



Figura 4.4.3: vista de la remoción de turbiedad de las proporciones ensayadas

Analizando los resultados de la Tabla 4.4.3 se puede apreciar que en el compuesto 1:1:1, la proporción de arcilla equipara a la proporción de la concha y le da consistencia al compuesto. La consistencia de esta proporción ya ha sido reportada por Chen et al. (2013). En esencia en esta proporción 1:1:1, los componentes puzolánicos del óxido de calcio equiparan a los componentes puzolánicos de silicio y aluminio presentes en la arcilla y generan la consistencia del compuesto.

En el caso del compuesto 2:1:1, la proporción de concha ha duplicado a la proporción de arcilla, y la capacidad aglomerante de la arcilla ya no puede soportar un mayor volumen de concha. En el compuesto 3:1:1, el caso es más dramático, las proporciones aglomerantes de calcio son demasiado altas con respecto a las proporciones aglomerantes de la arcilla.

En el compuesto 3:2:1, el incremento concha con respecto a la arcilla es 2:1, y bajo esta proporción las reacciones aglomerantes son adecuadas para dar

consistencia al compuesto. La actividad funcional de este compuesto para remover turbiedad es del orden de 99.64%. Por su consistencia y alta remoción de turbiedad se eligió a esta proporción **3:2:1** como la de mayor actividad funcional en remoción de turbiedad. Este mismo compuesto fue seleccionado para remover *E. coli* y arsénico.

4.4.4 REMOCIÓN DE *E. coli* POR EL COMPUESTO 3:2:1

En la remoción de *E. coli*, las muestras fueron del río Cabana, a la altura del Puente Naranjal con los tiempos de contacto señalados en la sección 3.1. Los resultados de remoción de *E. coli* por el compuesto 3:2:1 a una dosis de 1170mg/500mL se muestra en la Tabla 4.4.4.

Tabla 4.4.4: Remoción de *E. coli* por el compuesto 3:2:1

Compuesto	Ec_i	3: 2: 1	3: 2: 1	3: 2: 1
Dosis (mg/500mL)	0	1170	1170	1170
<i>E. coli</i> (NMP/100mL)	720.0	<1.8	<1.8	<1.8
<i>E. coli</i> prom. (NMP/100mL)			<1.8	

En esta tabla se puede apreciar que la remoción de *E. coli*, de un valor Inicial de 720 NMP/100mL fue removido a un valor menor a 1.8 NMP/100mL, lo que representa una remoción del orden de 99.75%.

Tomando como base el componente funcional del polvo activado de la concha de abanico, que dentro del compuesto está en una proporción de tres; este componente, estaría generando la multifuncionalidad de remover *E. coli* simultáneamente con la turbiedad. En relación a los posibles mecanismos de estos procesos serían similares a los analizados en el caso de la acción de la concha sola. Es decir que por el tamaño coloidal la bacteria *E. coli*, ésta sería atrapada en los procesos de coagulación – floculación del polvo de la concha de abanico y precipitaría junto a los lodos de remoción de turbiedad (Arboleda, 2000). De otro lado las cargas positivas generadas durante la hidroxilización del óxido de calcio activado presente en el polvo de la concha de abanico, producirían un aniquilamiento de las cargas negativas presentes en la pared celular de la bacteria *E. coli*. Este posible

aniquilamiento de cargas, produciría un debilitamiento de su pared protectora y por ende su eliminación (Buttice, 2012; van der wal et al., 1997).

4.4.5 REMOCIÓN DE ARSÉNICO POR EL COMPUESTO 3:2:1

En la remoción de arsénico por el compuesto 3:2:1 se utilizaron muestras de agua del río Huandoval colectadas a la altura del puente del mismo nombre. Los tiempos de contacto fueron los señalados en la sección 3.1 y la dosis fue de 1170mg/500mL. Los resultados de la corrida de Jarras se muestran en la Tabla 4.4.5.

Tabla 4.4.5: Remoción de arsénico por el compuesto 3:2:1

Dosis (mg/500mL)	As_i	3: 2: 1	3: 2: 1	3: 2: 1
	0	1170	1170	1170
Arsénico (mgAs/L)	0.0315	0.0023	0.0015	0.0006
As Promedio (mgAs/L)		0.00146		

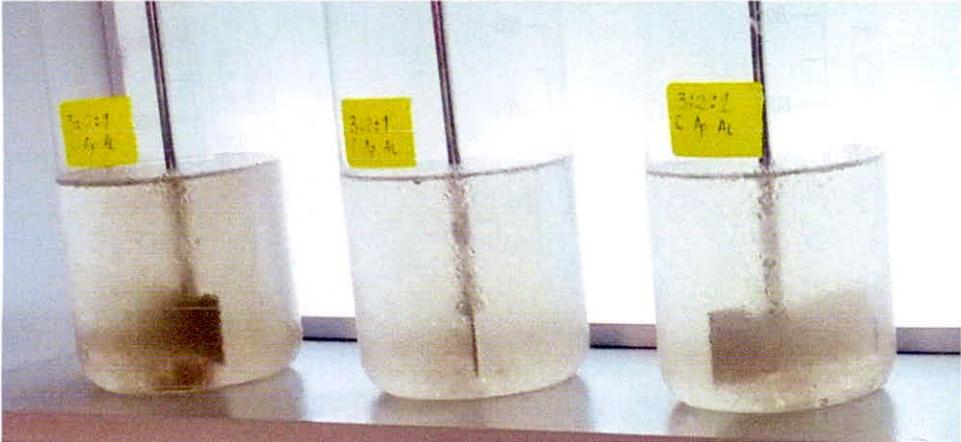


Figura 4.4.5: Vista de la remoción de arsénico por la proporción 3:2:1

Del análisis de los datos de la Tabla 4.4.5 se puede establecer que en promedio los niveles de remoción de arsénico por el compuesto 3:2:1 fue del orden de 99.54%. En la Figura 4.4.5 se puede apreciar el resultado de una potente actividad de remoción de turbiedad, similar al caso de la concha sola, en este caso del compuesto también estaría favoreciendo la remoción de arsénico (Dong et al., 2009).

La contribución del almidón dentro del compuesto fue reforzar su porosidad durante el proceso de calcinación. Esta porosidad estaría reforzando los procesos de adsorción (Abdallah y Gagnon, 2009); sin embargo se requieren mayores estudios de porosidad y sorción para cuantificar esta actividad de sorción del compuesto.

La proporción arcilla, además brinda el soporte estructural al compuesto, para el caso específico de la arcilla natural utilizada, el contenido de Goetita en un 10% (Dominguez, 2016) estaría contribuyendo a la remoción de arsénico a través de enlaces físicos y químicos los iones del arsénico y el fierro (Nga., 2005)

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1. CONCLUSIONES

1. Los análisis termogravimétricos permitieron identificar los siguientes intervalos de cambio de temperatura: de 700°C a 900°C para la concha de abanico, de 700°C a 900°C para la arcilla natural y de 700°C a 950°C para el compuesto 1:1:1. Los correspondientes análisis de absorción endotérmica de energía interna, por coincidencia, fue la misma para la concha de abanico, la arcilla natural y el compuesto 1:1:1 y correspondió al registro entre 750°C a 900°C. Dentro de este intervalo se seleccionó la temperatura de 850°C como la temperatura de calcinación de la concha sola y también del compuesto concha – arcilla – almidón.
2. Los análisis de fluorescencia de rayos X del polvo de la concha de abanico permitió determinar que el mayor porcentaje de su contenido (97.4%) es óxido de calcio. Mientras que el análisis estructural por difracción de rayos X muestra una estructura cristalina perfecta en sus fases de carbonato de calcio e hidróxido de calcio.

3. Para la concha de abanico sola se determinaron los siguientes parámetros: Temperatura de calcinación de 850°C, tiempo de calcinación de 60 minutos y dosis óptima de 30mg/500mL. Bajo estos parámetros se determinó su capacidad de remover alta turbiedad hasta un rango de 99.55%, remover *E. coli* hasta un 99.75% y remover arsénico hasta un 98.1%. Estos resultados demostraron la multifuncionalidad del polvo activado de la concha de abanico.
4. De los cuatro compuestos propuestos el de mayor actividad funcional correspondió a la proporción 3:2:1. Usando la misma temperatura y tiempo de calcinación de la concha sola, así como, una dosis de 1170mg/500mL se demostró que este compuesto removió turbiedad hasta un orden de 99.64%, *E. coli* hasta 99.75% y arsénico hasta 99.54%. Estos resultados demuestran la multifuncionalidad y potente actividad del compuesto 3:2:1 para remover turbiedad, *E. coli* y arsénico.

5.2. RECOMENDACIONES

1. Replicar el enfoque de la activación térmica de este trabajo para otras proporciones de conformación de compuestos con estos mismos materiales o a fines.
2. Respecto a la dosis y tiempos de contacto que generaron la multifuncionalidad del polvo activado de la concha de abanico se recomienda investigar dosis inferiores a 30mg/500mL a tiempos mayores de contacto aquí reportados. Igualmente se recomienda determinar el potencial Z de este bio material que permita comprender mejor su actividad coagulante.
3. Caracterizar el compuesto 3:2:1 en su morfología interna y capacidad de adsorción que permita dilucidar los mecanismos presente en su actividad funcional.
4. Evaluar el compuesto 3:2:1 en la operación de un punto rural de tratamiento de agua y realizar una certificación internacional de sus resultados antes de ser utilizado.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abdallah, A. M. & Gagnon, G. A. (2009). Arsenic removal from groundwater through iron oxyhydroxide coated waste products. *Can. J. Civ. Eng.* 36: 881-888.
- ANA (2011, Marzo 22). Hay escasez del Recurso Hídrico en la Vertiente del Pacífico. *El Comercio*, pp. A4.
- Andrade, F.A., Al-Qureshi, H.A., Hotza, H. (2011). Measuring the plasticity of clays: A review. *Applied Clay Science*, 51:1-7.
- Arboleda, V. J. (2000) Teoría y práctica de la purificación de agua (3° edición). Bogotá, *McGraw-Hill*.
- Atiqun, Md. R., Arifur, M. R., Samad, A. & Alam, A. M. S. (2008). Removal of Arsenic with Oyster Shell: Experimental Measurements. *Pak. J. And. Envirom. Chem.*, Vol 9, N° 2, 69-77.
- Boggiano, M. A. (2013). Los 10 países con más reservas de agua del mundo. *Tendencia actual*. Recuperado de <http://www.cartafinanciera.com/tendencia-actual/los-10-paises-con-mas-reservas-de-agua-del-mundo>
- Buarsi, A., Chaiyut, N., Lonyuenyong, V., Worawanitchapong, P., Tronyong, S., (2013). Calcium Oxide Derived from waste Shells of Mussel, Cockle, and Scallop as the Heterogeneous Catalyst for Biodiesel Production. Hindawi Publishing corporation. The Scientific World Journal. Article ID 460927, 7 pages. <http://dx.doi.org/10.1155/2013/460983>.
- Buttice, A. L. (2012). *Aggregation of Sediment and Bacteria with Mucilage from the Opuntia ficus-indica Cactus*. Doctoral dissertation. College of Engineering. University of South Florida, USA.
- Carlson, G. F., Jr.-Woodard, F. E., Wentworth, D. F. & Sproul, O. J. "Virus inactivation on clay particles in natural waters". *Jour WPCF*, 40:R89, (Feb. 1968).
- Chen, N., Zhang, Z., Feng, Ch., Sugiura, N., Li, M. & Chen, R. (2010). Fluoride removal from water by granular ceramic adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science*. 348, 579-584.
- Chen, N., Zhang, Z., Feng, Ch., Zhu, D., Yang, Y. & Sugiura, N. (2011). Preparation and characterization of porous granular ceramic containing dispersed aluminum and iron oxides as adsorbents for fluoride removal from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*. 186, 863-868.
- Chen, N., Hu, W., Feng, Ch. & Zhang, Z. (2013). Removal of Phosphorous from water using scallop Shell Synthesized Ceramic Biomaterials. *Envirom Earth sei*.
- Chung, B. T. (2012, Noviembre 20). Todos nuestros ríos están contaminados por pasivos mineros. *El Comercio*, pp. A12.
- Daigle, K. (2016, January). Death in the water. Arsenic poisoning from Wells is getting worse in India and other parts of Asia. *Scientific American*, 314, 42-51.

- Dong, L., Zinning, P. V., Cowen, J. P., Ming, L. C. (2009). Iron coated pottery granules for arsenic removal from drinking wáter. *Journal of Hazardous Materials*. 1-7.
- Dominguez, V.M. (2016). Remoción de arsénico de las aguas del Rio Huandoval utilizando un compuesto de arcilla, almidón y Fierro. Tesis de Título. Escuela de Ingeniería Civil. Uniiversidad San Pedro – Chimbote.
- Druc, I., Inokuchi, Shen, Z. (2013). Análisis de arcillas y material comparativo por medio tiempo de Difracción de Rayos X y Petrografía para Kuntur Wasi, Cajamarca, Perú. *Arqueología y Sociedad* N° 26, 2013:91-110.
- El Comercio (2012. Octubre 20). El 95% de industrias bota afluentes sin tratar a las redes de alcantarillado. *El Comercio*, pp. B5.
- ETIAN (2014). La Cobertura de Agua Potable en la Libertad. 8° *Encuentro Técnico Interamericano de Alto nivel*. Trujillo, Perú.
- FAO (1985) Suelo y psicultura de agua dulce. Capacitación: Volumen 6 – Suelo y psicultura de agua dulce. *Colección FAO – capacitación: 64-103*.
- Fox, D. I. (2011). *Cactus mucilage-assisted heavy metal separation: design and implementation*. Doctoral dissertation. College of Engineering. University of South Florida. USA
- Gamoudi, S., Srasra, S. (2017). Characterization of Tunisian clay suitable for pharmaceutical and cosmetic Aplications. *Applied Clay Science* 146:162-166.
- George, C. M., Sima, L., Arias, M., Mihalic, J., Cabrera, L., Danz, D., Checkley, W. & Gilman, R. (2014). Arsenic exposure in drinking water: an unrecognized health threat in Peru. *Bull World Health Organ*. 92, 572-656.
- Hashimoto, E. E. M. (2010). Como elaborar proyectos de investigación desde los tres paradigmas de la ciencia. *Universidad Nacional de Cajamarca. Oficina General de Investigación*.
- HIDRITEC (2011). Tratamiento de agua para consumo humano. Recuperado de <http://www.hidritec.com/hidritec/tratamientos-de-agua-para-consumo-humano>.
- INAIGEM (2016). Instituto Nacional de Investigación en Glaciares y Ecosistemas de Montaña. *Información institucional*.
- INEI (2013). Evaluación de la pobreza monetaria en el Perú al 2012. Recuperado de http://www.inei.gob.pe/DocumentosPublicos/Pobrezas_Exposición2013.pdf
- Jeong, M. K., Park, J. S., Song, S. H. & Jang, S. B. (2007). Characterization of antibacterial nanoparticles from the scallop, *Ptinopecten yessoensis*. *Biosci. Biotechnol. Biochem*. 71(9), 2242-2247.
- KASAHARA Industry Co, Ltd. (2014). Okhotsk calcium “Calcinated Scallop Shell Calcium”. Recuerado de https://alldocs.net/philosophy-of-money.html?utm_source=okhotsk-calcium-calcinated-scallop-shell-calcium
- Koyama, N., Sasaya, K. & Okuda, S. (2003). Bionic Design of The Scallop Shell Development of New Products that Apply Its Functions. *Hachinohe Institute of Technology*.

- Kuhn, T. S. (1962). *The structure of scientific revolutions* © 1962. University of Chicago Press.
- Lédo, P. G. S. (2008). *Flotação por ar dissolvido na clarificação de águas com baixa turbidez utilizando sulfato de alumínio e sementes de Moringa oleifera como coagulantes*. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Brasil.
- Lédo, G. P., Lima, F. K., Paulo, B. J. & Duarte, A. M. (2009). Estudio comparativo del Sulfato de Aluminio y Semillas de Moringa oleifera para Depuración de Aguas de Baja Turbiedad. Recuperado de http://www.scielo.el/cielo.php?pid=5071807642009000500002&scrip=sci_art_text
- Litter, M. I., Alarcón-Herrera, M. T., Arenas, M. J., Armienta, M. A., Avilés, M., Cáceres, R. E., Cipriani, H. N., Cornejo, L., Dias, L. E., Cirelli, A. F., Farfán, E. M., Garrido, S., Lorenzo, L., Morgada, M. E., Olmos-Márquez, M. A. & Pérez-Carrera, A. (2012). Small scale and household methods to remove arsenic from water for drinking purposes in Latin America. *Science of the Total Environment*. 429:107-122.
- Marín, F., Luquet, G., Marie, B. & Medokovic. (2008). Molluscan Shell proteins: primary structure, origen and evolution. *Curr Topics Deu Biol* (80), 209 - 276.
- Meliujin, S., Omelianovski, M. & Kutnetsov, L. V. (1969). Problemas filosóficos de la física contemporánea. Ed. México: Grijalbo, p.154.
- Ministerio de la Producción (2013). Cosecha de recursos hidrobiológicos procedentes de la actividad de Acuicultura, 2010 – 2011. Recuperado de <http://www.produce.gob.pe/index.php/estadística/acuicultura>.
- Mondal, P., Majumder, C. B., Mohanty, B. (2006). Laboratory based approaches for arsenic remediation from contaminated water: Recent developments. *Journal of Hazardous Materials*. 137: 464 - 479.
- Nga, T., Dangol, B., Murcott, S. & Shrestha, R. R. (2005). Kanchan Arsenic Filter. *Massachusetts Institute of Technology (MIT) an Environment and Public Health Organization (ENPHO)*. Kathmandu, Nepal.
- Osorio, A. A., Bazam, G.D., Carhuancho, A. M., Salas, N., Zarate, A. G., Lengua, C. R., Aguirre, M. R & Becerra, V. E. (2004). Aplicación de la Montmorillonita en la descontaminación de efluentes mineros. *Rev. Soc. Qui. Perú* 70. N°1, p. 18-26.
- Picasso, G. & Sun Kou, M. (2008). Aplicaciones tecnológicas de las arcillas modificadas. *Rev. Soc. Qui. Perú* V.74 n.1. Lima enero/marzo.
- PNUD-WWDR4 (2012). Presentación del informe mundial del agua. Programa Mundial de Evaluación de Recursos Hídricos. Recuperado de [http://Science.links.jp/j.cast\(article/200406/000020040604a0104557.hpt](http://Science.links.jp/j.cast(article/200406/000020040604a0104557.hpt)
- PRODUCE, 2014. Cosecha de Recursos Hidrobiológicos procedentes de la actividad de acuicultura por ámbito y especie en TM.

Análisis Térmico Diferencial – Arcilla en Polvo.



UNIVERSIDAD NACIONAL DE TRUJILLO
Departamento de Ingeniería de Materiales

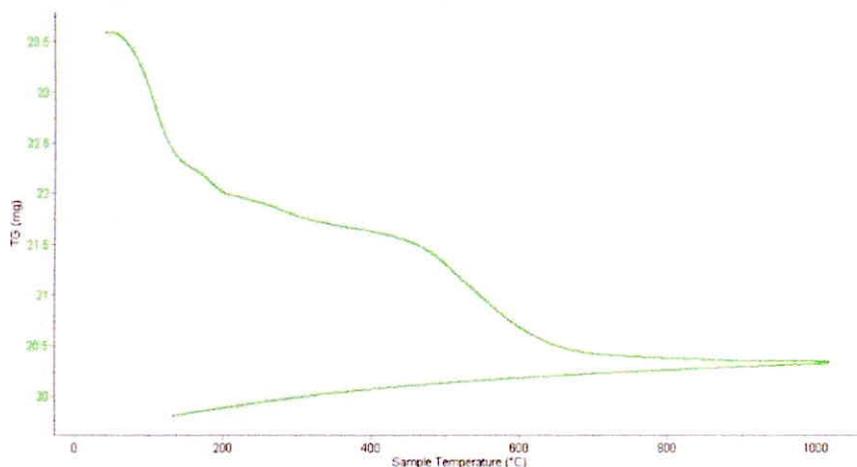
FACULTAD DE INGENIERÍA
Laboratorio de Polímeros

Trujillo, 17 de enero del 2018

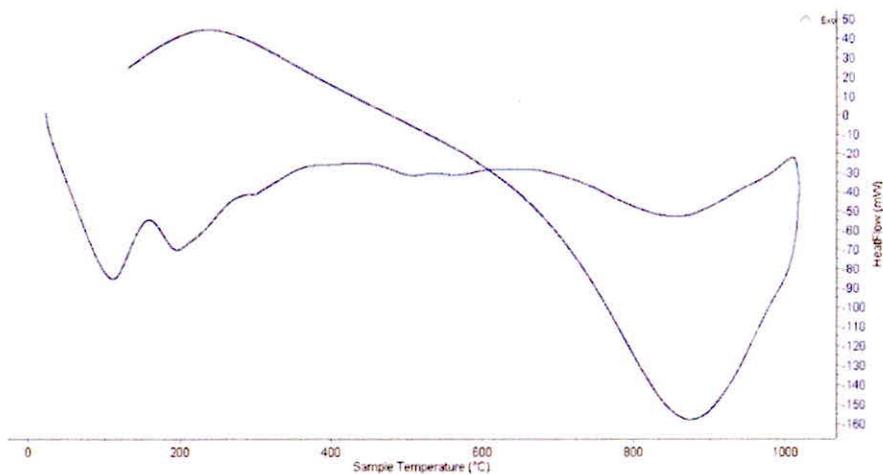
INFORME N° 127 - ENE 18

4. Resultados:

I- Curva de pérdida de masa - Análisis Termo gravimétrico.



II- Curva Calorimétrica ATD



Análisis Térmico Diferencial: Concha – arcilla – almidón.



UNIVERSIDAD NACIONAL DE TRUJILLO
Departamento de Ingeniería de Materiales

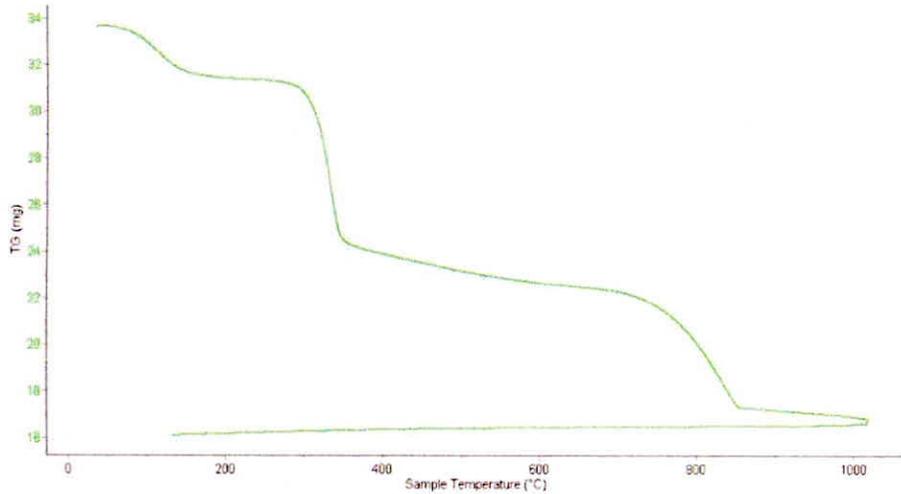
FACULTAD DE INGENIERÍA
Laboratorio de Polímeros

Trujillo, 17 de enero del 2018

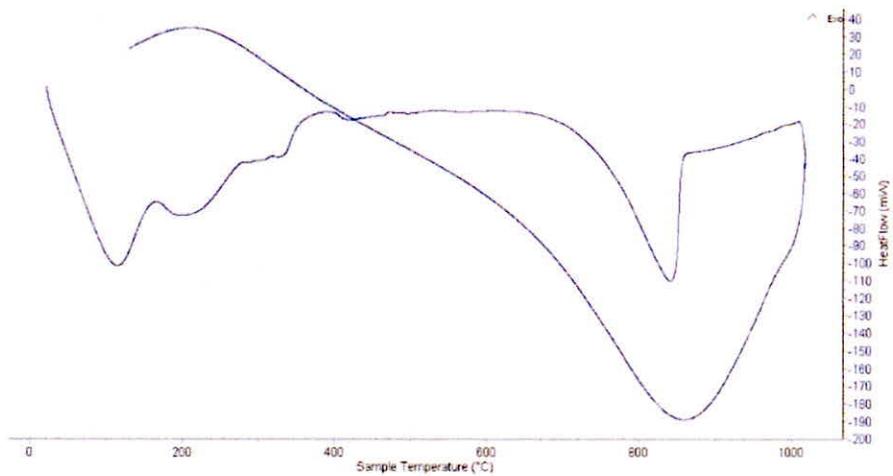
INFORME N° 128 - ENE 18

4. Resultados:

I- Curva de pérdida de masa - Análisis Termo gravimétrico.



II- Curva Calorimétrica ATD



Composición química de la concha de abanico:

Fluorescencia de Rayos X.



UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA
FACULTAD DE CIENCIAS
LABICER (Laboratorio N° 12)
ANÁLISIS QUÍMICO, CONSULTORÍA E INVESTIGACIÓN



INFORME TÉCNICO N° 0719 – 15 – LAB. 12

1. DATOS DEL SOLICITANTE
- 1.1 NOMBRE DEL SOLICITANTE : CESAR JULIAN BENITES
2. FECHA DE EMISIÓN : 15 / 06 / 2015
3. ANÁLISIS SOLICITADO : COMPOSICION QUIMICA
4. DATOS REFERENCIALES DE LA MUESTRA
- 4.1 IDENTIFICACIÓN DE LAS MUESTRAS : 04 MUESTRAS

MUESTRA	IDENTIFICACION
M1	CONCHA DE ABANICO

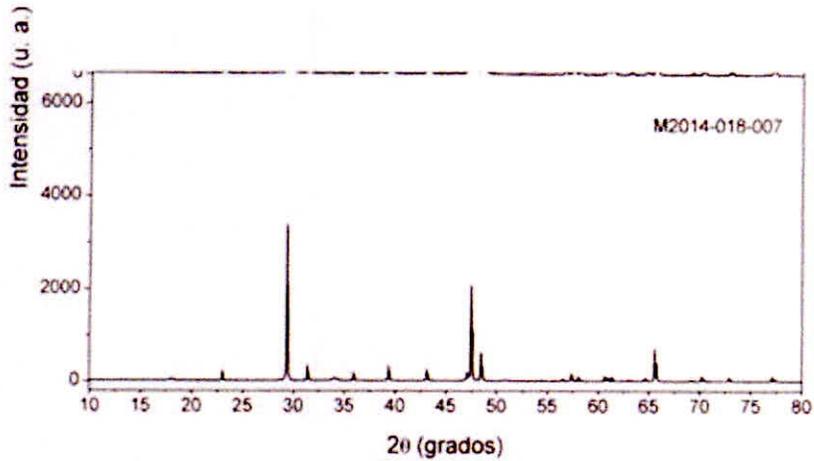
5. LUGAR DE RECEPCIÓN : Laboratorio N°12, Facultad de Ciencias
6. CONDICIONES AMBIENTALES : Temperatura: 24.3°C, Humedad relativa: 60%
7. EQUIPO UTILIZADO : Espectrómetro de Fluorescencia de Rayos X SHIMADZU, EDX-800HS.
8. RESULTADOS
- 8.1 RESULTADO DE LA COMPOSICION QUIMICA DE **MUESTRA M1**

COMPOSICIÓN QUÍMICA	RESULTADOS (%)	METODO UTILIZADO
Oxido de calcio (CaO)	97.743	Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X
Dióxido de Silicio (SiO ₂)	0.820	
Oxido de Potasio (K ₂ O)	0.740	
Oxido de Estroncio (SrO)	0.359	
Oxido de Hierro (Fe ₂ O ₃)	0.234	
Trióxido de Azufre (SO ₃)	0.095	
Materia Orgánica	0.010	

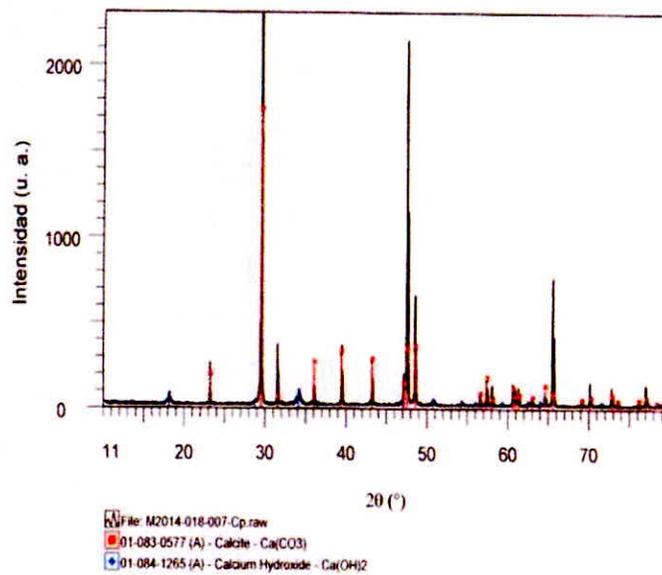
Composición estructural de la concha de abanico: Difractograma de Difracción de Rayos X.



UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS
Universidad del Perú, DECANA DE AMÉRICA
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS



Difractogramas de las muestras codificadas como "M2014-018-007".



Principales fases presentes en la muestra codificada como "M2014-018-007".

Multifuncionalidad del Polvo activado de Concha de abanico:



Remoción de turbiedad.

INFORME DE ENSAYO

IE0318009

RESULTADOS ANALÍTICOS

ENSAYOS FÍSICOQUÍMICOS:

Código Cliente	Pa	d30(1)	d30(2)	d30 (6)		
Código Laboratorio	0318007.001	0318007.002	0318007.003	0318007.007		
Tipo de Matriz	Agua Superficial	Agua de Proceso	Agua de Proceso	Agua de Proceso		
Descripción	RIO SANTA	RIO SANTA	RIO SANTA	RIO SANTA		
Fecha de muestreo	05/03/2018	05/03/2018	05/03/2018	05/03/2018		
Hora de muestreo	08:00	08:00	08:00	08:00		
Temperatura de muestreo (°C)	Ambiental		-	-		
	Agua		-	-		
Ensayo	Unidad	LDM	Resultados			
TURBIEDAD	UNT		458	0,997	2,22	1,00



Remoción *E. coli*.

INFORME DE ENSAYO

IE0318011

RESULTADOS ANALÍTICOS

ENSAYOS MICROBIOLÓGICOS:

Código Cliente	Pa	d 30(1)	d 30(2)	d 30(3)		
Código Laboratorio	0318009.001	0318009.002	0318009.003	0318009.004		
Tipo de Matriz	Agua Superficial	Agua de Proceso	Agua de Proceso	Agua de Proceso		
Descripción	RIO CABANA	RIO CABANA	RIO CABANA	RIO CABANA		
Fecha de muestreo	08/03/2018	08/03/2018	08/03/2018	08/03/2018		
Hora de muestreo	06:00	12:30	12:30	12:30		
Temperatura de muestreo (°C)	Ambiental		-	-		
	Agua		-	-		
Ensayo	Unidad	LDM	Resultados			
Escherichia Coli	NMP/100 ml	1,8	$7,2 \times 10^1$	< 1,8	< 1,8	< 1,8

Remoción de arsénico.

INFORME DE ENSAYO

IE0318013

RESULTADOS ANALÍTICOS

ENSAYOS FISIQUÍMICOS:

Código Cliente	Pa	d(30) (1)	d(30)(2)	d 30(3)		
Código Laboratorio	0318012.001	0318012.008	0318012.009	318012.010		
Tipo de Matriz	Agua de Proceso	Agua de Proceso	Agua de Proceso	Agua de Proceso		
Descripción	-	-	-	-		
Fecha de muestreo	15/03/2018	16/03/2018	16/03/2018	16/03/2018		
Hora de muestreo	11:00	13:00	13:00	13:00		
Temperatura de muestreo (°C)	Ambiental	-	-	-		
	Agua	-	-	-		
Ensayo	Unidad	LDM	Resultados			
Arsénico	mg As/L	0.0006	0.0315	< 0.0006	< 0.0006	0.0008

Selección del compuesto de mayor actividad funcional en la remoción de turbiedad.



INFORME DE ENSAYO

IE0318009

RESULTADOS ANALÍTICOS

ENSAYOS FÍSICOQUÍMICOS:

Código Cliente	Pa	1.1.1	2.1.1	3.1.1	3.2.1	
Código Laboratorio	0318007.001	0318007.008	0318007.009	318007.010	0318006.011	
Tipo de Matriz	Agua Superficial	Agua de Proceso	Agua de Proceso	Agua de Proceso	Agua de Proceso	
Descripción	RIO SANTA	RIO SANTA	RIO SANTA	RIO SANTA	RIO SANTA	
Fecha de muestreo	05/03/2018	05/03/2018	05/03/2018	05/03/2018	05/03/2018	
Hora de muestreo	08:00	08:30	08:30	08:30	08:30	
Temperatura de muestreo (°C)	Ambiental	-	-	-	-	
	Agua	-	-	-	-	
Ensayo	Unidad	LDM	Resultados			
TURBIEDAD	UNT	458	1.05	0.995	2.57	1.63

Multifuncionalidad del compuesto 3:2:1



Remoción de *E. coli*.

INFORME DE ENSAYO

IE0318011

RESULTADOS ANALÍTICOS

ENSAYOS MICROBIOLÓGICOS:

Código Cliente	Pa	3.2.1.(1)	3.2.1.(2)	3.2.1.(3)		
Código Laboratorio	0318009.001	0318009.005	0318009.006	0318009.007		
Tipo de Matriz	Agua Superficial	Agua de Proceso	Agua de Proceso	Agua de Proceso		
Descripción	RIO CABANA	RIO CABANA	RIO CABANA	RIO CABANA		
Fecha de muestreo	08/03/2018	08/03/2018	08/03/2018	08/03/2018		
Hora de muestreo	05:00	12:00	12:00	12:00		
Temperatura de muestreo (°C)	Ambiental	-	-	-		
	Agua	-	-	-		
Ensayo	Unidad	LDM	Resultados			
Escherichia Coli	NMP/100 ml	1.8	7.2×10^2	< 1.8	< 1.8	< 1.8

Remoción de arsénico en agua dulce superficial del río Huandoval.



INFORME DE ENSAYO

IE0318010

RESULTADOS ANALÍTICOS

ENSAYOS FISICOQUÍMICOS:

Código Cliente	Pa		
Código Laboratorio	0318010.001		
Tipo de Matriz	Agua Superficial		
Descripción	RIO HUANDOVAL		
Fecha de muestreo	11/03/2018		
Hora de muestreo	13:00		
Temperatura de muestreo (°C)	Ambiental	-	
	Agua	-	
Ensayo	Unidad	LDM	Resultados
Arsénico	mg As/L	0.0006	0.0065

Remoción de arsénico en agua dulce superficial sintética del río Huandoval.



**INFORME DE ENSAYO
IE0318013**

RESULTADOS ANALÍTICOS

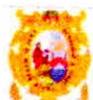
ENSAYOS FISICOQUÍMICOS:

Código Cliente	Pa	3.2.1.(1)	3.2.1.(2)	3.2.1.(3)		
Código Laboratorio	0318012.001	0318012.002	0318012.003	0318012.004		
Tipo de Matriz	Agua de Proceso	Agua de Proceso	Agua de Proceso	Agua de Proceso		
Descripción	-	-	-	-		
Fecha de muestreo	15/03/2018	16/03/2018	16/03/2018	16/03/2018		
Hora de muestreo	11:00	12:30	12:30	12:30		
Temperatura de muestreo (°C)	Ambiental		-	-		
	Agua		-	-		
Ensayo	Unidad	LDM	Resultados			
Arsénico	mg As/L	0.0006	0.0315	0.0023	0.0015	< 0.0006

ANEXO 2.

Referencia Domínguez, 2016.

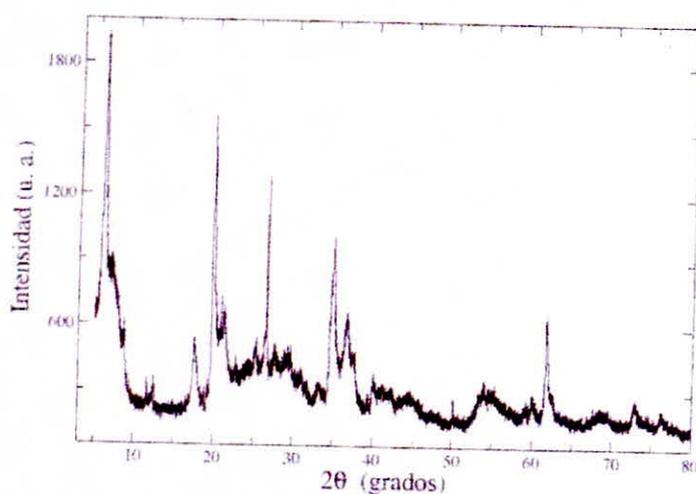
Difracción de Rayos X de la arcilla natural de Puma – Huaraz.



UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS

Universidad del Perú, DECANA DE AMÉRICA

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS



Difractograma de la muestra "M2016-062-001-a".

Cuantificación de las principales fases presentes en la muestra analizada.

Muestra	Fase	%W
M2016-062-001-a	<i>Goethite</i> (Fe+3O(OH))	10.0
	<i>Calcite</i> (Ca(CO ₃))	1.2
	<i>Montmorillonite (bentonite)</i> ((Na,Ca) _{0.3} (Al,Mg) ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ ·xH ₂ O)	79.5
	<i>Alternaric acid hydrate</i> (C ₂₁ H ₃₀ O ₈ ·H ₂ O)	3.0
	<i>Muscovite-1M, syn</i> (KAl ₂ Si ₃ AlO ₁₀ (OH) ₂)	4.3
	<i>Quartz, syn</i> (SiO ₂)	2.0