

UNIVERSIDAD NACIONAL DE TUMBES
FACULTAD DE CIENCIAS AGRARIAS
ESCUELA DE INGENIERÍA FORESTAL Y MEDIO
AMBIENTE



**MODIFICACIÓN DEL BIOCARBÓN DERIVADO DEL RAQUIS DE
BANANO MEDIANTE TRATAMIENTO HIDROTHERMAL CON
SOLUCIONES ACUOSAS DE ÁCIDO FOSFÓRICO Y SU EFECTO
SOBRE LA ADSORCIÓN DE ARSÉNICO Y PLOMO**

TESIS

Para Optar el Título Profesional de Ingeniero Forestal y Medio
Ambiente

.....
CASTILLO GONZALES, RICHARD NIXON
Autor

TUMBES, 2022

UNIVERSIDAD NACIONAL DE TUMBES
FACULTAD DE CIENCIAS AGRARIAS
ESCUELA DE INGENIERÍA FORESTAL Y MEDIO
AMBIENTE



**MODIFICACIÓN DEL BIOCARBÓN DERIVADO DEL RAQUIS
DE BANANO MEDIANTE TRATAMIENTO HIDROTERMAL CON
SOLUCIONES ACUOSAS DE ÁCIDO FOSFÓRICO Y SU EFECTO
SOBRE LA ADSORCIÓN DE ARSÉNICO Y PLOMO**

Tesis Aprobada en forma y estilo por:

Dr. Miguel Antonio Puestas Chully
Presidente

Mg. Alduvar Nectali Lopez Celi
Secretario

Mg. Jose Antonio silva chavez
Vocal

TUMBES, 2022

UNIVERSIDAD NACIONAL DE TUMBES
FACULTAD DE CIENCIAS AGRARIAS
ESCUELA DE INGENIERÍA FORESTAL Y MEDIO
AMBIENTE



**MODIFICACIÓN DEL BIOCARBÓN DERIVADO DEL RAQUIS
DE BANANO MEDIANTE TRATAMIENTO HIDROTHERMAL CON
SOLUCIONES ACUOSAS DE ÁCIDO FOSFÓRICO Y SU EFECTO
SOBRE LA ADSORCIÓN DE ARSÉNICO Y PLOMO**

**Los Suscritos Declaramos que la Tesis es Original en su
Contenido y Forma:**

Castillo Gonzales, Richard Nixon
Autor

Dr. Gerardo Juan F. Cruz Cerro
Asesor

Msc. John H. Rimaycuna Ramirez
Co-Asesor

TUMBES, 2022



UNIVERSIDAD NACIONAL DE TUMBES
FACULTAD DE CIENCIAS AGRARIAS
ESCUELA ACADÉMICO PROFESIONAL DE INGENIERIA
FORESTAL Y MEDIO AMBIENTE



.....
EX FUNDO FISCAL LA CRUZ-CAMPUS UNIVERSITARIO
SECRETARIA ACADÉMICA
TUMBES - PERU

ACTA DE SUSTENTACIÓN DE TESIS

En Tumbes, a los (24) días del mes de mayo de dos mil veintidós, se reunieron de manera virtual, en la plataforma Zoom a través del siguiente en lace <https://us02web.zoom.us/j/87020045312?pwd> los integrantes del jurado designados, según Resolución Decanal N° 030-2021/UNTUMBES-VRACAD-FCA-D (04-06-2021) y Resolución N° 042-2021/UNTUMBES-VRACAD-FCA-D (20-07-2021) donde se aprueba el Proyecto de Tesis y ratifica el jurado; con el objeto de evaluar la sustentación de la tesis denominada: **"Modificación del biocarbón derivado del raquis de banano mediante tratamiento hidrotermal con soluciones acuosas de ácido fosfórico y su efecto sobre la absorción de arsénico y plomo"**, para optar el Título de Ingeniero Forestal y Medio Ambiente. **Cuyo Asesor de la mencionada tesis es el Dr. Gerardo Juan Francisco Cruz Cerro.**

A las **dieciocho (18)** horas **cuarentaicinco (45)** minutos y, de acuerdo a lo estipulado en el Reglamento respectivo, el presidente del jurado dio por iniciado el acto.

Luego de la exposición del trabajo, la formulación de preguntas y la deliberación del jurado lo declararon **APROBADO** por **UNANIMIDAD** con el calificativo de **BUENO**.

Por lo tanto, el Bachiller: **CASTILLO GONZALES RICHARD NIXON**, queda apto para que el Consejo Universitario de la Universidad Nacional de Tumbes, le expida el Título Profesional de Ingeniero Forestal y Medio Ambiente de conformidad con lo estipulado en el Artículo 90 del Estatuto de la Universidad Nacional de Tumbes y a lo normado en el Reglamento de Grados y Títulos.

Siendo las **veinte (20)** horas, el presidente del jurado dió por concluido el presente acto académico y para mayor constancia de lo actuado firman en señal de conformidad todos los integrantes de este jurado, presentes en el acto de sustentación.

Dr. MIGUEL ANTONIO PUESCAS CHULLY
DNI N° 02660522
Presidente

Mg. JOSE ANTONIO SILVA CHAVEZ
DNI N° 41013171

Vocal

Mg. ALDUVAR NECTALI LOPEZ CELI
DNI N° 32826529
Secretario

DEDICATORIA

Es grato dirigirme especialmente en agradecer a Dios, por haberme dado la vida y permitirme el haber llegado hasta este momento el cual es muy importante en mi formación profesional.

Dentro de este recorrido de aprendizaje dedicó a mi abuela y madre Livia del Aguila por ser mi principal motor y motivo de seguir adelante y así mismo a mi abuela Nicida y mi tía Liset por ser fuentes de inspiración para poder superarme cada día más y así poder luchar para que la vida nos depare un futuro mejor.

Cabe mencionar a la familia Castillo por quienes con sus palabras de aliento no me dejaban caer para que siguiera adelante y siempre sea perseverante apoyándome de una u otra manera para seguir con mis ideales.

AGRADECIMIENTO

A la Universidad Nacional de Tumbes, por ser mi alma mater profesional y por permitirme el uso de sus ambientes y el análisis de muestras.

Al proyecto “Síntesis de puntos cuánticos de carbono (carbón quantum dots - CQDs) a partir de biomasa residual agroindustrial, mediante el uso de carbonización hidrotermal y/o microondas, con características técnicas adecuadas para su utilización en el transporte de biomoléculas” (contrato N° 398-2019-FONDECYT) financiado FONDECYT-CONCYTEC.

Al Dr. Gerardo Juan Francisco Cruz Cerro y al Msc. Rimaycuna Ramírez Jhon por todo el asesoramiento brindado, pues gracias a sus experiencias y conocimientos proporcionados se logró culminar esta tesis.

A la Msc. Gonzaga Sernaqué Angie, Madrid Guerrero Maritza y Moreno Medina Gustavo por su apoyo en el desarrollo de la tesis.

TABLA DE CONTENIDO

I. INTRODUCCIÓN	12
II. REVISIÓN DE LITERATURA (Estado del Arte)	14
III. MATERIALES Y MÉTODOS	19
3.1 Proceso de Producción del Biocarbón	19
3.1.1 Molienda de Raquis de Banano	19
3.1.2 Producción de Biocarbón	19
3.2 Modificación del Biocarbón Mediante Tratamiento Hidrotermal	20
3.3 Caracterización del Biocarbón de Raquis de Banano	20
3.3.1 Determinación del pH de Carga Cero	20
3.3.2 Determinación del Contenido de Humedad	21
3.3.3 Determinación del Contenido de Ceniza	21
3.3.4 Espectrofotometría Infrarrojo (FTIR)	22
3.3.5 Pruebas de Adsorción	22
3.3.5.1 Plomo	22
3.3.5.1.1 Cinética	22
3.3.5.1.2 Equilibrio	23
3.3.5.2 Arsénico	24
3.3.5.2.1 Cinética	24
IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	26
4.1 Rendimiento en la Producción de Biocarbón de Raquis de Banano	26
4.2 pH de Carga Cero (pH PZC)	26
4.3 Determinación del Contenido de Humedad	32
4.4 Determinación del Contenido de Ceniza	33
4.5 Espectrofotometría Infrarrojo	34
4.6 Pruebas de Adsorción	38
4.6.1 Plomo	38
4.6.1.1 Cinética	38
4.6.1.2 Equilibrio	43
4.6.2 Arsénico	49
4.6.2.1 Cinética	49
V. CONCLUSIONES	54
VI. RECOMENDACIONES	55

VII. BIBLIOGRAFÍA	56
VIII. ANEXO	66
8.1 Graficas de las pruebas de FTIR de las muestras del biocarbón la parte líquida.....	66
8.2 Panel Fotográfico	67

ÍNDICE DE GRAFICAS

Grafica 1. Determinación del pH de carga cero de concentración de 0 M con tiempo de 2,3 y 4 horas de tratamiento hidrotermal, siguiendo el método del pH drift. (A1) 0M-2h, (A2) 0M-3h, (A3) 0M-4h.	28
Grafica 2. Determinación del pH de carga cero de concentración de 1 M con tiempo de 2,3 y 4 horas de tratamiento hidrotermal, siguiendo el método del pH drift. (B1) 1M-2h, (B2) 1M-3h, (B3) 1M-4h.	29
Grafica 3. Determinación del pH de carga cero de concentración de 2 M con tiempo de 2,3y 4 horas de tratamiento hidrotermal, siguiendo el método del pH drift. (C1) 2M-2h, (C2) 2M-3h, (C3) 2M-4h.	30
Grafica 4. Determinación del pH de carga cero de concentración de 3 M con tiempo de 2,3y 4 horas de tratamiento hidrotermal, siguiendo el método del pH drift. (D1) 3M-2h, (D2) 3M-3h, (D3) 3M-4h.	31
Grafica 5. Determinación del contenido de humedad de las muestras de biocarbón de raquis de banano modificado mediante tratamiento hidrotermal modificado con ácido fosfórico.	33
Grafica 6. Determinación del contenido de ceniza de las muestras de biocarbón de raquis de banano modificado mediante tratamiento hidrotermal modificado con ácido fosfórico.	34
Grafica 7. FTIR de OM de la parte líquida concentrado (1A) y sólido (2A).....	36
Grafica 8. FTIR de 1M de la parte líquida concentrado (1B) y sólido (2B).	36
Grafica 9. FTIR de 2M de la parte líquida concentrado (1C) y sólido (2C).	37
Grafica 10. FTIR de 3M de la parte líquida concentrado (1D) y sólido (2D).	37
Grafica 11. Adsorción de plomo en (mg/g) con concentración de 0M de 2, 3 y 4 horas de tratamiento hidrotermal.....	39
Grafica 12. Adsorción de plomo en (mg/g) con concentración de 1M de 2, 3 y 4 horas de tratamiento hidrotermal.....	40
Grafica 13. Adsorción de plomo en (mg/g) con concentración de 2M de 2, 3 y 4 horas de tratamiento hidrotermal.....	40

Grafica 14. Adsorción de plomo en (mg/g) con concentración de 1M de 2, 3 y 4 horas de tratamiento hidrotermal.....	40
Grafica 15. Ajustes de los modelos aplicados en los datos de equilibrio de adsorción para plomo de 1M con 2, 3 y 4 de tratamiento hidrotermal. (1A) 1M-2h, (2A) 1M-3h, (3A) 1M-4h.	44
Grafica 16. Ajustes de los modelos aplicados en los datos de equilibrio de adsorción para plomo de 2M con 2, 3 y 4 de tratamiento hidrotermal. (1B) 2M-2h, (2B) 2M-3h, (3B) 2M-4h.	45
Grafica 17. Ajustes de los modelos aplicados en los datos de equilibrio de adsorción para plomo de 3M con 2, 3 y 4 de tratamiento hidrotermal. (1C) 3M-2h, (2C) 3M-3h, (3C) 3M-4h.	46
Grafica 18. Adsorción de arsénico en (mg/g) con concentración de 0M de 2, 3 y 4 horas de tratamiento hidrotermal.....	50
Grafica 19. Adsorción de arsénico en (mg/g) con concentración de 1M de 2, 3 y 4 horas de tratamiento hidrotermal.....	51
Grafica 20. Adsorción de arsénico en (mg/g) con concentración de 2M de 2, 3 y 4 horas de tratamiento hidrotermal.....	51
Grafica 21. Adsorción de arsénico en (mg/g) con concentración de 3M de 2, 3 y 4 horas de tratamiento hidrotermal.....	52
Grafica 22. FTIR de 0 M (A) y 1 M (B) de la parte líquida.	66
Grafica 23. FTIR de 2 M (C) y 3 M (D) de la parte líquida.	66

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Ecuaciones no lineales de los modelos de cinética.....	23
Tabla 2. Ecuaciones no lineales de los modelos de equilibrio.....	24
Tabla 3. Ecuaciones no lineales de los modelos de cinética.....	25
Tabla 4. Rendimiento de Producción de Raquis de Banano.	26
Tabla 5. Parámetros obtenidos por la aplicación de diferentes modelos no lineales de cinética para la adsorción de plomo.	42
Tabla 6. Parámetros obtenidos por la aplicación de los diferentes modelos.....	48
Tabla 7. Parámetros obtenidos por la aplicación de diferentes modelos no lineales de cinética para la adsorción de arsénico.....	53

RESUMEN

En esta investigación el objetivo principal fue la modificación del biocarbón de raquis de banano con ácido fosfórico mediante tratamiento hidrotermal para evaluar su efecto sobre la adsorción de plomo y arsénico. Para ello se produjo biocarbón de raquis de banano en un horno tubular en una atmósfera de N_2 a $600\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas, para luego modificarlo con concentraciones de 1, 2 y 3 M de ácido fosfórico mediante tratamiento hidrotermal a $150\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2, 3 y 4 horas. Se realizaron los análisis básicos para caracterizar el material como pH de carga cero (pH PZC), contenido de humedad y ceniza, FTIR y pruebas de adsorción. De los resultados de las pruebas de adsorción con plomo el material con tratamiento hidrotermal sin la adición de ácido fosfórico de 0M tuvo una alta capacidad de adsorción máxima de 70 a 71 mg/g de plomo, mientras que el material con tratamiento hidrotermal con adición de ácido fosfórico de 1, 2 y 3 M alcanzaron una capacidad de adsorción máxima de 30 a 50 mg/g de plomo. Así mismo en las pruebas de adsorción de arsénico el material con tratamiento hidrotermal sin la adición de ácido fosfórico de 0M tuvo una alta capacidad de adsorción máxima de 55 a 57 mg/g de arsénico, mientras que el material con tratamiento hidrotermal con adición de ácido fosfórico de 1, 2 y 3 M, el de 3M tuvo una capacidad adsorción máxima de 53 a 54 mg/g de arsénico. El tiempo de tratamiento hidrotermal tuvo una influencia en la capacidad de adsorción, mientras que la modificación con la adición de ácido fosfórico reduce la capacidad de adsorción de plomo. Por otra parte, para el arsénico una mayor concentración de adición de ácido fosfórico y un mayor tiempo de tratamiento hidrotermal mejora la capacidad de adsorción.

Palabras claves: Biocarbón, Modificación, Adsorción, Hidrotermal.

ABSTRACT

In this research, the main objective was the modification of biochar from banana stems with phosphoric acid by hydrothermal treatment to evaluate its effect on the adsorption of lead and arsenic. For this, biochar was produced from banana rachis in a tubular oven in an atmosphere of N₂ at 600 °C for 2 hours, and then modified with concentrations of 1, 2 and 3 M of phosphoric acid by hydrothermal treatment at 150 °C for 2 hours, 3 and 4 hours. Basic analyzes were performed to characterize the material such as zero charge pH (pH PZC), moisture and ash content, FTIR and adsorption tests. From the results of the adsorption tests with lead, the material with hydrothermal treatment without the addition of 0M phosphoric acid had a high maximum adsorption capacity of 70 to 71 mg/g of lead, while the material with hydrothermal treatment with the addition of 1, 2 and 3 M phosphoric acid reached a maximum adsorption capacity of 30 to 50 mg/g of lead. Likewise, in the arsenic adsorption tests, the material with hydrothermal treatment without the addition of 0M phosphoric acid had a high maximum adsorption capacity of 55 to 57 mg/g of arsenic, while the material with hydrothermal treatment with acid addition phosphoric of 1, 2 and 3 M, the 3M had a maximum adsorption capacity of 53 to 54 mg/g of arsenic. The hydrothermal treatment time had an influence on the adsorption capacity, while the modification with the addition of phosphoric acid reduces the adsorption capacity of lead. On the other hand, for arsenic, a higher concentration of phosphoric acid addition and a longer hydrothermal treatment time improve the adsorption capacity.

Keywords: Biochar, Modification, Adsorption, Hydrothermal.

I. INTRODUCCIÓN

Las emisiones de metales pesados son el resultado de una mayor industrialización y desarrollo económico en muchas regiones y tienen impactos ambientales adversos (Jayaprakash et al., 2010). Los metales pesados son una preocupación ambiental primordial, ya que no son biodegradables, son tóxicos y tienen comportamientos de bioacumulación (Ali et al., 2019; Briffa et al., 2020; Tchounwou et al., 2012) Además, la contaminación por metales pesados representa una grave amenaza para el medio acuático (Giri & Singh, 2015). Por ello estos últimos años ha sido testigo de un auge en los estudios de adsorción ambiental sobre la eliminación por adsorción de los contaminantes de la fase acuosa (Tan & Hameed, 2017).

Cabe mencionar que se reportan la presencia de metales pesados en el río Tumbes tales como el manganeso (Mn), el arsénico (As), el cromo (Cr), el zinc (Zn), el plomo (Pb), el cobre (Cu) y el fósforo (P) ingresan continuamente al sistema acuático de fuentes antropogénicas como: descarga de aguas residuales domésticas, agrícolas, acuícolas, mala disposición de residuos sólidos y aguas de la minería informal e ilegal en la parte alta de la Cuenca Tumbes.

Siendo estas fuentes contaminantes un gran problema para las poblaciones rurales establecidas en las márgenes del Río Tumbes, quienes captan agua directamente del río para consumo humano. Estos causan graves amenazas para el ecosistema y la salud humana debido a su larga persistencia, toxicidad, acumulación y magnitudes biológicas: la concentración de metales aumenta en un organismo y más allá del límite tolerable en la cadena alimentaria (Hosono et al., 2011).

Por estas razones en estos últimos años han sido testigo de un auge en los estudios de adsorción ambiental sobre la eliminación por adsorción de contaminantes de la fase acuosa (Tan & Hameed, 2017). La producción de biocarbón a través de la pirolisis de los residuos agrícolas tiene muchas superioridades y oportunidades, que incluyen gran cantidad, amplias fuentes y grandes campos de aplicación (X. Yang et al., 2018). Entre los diversos materiales carbonosos, el biocarbón merece ser destacado por su estabilidad, ausencia de toxicidad, bajo costo y una buena

capacidad de adsorción (Aslam et al., 2019). Además, algunos autores decidieron impregnar biocarbón de biomasa residual con ácido fosfórico para mejorar su capacidad de adsorción en metales pesados demostrando que tenían un excelente rendimiento de adsorción (Hao et al., 2014; Tang et al., 2021; Zeng et al., 2021).

El objetivo de la presente investigación, fue evaluar la eficacia de la modificación del biocarbón derivado del raquis de banano mediante tratamiento hidrotermal con soluciones acuosas de ácido fosfórico y su efecto sobre la adsorción de arsénico y plomo siendo una alternativa de uso de una tecnología sostenible y de costos bajos para el tratamiento de las aguas contaminadas donde se podrá acceder a una captación de agua potable para mejorar la calidad de agua y la calidad de vida de las poblaciones rurales y de las áreas más alejadas que se encuentran expuestas y vulnerables de riesgo en su bienestar y en su salud.

II. REVISIÓN DE LITERATURA (Estado del Arte)

Uno de los retos del siglo XXI es mitigar el impacto ambiental producido por los metales pesados provenientes de actividades antropogénicas de sectores industriales, como: explotaciones mineras, fotografía, cerámicas, pinturas, galvanoplastia, electrónica y curtiembres, entre otras (Tecnura, 2016). Esto se debe a que dichos contaminantes inorgánicos no se biodegradan, se bioacumulan y se biomagnifican a lo largo de la cadena trófica, trayendo impactos negativos al ecosistema (Londoño Franco et al., 2016).

Las aguas dulces del planeta vienen siendo impactadas por los relaves mineros (Huaranga Moreno et al., 2012), debido a las grandes cantidades de agua que utilizan para obtener los metales deseados (M. Guerra & Zaldumbide, 2010). No obstante, durante las últimas décadas, la calidad del agua se ha visto afectada negativamente por una población en continuo aumento, una rápida industrialización, una creciente urbanización y una utilización descuidada de los recursos naturales (Carolin et al., 2017; Vardhan et al., 2019). Los iones de metales pesados se encuentran entre los contaminantes más liberados y, por esta razón, son particularmente preocupantes (Azimi et al., 2017). Los metales pesados y metaloides son elementos que presentan una densidad atómica superior a 4 g / cm^3 ; por lo tanto, incluyen cobre (Cu), cadmio (Cd), zinc (Zn), plomo (Pb), mercurio (Hg), arsénico (As), plata (Ag), cromo (Cr), hierro (Fe) y platino (Pt) elementos del grupo. Estos elementos metálicos tóxicos se liberan diariamente al agua a partir de diversas fuentes naturales y antropogénicas. En varios lugares del mundo, las concentraciones promedio de Cr, Mn, Fe, Co, Pb, Ni, As y Cd que se encuentran en los cuerpos de agua superficiales están muy por encima de los valores máximos permitidos para el agua potable (Cabral Pinto et al., 2019; Cabral Pinto & Ferreira da Silva, 2018; Kumar et al., 2020; Pinto et al., 2019; Prasad et al., 2021).

Los metales pesados no son biodegradables; por lo tanto, tienden a bioacumularse, que es su aumento con el tiempo de la concentración en organismos vivos (Fu & Wang, 2011; Kumar et al., 2020; Vardhan et al., 2019). Ellos son también persistentes y puede afectar directa o indirectamente a varios organismos debido a

la biomagnificación. Muchos iones de metales pesados son tóxicos o cancerígenos. Incluso en concentraciones muy bajas, pueden inducir daños en múltiples órganos que afectan a los pulmones, riñones, hígado, próstata, esófago, estómago y piel, y también puede causar trastornos y enfermedades neurodegenerativas, como las enfermedades de Alzheimer y Parkinson (Cabral Pinto & Ferreira da Silva, 2018; Jaishankar et al., 2014; Yuan et al., 2016). Los metales también pueden afectar a los organismos acuáticos (fitoplancton, zooplancton y peces), acumulándose en varios órganos y causando daño oxidativo, alteración endocrina y depresión del sistema inmunológico, lo que también puede afectar la supervivencia y el crecimiento (F. Guerra et al., 2012; Le et al., 2019). Estos efectos, así como los posibles impactos ecológicos de los metales pesados, requieren el desarrollo de tecnologías para eliminarlos del agua de manera eficiente.

Las aguas del río Tumbes se ven afectadas por la contaminación de metales pesados, debido que en la zona alta de la cuenca vienen realizando actividades para la extracción de oro y plata (Mora et al., 2016). además, se demuestra que el agua en zona sometida a una alta presión minera no es apta para el consumo humano porque supera los límites permisibles de la norma de calidad ecuatoriana encontrándose altas concentraciones de metales pesados (Reyna, 2014). En la naciente el río binacional Puyango - Tumbes se han realizado estudios donde se ha encontrado 29 µg/l de plomo y 12 µg/l de arsénico superando los estándares de calidad de agua (Fernandez, 2018).

El arsénico (As) se ha convertido en un importante problema de salud mundial en las últimas décadas debido a su grave impacto en la salud humana (Quispe, 2021). Aunque el problema de la contaminación por As ha sido bien estudiado en algunos de los países latinoamericanos que tienen una larga historia de contaminación. La contaminación del agua por arsénico puede ocurrir naturalmente o como consecuencia de actividades humanas como la minería (Bundschuh et al., 2012). En Perú, las normas reguladoras nacionales vigentes para el arsénico en el agua potable se basan en el límite recomendado por la OMS; sin embargo, se sabe poco sobre el alcance de la contaminación por arsénico del agua potable y sobre sus

implicaciones para la salud en el país (George et al., 2014). La Autoridad Nacional del Agua del Perú encontró concentraciones de As que alcanzaron hasta $1174 \mu\text{g L}^{-1}$ en el agua filtrada del río Tumbes entre 2011 y 2016 (Maria del Rosario Silva Puelles, 2018). La exposición humana al As después de beber agua contaminada se asocia comúnmente con resultados de toxicidad aguda y efectos crónicos que van desde lesiones cutáneas hasta cáncer (Monteiro De Oliveira et al., 2021). La toxicidad del As se desencadena por la inactivación de varias enzimas, especialmente las relacionadas con la síntesis y reparación del ADN, y en la producción de energía para las células (Souza et al., 2019). Así mismo al inhalarse se distribuye en 24 horas por el organismo en varios órganos depositando en ellos como tioarsenitos de proteína; los arsenicales se almacenan principalmente en el hígado, riñón, pared del tracto gastrointestinal, bazo y pulmón (Schroeder & Balassa, 1966).

El Plomo (Pb) es el segundo metal más tóxico después del arsénico (As), comprende el 0,002% de la corteza terrestre (Arias et al., 2010). El Pb ha sido un tema de interés para los científicos ambientales debido a su efecto tóxico en plantas, animales y humanos. Un aumento en varias actividades industriales relacionadas con el Pb y el uso de productos que contienen Pb como agroquímicos, aceite y pintura, minería, etc. contaminación del medio ambiente y, por tanto, puede entrar en la cadena alimentaria. Siendo uno de los más tóxicos metales pesados, la ingestión de Pb a través de la cadena alimentaria ha demostrado ser un peligro potencial para la salud de las plantas y los seres humanos (Kumar et al., 2020). Según el mecanismo de tolerancia, las diferentes concentraciones de Pb se acumulan en la cadena alimentaria y causan diferentes magnitudes de peligros para la salud que afecta el comportamiento, el rendimiento cognitivo, el crecimiento posnatal, retrasa la pubertad y reduce la capacidad auditiva en lactantes y niños. En los adultos, el Pb causa problemas cardiovasculares, del sistema nervioso central, renales y de fertilidad. Durante el embarazo, el Pb también puede obstaculizar el crecimiento fetal en la etapa inicial. En las especies de plantas de consumo humano han mostrado diferentes niveles de bioacumulación, tolerancia y toxicidad para los seres vivos (Kumar et al., 2020).

Para minimizar estos riesgos para la salud basados en metales pesados, se encuentran disponibles diferentes opciones de remediación para reducir la concentración de metales pesados. El biocarbón es una rama importante, que es la producción de sólidos a partir de la Pirólisis de biomasa (W. Yang et al., 2020). El biocarbón es una alternativa prometedora al carbón activado debido a su alta área de superficie específica, contenido de componentes no carbonizados, estructura porosa y alta variabilidad de los grupos funcionales de la superficie (Rajec et al., 2016). Sin embargo, la tecnología de producción de biocarbón a través de la pirolisis de los desechos agrícolas tiene muchas superioridades y oportunidades, que incluyen gran cantidad, amplias fuentes y grandes campos de aplicación (X. Yang et al., 2018). El biocarbón preparado se puede utilizar en el tratamiento de aguas residuales, remediación de suelos, relleno de filtros, etc., y su producción a partir de biomasa es un método de tratamiento de biomasa eficiente y respetuoso con el medio ambiente (Zhou et al., 2021).

La modificación del biocarbón, incluida la oxidación de la superficie, la impregnación de óxido metálico y la funcionalización, se puede realizar para modificar las propiedades físicas y químicas del biocarbón para adaptarse mejor a las necesidades ambientales (Ahmed et al., 2016). La activación ácida es sin duda un medio esencial para la aplicación posterior de regular las propiedades fisicoquímicas del biocarbón mediante la importación de grupos funcionales ácidos en la superficie del biocarbón. La eliminación de impurezas metálicas es la razón central de la modificación ácida del biocarbón, en el que los grupos funcionales ácidos alteran en gran medida las propiedades físicas y químicas del biocarbón. El ácido fuerte podría fortalecer la capacidad de adsorción del biocarbón modificado aumentando el tamaño de la superficie y la cantidad de grupos funcionales conectados en la superficie del biocarbón. La activación ácida podría disminuir el valor de pH del biocarbón, por lo que el biocarbón a un pH más bajo tiene una amplia perspectiva de aplicación en suelos calcáreos alcalinos. En comparación con otros métodos de activación, el biocarbón modificado con ácido tiene una superficie más pequeña, lo que puede ser el resultado de una falla en la estructura de los poros. Sin embargo, en comparación con otros procesos de modificación, el contenido de

oxígeno del biocarbón modificado con ácido ha aumentado (Zhou et al., 2021). El biocarbón modificado derivado de H_3PO_4 tiene una superficie más grande y más grupos funcionales que contienen oxígeno, lo que conduce a una mayor adsorción de algunos iones de metales pesados que el biocarbón crudo (Panwar & Pawar, 2020).

III. MATERIALES Y MÉTODOS

En este capítulo se desarrolla todas las técnicas y métodos que se aplicaron en el desarrollo de esta investigación, desde la producción del biocarbón, hasta la impregnación con ácido fosfórico mediante tratamiento hidrotermal, así como su aplicación en la adsorción mediante pruebas de equilibrio y cinética de plomo y arsénico.

3.1 Proceso de Producción del Biocarbón

3.1.1 Molienda de Raquis de Banano

Se procedió a seleccionar el raquis de banano como materia prima que fue lavado con agua para eliminar las impurezas, luego fue cortado para realizar el secado en una estufa (*Memmert SNB 400*). Por 72 horas a 100 °C.

La materia prima completamente seca fue triturada hasta alcanzar un tamaño de partícula entre 0,5 y 1,0 mm con un molino mecánico que se encuentra ubicado en el distrito de Corrales-Tumbes. Luego, el material fue llevado al Laboratorio de Análisis Ambiental-UNTUMBES donde se almaceno en un lugar fresco y con temperatura controlada para evitar su deterioro.

3.1.2 Producción de Biocarbón

Para la producción del biocarbón se utilizó como materia prima, raquis de banano con tamaño de partícula inicial de 0,50, siguiendo la secuencia de Cruz et al.(2015, 2020), la muestra se colocó en un tubo de acero inoxidable para luego ser introducido en un reactor adaptado a un horno tubular (*Nabertherm GmbH, Alemania, model R 120/500/12*) con inyección de nitrógeno gas a 600 °C durante 2 h de pirolisis . Finalmente, el material fue lavado con solución acida (0,25 N de HCl) reposando por un periodo de 45 min y posteriormente seguir siendo lavado con agua destilada, después el material fue secado por 24 horas a 100 °C hasta tener peso constante.

3.2 Modificación del Biocarbón Mediante Tratamiento Hidrotermal

Para la modificación se utilizó biocarbón de raquis de banano de un tamaño de partícula de $<0,5$ mm y como agente precursor una solución de ácido fosfórico (H_3PO_4) a concentraciones de 0, 1, 2 y 3 M, dichas muestras fueron impregnadas en proporción 1/14 m/v, por 1 g de biocarbón se utiliza 14 ml de solución en un Reactor de Tratamiento Hidrotermal por periodos de tiempo de 2, 3 y 4 horas, con temperatura de 150 ± 2 °C, con una presión variable entre 2 a 5 bar y agitación constante de 200 rpm con la ayuda de un agitador magnético (*Ingenieurbüro CAT M. Zipperer GmbH*), finalizado el proceso se separa la parte líquida que luego es almacenado en tubos de ensayo de 50 ml con tapa hermética para quedarnos con la parte sólida y colocarlo en la estufa a 90 °C por 24 horas.

3.3 Caracterización del Biocarbón de Raquis de Banano

3.3.1 Determinación del pH de Carga Cero

Para la determinación del pH de carga cero, se utilizó el método del pH *drift*, donde se preparó una solución de nitrato de potasio (KNO_3) 0,1 M, que fue saturada con nitrógeno gas por 30 min. Esta solución fue dividida en 8 matraces Erlenmeyer con 50 ml de solución, para después ajustar el pH de 3 a 10, usando soluciones diluidas de hidróxido de sodio (NaOH) y ácido sulfúrico (H_2SO_4); luego se agregan 0,1 g de biocarbón en cada uno de los matraces y se colocan agitación constante por 48 horas en un agitador mecánico orbital (*GFL 3015*). posteriormente se recolectó una alícuota de cada matraz y se filtró utilizando papel filtro Whatman N° 42, con jeringas de 20 ml, finalmente se procede a medir el pH final utilizando el multiparametro (*Multi 3620 IDS*). El pH de carga cero se determinó graficando la intersección de las curvas del pH inicial versus pH final.

3.3.2 Determinación del Contenido de Humedad

Para la determinación de contenido de humedad se utilizó como referencia las normas ASTM D 2867 – 04, utilizando el método de prueba de secado al horno. en la cual indica que se debe pesar una porción de pesos de 0,5 g en placas Petri de cada una de las muestras de biocarbón de raquis de banano modificado mediante tratamiento hidrotermal con ácido fosfórico de 0M, 1M, 2M y 3M en la balanza analítica. Seguidamente, se colocó el material con la muestra del biocarbón en la estufa (*Memmert SNB 400*), a una temperatura de 105 °C por un lapso de 24 horas, culminado el tiempo se colocó de manera rápida y cuidadosa en el desecador para evitar que gane la humedad del ambiente, finalmente se dejó enfriar y se pasó a pesar en la balanza analítica, donde se registraron los pesos y se reemplazaron en la siguiente fórmula:

$$\text{Contenido de Humedad \%} = [(C - D) / (C - B)] * 100$$

Donde:

B = peso de la placa (g).

C = peso de la placa más la muestra original (g).

D = pesa de la placa más muestra seca (g).

3.3.3 Determinación del Contenido de Ceniza

Para la determinación del contenido de ceniza del biocarbón de raquis de banano modificado mediante tratamiento hidrotermal con concentraciones de ácido fosfórico de 0 M, 1M, 2M y 3M, se utilizó como referencia las normas ASTM D 2866 – 94 (*Re-aprobado 2004*). Se utilizaron crisoles secos y limpios para la determinación de ceniza, se colocó en la mufla (*HOBERSAL, XB-1-115*) a 650 °C por 4 horas continuas. finalizado el tiempo en la mufla se colocan los crisoles en el desecador y se procede a pesar las muestras en la balanza analítica para determinar el contenido de ceniza con la siguiente formula:

$$\text{Cenizas Totales \%} = [(D - B) / (C - D)] * 100$$

Donde:

B = peso del crisol (g).

C = peso del crisol más la muestra original (g).

D = peso del crisol más muestra de cenizas (g).

3.3.4 Espectrofotometría Infrarrojo (FTIR)

Para la determinación de los grupos funcionales de la superficie del biocarbón del raquis de banano modificado mediante tratamiento hidrotérmico con ácido fosfórico, se utilizó la técnica de espectrofotometría infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR), para el cual se utilizó un espectrofotómetro (*Shimadzu IR Tracer – 100*).

3.3.5 Pruebas de Adsorción

Se realizaron pruebas de cinética y equilibrio de adsorción de Plomo y Arsénico, aplicando modelos matemáticos para determinar la capacidad de adsorción.

3.3.5.1 Plomo

3.3.5.1.1 Cinética

Para el desarrollo de las pruebas se aplicó el modelo de cinética tipo *batch*, donde se prepararon soluciones sintéticas de Pb a partir de cloruro de plomo (PbCl_2 , *Merk KGaA*), a concentración de 20 mg/L. El proceso de adsorción se evaluó durante 48 horas en un agitador magnético (*Multistirrer 15*), donde se tomaron alícuotas en los minutos de 0, 5, 10, 15, 20, 30, 60, 90, 120, 180, 240, 480, 720, 1440 y 2880. Las alícuotas se filtraron usando papel filtro Whatman N° 42 y conservadas con 200 μL de ácido nítrico (HNO_3) concentrado, para posteriormente, medir la concentración en el espectrofotómetro de absorción atómica, utilizando la técnica de Flama ContrAA 800 (*Analytik Jena*, Alemania), finalmente, para determinar la capacidad

de adsorción del biocarbón de raquis de banano. Para el análisis los datos de esta prueba se aplicó modelos cinéticos, el Pseudo primer orden (PFO) y el Pseudo segundo orden (PSO) (Tran et al., 2017).

Tabla 1. Ecuaciones no lineales de los modelos de cinética.

Modelo	Ecuación	Parámetros
Pseudo primer orden (PFO)	$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t})$	q_t : Cantidad de adsorción de adsorbato para masa de adsorbente en cualquier tiempo t (min) (mg/g) q_e : Cantidad de adsorción de adsorbato por masa de adsorbente en el equilibrio (mg/g) k_1 : Constante de velocidad de la ecuación de PFO (1/min)
Pseudo segundo orden (PSO)	$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + k_2 q_e t}$	K_2 : Constante de velocidad de la ecuación de PSO (g/mg x min) h : Tasa de adsorción inicial (mg/ g x min), $h = k_2 q_e^2$

3.3.5.1.2 Equilibrio

Se aplicó la prueba de equilibrio tipo *batch*, donde se prepararon soluciones sintéticas a partir de soluciones sintéticas de Plomo a partir cloruro de plomo ($PbCl_2$, Merk KGaA), para esta prueba se usaron concentraciones de 10, 30, 50, 70 y 100 mg/L, ajustando el pH entre 5 a 6 con usando soluciones diluidas de hidróxido de sodio (NaOH) y ácido sulfúrico (H_2SO_4), en una cantidad de 100 ml por matraz, se les agrego 0,15 g de las muestras de biocarbón. Luego se colocó en un agitador mecánico orbital (GFL 3015), durante 48 horas. Finalizado el tiempo, las alícuotas fueron filtradas con papel filtro Whatman N° 42, con jeringas de 20 ml, y conservadas con 200 μ L de ácido nítrico concentrado, para después ser medidos con un Espectrofotómetro de Absorción Atómica utilizando la técnica de Flama ContrAA 800 (Analytik Jena, Alemania). Para analizar los datos se utilizó la forma no lineal de la ecuación de Langmuir, la ecuación de Freundlich (Tran et al., 2017).

Tabla 2. Ecuaciones no lineales de los modelos de equilibrio.

Modelo	Ecuación	Parámetro
Langmuir	$Q_e = \frac{Q^{\circ} \max KL C_e}{1 + KL C_e}$	<p>q_e: Cantidad de adsorción de adsorbato en equilibrio (mg/g)</p> <p>C_e: Concentración de adsorbato en equilibrio (mg/L)</p> <p>Q°_{\max}: Capacidad máxima de adsorción en monocapa saturada de un adsorbente (mg/g)</p> <p>K_L: Constante relacionada con la afinidad entre un adsorbente y un adsorbente (L/mg)</p>
Freundlich	$q_e = K_F C_e^n$	<p>K_F: Constante de Freundlich (mg/g) / (mg/L)ⁿ</p> <p>n: Parámetro de intensidad de Freundlich (sin dimensiones)</p>

3.3.5.2 Arsénico

3.3.5.2.1 Cinética

Para el desarrollo de las pruebas se aplicó el modelo de cinética tipo *batch*, donde se prepararon soluciones sintéticas de Arsénico a partir de solución estándar ($As_2 O_3$ in HNO_3 2%, *Schralau*), a concentración de 20 mg/L. El proceso de adsorción se evaluó durante 48 horas en un agitador magnético (*Multistirrer 15*), donde se tomaron alícuotas en los minutos de 0, 5, 10, 15, 20, 30, 60, 90, 120, 180, 240, 480, 720, 1440y 2880. Las alícuotas se filtraron usando papel filtro Whatman N° 42 y conservadas con 200 μ L de ácido nítrico (HNO_3) concentrado, para posteriormente, medir la concentración en el espectrofotómetro de absorción atómica, utilizando la técnica de Flama ContraAA 800 (*Analytik Jena*, Alemania), finalmente, para determinar la capacidad de adsorción del biocarbón de raquis de banano. Para el análisis los datos de esta prueba se aplicó modelos cinéticos, el Pseudo primer orden (PFO) y el Pseudo segundo orden (PSO) (Tran et al., 2017).

Tabla 3. Ecuaciones no lineales de los modelos de cinética.

Modelo	Ecuación	Parámetros
Pseudo primer orden (PFO)	$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t})$	<p>q_t: Cantidad de adsorción de adsorbato para masa de adsorbente en cualquier tiempo t (min) (mg/g)</p> <p>q_e: Cantidad de adsorción de adsorbato por masa de adsorbente en el equilibrio (mg/g)</p> <p>k_1: Constante de velocidad de la ecuación de PFO (1/min)</p>
Pseudo segundo orden (PSO)	$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + k_2 q_e t}$	<p>K_2: Constante de velocidad de la ecuación de PSO (g/mg x min)</p> <p>h: Tasa de adsorción inicial (mg/ g x min), $h = k_2 q_e^2$</p>

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación, se presentan los resultados de la presente investigación para su análisis y discusión.

4.1 Rendimiento en la Producción de Biocarbón de Raquis de Banano

En la tabla 4 se muestran los resultados de los diferentes procesos de producción de biocarbón de raquis de banano, indicando los pesos de las materias primas y el peso de biocarbón obtenidos en gramos. El promedio encontrado del rendimiento del biocarbón fue de 40,68 %. Este valor obtenido está paralelo del valor encontrado por (Liang, 2010) de 40% para raquis de banano.

Tabla 4. Rendimiento de Producción de Raquis de Banano.

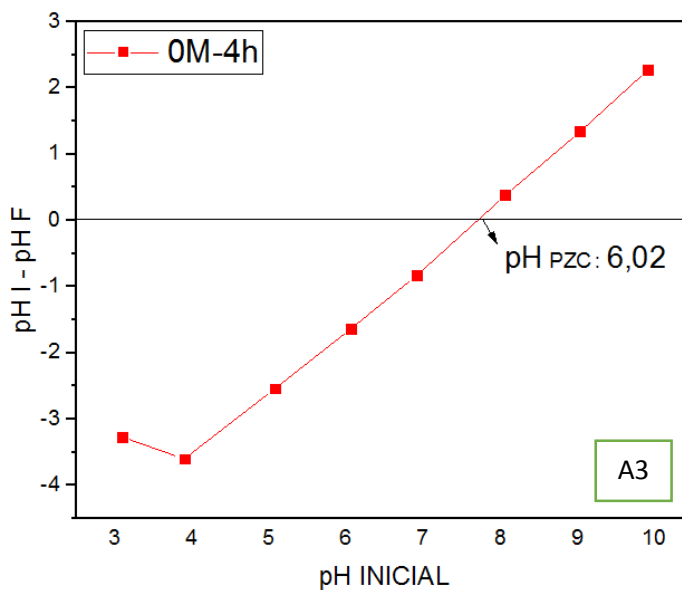
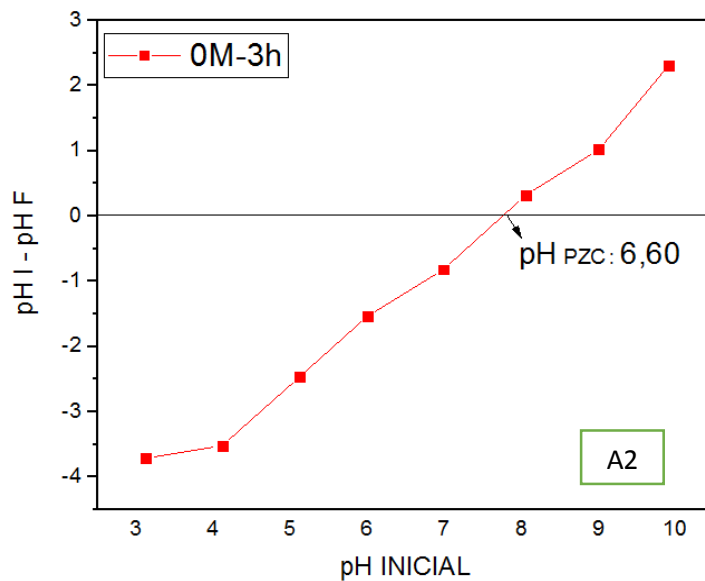
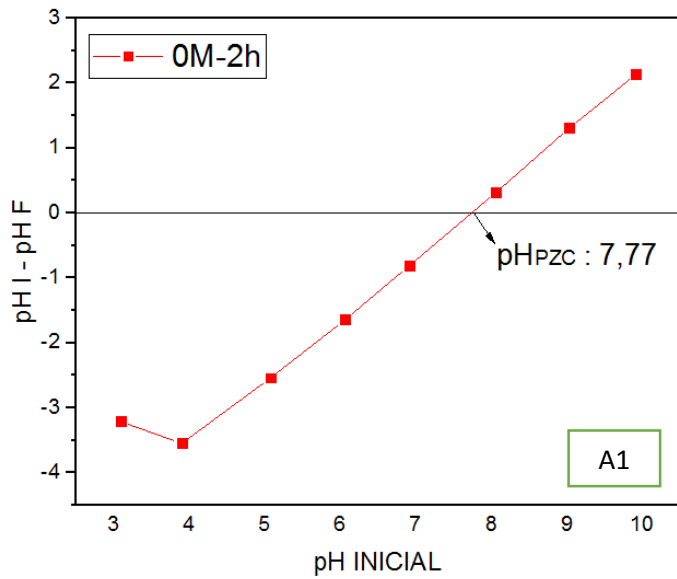
Día	Raquis de Banano (g)	Biocarbón (g)	Rendimiento (%)	Promedio (%)
1	300	124	41,33	40,68
2	300	150	50,00	
3	290	119	41,03	
4	300	144	48,00	
5	330	106	32,12	
6	300	122	40,67	
7	300	107	35,67	
8	420	154	36,67	

4.2 pH de Carga Cero (pH PZC)

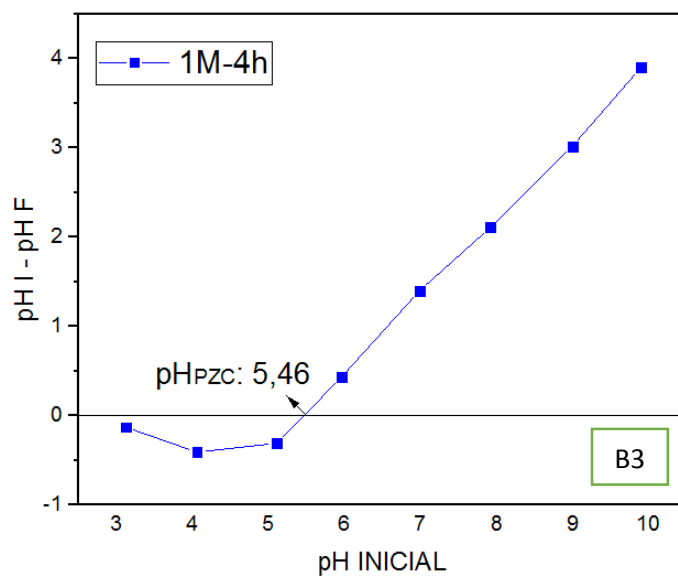
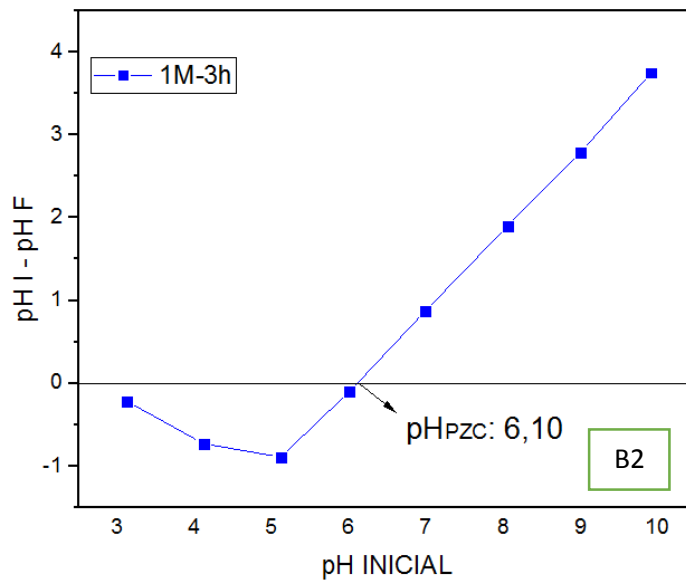
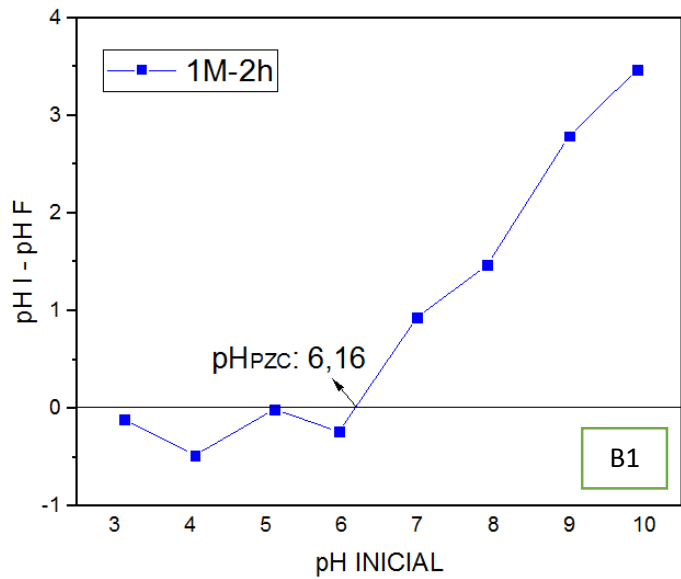
En la gráfica 1, 2, 3 y 4 se observa el pH de carga cero del biocarbón de raquis de banano modificado mediante tratamiento hidrotermal de 2, 3 y 4 horas, con ácido fosfórico en concentraciones de 0, 1, 2 y 3 M, evaluado entre valores de pH de 3 a 10, utilizando el método del pH *drift*.

En biocarbón con tratamiento hidrotermal sin adición de ácido fosfórico de 0M se obtuvieron valores de 7,77 (2h), 6,60 (3h) y 6,02 (4h) mostrando una reducción mínima pero notorio de un pH cerca de la neutralidad cambiando

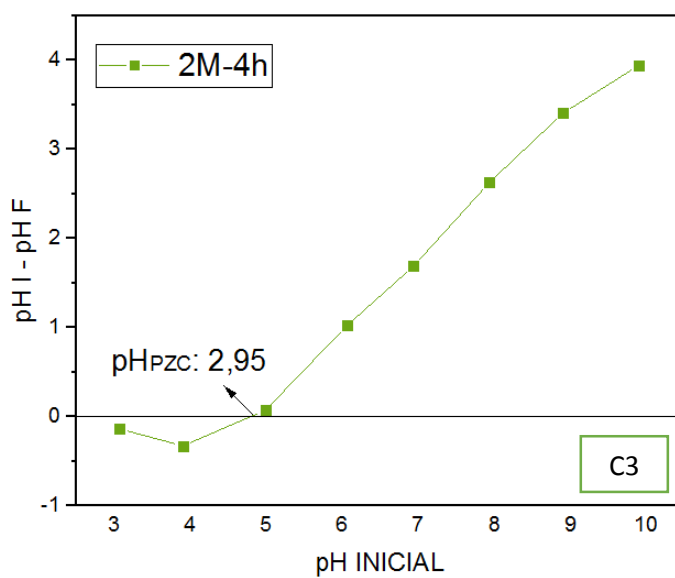
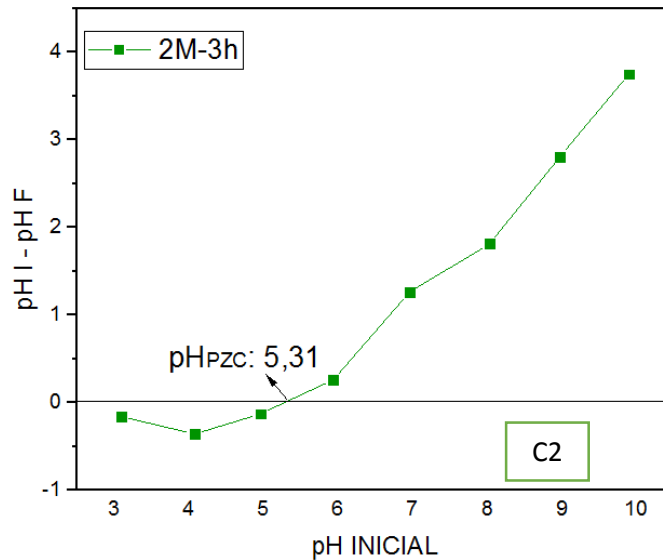
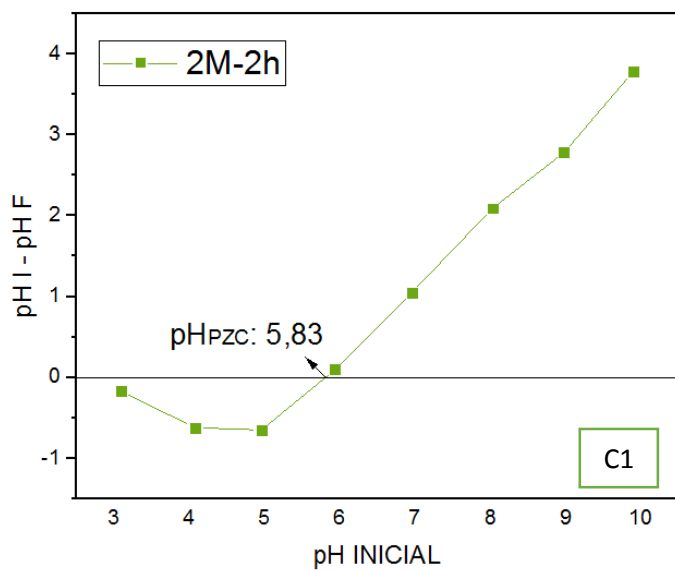
a un pH ligeramente ácido, debido a la degradación de macromoléculas en la sustancia acompañada con la temperatura relativamente alta (Wang et al., 2019), mientras que los biocarbones con tratamiento hidrotermal con adición de ácido fosfórico muestran un cambio más notorio en su pH oscilando de 6,16 que es ligeramente ácido a un pH ácido de 2,95 a medida que se aumenta la cantidad del ácido fosfórico, no obstante el tiempo del tratamiento hidrotermal a altas temperaturas juega un papel importante determinando que a mayor tiempo de tratamiento hidrotermal con el biocarbón con ácido fosfórico son de un pH más ácido, este cambio podría estar relacionado con la degradación de las sustancias ácidas y la descomposición de proteínas a temperaturas muy altas (Axelsson et al., 2012). Según el estudio realizado por Chen et al. (2018), se observa que el biocarbón de paja de arroz y estiércol de cerdo mostraron valores de pH de carga cero de 8,60 y 8,90 y después de la modificación con ácido fosfórico, el valor del pH de carga cero, se redujo de 7,02 y 7,08 respectivamente.



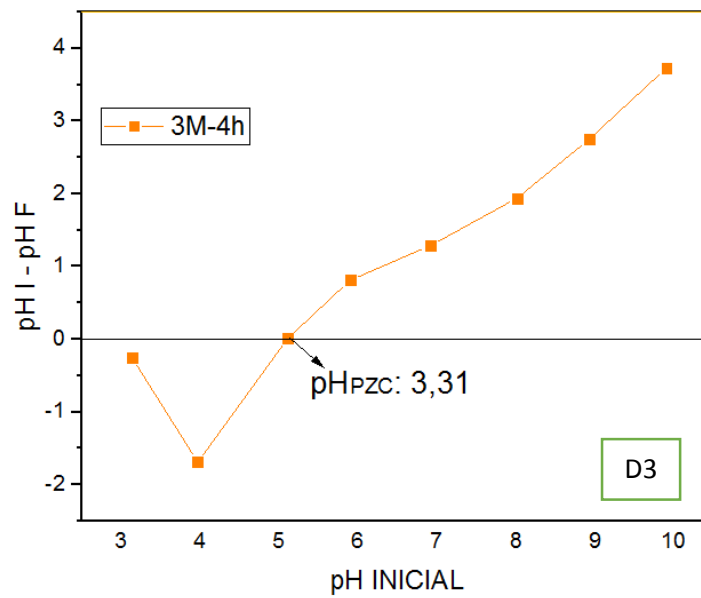
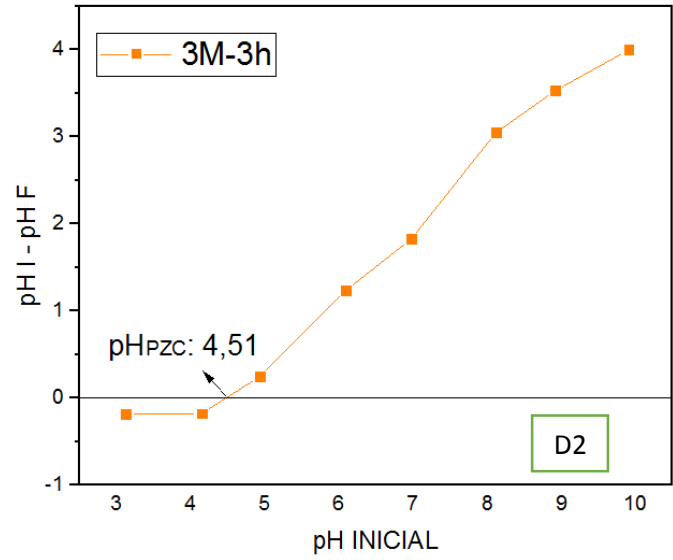
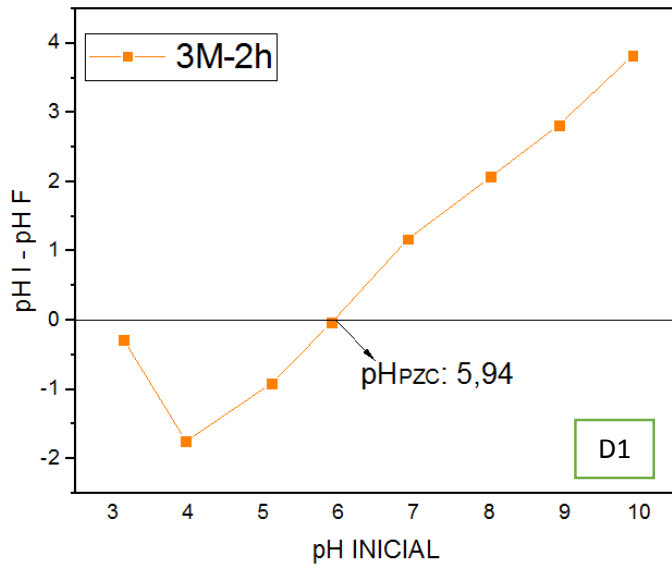
Grafica 1. Determinación del pH de carga cero de concentración de 0 M con tiempo de 2, 3 y 4 horas de tratamiento hidrotérmico, siguiendo el método del pH drift. (A1) 0M-2h, (A2) 0M-3h, (A3) 0M-4h.



Grafica 2. Determinación del pH de carga cero de concentración de 1 M con tiempo de 2 ,3 y 4 horas de tratamiento hidrotérmal, siguiendo el método del pH drift. (B1) 1M-2h, (B2) 1M-3h, (B3) 1M-4h.



Grafica 3. Determinación del pH de carga cero de concentración de 2 M con tiempo de 2 ,3 y 4 horas de tratamiento hidrotermal, siguiendo el método del pH *drift*. (C1) 2M-2h, (C2) 2M-3h, (C3) 2M-4h.



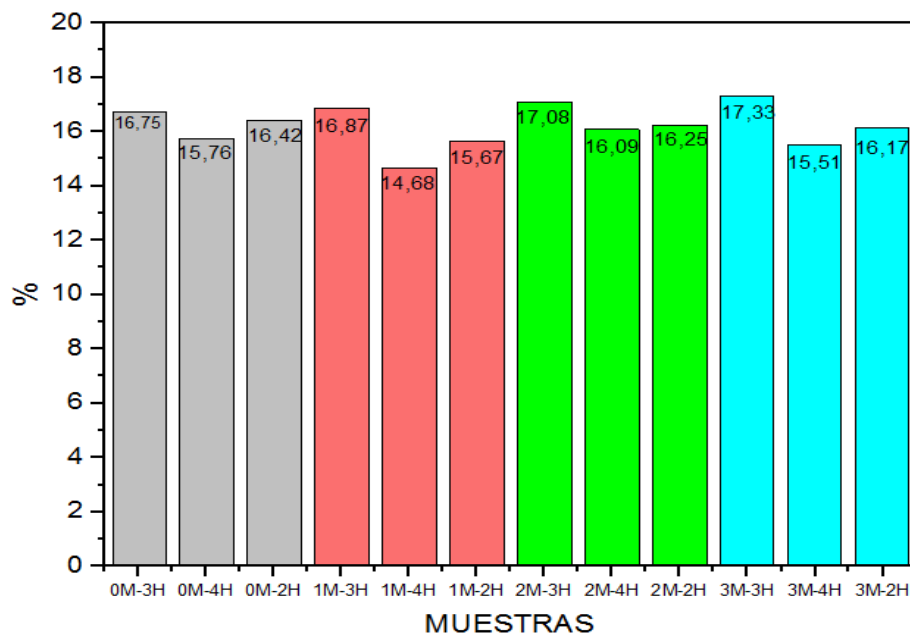
Grafica 4. Determinación del pH de carga cero de concentración de 3 M con tiempo de 2, 3 y 4 horas de tratamiento hidrotérmal, siguiendo el método del pH *drift*. (D1) 3M-2h, (D2) 3M-3h, (D3) 3M-4h.

4.3 Determinación del Contenido de Humedad

Los resultados obtenidos del contenido de humedad se presentan en la Gráfica 5 del biocarbón de raquis de banano modificado mediante tratamiento hidrotermal de 2, 3 y 4 horas, con ácido fosfórico en concentraciones de 0, 1, 2 y 3 M.

Se observa que a 3 horas de tratamiento hidrotermal muestran un contenido de humedad más alto, de 16,75 en 0M, 16,89 en 1M, 17,08 en 2M y 17,33 en 3M, mientras tanto que a 4 horas de tratamiento hidrotermal con ácido fosfórico el contenido de humedad será la menor de 15,75 en 0M, 14,68 en 1M, 16,09 en 2M y 15,51 en 3M. Mientras que, a 2 horas de tratamiento hidrotermal el contenido de humedad será intermedio, con las diferentes concentraciones de ácido fosfórico, es de 16,42 en 0M, 15,87 en 1M, 16,25 en 2M y 16,17 en 3M.

Así mismo resultando que a 3 horas de tratamiento hidrotermal con una mayor concentración de ácido fosfórico mayor será el contenido de humedad. Esto se debe a que cuando se realiza la pirolisis a temperaturas mayores a los 500 °C se pierde en menor proporción la masa, con esto se deduce que la temperatura al momento de la pirolisis tiene influencia sobre el contenido de humedad presente en el biocarbón (Karim et al., 2015) .

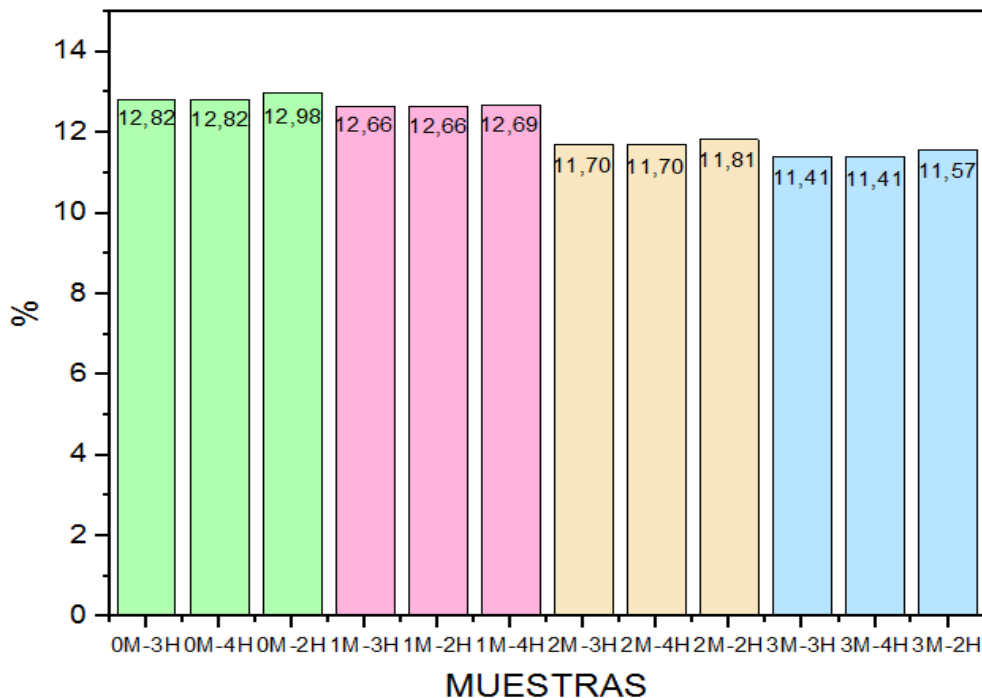


Grafica 5. Determinación del contenido de humedad de las muestras de biocarbón de raquis de banano modificado mediante tratamiento hidrotermal modificado con ácido fosfórico.

4.4 Determinación del Contenido de Ceniza

En el contenido de ceniza de los biocarbones de raquis de banano modificado mediante tratamiento hidrotermal de 2, 3 y 4 horas, con ácido fosfórico en concentraciones de 0, 1, 2 y 3 M se muestran en la Grafica 6.

Demostrando que a una menor concentración de ácido fosfórico es mayor el contenido de ceniza con un porcentaje de 12,88 en tiempos de 3 y 4 horas de tratamiento hidrotermal y de 12,98 en 2 horas de tratamiento hidrotermal con concentraciones de 0M, mientras que en 3M es de 11,41 en 3 y 4 horas de tratamiento y de 11,57 en 2 horas de tratamiento, así mismo se puede deducir que a mayor tiempo del biocarbón en tratamiento hidrotermal el porcentaje de ceniza es más estable. El aumento del contenido de cenizas está relacionado con la temperatura, además puede deberse a las concentraciones de minerales y residuos de combustión de materia orgánica (Karim et al., 2015).



Grafica 6. Determinación del contenido de ceniza de las muestras de biocarbón de raquis de banano modificado mediante tratamiento hidrotermal modificado con ácido fosfórico.

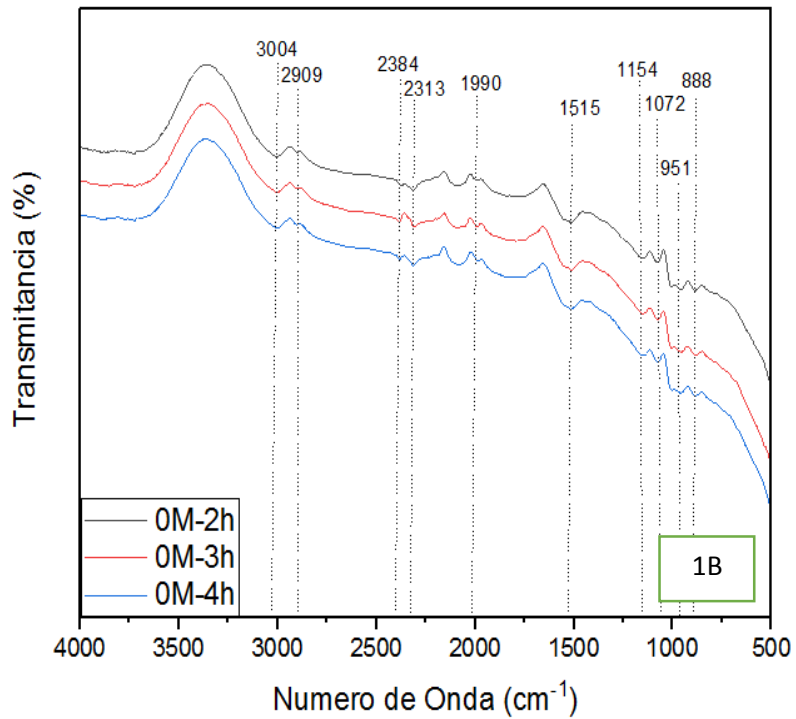
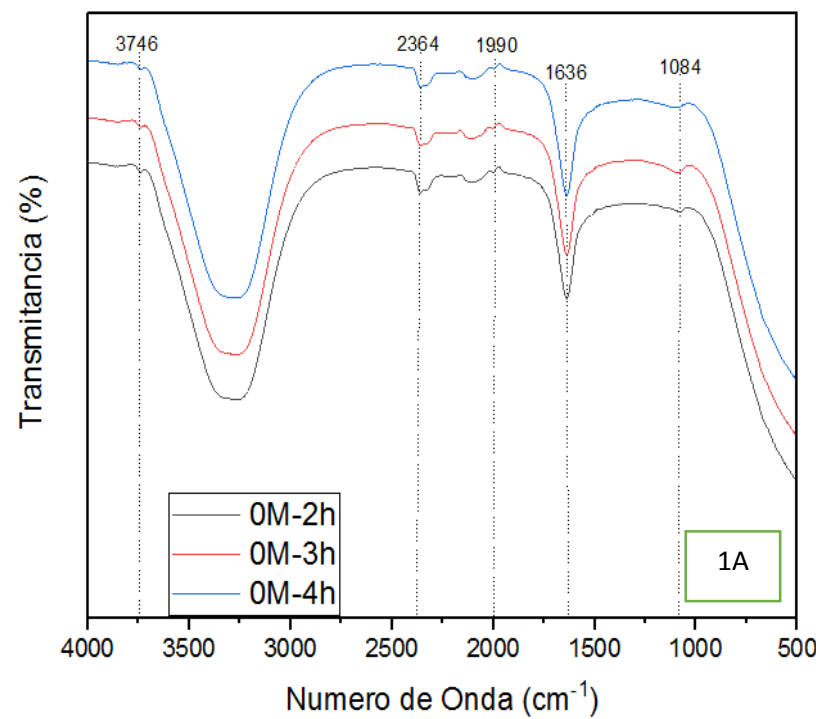
4.5 Espectrofotometría Infrarrojo

Los espectros infrarrojos ($400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$) muestran los grupos funcionales de la fase líquida de las muestras concentrada mediante el uso del rotavapor (*BUCHI, R-300*) y de la fase sólida del biocarbón de raquis de banano modificados con tratamiento hidrotermal en concentraciones de ácido fosfórico al 0, 1, 2 y 3 M, con tiempo de tratamiento de 2,3 y 4 horas.

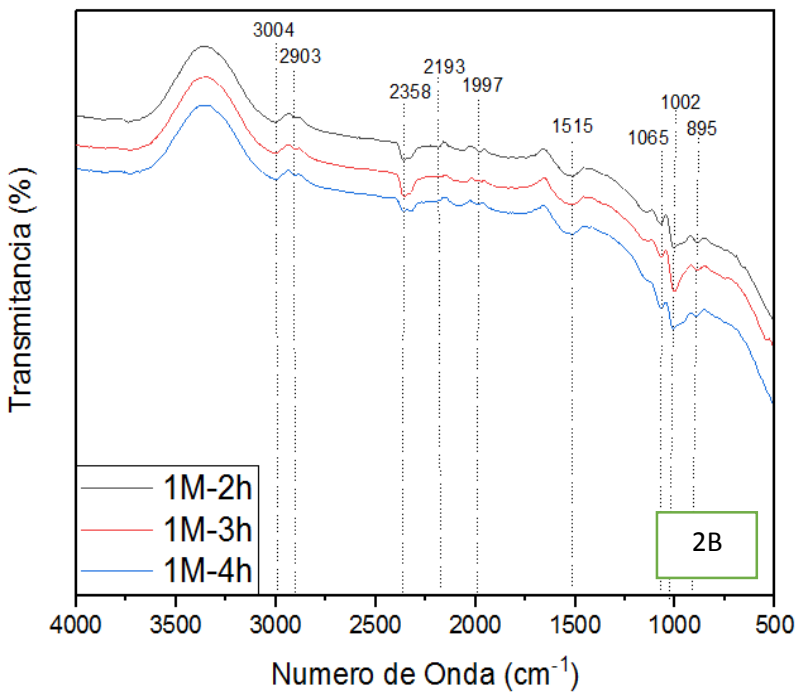
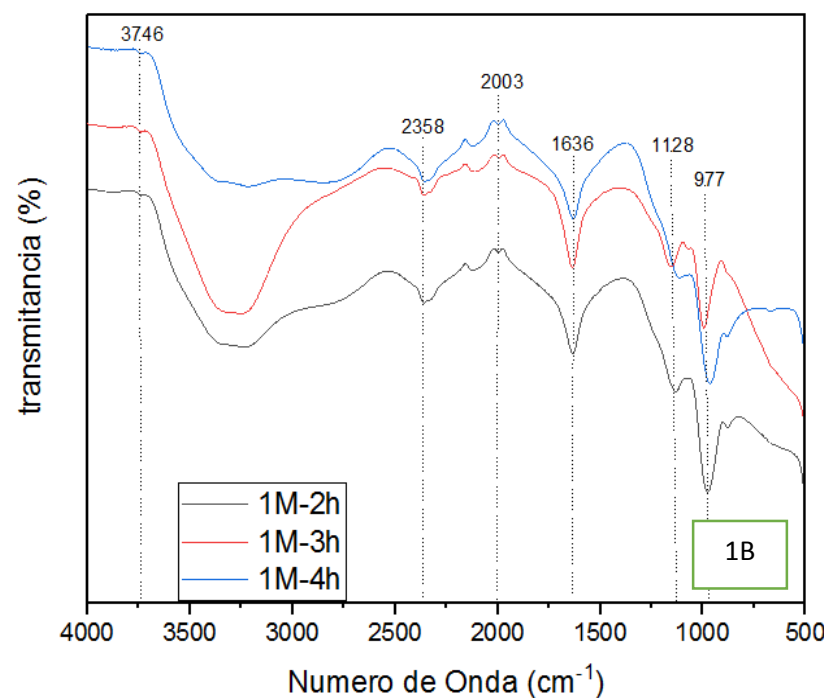
En las Grafica 5, 6, 7 y 8 se observan la diferencia entre la transmitancia de varios picos observados en las gráficas del biocarbón de la parte líquida concentrado y sólido, indica que la modificación con ácido fosfórico alteró relativamente la estructura del biocarbón. Para las gráficas 6 (1B), 7 (1C) y 8 (1D) de la parte líquida concentrada, se muestran picos en los puntos 882 y 958 cm^{-1} , este rango de bandas de entre 800 cm^{-1} a 1000 cm^{-1} está relacionado con la estructura aromática de los biocarbones (Yin et al., 2019). En la región medio por debajo de 1300 cm^{-1} , donde se observó picos de 1084 cm^{-1} (1C), 1128 cm^{-1} (1B) y 1110 cm^{-1} (1D), se pueden detectar la mayoría de las vibraciones del enlace P. Así mismo los picos característicos en los rangos de 1180 a 970 cm^{-1} , correspondientes a la vibración de estiramiento P=O (Sócrates, 2004). Los picos cercanos a 1050 cm^{-1} mostrados en los gráficas (1A y 1C) son atribuidos al grupo carboxilo (C – O), relacionado a su vez con el proceso de producción de biocarbón, debido a que a altas temperaturas el enlace C – O – C se rompe y forma los enlaces (C – O) (Pirilä et al., 2017). Así mismo los estiramiento en 1636 cm^{-1} (1A, 1B) y 1629 cm^{-1} (1C, 1D), se tribuyo a la vibración de estiramiento del doble enlace conjugado de C=O (Myglovets et al., 2014). Ciertamente este estiramiento se muestra en todas las gráficas de líquido concentrado. Los picos 1990 cm^{-1} (1A) y 1997 cm^{-1} (1C) que se muestran levemente se atribuyó al –COOH (Qian & Chen, 2014). En la banda 2300 cm^{-1} se asigna vibraciones de C-O (Li Liu et al., 2019)

mostrando picos en las gráficas (1A y 1B), mientras que en las gráficas (1C y 1D) se muestran estiramiento, mostrando que a mayor concentración con el ácido fosfórico el alargamiento será más notorio. En la región de la banda de 2500 a 4000 cm^{-1} el pico de 3746 cm^{-1} se encuentra relacionada con el enlace O-H, esto se debe a que todos los compuestos tienen agua (Guzmán, 2009) por ello la presencia de este pico en todas las muestras líquida concentrado analizadas.

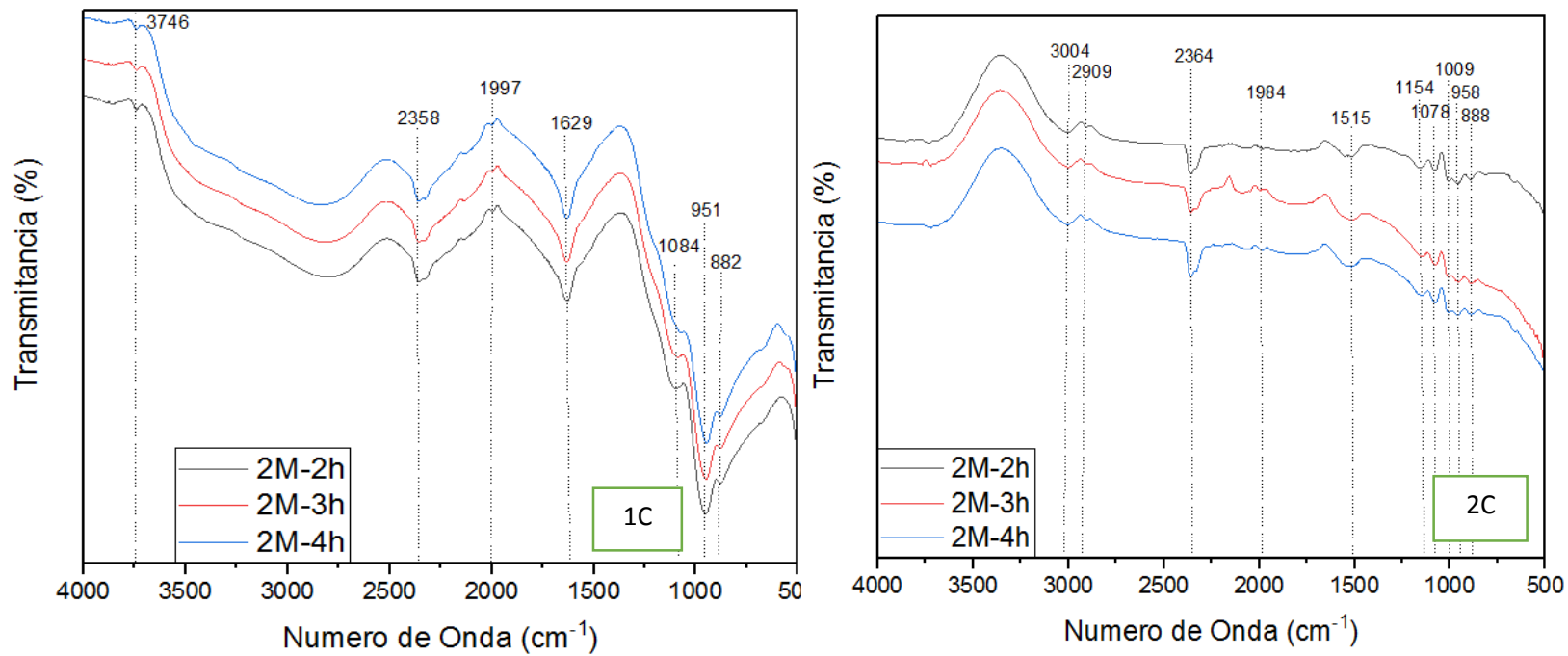
Así mismo con los análisis observadas de la parte sólida del biocarbón, en el rango de bandas de 855 a 995 cm^{-1} se atribuye al compuesto P=O (Pretsch et al., 2020) el cual se notan en pequeños picos en todos los gráficos 2A, 2B, 2C y 3D. En la región de la banda que se encuentran de 1000 a 1070 cm^{-1} que aparece para los biocarbones modificación con ácido fosfórico en los en todos los gráficos 2A, 2B, 2C y 3D de la parte sólida pueden atribuirse a la cadena P-O o P-O-P (Puziy et al., 2002). Los picos característicos en forma de U que se observa en todas las gráficas de 1515 cm^{-1} se atribuyeron a la vibración de estiramiento de C=O y C-N en grupos amida, respectivamente (Pawlak & Mucha, 2003). Mientras que los picos 1990 cm^{-1} (2A y 2D), 1997 cm^{-1} (2B) y 1984 cm^{-1} (2C) se observan levemente y 2192 cm^{-1} que es más notorio en la figura 2B con tratamiento de 2 horas se atribuyeron al -COOH (Qian & Chen, 2014). En las bandas de 2275 a 2400 cm^{-1} se asignan a compuestos P-H (Pretsch et al., 2020). Los picos de 2909 cm^{-1} (2A y 2C) y 2903 (2B y 2D) cm^{-1} corresponden a vibraciones de estiramiento C=H asimétricas y simétricas en compuestos alifáticos, respectivamente (Leifeld, 2006), el cual el pico que es más resaltante de la muestra es el biocarbón modificado que tuvo mayor tiempo de tratamiento que fue de 4 horas. La amplia región centrada en 3000 cm^{-1} corresponde a la vibración de estiramiento O-H de los grupos hidroxilo enlazados y el agua, mientras que en muchos casos también corresponde a la vibración de estiramiento N-H en los compuestos amino (Movasaghi et al., 2008) esto se notó con el pico 3004 cm^{-1} presente en todas las muestras del biocarbón sólido analizado.



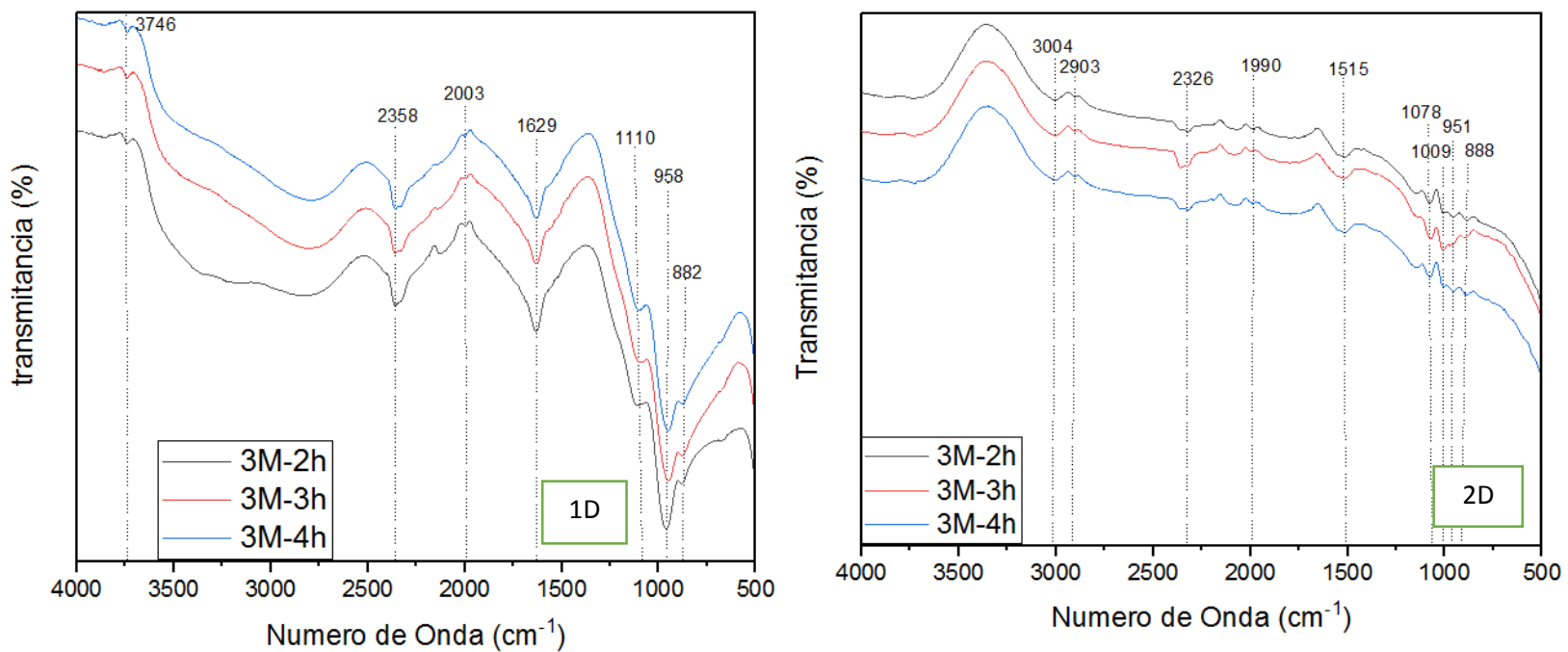
Grafica 7. FTIR de OM de la parte liquida concentrado (1A) y sólido (2A).



Grafica 8. FTIR de 1M de la parte liquida concentrado (1B) y sólido (2B).



Grafica 9. FTIR de 2M de la parte liquida concentrado (1C) y sólido (2C).



Grafica 10. FTIR de 3M de la parte liquida concentrado (1D) y sólido (2D).

4.6 Pruebas de Adsorción

4.6.1 Plomo

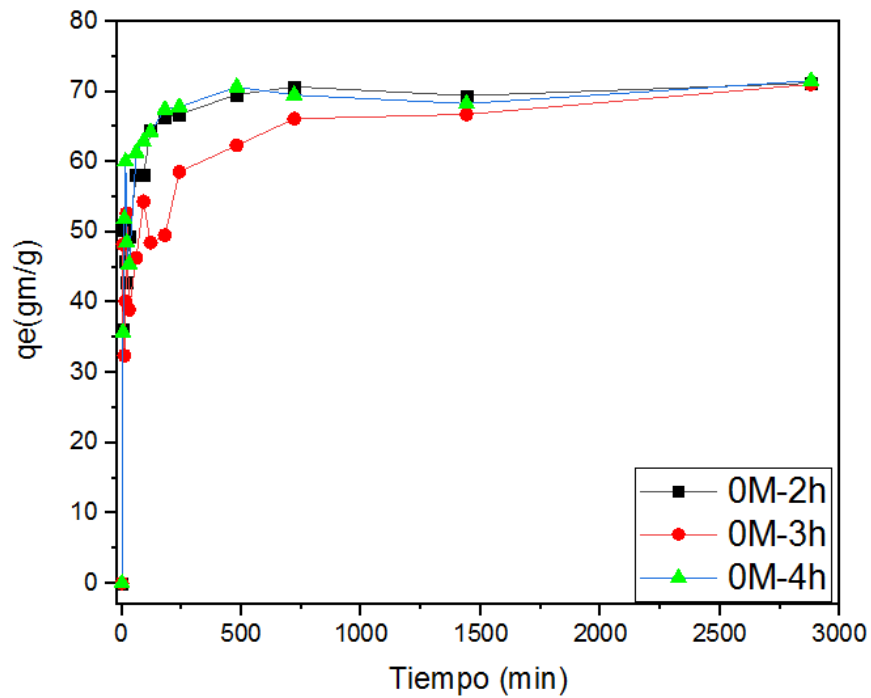
4.6.1.1 Cinética

El desarrollo de las pruebas de cinética de adsorción se realizó modelo tipo *batch* con materia prima de raquis de banano como base, modificado mediante tratamiento hidrotermal de 2, 3 y 4 horas con ácido fosfórico de 0, 1, 2 y 3 M. Se preparó una solución en concentración de 20 mg/L con dosis de 0,1g/L y se tomaron alícuotas de periódicamente durante 2880 min.

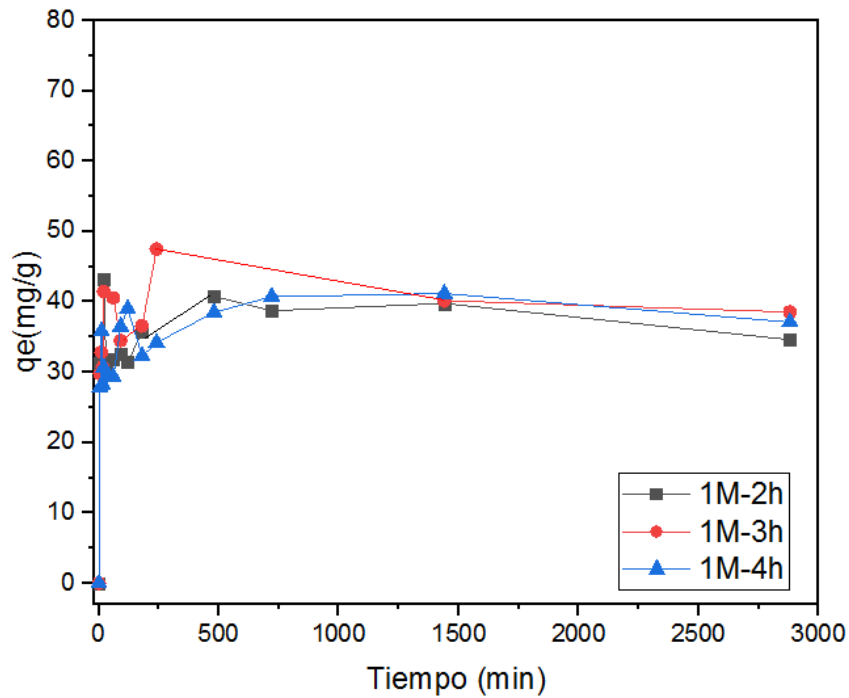
En las gráficas 11, 12, 13 y 14 se aprecian que la velocidad de adsorción del plomo es muy acelerada en los primeros 15 min, una posible explicación de estos resultados es que la disponibilidad de sitios de adsorción dados por el biocarbón juega un papel clave en la adsorción (Gupta et al., 2016), el biocarbón con tratamiento hidrotermal de 2, 3 y 4 horas sin adición de ácido fosfórico de 0 M mostrado en el grafico 11 encuentran un equilibrio pasando los 1500 min del experimento, mientras que el biocarbón con tratamiento hidrotermal con 2, 3 y 4 horas con adición de ácido fosfórico de 1, 2 y 3 M encuentran un equilibrio pasando los 1400 min del experimento y esto se observan en los graficas 12, 13 y 14.

De la evaluación de los resultados obtenidos se observa que los biocarbones con tratamiento hidrotermal con 2, 3 y 4 horas sin adición de ácido fosfórico de 0 M muestran una alta capacidad de adsorción máxima de 70 a 71 mg/g de plomo debido a una mayor disponibilidad de sitios de adsorción en las superficies adsorbentes (Pellera et al., 2012), a comparación de los biocarbones con tratamiento hidrotermal con 2, 3 y 4 horas con adición de ácido fosfórico de 1, 2 y 3 M alcanzaron una capacidad de adsorción máxima de 30 a 50 mg/g, esto podría darse a que los grupos de ácido fosfórico y ácidos orgánicos

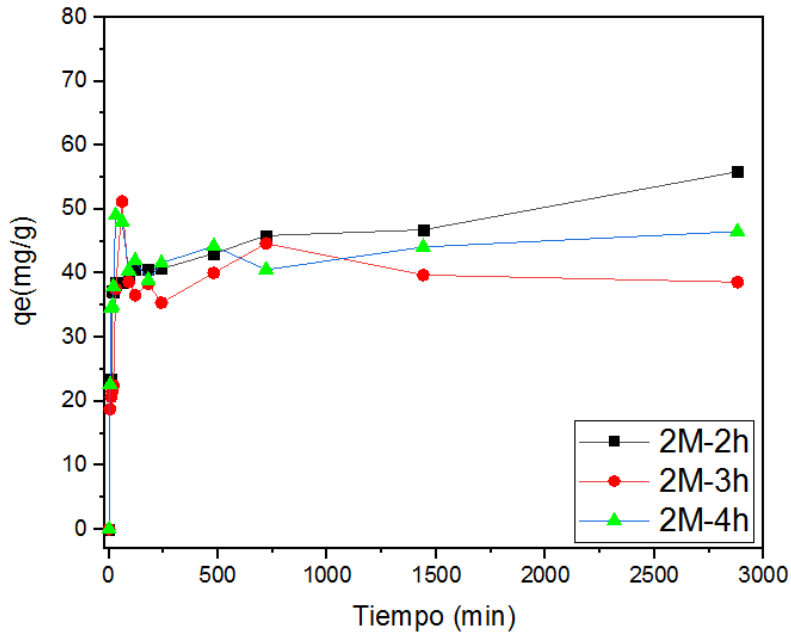
afectan en la adsorción de las moléculas de la solución que podrían ser importantes para el biocarbón es su aplicación (Hao et al., 2014).



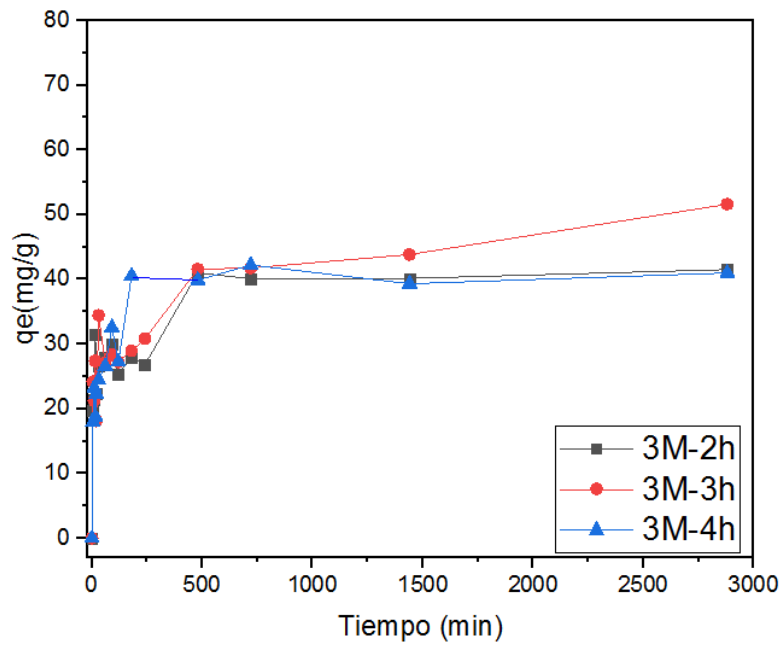
Grafica 11. Adsorción de plomo en (mg/g) con concentración de OM de 2, 3 y 4 horas de tratamiento hidrotermal.



Grafica 12. Adsorción de plomo en (mg/g) con concentración de 1M de 2, 3 y 4 horas de tratamiento hidrotérmico.



Grafica 13. Adsorción de plomo en (mg/g) con concentración de 2M de 2, 3 y 4 horas de tratamiento hidrotérmico.



Grafica 14. Adsorción de plomo en (mg/g) con concentración de 1M de 2, 3 y 4 horas de tratamiento hidrotérmico.

En la tabla 5 se evidencia que los resultados de los parámetros experimentales para los modelos matemáticos no lineales utilizados de Pseudo-Primer Orden y Pseudo-Segundo Orden para la determinación del modelo que más se ajuste a la cinética de adsorción de plomo del biocarbón de raquis de banano modificado mediante tratamiento hidrotermal de 2, 3 y 4 horas con ácido fosfórico de 0, 1, 2 y 3 M. De los datos experimentales presenta un mejor ajuste es el modelo no lineal de Pseudo-Segundo Orden, esto se puede atribuir a que el grado de ajuste para todos los biocarbones se atestiguó que el proceso de adsorción estaba controlado principalmente por el proceso químico en lugar del paso de transferencia de masa (Lanqi Liu et al., 2020)., dado que los valores de los coeficientes de correlación (R^2) de las muestras de 0,1, 2 y 3 M las más notorios con datos que van de 0,83 hasta 0,93 siendo los resultados que más se acercan a 1.

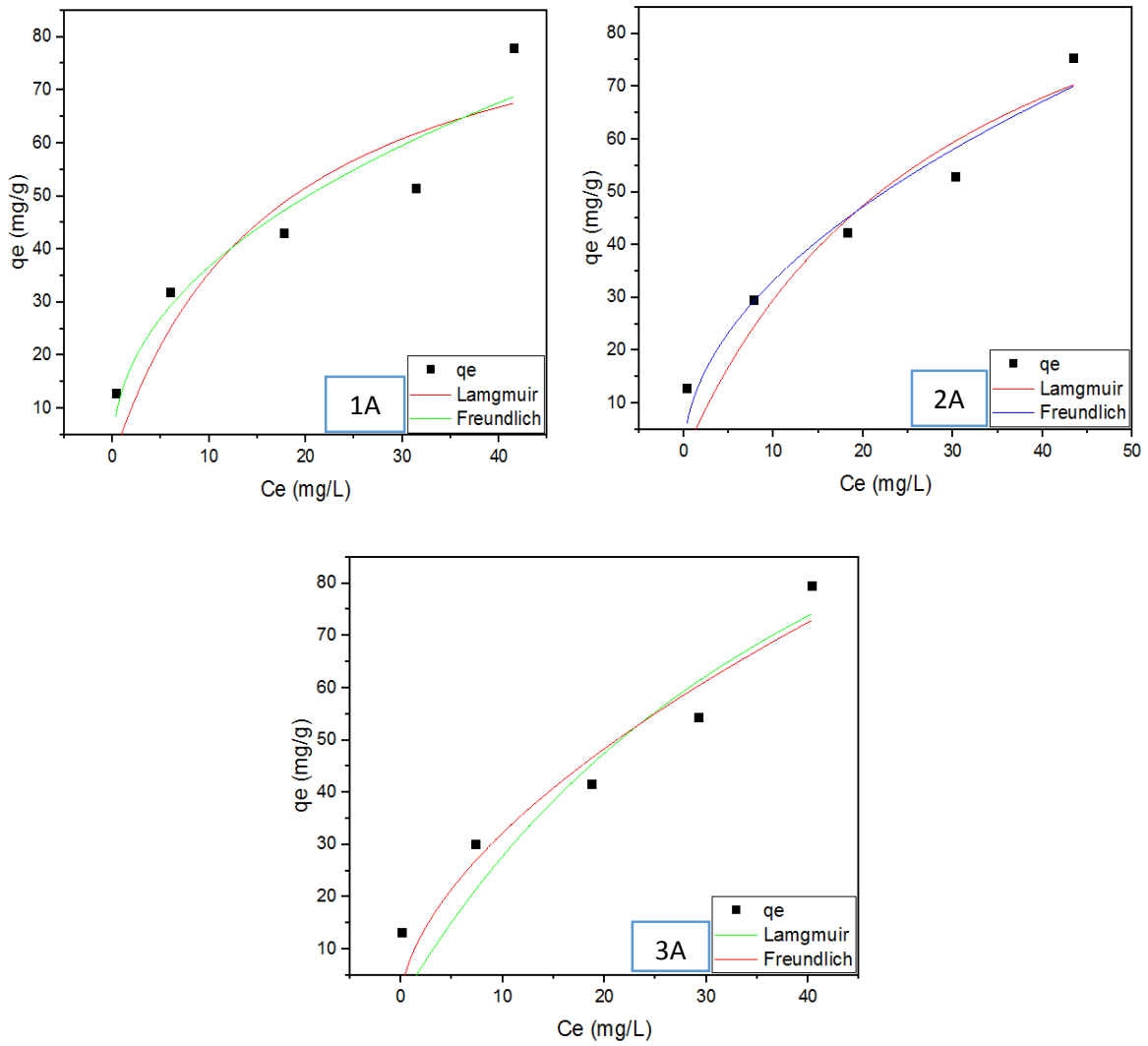
Tabla 5. Parámetros obtenidos por la aplicación de diferentes modelos no lineales de cinética para la adsorción de plomo.

Modelo	Parámetro	0 M			1 M			2 M			3 M		
		2 H	3 H	4 H	2 H	3 H	4 H	2 H	3 H	4 H	2 H	3 H	4 H
Pseudo-Primer Orden	qe (mg/g)	64,38	55,62	64,64	34,77	36,70	34,97	43,23	40,16	43,23	32,55	35,22	35,04
	K1	0,10	0,14	0,13	0,42	0,29	0,31	0,10	0,06	0,14	0,12	0,09	0,06
	R ²	0,84	0,64	0,86	0,82	0,81	0,82	0,87	0,86	0,93	0,67	0,56	0,73
	X ²	57,92	117,34	51,23	18,60	21,90	18,73	23,39	25,46	10,48	40,20	70,63	38,44
Pseudo-Segundo Orden	qe (mg/g)	67,66	58,89	68,00	35,30	37,55	36,38	45,32	41,61	44,37	34,62	37,79	37,47
	K2	0,00	0,00	0,00	0,03	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	R ²	0,93	0,75	0,92	0,82	0,82	0,86	0,90	0,83	0,91	0,74	0,66	0,83
	X ²	23,89	81,31	27,68	17,95	20,47	14,54	17,21	29,50	14,60	30,81	54,04	24,36

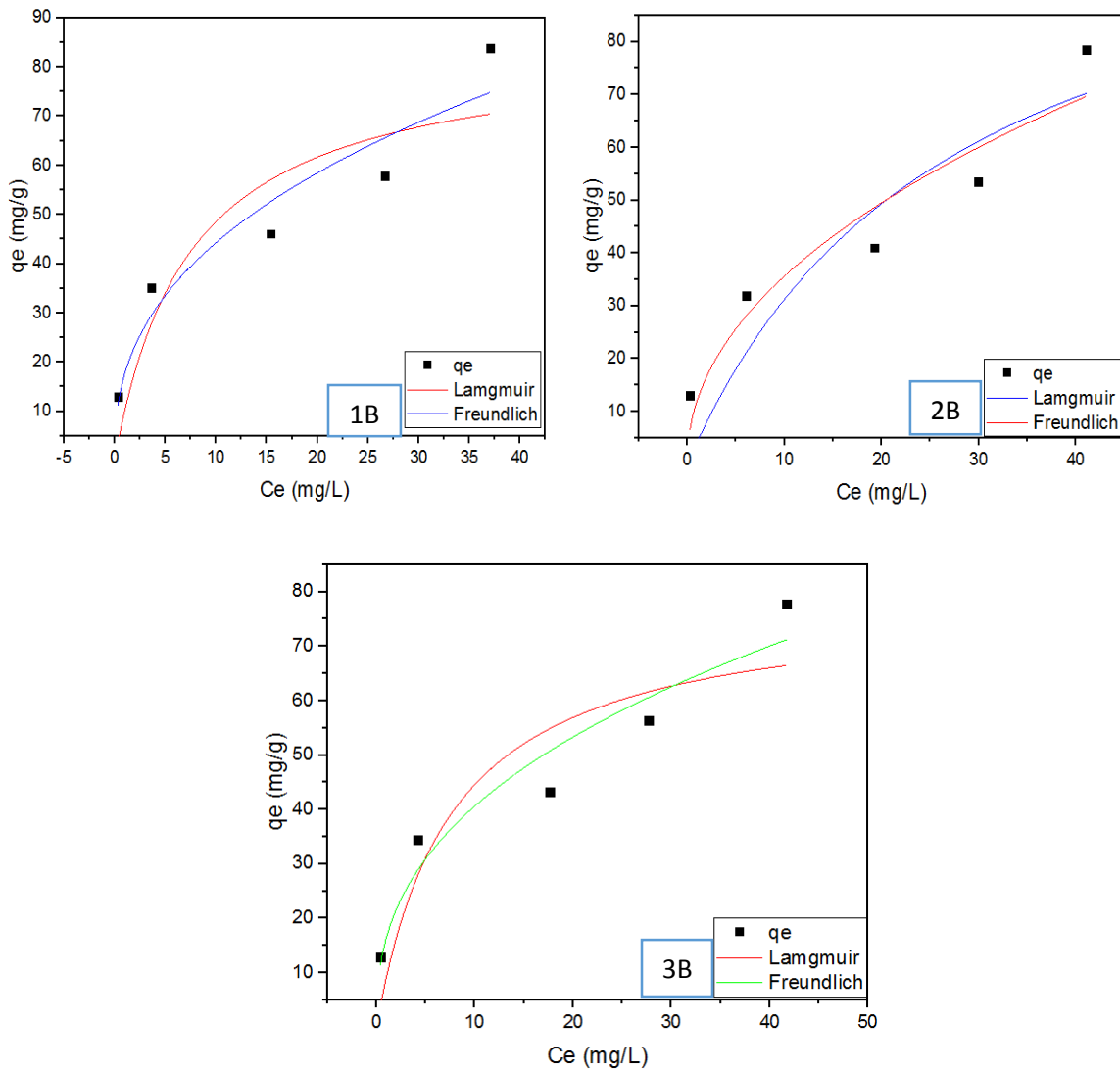
4.6.1.2 Equilibrio

Las muestras experimentadas con el método en *batch*, utilizando el raquis de banano modificado mediante tratamiento hidrotermal de 2, 3 y 4 horas con ácido fosfórico de 0, 1, 2 y 3 M con dosis de 0,1 g de biocarbón y concentraciones de 10, 30, 50, 70 y 100 mg/L y tiempo de agitación de 48 h.

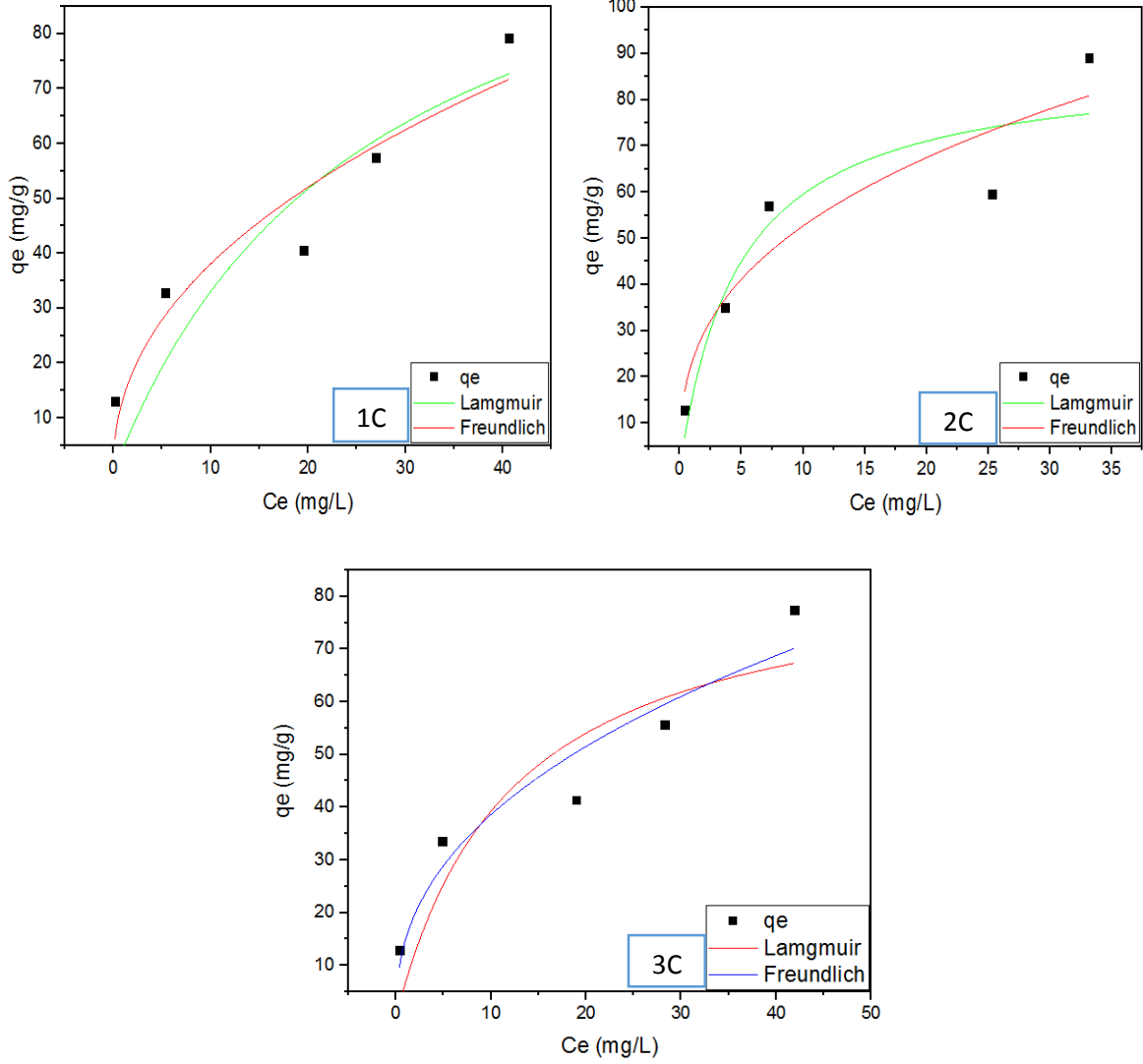
En las figuras 15, 16, y 17 se muestran las curvas de los modelos Langmuir y Freundlich para los datos de equilibrio de la adsorción de plomo del biocarbón modificado mediante tratamiento hidrotermal de 2, 3 y 4 horas con ácido fosfórico de 0, 1, 2 y 3 M. Las curvas comienzan con niveles bajos de adsorción (q_e) y cuando la concentración (C_e) aumenta la capacidad de adsorción también aumenta; esto se puede observar en las figuras 15 (1A) 1M-2h, (2A) 1M-3h, (3A) 1M-4h, 16 (1B) 2M-2h, (2B) 2M-3h, (3B) 2M-4h y 17 (1C) 3M-2h, (2C) 3M-3h, (3C) 3M-4h. donde los datos muestran que a mayor tiempo de exposición al tratamiento hidrotermal y una mayor concentración de ácido fosfórico tienen una mejor presentación de valores mostrando ser más estables, mientras que las muestras con 0 M no son consistentes y no se ajustan a los modelos aplicados.



Grafica 15. Ajustes de los modelos aplicados en los datos de equilibrio de adsorción para plomo de 1M con 2, 3 y 4 de tratamiento hidrotermal. (1A) 1M-2H, (2A) 1M-3H, (3A) 1M-4H.



Grafica 16. Ajustes de los modelos aplicados en los datos de equilibrio de adsorción para plomo de 2M con 2, 3 y 4 de tratamiento hidrotermal. (1B) 2M-2H, (2B) 2M-3H, (3B) 2M-4H.



Grafica 17. Ajustes de los modelos aplicados en los datos de equilibrio de adsorción para plomo de 3M con 2, 3 y 4 de tratamiento hidrotermal. (1C) 3M-2H, (2C) 3M-3H, (3C) 3M-4H.

En la tabla 6 se muestran los parámetros experimentales de los modelos matemáticos no lineales de Langmuir y Freundlich, para determinar el modelo que más se ajusta en la adsorción de plomo con las muestras de biocarbón de raquis de banano modificado mediante tratamiento hidrotermal de 2, 3 y 4 horas con ácido fosfórico de 0, 1, 2 y 3 M.

Para las muestras el modelo que mejor se en general ajusta es de Freundlich, esto puede deberse a que la adsorción era una adsorción multicapa heterogénea (Sebastian et al., 2019) donde las concentraciones concentradas con ácido fosfórico presentaron mejores valores de coeficiente de correlación (R^2) que fueron de 0,90 a 0,95. Mientras que los valores de 0 M no se muestran ya que no ajustan en los modelos no lineales aplicados.

Tabla 6. Parámetros obtenidos por la aplicación de los diferentes modelos no lineales de Equilibrio para la adsorción de Plomo.

Modelo	Parámetro	0 M			1 M			2 M			3 M		
		2 H	3 H	4 H	2 H	3 H	4 H	2 H	3 H	4 H	2 H	3 H	4 H
Langmuir	Qmax (mg/g)	-	-	-	94,53	119,28	164,82	84,55	117,62	78,67	119,6	88,03	86,77
	KL	-	-	-	0,06	0,03	0,02	0,13	0,03	0,13	0,03	0,20	0,08
	R ²	-	-	-	0,82	0,89	0,86	0,81	0,82	0,82	0,81	0,87	0,80
	X ²	-	-	-	136,99	78,35	111,48	170,6	143,61	136,9	156,4	139,3	149,1
Freundlich	Kf (mg/g)	-	-	-	13,28	10,36	8,36	17,57	11,91	16,41	13,46	23,14	14,78
	N	-	-	-	0,44	0,50	0,58	0,40	0,47	0,39	0,45	0,35	0,41
	R ²	-	-	-	0,90	0,95	0,90	0,92	0,90	0,93	0,90	0,88	0,92
	X ²	-	-	-	71,07	36,55	78,75	73,20	77,8	49,47	81,86	126,7	62,05

4.6.2 Arsénico

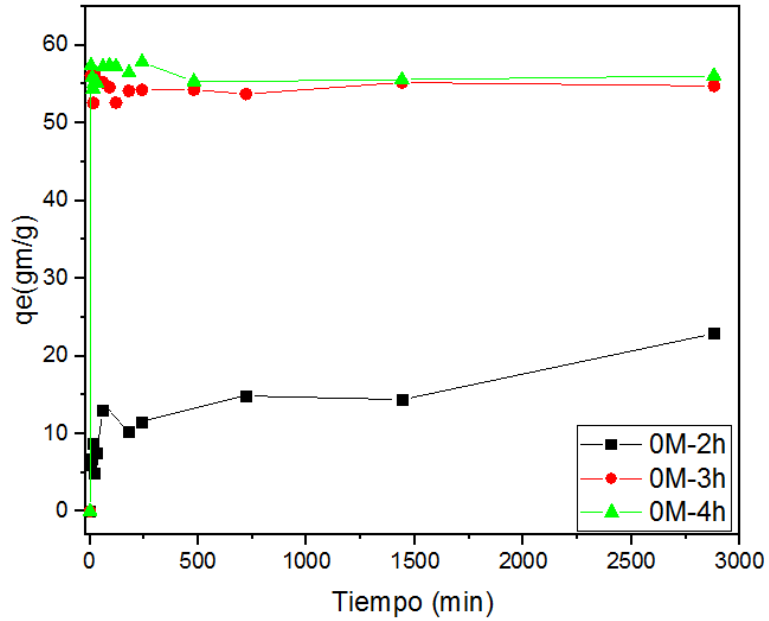
4.6.2.1 Cinética

El desarrollo de las pruebas de cinética de adsorción se realizó modelo tipo *batch* con materia prima de raquis de banano como base, modificado mediante tratamiento hidrotermal de 2, 3 y 4 horas con ácido fosfórico de 0, 1, 2 y 3 M. Se preparó una solución en concentración de 20mg/L con dosis de 0,1g/L y se tomaron alícuotas de periódicamente durante 2880 min.

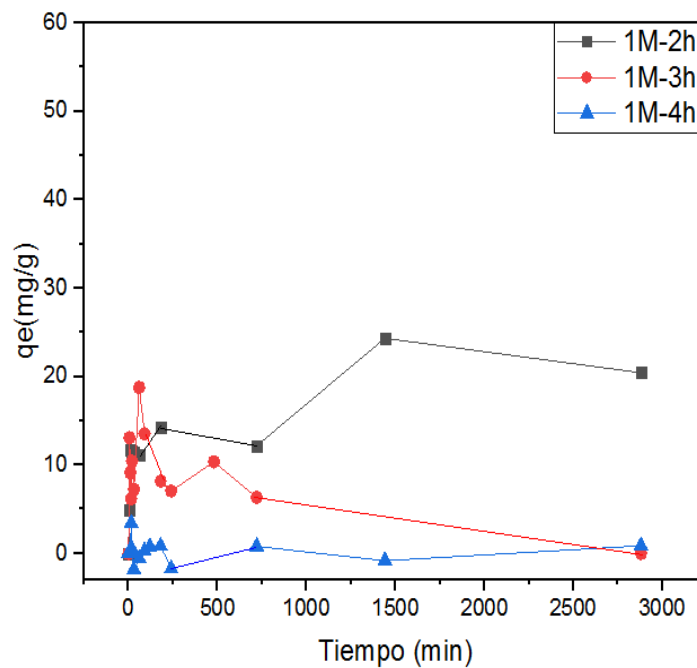
En las gráficas 18, 19, 20 y 21 se aprecian que la velocidad de adsorción es muy acelerada en los primeros 5 a 10 min de iniciar el experimento una posible explicación de estos datos es que la disponibilidad de sitios de adsorción dados por el biocarbón juega un papel clave en la adsorción (Gupta et al., 2016), así mismo encuentran un equilibrio en la adsorción pasando los 1400 min de iniciar el experimento en todas las pruebas de 0, 1 ,2 y 3 M.

Del análisis de los resultados obtenidos se observa que los biocarbones con tratamiento hidrotermal sin la adición de ácido fosfórico de 0 M muestran una alta capacidad de adsorción máxima de 55 a 57 mg/g de arsénico, esto se puede atribuir a la alta temperatura que ofrece un calor de desintegración para fragmentar el enlace de la biomasa producido por el tratamiento hidrotermal (Nizamuddin et al., 2015) esto influye positivamente removiendo las impurezas que hay en los poros y librar sitios activos para poder adsorber al arsénico, mientras que en el biocarbón con tratamiento hidrotermal con adición de ácido fosfórico de 1, 2 y 3M existe una mayor capacidad de adsorción máxima en 3M de 50 a 53 mg/g de arsénico, esto se debe a que el biocarbón fue siendo activado de forma química o térmica y esta forma de activación elimina productos volátiles aumentando el volumen de poro y áreas específicas (Fernando torres & Abonia, 2007) además se observa que a medida que aumente el tiempo de contacto hay un aumento en el porcentaje

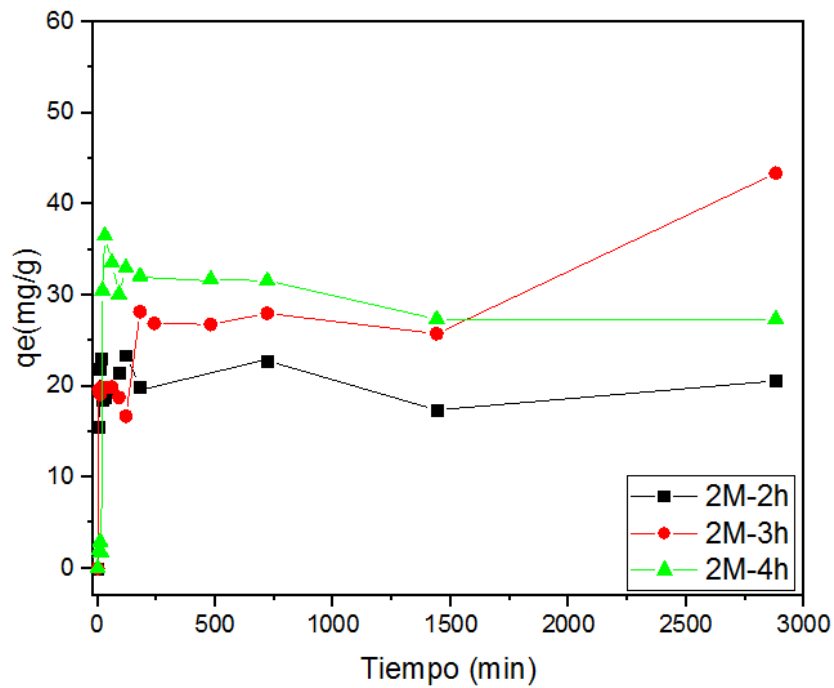
de adsorción (Ayanda et al., 2017) y esto se demuestran unos mejores datos de adsorción en todas las pruebas de 3 y 4 horas de tratamiento hidrotermal.



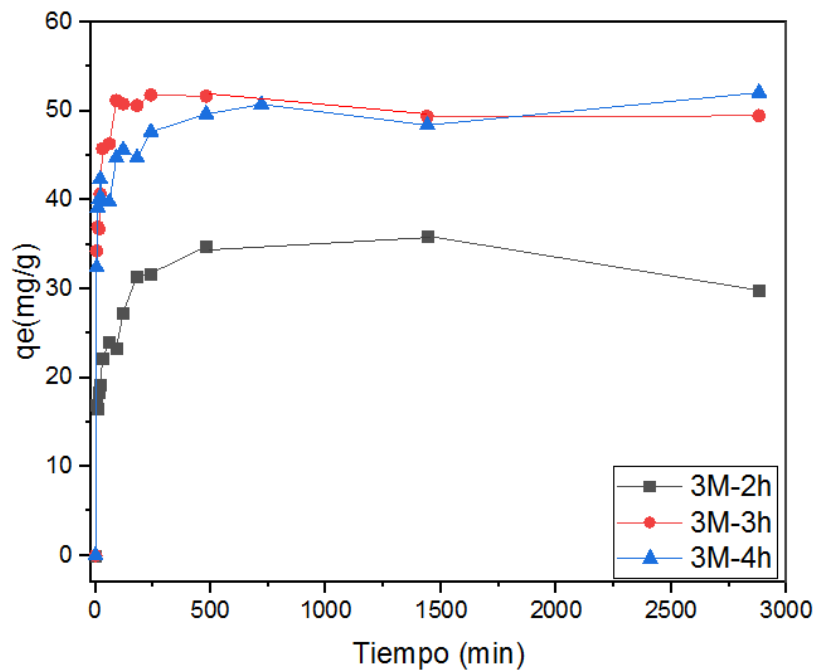
Grafica 18. Adsorción de arsénico en (mg/g) con concentración de 0M de 2, 3 y 4 horas de tratamiento hidrotermal.



Grafica 19. Adsorción de arsénico en (mg/g) con concentración de 1M de 2, 3 y 4 horas de tratamiento hidrotermal.



Grafica 20. Adsorción de arsénico en (mg/g) con concentración de 2M de 2, 3 y 4 horas de tratamiento hidrotermal.



Grafica 21. Adsorción de arsénico en (mg/g) con concentración de 3M de 2, 3 y 4 horas de tratamiento hidrotermal.

En la tabla 7 se evidencia que los resultados de los parámetros experimentales para los modelos matemáticos no lineales utilizados de Pseudo-Primer Orden y Pseudo-Segundo Orden para la determinación del modelo que más se ajuste a la cinética de adsorción de arsénico del biocarbón de raquis de banano modificado mediante tratamiento hidrotermal de 2, 3 y 4 horas con ácido fosfórico de 0, 1, 2 y 3 M. De los datos experimentales presenta un mejor ajuste es el modelo no lineal de Pseudo-Segundo Orden, dado que los valores de los coeficientes de correlación (R^2) son datos que más se acercan a 1. Mostrando que la velocidad de remoción es mayor lo cual debe deberse a una mayor cantidad de sitios vacíos para la adsorción (Mandal et al., 2013) y con estas pruebas se puede definir que el proceso de adsorción depende del tiempo de contacto (Afanador et al., 2017) .

Tabla 7. Parámetros obtenidos por la aplicación de diferentes modelos no lineales de cinética para la adsorción de arsénico

Modelo	Parámetro	0 M			1 M			2 M			3 M		
		2 H	3 H	4 H	2 H	3 H	4 H	2 H	3 H	4 H	2 H	3 H	4 H
Psuedo-Primer Orden	qe (mg/g)	55,66	12,41	55,91	11,96	7,49	71,45	19,89	24,75	31,28	29,52	48,48	45,78
	K1	228356,78	0,05	1038,97	0,16	9,02	9,21	0,36	0,19	0,04	0,06	0,15	0,20
	R ²	0,99	0,46	0,98	0,27	0,09	-6,92	0,80	0,49	0,75	0,79	0,91	0,91
	χ ²	1,39	15,84	2,49	31,34	38,29	2,60	7,00	44,56	50,13	18,54	15,77	14,74
Psuedo-Segundo Orden	qe (mg/g)	54,66	13,73	55,91	13,65	7,49	-0,01	19,94	26,64	33,08	31,31	50,12	47,61
	K2	-	0,00	-	0,01	-	0,02	0,10	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	R ²	0,99	0,55	0,98	0,28	0,09	0,02	0,78	0,57	0,67	0,88	0,96	0,95
	χ ²	1,39	13,38	2,49	30,98	38,29	2,55	7,77	37,20	64,89	10,19	6,43	7,58

V. CONCLUSIONES

- La producción de biocarbón a partir de raquis de banano utilizando el método de pirólisis convencional, modificado mediante tratamiento hidrotermal con concentraciones de ácido fosfórico, permite obtener un material con características funcionales diferentes, a nivel textural, estructural y físicos químicos.
- Las características del biocarbón de raquis de banano modificado con ácido fosfórico mediante tratamiento hidrotermal, fueron significativamente afectados, como el pH mostrando una reducción notoria de ligeramente básico a ligeramente ácido en las muestras de 0M, mientras que las muestras modificadas de 1, 2 y 3 M muestran un cambio más notorio en su pH de ligeramente ácido a un pH ácido, mostrando ser una variable muy significativa en la adsorción.
- En la prueba de espectrofotometría se notó corrimientos entre los picos observados en las muestras indicando que la modificación con ácido fosfórico alteró relativamente la estructura del biocarbón tanto en la parte líquida y sólida.
- Las pruebas de adsorción mostraron, que el tiempo de tratamiento hidrotermal en el biocarbón sin la adición de ácido fosfórico influye positivamente en la capacidad de adsorción de plomo y arsénico.
- Las pruebas de adsorción mostraron, que el biocarbón con la adición con ácido fosfórico mediante tratamiento hidrotermal influye negativamente en la capacidad de adsorción en plomo, mientras que en arsénico influye positivamente mejorando la capacidad de adsorción, con un mayor tiempo de tratamiento hidrotermal y una mayor concentración de ácido fosfórico.

VI. RECOMENDACIONES

- Utilizar el raquis de banano como materia prima para la descontaminación de metales pesados en medios acuosos por su alta capacidad de adsorción.
- El tratamiento hidrotermal puede ser una alternativa eficiente para mejorar la capacidad de adsorción de diferentes materias primas.
- Desarrollar experimentos con diferentes materias primas para la obtención de biocarbón que ayuden a mejorar en la adsorción de contaminantes de metales pesados.
- Realizar más estudios con la modificación con ácido fosfórico en diferentes materias primas que puedan mejorar su capacidad de adsorción de contaminantes tales como metales pesados.

VII. BIBLIOGRAFÍA

- Afanador, A., María, L., Rodríguez, V., Rita, M., Cortina, R., & Rita, C. (2017). *Remoción de arsénico (V) por adsorción en carbón activado de cáscara de coco*. V, 228–236.
- Ahmed, M. B., Zhou, J. L., Ngo, H. H., Guo, W., & Chen, M. (2016). Progress in the preparation and application of modified biochar for improved contaminant removal from water and wastewater. *Bioresource Technology*, 214, 836–851. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.05.057>
- Ali, H., Khan, E., & Ilahi, I. (2019). Environmental chemistry and ecotoxicology of hazardous heavy metals: Environmental persistence, toxicity, and bioaccumulation. *Journal of Chemistry*, 2019(Cd). <https://doi.org/10.1155/2019/6730305>
- Arias, J. A., Peralta-Videa, J. R., Ellzey, J. T., Ren, M., Viveros, M. N., & Gardea-Torresdey, J. L. (2010). Effects of *Glomus deserticola* inoculation on *Prosopis*: Enhancing chromium and lead uptake and translocation as confirmed by X-ray mapping, ICP-OES and TEM techniques. *Environmental and Experimental Botany*, 68(2), 139–148. <https://doi.org/10.1016/j.envexpbot.2009.08.009>
- Aslam, M., Tahir Soomro, M., Ismail, I. M. I., Salah, N., Waqar Ashraf, M., Qari, H. A., & Hameed, A. (2019). The performance of silver modified tungsten oxide for the removal of 2-CP and 2-NP in sunlight exposure: Optical, electrochemical and photocatalytic properties. *Arabian Journal of Chemistry*, 12(8), 2632–2643. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2015.05.001>
- Axelsson, L., Franzén, M., Ostwald, M., Berndes, G., Lakshmi, G., & Ravindranath, N. H. (2012). Perspective: *Jatropha* cultivation in southern India: Assessing farmers' experiences. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 6(3), 246–256. <https://doi.org/10.1002/bbb>
- Ayanda, O. S., Malomo, D., Sodeinde, Kehinde O., Oketayo, O. O., & Abdulazeez, O. N. (2017). *Isotherm, kinetics, and thermodynamics of arsenic(III) adsorption onto activated carbon*. 6(1), 1–7.

- Azimi, A., Azari, A., Rezakazemi, M., & Ansarpour, M. (2017). Removal of Heavy Metals from Industrial Wastewaters: A Review. *ChemBioEng Reviews*, 4(1), 37–59. <https://doi.org/10.1002/cben.201600010>
- Briffa, J., Sinagra, E., & Blundell, R. (2020). Heavy metal pollution in the environment and their toxicological effects on humans. *Heliyon*, 6(9), e04691. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e04691>
- Bundschuh, J., Litter, M. I., Parvez, F., Román-Ross, G., Nicolli, H. B., Jean, J. S., Liu, C. W., López, D., Armienta, M. A., Guilherme, L. R. G., Cuevas, A. G., Cornejo, L., Cumbal, L., & Toujaguez, R. (2012). One century of arsenic exposure in Latin America: A review of history and occurrence from 14 countries. *Science of the Total Environment*, 429, 2–35. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.06.024>
- Cabral Pinto, M. M. S., & Ferreira da Silva, E. A. (2018). Heavy metals of Santiago Island (Cape verde) alluvial deposits: Baseline value maps and human health risk assessment. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 16(1). <https://doi.org/10.3390/ijerph16010002>
- Cabral Pinto, M. M. S., Marinho-Reis, A. P., Almeida, A., Freitas, S., Simões, M. R., Diniz, M. L., Pinto, E., Ramos, P., Ferreira da Silva, E., & Moreira, P. I. (2019). Fingernail Trace Element Content in Environmentally Exposed Individuals and Its Influence on Their Cognitive Status in Ageing. *Exposure and Health*, 11(3), 181–194. <https://doi.org/10.1007/s12403-018-0274-1>
- Carolin, C. F., Kumar, P. S., Saravanan, A., Joshiba, G. J., & Naushad, M. (2017). Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(3), 2782–2799. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.05.029>
- Chen, T., Luo, L., Deng, S., Shi, G., Zhang, S., Zhang, Y., Deng, O., Wang, L., Zhang, J., & Wei, L. (2018). Sorption of tetracycline on H₃PO₄ modified biochar derived from rice straw and swine manure. *Bioresource Technology*, 267(July), 431–437. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.07.074>

- Cruz, G. J. F., Matějová, L., Pirilä, M., Ainassaari, K., Canepa, C. A., Solis, J., Cruz, J. F., Šolcová, O., & Keiski, R. L. (2015). A Comparative Study on Activated Carbons Derived from a Broad Range of Agro-industrial Wastes in Removal of Large-Molecular-Size Organic Pollutants in Aqueous Phase. *Water, Air, and Soil Pollution*, 226(7). <https://doi.org/10.1007/s11270-015-2474-7>
- Cruz, G. J. F., Mondal, D., Rimaycuna, J., Soukup, K., Gómez, M. M., Solis, J. L., & Lang, J. (2020). Agrowaste derived biochars impregnated with ZnO for removal of arsenic and lead in water. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(3). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103800>
- Fernandez, J. (2018). Nivel de contaminación por metales pesados: Hg, Pb, As y Cianuro (CN-), en el naciente río Binacional Puyango –Tumbes (Perú – Ecuador). *Juegos Didácticos En El Área De Matemática En Niños Y Niñas De 5 Años De La I.E. N° 80038 – “San Francisco De Asis “– La Esperanza*, 2019, 95.
- Fernando torres, Y. gallo, & Abonia, D. M. (2007). *Bibliografía*.
- Fu, F., & Wang, Q. (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management*, 92(3), 407–418. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.11.011>
- George, C. M., Sima, L., Arias, M. H. J., Mihalic, J., Cabrera, L. Z., Danz, D., Checkley, W., & Gilman, R. H. (2014). Arsenic exposure in drinking water: an unrecognized health threat in Peru. *Bulletin of the World Health Organization*, 92(8), 565–572. <https://doi.org/10.2471/blt.13.128496>
- Giri, S., & Singh, A. K. (2015). Human health risk and ecological risk assessment of metals in fishes, shrimps and sediment from a tropical river. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 12(7), 2349–2362. <https://doi.org/10.1007/s13762-014-0600-5>
- Guerra, F., Ricardo Trevizam, A., Muraoka, T., Chaves Marcante, N., & Guidolin Canniatti-Brazaca, S. (2012). Heavy Metals in Food Chain Heavy Metals in Vegetables and Potential Risk for Human Health. *Scientia Agricola*, 69(1), 54–

60. <http://www.scielo.br/pdf/sa/v69n1/v69n1a08.pdf>

- Guerra, M., & Zaldumbide, D. (2010). La agonía del Puyango: agua, minería y contaminación. *Letras Verdes, Revista Latinoamericana de Estudios Socioambientales*, 7, 35–36. <https://doi.org/10.17141/letrasverdes.7.2010.885>
- Gupta, P., Ann, T. W., & Lee, S. M. (2016). Use of biochar to enhance constructed wetland performance in wastewater reclamation. *Environmental Engineering Research*, 21(1), 36–44. <https://doi.org/10.4491/eer.2015.067>
- Guzmán, A. (2009). Infrarrojo. *Manual de Laboratorio de Análisis Intrumental*, 54–56.
- Hao, W., Björkman, E., Lilliestråle, M., & Hedin, N. (2014). Activated carbons for water treatment prepared by phosphoric acid activation of hydrothermally treated beer waste. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 53(40), 15389–15397. <https://doi.org/10.1021/ie5004569>
- Hosono, T., Su, C. C., Delinom, R., Umezawa, Y., Toyota, T., Kaneko, S., & Taniguchi, M. (2011). Decline in heavy metal contamination in marine sediments in Jakarta Bay, Indonesia due to increasing environmental regulations. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 92(2), 297–306. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2011.01.010>
- Huaranga Moreno, F., Méndez García, E., Quilcat León, V., & Huaranga Arévalo, F. (2012). Contaminación por metales pesados en la Cuenca del Río Moche, 1980 – 2010, La Libertad – Perú. *Scientia Agropecuaria*, 3, 15. <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=357633703005>
- Jaishankar, M., Tseten, T., Anbalagan, N., Mathew, B. B., & Beeregowda, K. N. (2014). Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals. *Interdisciplinary Toxicology*, 7(2), 60–72. <https://doi.org/10.2478/intox-2014-0009>
- Jayaprakash, M., Urban, B., Velmurugan, P. M., & Srinivasalu, S. (2010). Accumulation of total trace metals due to rapid urbanization in microtidal zone

- of Pallikaranai marsh, South of Chennai, India. *Environmental Monitoring and Assessment*, 170(1–4), 609–629. <https://doi.org/10.1007/s10661-009-1261-6>
- Karim, A. A., Kumar, M., Mohapatra, S., Panda, C. R., & Singh, A. (2015). Banana Peduncle Biochar : Characteristics and Adsorption of Hexavalent Chromium from Aqueous Solution. *International Research Journal of Pure & Applied Chemistry*, 7(October 2014), 1–10. <https://doi.org/10.9734/IRJPAC/2015/16163>
- Kumar, A., Kumar, A., Cabral-Pinto, M., Chaturvedi, A. K., Shabnam, A. A., Subrahmanyam, G., Mondal, R., Gupta, D. K., Malyan, S. K., Kumar, S. S., Khan, S. A., & Yadav, K. K. (2020). Lead toxicity: Health hazards, influence on food Chain, and sustainable remediation approaches. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 17(7). <https://doi.org/10.3390/ijerph17072179>
- Le, T. T. N., Le, V. T., Dao, M. U., Nguyen, Q. V., Vu, T. T., Nguyen, M. H., Tran, D. L., & Le, H. S. (2019). Preparation of magnetic graphene oxide/chitosan composite beads for effective removal of heavy metals and dyes from aqueous solutions. *Chemical Engineering Communications*, 206(10), 1337–1352. <https://doi.org/10.1080/00986445.2018.1558215>
- Leifeld, J. (2006). Application of diffuse reflectance FT-IR spectroscopy and partial least-squares regression to predict NMR properties of soil organic matter. *European Journal of Soil Science*, 57(6), 846–857. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.2005.00776.x>
- Liang, B. (2010). Black carbon affects the cycling of non-black carbon in soil Related papers. *Organic Geochemistry Journal*.
- Liu, Lanqi, Deng, G., & Shi, X. (2020). Adsorption characteristics and mechanism of p-nitrophenol by pine sawdust biochar samples produced at different pyrolysis temperatures. *Scientific Reports*, 1–11. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-62059-y>
- Liu, Li, Li, Y., & Fan, S. (2019). Preparation of KOH and H₃PO₄ modified biochar and its application in methylene blue removal from aqueous solution.

Processes, 7(12). <https://doi.org/10.3390/PR7120891>

Londoño Franco, L. F., Londoño Muñoz, P. T., & Muñoz Garcia, F. G. (2016). Los Riesgos De Los Metales Pesados En La Salud Humana Y Animal. *Biotecnología En El Sector Agropecuario y Agroindustrial*, 14(2), 145. [https://doi.org/10.18684/bsaa\(14\)145-153](https://doi.org/10.18684/bsaa(14)145-153)

Mandal, S., Sahu, M. K., & Patel, R. K. (2013). Adsorption studies of arsenic(III) removal from water by zirconium polyacrylamide hybrid material (ZrPACM-43). *Water Resources and Industry*, 4, 51–67. <https://doi.org/10.1016/j.wri.2013.09.003>

Maria del Rosario Silva Puelles. (2018). Evaluacion del Grado de Afectacion de la Calidad de Agua del Rio Tumbes. *Univeridad Nacional de Tumbes*, 1–93.

Monteiro De Oliveira, E. C., Caixeta, E. S., Santos, V. S. V., & Pereira, B. B. (2021). Arsenic exposure from groundwater: environmental contamination, human health effects, and sustainable solutions. *Journal of Toxicology and Environmental Health - Part B: Critical Reviews*, 24(3), 119–135. <https://doi.org/10.1080/10937404.2021.1898504>

Mora, A., Jumbo-Flores, D., González-Merizalde, M., & Bermeo-Flores, S. A. (2016). Niveles de metales pesados en sedimentos de la cuenca del río puyango, Ecuador. *Revista Internacional de Contaminacion Ambiental*, 32(4), 385–397. <https://doi.org/10.20937/RICA.2016.32.04.02>

Movasaghi, Z., Rehman, S., & Rehman, I. U. (2008). Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy of biological tissues. *Applied Spectroscopy Reviews*, 43(2), 134–179. <https://doi.org/10.1080/05704920701829043>

Myglovets, M., Poddubnaya, O. I., Sevastyanova, O., Lindström, M. E., Gawdzik, B., Sobiesiak, M., Tsyba, M. M., Sapsay, V. I., Klymchuk, D. O., & Puziy, A. M. (2014). Preparation of carbon adsorbents from lignosulfonate by phosphoric acid activation for the adsorption of metal ions. *Carbon*, 80(1), 771–783. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.09.032>

- Nizamuddin, S., Jayakumar, N. S., Sahu, J. N., Ganesan, P., Bhutto, A. W., & Mubarak, N. M. (2015). Hydrothermal carbonization of oil palm shell. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 32(9), 1789–1797. <https://doi.org/10.1007/s11814-014-0376-9>
- Panwar, N. L., & Pawar, A. (2020). Influence of activation conditions on the physicochemical properties of activated biochar: a review. *Biomass Conversion and Biorefinery*. <https://doi.org/10.1007/s13399-020-00870-3>
- Pawlak, A., & Mucha, M. (2003). Thermogravimetric and FTIR studies of chitosan blends. *Thermochimica Acta*, 396(1–2), 153–166. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(02\)00523-3](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(02)00523-3)
- Pellera, F. M., Giannis, A., Kalderis, D., Anastasiadou, K., Stegmann, R., Wang, J. Y., & Gidakos, E. (2012). Adsorption of Cu(II) ions from aqueous solutions on biochars prepared from agricultural by-products. *Journal of Environmental Management*, 96(1), 35–42. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2011.10.010>
- Pinto, M. M. S. C., Marinho-Reis, P., Almeida, A., Pinto, E., Neves, O., Inácio, M., Gerardo, B., Freitas, S., Simões, M. R., Dinis, P. A., Diniz, L., da Silva, E. F., & Moreira, P. I. (2019). Links between cognitive status and trace element levels in hair for an environmentally exposed population: A case study in the surroundings of the estarreja industrial area. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 16(22). <https://doi.org/10.3390/ijerph16224560>
- Pirilä, M., Cruz, G. J. F., Ainassaari, K., Gomez, M. M., Matějová, L., & Keiski, R. L. (2017). Adsorption of As(V), Cd(II) and Pb(II), in Multicomponent Aqueous Systems using Activated Carbons. *Water Environment Research*, 89(9), 846–855. <https://doi.org/10.2175/106143017x14902968254412>
- Prasad, S., Yadav, K. K., Kumar, S., Gupta, N., Cabral-Pinto, M. M. S., Rezanian, S., Radwan, N., & Alam, J. (2021). Chromium contamination and effect on environmental health and its remediation: A sustainable approaches. *Journal of Environmental Management*, 285(February), 112174.

<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112174>

Pretsch, E., Bühlmann, P., & Badertscher, M. (2020). Structure Determination of Organic Compounds. In *Structure Determination of Organic Compounds*. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-62439-5>

Puziy, A. M., Poddubnaya, O. I., Martínez-Alonso, A., Suárez-García, F., & Tascón, J. M. D. (2002). Characterization of synthetic carbons activated with phosphoric acid. *Applied Surface Science*, *200*(1–4), 196–202. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(02\)00883-8](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(02)00883-8)

Qian, L., & Chen, B. (2014). Interactions of aluminum with biochars and oxidized biochars: Implications for the biochar aging process. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *62*(2), 373–380. <https://doi.org/10.1021/jf404624h>

Quispe, L. M. T. (2021). Universidad privada san carlos. *Universidad Privada San Carlos-Puno*, 116. <http://repositorio.upsc.edu.pe/handle/UPSC/4523>

Rajec, P., Roskopfová, O., Galamboš, M., Frišták, V., Soja, G., Dafnomili, A., Noli, F., Đukić, A., & Matović, L. (2016). Sorption and desorption of pertechnetate on biochar under static batch and dynamic conditions. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, *310*(1), 253–261. <https://doi.org/10.1007/s10967-016-4811-8>

Reyna, S. S. V. (2014). Ictiofauna y estado de conservación de la cuenca del río Tumbes. *Universidad Mayor de San Marco*.

Schroeder, H. A., & Balassa, J. J. (1966). Abnormal trace metals in man: Arsenic. *Journal of Chronic Diseases*, *19*(1), 85–106. [https://doi.org/10.1016/0021-9681\(66\)90152-4](https://doi.org/10.1016/0021-9681(66)90152-4)

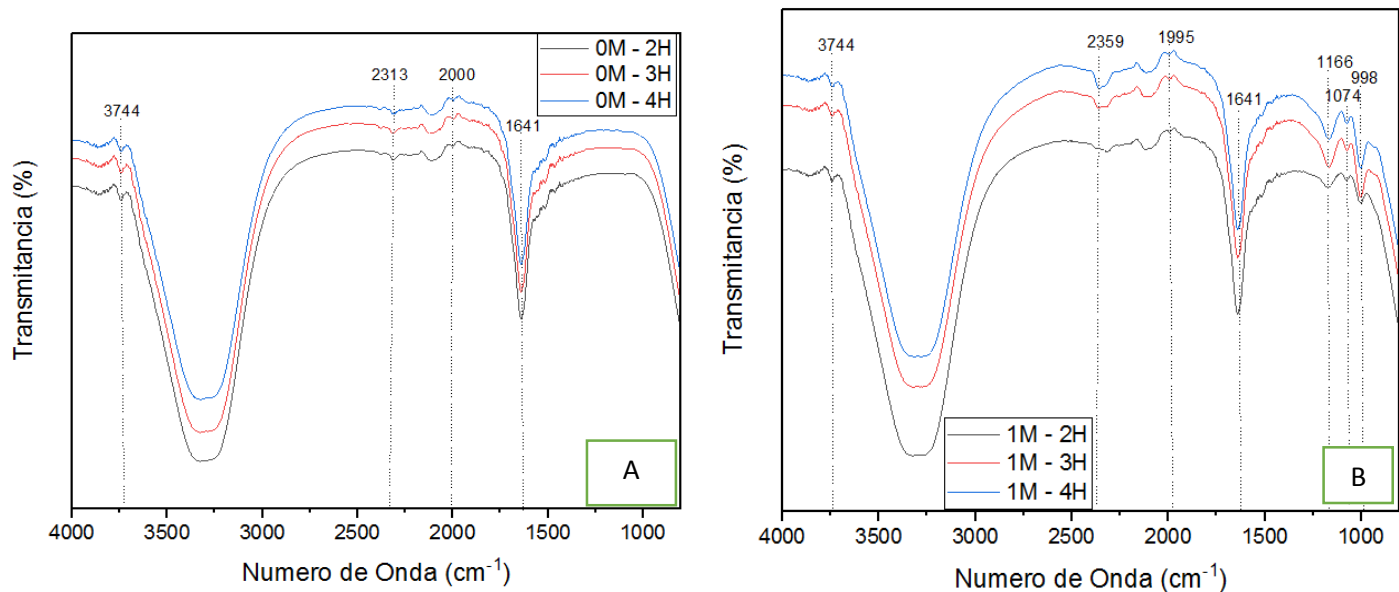
Sebastian, A., Nangia, A., & Prasad, M. N. V. (2019). Cadmium and sodium adsorption properties of magnetite nanoparticles synthesized from *Hevea brasiliensis* Muell. Arg. bark: Relevance in amelioration of metal stress in rice. *Journal of Hazardous Materials*, *371*(March 2018), 261–272. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.03.021>

- Sócrates, G. (2004). *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*.
- Souza, A. C. M., de Almeida, M. G., Pestana, I. A., & de Souza, C. M. M. (2019). Arsenic Exposure and Effects in Humans: A Mini-Review in Brazil. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 76(3), 357–365. <https://doi.org/10.1007/s00244-018-00586-6>
- Tan, K. L., & Hameed, B. H. (2017). Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 74, 25–48. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.01.024>
- Tang, L., Gou, S., He, Y., Liu, L., Fang, S., Duan, W., & Liu, T. (2021). An efficient chitosan-based adsorption material containing phosphoric acid and amidoxime groups for the enrichment of Cu(II) and Ni(II) from water. *Journal of Molecular Liquids*, 331, 115815. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115815>
- Tchounwou, P. B., Yedjou, C. G., Patlolla, A. K., & Sutton, D. J. (2012). Molecular, clinical and environmental toxicology Volume 3: Environmental Toxicology. In *Molecular, Clinical and Environmental Toxicology* (Vol. 101). <https://doi.org/10.1007/978-3-7643-8340-4>
- Tecnura, R. (2016). Revisión del estado de arte en captación y aprovechamiento de aguas lluvias en zonas urbanas y aeropuertos. *Tecnura*, 20(50), 141–153. <https://doi.org/10.14483/udistrital.jour.tecnura.2016.4.a10>
- Tran, H. N., You, S. J., Hosseini-Bandegharaei, A., & Chao, H. P. (2017). Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. *Water Research*, 120, 88–116. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.04.014>
- Vardhan, K. H., Kumar, P. S., & Panda, R. C. (2019). A review on heavy metal pollution, toxicity and remedial measures: Current trends and future perspectives. *Journal of Molecular Liquids*, 290, 111197. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111197>

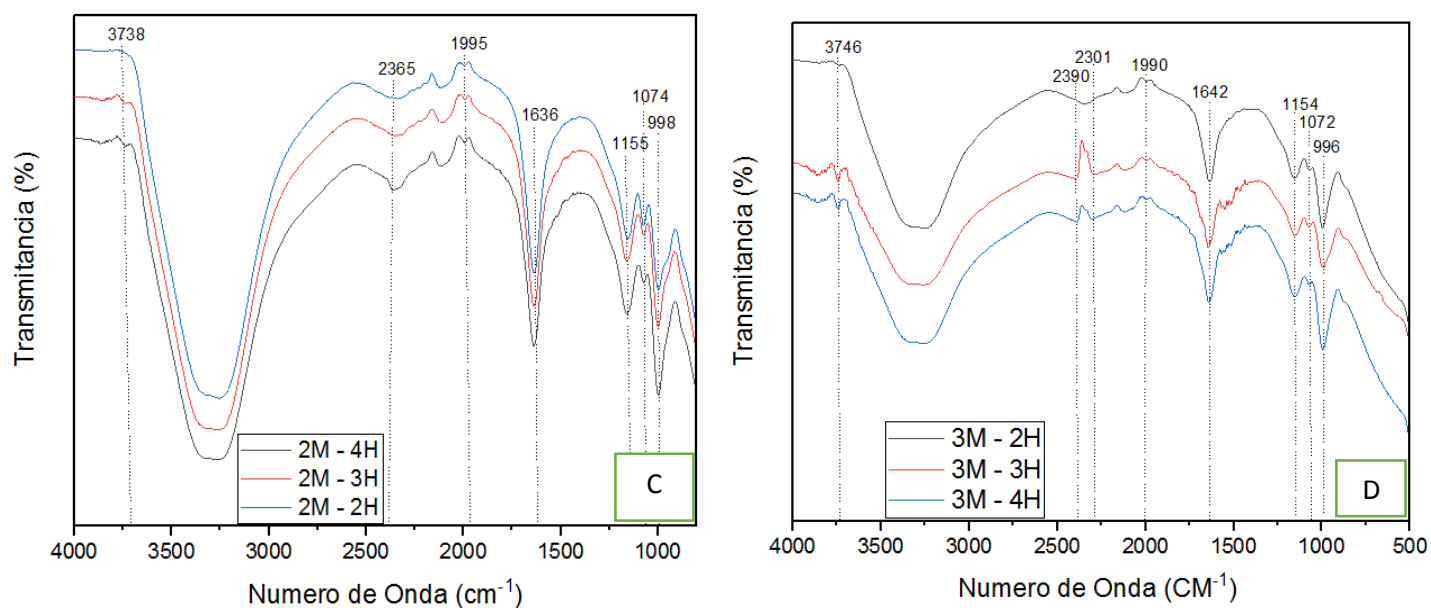
- Wang, X., Chi, Q., Liu, X., & Wang, Y. (2019). Influence of pyrolysis temperature on characteristics and environmental risk of heavy metals in pyrolyzed biochar made from hydrothermally treated sewage sludge. *Chemosphere*, 216, 698–706. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.10.189>
- Yang, W., Feng, G., Miles, D., Gao, L., Jia, Y., Li, C., & Qu, Z. (2020). Impact of biochar on greenhouse gas emissions and soil carbon sequestration in corn grown under drip irrigation with mulching. *Science of the Total Environment*, 729(306), 138752. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138752>
- Yang, X., Igalavithana, A. D., Oh, S. E., Nam, H., Zhang, M., Wang, C. H., Kwon, E. E., Tsang, D. C. W., & Ok, Y. S. (2018). Characterization of bioenergy biochar and its utilization for metal/metalloid immobilization in contaminated soil. *Science of the Total Environment*, 640–641, 704–713. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.05.298>
- Yin, W., Zhang, W., Zhao, C., & Xu, J. (2019). Evaluation of Removal Efficiency of Ni(II) and 2,4-DCP Using in Situ Nitrogen-Doped Biochar Modified with Aquatic Animal Waste. *ACS Omega*, 4(21), 19366–19374. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b02769>
- Yuan, W., Yang, N., & Li, X. (2016). Advances in Understanding How Heavy Metal Pollution Triggers Gastric Cancer. *BioMed Research International*, 2016. <https://doi.org/10.1155/2016/7825432>
- Zeng, H., Zeng, H., Zhang, H., Shahab, A., Zhang, K., Lu, Y., Nabi, I., Naseem, F., & Ullah, H. (2021). Efficient adsorption of Cr (VI) from aqueous environments by phosphoric acid activated eucalyptus biochar. *Journal of Cleaner Production*, 286(xxxx), 124964. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124964>
- Zhou, Y., Qin, S., Verma, S., Sar, T., Sarsaiya, S., Ravindran, B., Liu, T., Sindhu, R., Patel, A. K., Binod, P., Varjani, S., Rani Singhnia, R., Zhang, Z., & Awasthi, M. K. (2021). Production and beneficial impact of biochar for environmental application: A comprehensive review. *Bioresource Technology*, 337(June), 125451. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.125451>

VIII. ANEXO

8.1 Graficas de las pruebas de FTIR de las muestras del biocarbón la parte liquida

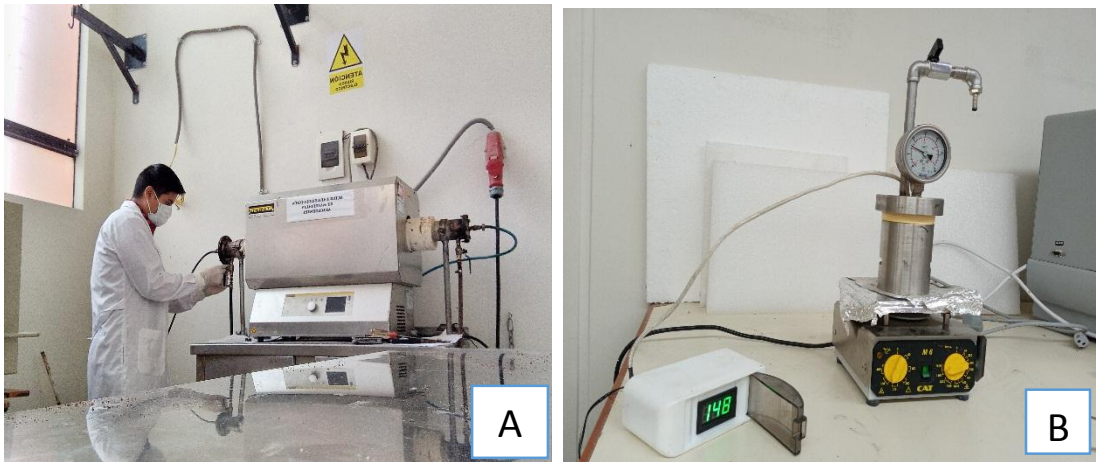


Grafica 22. FTIR de 0 M (A) y 1 M (B) de la parte liquida.

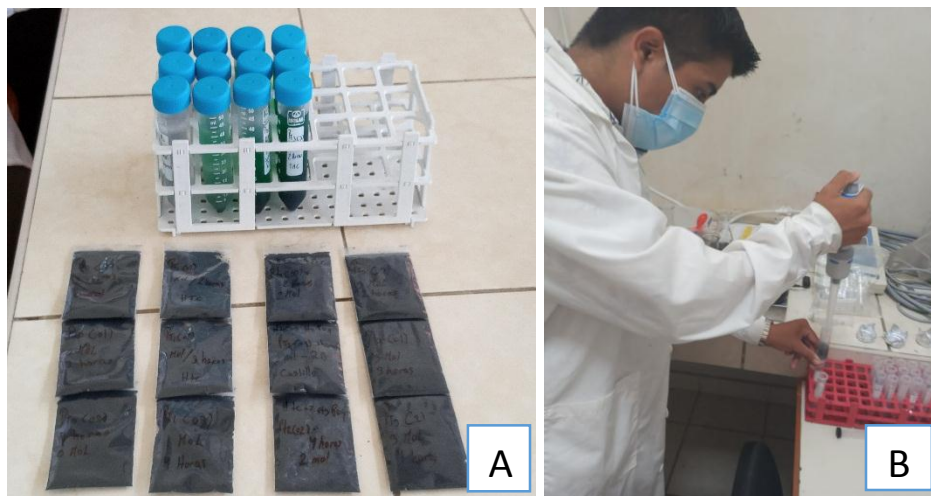


Grafica 23. FTIR de 2 M (C) y 3 M (D) de la parte liquida.

8.2 Panel Fotográfico



A) Producción de biocarbón. B) modificación del biocarbón de raquis de banano mediante tratamiento hidrotermal



A) Muestras sólidas y líquidas obtenidas mediante la modificación mediante tratamiento hidrotermal con ácido fosfórico. B) Realización de pruebas de adsorción.