



UNIVERSIDAD ESTATAL DE MILAGRO
VICERRECTORADO DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

MAESTRÍA EN QUÍMICA APLICADA

Tema:

Evaluación de la capacidad adsorbente de la cáscara de naranja (*Citrus sinensis*) y coco (*Cocos nucifera*) para la remoción de metales pesados (Cr, Pb)

AUTOR:

Villa Sánchez Fabiola Elena

TUTOR:

Valenzuela Cobo Juan Diego, PhD.

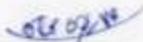
Milagro, marzo de 2022

ECUADOR

ACEPTACIÓN DE TUTORÍA

Por la presente hago constar que he analizado el proyecto de grado presentado por la Sra. Fabiola Elena Villa Sánchez, para optar al título de Magister en Química Aplicada y que acepto tutorizar a la estudiante, durante la etapa del desarrollo del trabajo hasta supresentación, evaluación y sustentación.

Milagro, a los 18 días del mes de septiembre del 2021

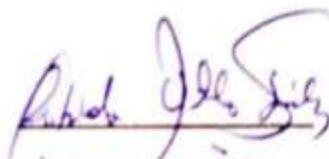


VALENZUELA COBOS JUAN DIEGO PhD.
C.I. 0927981670

DECLARACIÓN DE AUTORÍA DE LA INVESTIGACIÓN

El autor de esta investigación declara ante el Comité Académico del Programa de Maestría en Química Aplicada de la Universidad Estatal de Milagro, que el trabajo presentado es de mi propia autoría, no contiene material escrito por otra persona, salvo el que está referenciado debidamente en el texto; parte del presente documento o en su totalidad no ha sido aceptado para el otorgamiento de cualquier otro Título de una institución nacional o extranjera.

Milagro, a los 18 de marzo del 2022



VILLA SÁNCHEZ FABIOLA ELENA

CI: 0602972630

CERTIFICACIÓN DE LA DEFENSA

EL TRIBUNAL CALIFICADOR previo a la obtención del título de **MAGÍSTER EN QUÍMICA APLICADA** otorga al presente trabajo de titulación las siguientes calificaciones:

MEMORIA CIENTÍFICA	[58]
DEFENSA ORAL	[36,33]
TOTAL	[94,33]
EQUIVALENTE	(MUY BUENO)



PRESIDENTE DEL TRIBUNAL

Manuel Fiallos Cárdenas, MSc.



DIRECTOR TFM

Juan Valenzuela Cobos, PhD



SECRETARÍA DEL TRIBUNAL

Mónica Villamar Aveiga, MSc

DEDICATORIA

Dedico este trabajo a mis princesas Karito y Sofia que muchas veces me apoyaron aun siendo tan pequeñas, entendieron que muchos fines de semana teníamos que estar en casa.

A mis hermanos que siempre están en apoyando para alcanzar mis sueños

A mi esposo Fabián Eduardo por ser estar siempre apoyándome un pilar fundamental en mis decisiones.

A mi tutor Dr. Valenzuela por todo sus consejos y sugerencias

AGRADECIMIENTO

Agradezco primero a mi padre Celestial por ser siempre esa luz en cada día

A mis padres Osvaldo y Marianita por ser unos seres increíbles que siempre me guiaron y sembraron valores de ética y amor hacia los demás a servir y no ser servido

A mis hermanos porque siempre me dan ánimo y sus consejos para seguir mis metas

Sobrinas (o) que de alguna manera me apoyaron con mis amores chiquitos

A mi gran amiga Gina Álvarez porque siempre me ha extendido sus manos

A los docentes que nos enriquecieron con sus conocimientos

A la universidad por darnos la oportunidad de construirnos, en bien de la sociedad

CESIÓN DE DERECHOS DE AUTOR

Doctor.

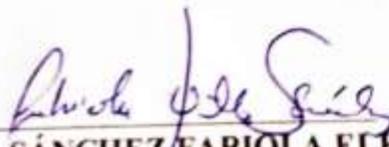
Fabrizio Guevara Viejo, PhD.

Rector de la Universidad Estatal de Milagro

Presente.

Mediante el presente documento, libre y voluntariamente procedo a hacer entrega de la Cesión de Derecho del Autor del Trabajo realizado como requisito previo para la obtención de mi Título de Cuarto Nivel, en la Maestría de Química Aplicada cuyo tema fue **Evaluación de la capacidad adsorbente a partir de cáscara de naranja (*Citrus sinensis*) y coco (*Cocos nucifera*) para la remoción de metales pesados (Cr, Pb) y que corresponde al Dirección de Investigación y Postgrado**

Milagro, 18 de marzo del 2022


VILLA SÁNCHEZ/FABIOLA ELENA

CI: 0602972630

ÍNDICE GENERAL

INTRODUCCIÓN.....	1
CAPITULO I.....	3
EL PROBLEMA.....	3
1.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	3
1.1.1. Problematización.....	3
1.1.2. Delimitación del problema.....	4
1.1.3. Formulación del problema.....	6
1.2. OBJETIVOS.....	6
1.2.1. Objetivo General	6
1.2.2. Objetivos Específicos.....	6
1.3. JUSTIFICACIÓN	6
CAPÍTULO II.....	8
2.1. MARCO TEÓRICO	8
2.1.1. Referencia de Metales pesados	8
2.1.2. Contaminación por elementos metálicos	16
2.1.3. Metal pesado Cromo	17
2.1.4. Referencia metal pesado Plomo.....	19
2.1.5. Referencias históricas de aguas contaminadas por metales pesados	21
2.1.6. Referencias históricas sobre tratamientos de eliminación de metales pesados ..	23
2.1.7. Referencias históricas de adsorbentes.....	25
2.2. MARCO CONCEPTUAL	26
2.2.1. Generalidades de la naranja.....	26
2.2.2. Generalidades del coco.....	28
2.2.3. Uso de adsorbentes en Ecuador.....	30
2.2.4. Producción de cocos en el Ecuador	30
2.2.5. Fibras naturales.....	31
2.2.6. Norma de calidad ambiental y de descarga de efluentes	32
CAPÍTULO III	35
MATERIALES Y MÉTODOS.....	35
3.1. Localización de la investigación	35

3.2. Universo de trabajo.....	35
3.3. Tipos de muestra	35
3.4. Reactivos.....	35
3.5. Materiales	36
3.6. Equipos	37
3.7. Métodos.....	38
3.7.1. Tipo de Investigación	38
3.7.2. Selección de la Muestra	38
3.8. Material adsorbente.....	38
3.8.1 Métodos analíticos	38
3.8.1.1 Caracterización de la fibra coco y naranja.....	38
3.8.2. Acondicionamiento y procedimiento del material adsorbente.....	40
3.8.2.3 Preparación de soluciones sintéticas acuosas de plomo.....	43
CAPÍTULO IV	46
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	46
4.1. Determinaciones analíticas de las cáscaras de naranja y coco.....	46
4.1.1. Determinación de humedad de la fibra de coco y naranja	46
4.1.2. Determinación de cenizas de la fibra de coco y naranja	47
4.1.3. Determinación de pH.....	47
4.2. Preparación de soluciones sintéticas acuosas de plomo.....	48
4.3. Preparación de soluciones sintéticas acuosas de cromo	49
4.4 Capacidad de intercambio catiónico (CIC).....	50
4.5. Espectroscopia Infrarrojo	50
4.5.1 Tratamiento experimental para el plomo.....	54
4.5.2 Análisis e interpretación de resultados.....	56
4.5.3 Tratamiento experimental para el cromo.....	56
4.5.4 Análisis e interpretación de resultados.....	58
4.6. Comprobación de la hipótesis	59
4.6.1. Resultados con el cromo	59
4.6.2. Resultados con el plomo.....	60
4.7. Porcentaje de absorción con el cromo	61
4.8. Porcentaje de absorción con el plomo	62
4.9. Conclusión final de la hipótesis	63
CAPITULO V	64

5.1. CONCLUSIONES.....	64
5.2. RECOMENDACIONES.....	65
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	66
ANEXOS	73

INDICE DE TABLAS

TABLA 1. Fuentes de emisión de metales pesados	10
TABLA 2. Aplicaciones de algunos metales pesados	12
TABLA 3. Fuentes naturales y antrópicas de metales de contaminantes prioritarios	15
TABLA 4. Sustancias contaminantes en fuentes industriales	22
TABLA 5. Etapas del proceso de biosorción	23
TABLA 6. Clasificación taxonómica de la naranja.....	26
TABLA 7. Composición química de las cáscaras.....	27
TABLA 8. Clasificación taxonómica del coco.....	28
TABLA 9. Composición química del coco.....	29
TABLA 11. Límites máximos permisibles según la normativa nacional.....	33
TABLA 12. Determinación de humedad.....	46
TABLA 13. Determinación de cenizas.....	47
TABLA 14. Curva de calibración de plomo.....	48
TABLA 15. Curva de calibración del cobre	49
TABLA 16. Grupos funcionales identificados con la cáscara de coco.....	52
TABLA 17. Grupos funcionales identificados con la cáscara de naranja	53
TABLA 18. Combinación de tratamientos con diferentes concentraciones de sustrato.....	54
TABLA 19. Combinación de tratamientos con diferentes concentraciones (CROMO).....	56

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1. Diagrama de flujo de la naranja.....	41
FIGURA 3. Determinación de pH.....	47
FIGURA 4. Curva de calibración.....	49
FIGURA 5. Curva de calibración.....	50
FIGURA 6. Espectro IR de la fibra de coco.....	52
FIGURA 7. Espectro IR de la fibra de naranja.....	53
FIGURA 8. Espectro del bioabsorbente.....	54
FIGURA 9. Porcentaje de absorción para el plomo.....	55
FIGURA 10. Porcentaje de absorción para el cromo.....	58
FIGURA 11. Variación del porcentaje de retención de cromo.....	60
FIGURA 12. Variación del porcentaje de retención del plomo.....	61
FIGURA 13. Variación en porcentaje de retención de cromo de acuerdo a las dosis.....	62
FIGURA 14. Variación en porcentaje de retención de plomo de acuerdo a la dosis.....	63

RESUMEN

En la actualidad el hombre en sus distintos procesos productivos e industriales ha generado modificaciones al ambiente especialmente en los efluentes, que no son tratados de forma correcta antes de ser vertidos por lo que se ha generado una gran necesidad de producir métodos económicos y eficaces para la remoción de metales pesados. El objetivo de este trabajo de investigación es obtener un bioadsorbente utilizando biomasa residual de *Citrus Sinensis* y *Cocos nucifera* dándoles un valor agregado por medio de la modificación e implementación de tratamientos físico – químicos apropiados para mejorar la eficiencia de adsorción de metales pesados de cromo y plomo, las condiciones para la obtención del bioadsorbente a partir de cáscara *Citrus Sinensis* fue el tamaño de partícula 0.45, pH 4.5, tiempo de contacto de 120 minutos, la capacidad de intercambio catiónico 9,24 mEq/g. y *Cocos Nucifera* tamaño de partícula 0.45, pH 4.5, tiempo de contacto de 120 minutos, capacidad de intercambio catiónico 8.75 mEq/g en ambos casos se realizó a temperatura ambiente se realizó una caracterización de humedad, cenizas además se identificó que hay presencia de grupos funcionales tales como OH, COH, se trabajó en todos los tratamientos con concentraciones de 25 ppm para Pb y 0,5 ppm para Cr preparadas en el laboratorio para concluir los porcentajes de remoción más óptimos alcanzados en los tratamientos fueron una combinación de la concentración de bioadsorbente de naranja 50 g y coco 50g con una retención del 87,95% para Pb y 85,91% para Cr, generando un uso alternativo a materiales considerados como desechos.

Palabras claves: bioadsorción, metales pesados, subproductos agrícolas,

ABSTRACT

At present, man in his different production and industrial processes has generated modifications to the environment, especially in the effluents, which are not treated correctly before being discharged, which has generated a great need to produce economical and effective methods for the removal of Cr and Pb. In this sense, the adsorption with residual biomass of *Citrus Sinensis* and *Cocos nucifera* is proposed, giving them added value through the modification and implementation of appropriate physical-chemical treatments to improve their adsorption efficiency. The conditions for obtaining the bioadsorbent from *Citrus Sinensis* peel were the particle size 0.45, pH 4.5, contact time of 120 minutes, cation exchange capacity 9.24 mEq / g. and *Cocos Nucifera* particle size 0.45, pH 2.5, contact time of 120 minutes, cation exchange capacity 8.75 mEq / g. in all treatments at concentrations of 25 ppm for lead and 0.5 ppm for chromium, the most optimal removal percentages achieved in the treatments were a combination of the concentration of bioadsorbent of orange 50gr and coconut 50gr with a retention of 87.95% for Pb and 85.91% for Cr, generating an alternative use to materials considered as waste.

Keywords: bioadsorption, heavy metals, agricultural by-products

INTRODUCCIÓN

La calidad del agua es un factor que se debe considerar en todos los sistemas aún más cuando se trata de aguas con presencia de metales pesados productos de diferentes procesos industriales y productivos que son eliminados sin ningún tratamiento causantes de afecciones a la salud en algunos países (Sanchis, 2018). El principal causante de los problemas ambientales suelo, aire, y agua subterránea o superficial es el hombre por sus diferentes actividades económicas sin considerar el aumento de muchos tóxicos provenientes de los cinco metales pesados como los más relevantes en cuanto a su impacto a la salud; Cadmio, Cromo, Cobre, Plomo y Mercurio (Sánchez-Silva et al., 2020)

La presencia de plomo afecta al hombre en el sistema nervioso, sistema renal, sistemas gastrointestinal, sistema cardiovascular, los más afectados son los niños ya que produce muchos problemas neurológicos (Ministerio de salud del Perú, 2017; Terrel, 2019).

Otro metal como el cromo en sus diferentes estados constantes de oxidación (III) y (VI) provenientes de fuentes naturales. El Cr (III) en especial representa una característica de ser inertes e inofensivo, en presencia de soluciones acuosas al oxidarse a Cr(VI) se convierte en tóxico, carcinogénico mutagénico el cual se transporta a través de los suelos y aguas (Tejada Tovar et al., 2015). Existen diferentes procesos y procedimientos tecnológicos y de ingeniería para tratar aguas contaminadas con metales pesados los mismos que pueden ser muy costosos en operación y altos requerimientos energéticos que no pueden cubrir las pequeñas y grandes empresas (Cardona et al., 2013).

Actualmente se busca nuevas alternativas y estrategias utilizando biomásas de diferentes residuos agrícolas o sus subproductos para transformarlos mediante mecanismos físico químicos como adsorbentes para tratar residuos líquidos o sólidos que contiene la presencia de metales para los mismos se debe considerando ciertas variables como es la relación gramos de adsorbente/mililitros disolución, capacidad de adsorción, tamaño de partícula, pH, tiempo de contacto (Vargas et al., 2009). Estudios han demostrado que la cáscara de naranja y coco presentan alta absorción de Cr y Pb. En nuestro país Ecuador se promueven la gestión de residuos orgánicos ya que actualmente se genera 14.000 Tm de desechos lo que representa más de cinco millones de Tm anuales, de los cuales el 58,47% corresponde a residuos orgánicos y el 41,53% a inorgánicos, (Pngids, 2020). Como se evidencia los de tipo orgánico predominan

y al no darse una adecuada disposición es uno de los principales problemas ambientales en la contaminación de agua, aire y suelo por generar malos olores, emisiones de gases de efecto invernadero, lixiviados sin considerar los roedores, insectos y otros animales como foco de infección poniendo en riesgo a la población.

El aprovechamiento y valoración de estos residuos orgánicos es muy importante ya que muchos de ellos no se da el valor por su composición físico-químico que estos poseen, las cáscaras de naranja en la actualidad son utilizados, como aceites esenciales, carotenoides, aromas que son utilizados en la industria alimenticia, farmacéutica y cosmética. Las cáscaras de coco son utilizados como carbón activado, cuerdas para guitarra, en revestimiento de diferentes materiales(Cardona-Gutiérrez et al., 2013)

CAPITULO I

EL PROBLEMA

1.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

1.1.1. Problematicación

A nivel mundial, Ecuador se sitúa como uno de los principales países productores y exportadores de naranja y coco, en específico de la zona costera. Sin embargo, los desechos generados en los distintos procesos de transformación de la materia prima no son reutilizados por una agroindustria que los convierta en productos sustentables con mayor valor agregado, tales como: cenizas, fibras, harinas, abono, carbón activado y combustibles

Asimismo, una de las dificultades que ocurren con mayor frecuencia en la industria de coco y naranja en el Ecuador, es la gran generación de residuos sólidos (cáscaras) que suelen ser vertidos al relleno sanitario ocasionando impactos antropogénicos al medio en el que habitamos (Verdugo, 2017). Son varios los usos que pueden tener estos residuos, uno de ellos es su aprovechamiento para obtener bioadsorbente que puedan ser utilizados como: descontaminantes de aguas, recuperación de solventes, decoloración de líquidos, eliminación de olores, entre otros (Valladares, Cárdenas, Cruz, & Melgosa, 2017).

Algunos autores rescatan la importancia de la adsorción y la utilización de adsorbentes naturales como una alternativa viable. No obstante, para el control de contaminación de aguas existen tecnologías como: carbón activado, intercambio iónico, extracción de solventes y osmosis inversa. Estos procesos pueden llegar a ser costosos, lo que ocasiona que las micro y pequeñas empresas no tengan acceso

Es por lo que como alternativa nace la bioadsorción, siendo una tecnología relativamente nueva que, en los últimos años ha tomado interés por el uso de una gran cantidad de biomateriales como las plantas naturales y los residuos agrícolas e industriales ya que suelen ser abundantes, de bajo costo y no tóxicos ni peligrosos. Ya que este proceso permite la captación de diversas especies químicas, en la cual se utilizan diferentes materiales de origen biológico (vivo o muerto), tales como algas, hongos, cáscaras de frutas y productos agrícolas,

a través de mecanismos fisicoquímicos como la adsorción o el intercambio iónico (Tejada, Villabona, & Garcés, 2015).

El presente trabajo de investigación experimental tiene como finalidad emplear materia prima lignocelulósica para la obtención de bioadsorbente a partir de residuos de naranja y coco, provenientes de las ventas informales de la ciudadela Guangala parroquia Ximena de la ciudad de Guayaquil. Ya que, por lo general estos son considerados como desechos; y de esta manera se pretende cambiar esta percepción al darle un valor agregado a los bioadsorbente de biomasa residual, con la finalidad de implementarlo en la remoción de plomo y cromo en soluciones acuosas sintéticas, a nivel de laboratorio.

1.1.2. Delimitación del problema

La investigación se llevó a cabo en las instalaciones del Laboratorio SAQMIC, es una empresaprivada que fue creada desde 2009, en la ciudad de Riobamba, actualmente cuenta con sucursales en la ciudad de Guayaquil, los servicios que ofrece análisis físico- químico y microbiológico de aguas, alimentos, y suelos además de asesoramiento Ambiental, de Seguridad Industrial, Sistemas de Calidad e inocuidad en alimentos.

Espacio

Ecuador, región costa provincia del Guayas, cantón Guayaquil parroquia Ximena sector Guangala

Tiempo

La investigación se desarrolló en el periodo de seis meses septiembre-febrero del 2022.

VARIABLES:

Variable independiente:

- Dosis de bioadsorbente (mg/g)

- Tiempo de contacto (min)
- pH
- Tamaño de partícula (mm)

Variable dependiente:

- % de remoción de Pb y Cr

Hipótesis

H₀ = El bioadsorbente de cáscara de *Coco nucífera*, y *Citrus sinensis* será eficiente en la remoción del Cr, y Pb en aguas sintéticas.

H_a = El bioadsorbente de cáscara de *Coco nucífera*, y *Citrus sinensis* no será eficiente en la remoción del Cr, y Pb en aguas sintéticas.

1.1.3. Formulación del problema

¿Es factible obtener bioadsorbente utilizando cáscara de coco (*Cocos nucifera*) y naranja (*Citrus sinensis*) para la remoción de metales pesados Cr y Pb?

1.1.4. Sistematización del problema

¿Se podrá obtener un bioadsorbente que posea las propiedades típicas de los adsorbentes comunes, a partir de residuos de material lignocelulósico?

¿Qué efectos producen los metales pesados en el medio ambiente y personas?

¿Cuál es el pH óptimo para alcanzar un alto porcentaje de remoción de metales Cr y Pb?

1.2. OBJETIVOS

1.2.1. Objetivo General

Evaluar la capacidad de remoción de Cr y Pb utilizando un bioadsorbente con cáscara de naranja (*Citrus sinensis*) y coco (*Cocos nucifera*).

1.2.2. Objetivos Específicos

- a) Establecer las condiciones para la obtención del bioadsorbente a partir de cáscara naranja (*Citrus sinensis*) y coco (*Cocos nucifera*), para remover Cr y Pb en soluciones acuosas.
- b) Caracterizar mediante pruebas físico químicas el bioadsorbente obtenido.
- c) Determinar la capacidad adsorbente de remoción de metales pesados Cr y Pb en agua sintética.

1.3. JUSTIFICACIÓN

La principal fuente de exposición humana a metales pesados es la ingesta de alimentos regados con aguas contaminadas, la utilización de fertilizantes que contiene en su composición algunos de estos elementos o de la misma actividad antrópica, para la vida es de suma importancia el agua pero cada vez escasea con el paso del tiempo y su

contaminación por lo cual se usan tratamientos muy costosos y negativos para el ambiente por el uso de ciertos químicos, además que presentan una baja eficiencia resultando éstos, los principales inconvenientes de los métodos convencionales. Ecuador y otros países tienen una gran variedad de materia residual o considerada como desechos que presenta propiedades de absorción en la remoción de metales pesados en aguas los mismos que por sus características y su alta eficiencia por sus componentes como es la alta cantidad de pectina, lignina, celulosa, hemicelulosas, etc. En este trabajo se propone utilizar residuos lignocelulósicos como es la cáscara de coco y de naranja como un adsorbente natural como una nueva alternativa por su fácil accesibilidad, costo en la obtención y abundancia de la materia prima, además de identificar, caracterizar por métodos de espectro infrarrojo (IR) su capacidad de absorción los mismos que son preparados en el laboratorio como aguas sintéticas de diferentes concentraciones para los metales de cromo y plomo.

CAPÍTULO II

2.1. MARCO TEÓRICO

2.1.1. Referencia de Metales pesados

La presencia de metales pesados en el mar a bajas concentraciones ug/l son producto del ingreso por la zona costera, cabe mencionar, los niveles de algunos metales pesados han incrementado debido a las actividades humanas, con potencialidades tóxicas, como son el: mercurio, plomo y cadmio. Mismos que pueden proceder de diversas actividades: petroleras, industriales (metalúrgicas, papeleras, azucareras, metal – mecánicas, pinturas), agrícolas, urbanas y sanitarias (insecticidas, fungicidas y herbicidas) (“Aspectos Geoquímicos y de Contaminación por metales Pesados En la Laguna de Términos, Campeche,” 1992)

Por otra parte, los metales se encuentran naturalmente en el ambiente en distintas concentraciones, que, aunque en general no perjudican a las distintas formas de vida; estos no se degradan, ni se destruyen, tan solo pueden ser disueltos por sustancias químicas, físicas y ser lixiviados. Cabe destacar que los seres vivos requieren pequeñas cantidades de dichos metales, como: cobre, zinc, hierro, etc., para algunas funciones biológica. Sin embargo, una excesiva o escasa concentración de estos podría provocar alteraciones en procesos fisiológicos y/o bioquímicos del organismo. (Hernández & Hansen, 2011) (Molina et al., 2012)

A pesar de que la mayoría se encuentra en la naturaleza, pero en mínimas cantidades la población provoca por sus diferentes actividades como es la minería provocando una gran cantidad de metales tóxicos que sobrepasan los valores referenciales a las normativas de muchos países por lo que conduce a una preocupación el efecto al medio ambiente por su toxicidad, bioacumulación y resistencia a la degradación. (Rodríguez, 2017). Detalle de varias fuentes de emisiones de algunos metales pesados, como:

Tabla 1

Fuente de emisión de metales pesados

METAL PESADO	FUENTE DE EMISIÓN
Mercurio	Procedente de la explotación minera para la extracción oro, plata, cobre, carbón en la generación de electricidad, incineración de residuos peligrosos y biológicos infecciosos, industria de cloro – sosa, de procesos de transformación de metales, en el desarrollo de carbón, coque, y combustión de combustible.
Plomo	Producción de pinturas, fundición primaria y secundaria de metales, loza vidriada, industria electrónica y cómputo, uso de material que contiene plomo como latas soldadas gasolina, incineración de residuos y baterías.
Cromo	Producto de las descargas por efluentes industriales, torres refrigerantes, generadoras de energía eléctrica, radioelectrónica, construcción de maquinarias e instrumentos
Cobre	Minería y tuberías con materia prima de cobre
Cadmio	Se desarrollan de la actividad volcánica, quema de carbón, madera, petróleo incendios forestales, fertilizantes, fosfatados, detergentes, estabilizadores en plástico, PVC, pigmentos en pinturas, baterías recargables de Ni/Cd, galvanización, catalizadores, aleaciones, refinación del zinc

Manganeso	Se producen por combustión e incineración de residuos sólidos urbanos y fósiles, en las emisiones de las plantas producción de cemento, energía y fuentes antropogénicas
Níquel	Mimería de metales ferrosos, extracción de minerales, aleaciones y aceros; efluentes líquidos de procesos de recubrimiento, baterías de Ni/Cd
Antimonio	Pigmentos, baterías, cerámica y cristal

FUENTE: (Martínez et al., 2005);(Rodríguez, 2017); (Otiniano et al., 2019); (Caviedes et al., 2015); (Valvivia, 2005).

Asimismo, las emisiones de los diferentes metales que se producen en las industrias como parte de sus procesos y operaciones ya que son utilizados de alguna manera son liberados al ambiente sin ningún tipo de tratamiento, causando problemas para la salud de la población. A continuación, se mencionan algunas de estas aplicaciones:

Tabla 2

Aplicaciones de algunos metales

METAL PESADO	APLICACIONES
Mercurio	son utilizados en la producción de cloruros, hidróxidos de sodio, insecticidas, amalgamas dentales, en la industria farmacéutica, metalurgia, cosmética, en la explotación minera, también son utilizados como catalizadores de polímeros sintéticos como en la producción de instrumentos tales como termómetros y barómetros.

Plomo	Presentes en sus componentes como baterías, perdigones, armamentos, pinturas, resinas para automóviles, cerámicas, vidrios, e insecticidas
Cromo	Utilizado en procesos de curtiembre, siderurgia, refractores, galvanizados, pinturas, como conservantes de madera un gran porcentaje en la industria química.
Cobre	Se emplea como alguicida fitoplancton en aguas eutróficas en el procedimiento de aguas descompuestas o microbicida por la formación de sulfato de cobre en la acuicultura, producto quimioterápico en el control de bacterias, protozoos y hongos, utilizado como conservante de madera, en la construcción, aleación, en la industria automovilística y eléctrica
Cadmio	Galvanizados, pigmentos de resinas, vidrios, cerámicas, baterías, amalgamas de punto de ebullición inferior
Manganeso	Permanganato de potasio compuesto químico en forma de cristales, de fuerte poder oxidante; en manganeso tiene una gran cantidad de aplicaciones médicas como germicida, oxidante y astringente, además en es usado en la industria química, metalurgia y cerámica.
Níquel	La amalgama de níquel–titanio utilizado en cantidades grandes para la producción de materiales de endodoncia, en la industria metalúrgica, revestidos de diferentes materiales, en procesos de aceites combustibles como catalizadores y en la producción de equipos solares

Antimonio	Pertenece al grupo de los metaloides utilizados en diferentes productos químicos como son plásticos, porcelanato, cristales tintes además de otros productos refractarios
-----------	---

FUENTE: (Sepúlveda et al., 2006); (Nordberg et al., 2001); (Rodríguez, 2017).

“Los metales pesados”, se los caracteriza con este nombre debido a que para los humanos y su entorno son considerados como peligrosos, de los cuales existen grupos denominados metales y semi metales.

Los contaminantes emitidos por las distintas actividades industriales, como: metalurgia extractiva, mineras, cementeras, canteras, etc.) se consideran como fuente significativa de los contaminantes en el aire. Ordoñez (2015) afirma que la contaminación que se origina por los metales puede desencadenar una serie de problemas en la salud y en el medio ambiente derivados por algún elemento químico.

Tabla 3

Principales contaminantes de elementos de diferentes orígenes antrópicas y nativas

UNIDAD	COMPUESTO NATURAL O INORGÁNICOS	CAMBIO POR EL HOMBRE
Antimonio (Sb)	Sb_2S_3 , estibnitas derrames de yacimientos, fuentes geotérmicas	Industrialización de micro fabricación electrónica y piro-metalúrgica; derretimiento.
Arsénico (As)	En la formación de metálicos arseniuros y arseniatos como complejos, sulfuros minerales (Arsenopirita), Arsenita (AsO_2), gases volcánicos, fuentes geotérmicas.	Industria obtención y refinado de metales (pirometalúrgica), almacenes de residuos, escombros, derretimientos metálicos, preservación de la madera, incineración arqueológica, excremento de pájaros, plaguicidas, sumideros de impurezas
Berilio	Berilos ($Be_3Al_3Si_6O_{16}$), Fenacitas (Be_2SiO_4),	Utilizadas en diferentes industrias como atómica y electrónica.
Cadmio (Cd)	Carbonatos de Zinc ($ZnCO_3$), carbonato de cobre($CuCO_3$), sulfuro de zinc (ZnS) y/o sulfuros de cobre(CuS)	En la industria minera y fundición, manufactura metálica, industria de diferentes polietilenos, industria microelectrónica, baterías, almacenamientos de desechos, escombros, estiércoles fosfatados, y en fangos depuradoras.
Cobre (Cu)	Elemento libre (Cu^0), (CuS_2) Sulfuros de cobre Calcopirita ($CuFeS_2$), derrame de yacimientos.	En excavación de ciertos minerales, liquidación, obtención de escombreras metálica, industria microelectrónica, tratamiento de troncos, factorías de residuos, industria pirometalúrgica, excremento de marranos, plaguicidas, fungicidas de desechos.

Cromo (Cr)	Cromita ($FeCr_2O$), (Cr_2O_3) Óxido de cromo (III)	Responsable de la resistencia de muchos productos, como plástico, refinería, microelectrónica pirometalurgia en general tratamiento y conservación de listón, y polvos fraccionarios de pétreos
Mercurio (Hg)	Se encuentra en algunas ocasiones como elemento independiente (Hg^0), Cinabrio (HgS),	Aprovechaos para la explotación de minerales y licuefacción, en la fabricación de dilución electrónica, plástico, papel fungicidas, plaguicidas, almacenamiento de desechos inorgánicas y desatierres, en la industrialización de instrumentos de medición
Níquel (Ni)	Minerales ferromagnesianos, sulfuros ferrosos, Pentlandita ($(Ni, Fe)_9S_8$) Óxido de níquel (NiO_2), Hidróxido de níquel ($Ni(OH)_3$).	En la elaboración de baterías, en la fundición y explotación de minerales, en obtenciones metálicas, en la industria de acero, combinaciones de hierro, en la microelectrónica
Plata (Ag)	Elemento libre (Ag^0), ($AgCl$) Cloruro de plata, Argentita (Ag_2S) minerales de cobre, plomo y zinc.	Utilizado en la industria química, fotográfica, en cantidades amplias además en la industria minera, médica, en la fabricación de joyas y en la electrónica
Plomo (Pb)	(PbS) Galena	Se produce en los gases de escape de vehículos, en la fundición y explotación de minerales, industria de aleaciones de hierro, acero, refinerías, resinas, pintura, soldadura de plomo, elaboración de baterías, lodos depuradores, plaguicidas, locales de residuos minerales y escombreras.

Selenio (Se)	Se encuentra elemento independiente (Se^0), Ferroselita ($FeSe_2$), depósitos de uranio, margas negras, factorías de Calcopirita - Pentladita-Pirrotina.	Utilizados en diferentes licuefacciones, incineración de restos fósiles, aguas de riego además de xerografiado, en decoloración de teñido de vidrios, en la pigmentación de plásticos, barnices, pinturas y cerámicas
Talio (Tl)	Residuos de cobre (Cu), plomo (Pb) y plata (Ag).	Utilizados en la industria pirometalúrgica, en la fabricación de anteojos, interruptores, en el procedimiento cardiacos, microelectrónica y en la industria cementera.
Zinc (Zn)	Blenda (ZnS), Willemita ($ZnSiO_4$), derrame de yacimientos	Utilizados en la industria textil, minera, pirometalúrgica, en la fabricación metálica, en recubrimiento de hierro y galvanizados, en capsulas espaciales, plaguicidas,

FUENTE (Adaptado de: Trade Elements in Terrestrial Environments. Biogeochemistry, Bioavailability and Risks of Metals. (Domy, 2001)

2.1.2. Contaminación por elementos metálicos

Particularmente, la sociedad no considera la presencia de muchos metales pesados en la producción de sus productos los mismos que son regados con aguas contaminadas por la presencia de dichos metales producto de un mal tratamiento en las industrias razón que la salud pública se está viendo afectada (EFSA, 2015). Según estudios actuales han demostrado la aparición de metales pesados como plomo (Pb), arsénico (As), zinc (Zn), mercurio (Hg), cadmio (Cd), níquel (Ni), cromo (Cr) unos en porcentajes mayores que otros en plantas y verduras de alto consumo como en repollo, hortalizas, calabacín, papa, brócoli, zanahorias, jengibre, camote, y otros tubérculos donde no se considera la seguridad alimentaria ya que muchos de estos elementos sobre pasan los límites permisibles normados (Chen et al., 2013)

2.1.2.1. Contaminación por metales pesados en el Ecuador

La provincia del Oro, en el Ecuador la explotación minera de forma artesanal o ilegal ha provocado la presencia elevada de muchos metales pesados los mismos que están provocando contaminación y deterioro en los sectores cercanos a la provincia de Portoviejo y Zaruma afectando la cuenca río Puyango y sus efluentes los mismos que luego son regados en sembríos cercanos. En el proceso de extracción como es la reducción en bruto utilizando molinos de diferentes modelos y tamaños hasta la etapa de lixiviación para mejorar el oro (*Au*) y plata (*Ag*) en todo el proceso de enriquecimiento de los mismos, latentemente las plantas de procesamiento están ubicadas a las orillas de los ríos Calera y Amarillo por ahorrar costos, pero sin pensar cómo perturban a todo el entorno. En la etapa antes mencionada se emplea Cianuro (CN^-) durante el proceso de extracción, de la cual resultan desechos que forman relaves, mismos que se encuentran repletos de metales pesados y son depositados en ríos causando graves impactos ambientales por los altos niveles de toxicidad. (Anchundia et al., 2017).

A causa de la cianuración, o del proceso de amalgamación, las concentraciones de metales en los suelos presentan niveles superiores a los límites establecidos según la normativa ecuatoriana; esto se demostró mediante estudios realizados por FUNSA (2001) efectuado a las distintas ciudades o poblaciones así tenemos al cantón Zaruma a los relaves de Vivanco que hoy en día se vea

afectada la población por su diferentes hundimientos y en la provincia de Portoviejo Chancha Gerais, de la cual se obtuvo concentraciones de metales pesados como (*Pb*)(1796.8 – 4060.0 *m/kg*), (*As*)(396.0 – 8800.0 *m/kg*), (*Zn*)(513.0 – 2670.0 *m/kg*), (*Cd*)(27.0 – 44.1 *m/kg*), (*Hg*)(1.0 – 35.9 *m/kg*), cuyos datos demuestran que todos están fuera de los límites normados ya que rebasa el máximo permisible encontrados para la remediación de suelos y aguas contaminados, según la norma de calidad ambiental (MAE, 2015)

2.1.3. Metal pesado Cromo

Elemento químico denominado como metal pesado de transición por poseer diferentes estados de oxidación. Es propenso a ser respirado (causando irritación o sangrado), comido o bebido (úlceras, daño de hígado y riñones), y por contacto con la piel (erupción cutánea). En alimentos, se los encuentra en vegetales, carnes, granos, frutas, y levaduras. Las concentraciones pueden aumentar si se almacena comida en latas o materiales que sean de acero. (Ordóñez, 2015)

2.1.3.1. Efectos adversos del cromo

En cuanto a salud, según estudios la presencia en agua de cromo metálico no es tóxico debido a que es prácticamente insoluble. Sin embargo, sus compuestos y en particular el cromo hexavalente si se considera una amenaza por sus efectos genéticos (mutágenos). Entre las desventajas medioambientales y para la salud, tenemos: Que el *Cr(VI)*, es peligroso en mayor proporción para el personal que manipule directamente este metal que trabajan en la fabricación de acero y en la industria textil por su exposición constantemente; el límite máximo es de $53\mu\text{g}/\text{cm}^3$, considerando el tiempo y cantidad del mismo. Si se ingiere por el sistema respiratorio puede causar irritación y sangrado por la nariz. Así como también, los problemas, causado por el *Cr(VI)*, que se detallan a continuación: malestar estomacal y úlceras, erupciones cutáneas, debilitamiento del sistema inmune, daño en los riñones y hígado, cáncer al pulmón, problemas respiratorios, alteración del material genético. (Duarte, 2008)

Por otra parte, el *Cr(III)* es menos peligroso y tóxico, por esta razón las regulaciones son menos estrictas respecto a la calidad de aire y condiciones de los trabajadores, con un límite de exposición de $500\mu\text{g}/\text{cm}^3$, los costes de producción al utilizarlos son significativamente menores, también beneficia a la generación de aguas residuales con hidróxidos porque se reduce de 10 a 20

veces, debido a que los baños operan con contenido de 4 – 20g/L en comparación con 150 – 300g/L de los baños a base de $Cr(VI)$. (Gaggelli et al., 2002)

2.1.3.2. Reacciones y mecanismos del cromo en sistemas acuosos

En el medio ambiente, el cromo consta de dos principales estados de oxidación los cuales son: $Cr(III)$ y $Cr(VI)$. Se puede decir que en situaciones en las que apenas y existe contaminación la concentración del $Cr(VI)$ es muy pequeña (resultado de la oxidación de $Cr(III)$). Considerando la reducción y oxidación en equilibrio con el oxígeno atmosférico pueden reaccionar simultáneamente dependiendo de la humedad y los sedimentos presentes en la tierra. (Bartlett, 1991)

Ciertos compuestos oxidantes presentes en la tierra permiten que las especies de $Cr(III)$ puedan ser oxidadas a $Cr(VI)$, tal es el caso del dióxido de manganeso (MnO_2). Así como también estas variedades de $Cr(VI)$ pueden reducirse a $Cr(III)$ en apariencia o combinación del óxido de manganeso reducido (MnO) y otros grupos funcionales como los ácidos que se encuentran en diferentes elementos orgánicos provenientes la naturaleza. La reacción de reajuste de $Cr(VI)$ a $Cr(III)$ en la naturaleza sólo puede efectuarse como consecuencia de la contracción en apariencia, hierro soluble en constituyente orgánicos ($Fe II$) o en la presencia de sulfuro inapreciables. (Roig, 2006).

2.1.3.3. Métodos convencionales para la eliminación del cromo

Intercambio iónico: Tal y como lo indica su nombre, es el intercambio de iones por otros que se encuentran disueltos en agua a través de una resina, pero no hay cambio del sólido habitualmente se dan por una reacción donde los iones cambian por cationes y sus grupos hidroxilos reacciona como aniones debemos siempre considerar los iones de hidrógeno, formando agua pura cabe decir que este proceso es factible por ser transformable y da excelente resuelto (Ahalya et al., 2003).

Difusión reversa: Este método permite remover hasta un 99.5% de la contaminación presente; el cual consiste en la eliminación de iones metálicos mediante membranas semipermeables. (Villanueva, 2006)

Ultrapermabilidad: Aquel proceso que aparta he interviene similitudes con la osmosis estándar y la difusión contradictoria; en donde también se utiliza una membrana con alta presión sobre la misma, por la que se pretende remover partículas coloidales y dispersas de un líquido (Ahalya et al., 2003).

Electrodiálisis: En un proceso que se usa para separación de especies iónicas, debido a la combinación del efecto osmótico y el electrolítico en un procedimiento con presencia de agua. La misma se fructifica la participación de los iones de cambian de un lugar a otro para ganar estabilidad, aplicando un aleatorio dieléctrico. Los catodos que son aquellos iones auténticos se trasladan hacia el electrodo negativo y los ánodos aquellos iones positivos se que luego de reaccionar y el elemento depurada es conducida a un lugar de almacenamiento o de acumulación (Driss, 2010).

Precipitación química: conocida como la alineación de diferentes compuestos ininteligibles con los iones metálicos formados por los diferentes reacciones en líquidos contaminados cuando reaccionan se forman precipitados y un algunos caso ciertos complejos (Artunduaga, 2015).

2.1.4. Referencia metal pesado Plomo

Muchos son localizados de manera nativa en la naturaleza, no obstante, gran parte de sus concentraciones se deben por las acciones del humano: es quemado en motores de carros generando sales (bromuros, cloruros, óxidos) y son expulsadas por el tubo de escape llegando al suelo, agua o el aire en sí. Cierta cantidad de este bajará por medio de lluvias, creando un ciclo. Se puede presentar en ciertos alimentos como frutas, carnes, mariscos, vinos y en cantidades pequeñas en el humo de cigarros. Referente a las aguas públicas se detecta su presencia en tuberías que posean corrosión, por ello se aplica tratamientos para que sea potable el agua.

2.1.4.1. Efectos adversos del plomo

El plomo ingresa al organismo por la vía respiratoria y gastrointestinal, actuando como antagonista de las acciones del calcio y llegando a afectar a todos los órganos y sistemas. Cabe mencionar que este metal es teratógeno debido a que atraviesa la barrera placentaria sin inconveniente, aumentando el nivel sanguíneo de plomo materno y con el ello el riesgo fetal y con

posibles alteraciones neurológicas en los neonatos. Aquellos embarazos con niveles altos de plomos en la sangre pueden acabar con partos prematuros, abortos espontáneos, neonatos con peso bajo, muertes fetales. (Fontana et al., 2013); (Poma, 2008)

Por otra parte, la organización mundial de la salud (OMS) ha adjunto en su lista al plomo entre los diez productos químicos peligrosos provocando inconvenientes en salud pública motivo por el cual se exige la intervención de los estados miembros para establecer indicaciones para proteger la salud de los trabajadores, mujeres en edad fecunda y niños en general. En el caso de los niños expuestos a este metal, trae consecuencias severas al punto de afectar el desarrollo su cerebro, disminución de su consciente intelectual, cambios en su actitud y comportamiento (aumento de las conductas antisociales y disminución en la capacidad de concentración), afectando su rendimiento educativo. (OMS, 2019)

2.1.4.2. Reacciones y mecanismos del plomo en sistemas acuosos

Este metal posee dos estados de oxidación entre estos esta $Pb(IV)$ y $Pb(II)$, sin olvidar al $Pb(0)$; el primero antes mencionado se asocia primordialmente a bases duras, como: O^- , F^- y Cl^- . Mientras que el $Pb(II)$ se relaciona a bases más blandas como: S^- , Br y I . Por otra parte, es importante mencionar que la estabilidad relativa de los compuestos sigue un orden, el cual es el siguiente: Inorgánicos de $Pb(II)$ > organoplomo $Pb(IV)$ > inorgánicos de $Pb(IV)$ > organoplomo $Pb(II)$. (Ubillos, 2003)

Entre otras generalidades podemos decir que el PbO existe de dos distintas formas, una amarilla ortorrómbica y una estable de color rojo de simetría tetragonal. En cambio, el PbO_2 es un buen agente oxidante, obtenido mediante hidrólisis ácida. Finalmente, el plomo metálico tiene una solubilidad moderada en aguas blandas y ácidas, del cual resulta especies hidróxido solubles. (Ubillos, 2003)

2.1.4.3. Métodos convencionales para la eliminación del plomo

Precipitación química: Es un tratamiento estándar en la eliminación de metales presentes en cualquier tipo de agua, es más suele emplearse como método fundamental de expulsión; del tonelaje de brusquedad en la disolución por parte de los metales, son: separación del sólido de la solución acuosa y la disolución de la variedad resistente que es ocupación de la utilidad de

disolución, pH del moderado y concentración de las variedades precipitantes. No es tan efectiva cuando el metal se encuentra en bajas concentraciones. (Ordóñez, 2015)

Coagulación/ floculación: Estos procesos continuos provienen la de sedimentación o flotación generalmente se forman de la precipitación química. Presentan propiedades químico y físico, comparativamente. La condensación igualmente acreditada como deforme de tensión de par capas; para dicha reacción por lo general se trabaja con sales de aluminio o hierro y elastómeros sintetizados. Mientras tanto la floculación reside en la aglomeración de materia coloidal coagulada y como resultado de colisión del choque entre partículas se tiene a la materia dividida en suspensión resultante de la colisión. (Aguilar et al., 2002)

Filtración por membrana: Esta tecnología permite separar sustancias contaminantes en ámbitos de tamaño iónico y molecular. A temperaturas bajas o ambientales logra producir separaciones/ purificaciones volviendo a este proceso uno muy rentable. Consiste en la aplicación de presión, en la cual el tamaño de los poros varia de 100 hasta 5 micras. (Mora et al., 2010)

2.1.5. Referencias históricas de aguas contaminadas por metales pesados

2.1.5.1. Fuentes industriales de sustancias contaminantes

La principal fuente de contaminación que puede existir es la generada por el propio hombre a través de varias vías, como la sobrepoblación, excesivo uso del agua en las industrias y los residuos que esta genera. En la actualidad, hay una amplia variedad de sustancias contaminantes del agua producidas empleadas en industrias siendo detalladas en el siguiente TABLA. (Areco, 2011)

Tabla 4*Sustancias contaminantes*

INDUSTRIA	PRINCIPALES SUSTANCIAS CONTAMINANTES
Construcción	La presencia de sólidos en suspensión, presencia de algunos metales, cambio en el pH.
Perforación	Presencia de sólidos en suspensión, presencia de algunos metales, cambio en el pH, descomposición de materia orgánica.
Textil y epidermis	Cr, S, pigmentos, sebos, discordantes orgánicos, ácido acético, fórmico, compactos en detención.
Minera	Hg, P, F, CN, NH ₄ , NO ₃ , ácido sulfhídrico, Mn, Mo, Pb, Ag, Se, Zn, etc.
Orgánica	Órganos halogenados, combinados cancerígenos, etc.
Boñigas	Nitros, fosfatos, etc.
Plaguicidas	Órganos halogenados, organofosforados, compuestos cancerígenos, biocidas, etc.

FUENTE: (Areco, 2011)

2.1.5.2. Toxicología de los metales pesados

Un elemento o compuesto químico puede ser tóxico debido a la capacidad que posea ese material al afectar de manera negativa en sus funciones biológicas. Los metales pesados son considerados tóxicos por la cantidad en que puedan manifestarse sus concentraciones y por el tipo de especie que se presentan en un medio (Areco, 2011).

Debemos destacar que muchas de las combinaciones que se forman con ciertos metales pesados son muy peligrosos en el entorno ambiental sobre todo la vida acuática, terrestre sin descartar los de agua dulce (Sanchez-Silva et al., 2020)

2.1.6. Referencias históricas sobre tratamientos de eliminación de metales pesados

A lo largo de los años la comunidad de científicos ha desarrollado varios métodos para tratar la contaminación con metales pesados los efluentes industriales aplicados en un medio acuoso. (Vílchez, 2005)

Adsorción: Hace referencia a las sustancias solubles absorbidas captadas a través de fuerzas físicas en la parte superior del sólido. En varios factores que deben analizarse previamente existe una mejor adsorción si: es menos soluble, tiene mayor ramificación, posee moléculas grandes, menos polar y si es insaturado. También se considera su pH al momento de extraerse, tiempo que toma para su equilibrio y la temperatura. (Ordóñez, 2015)

Biosorción: Tienen la finalidad de retener o acumular en medios acuosos las especies químicas empleando métodos fisicoquímicos, en donde se manifiestan de dos maneras: adhiriéndose en la pared celular (Biosorción) o aglomerándose dentro de la célula (Bioacumulación) (Plaza, 2012)

Descripción general del proceso de biosorción **(41)**: Ríos (2014) afirma que dicho proceso se da en 3 etapas, descritas en el TABLA siguiente:

Tabla 5

Etapas del proceso de biosorción

ETAPAS	DESCRIPCIÓN
Adsorción del sorbato	Adsorbato se adhiere a la superficie y penetra al absorbente.
Difusión interna	Adsorbato que se aleja a través de la red porosa del sólido.
Difusión externa	Adsorbato que se acerca a la superficie externa del sólido.

FUENTE: (Rios, 2014)

Factores que afectan la biosorción: (Ordóñez, 2015) manifiesta que existen ciertos parámetros necesarios para lograr una efectividad en la extracción del sorbato (sustancia) logrando eliminarlas. Los factores principales que se ven sumergidos en este proceso son: pH, temperatura, naturaleza del sorbato, concentración y tipo de adsorbato.

- **pH:** Es muy controlado la biosorción por el efecto del pH que tenga los metales en la solución acuosa ya que de ella depende su disolución y extracción de este. Cabe recalcar que una variación de este refleja cambios en sus iones alterando la relación con las demás especies metálicas. (Marshall & Espinoza, 2016)
- **Temperatura:** El biabsorbente debe tomar en cuenta que si sus temperaturas son muy altas la textura puede dañarse y provocar una disminución de sorción. La entalpía desarrolla un papel importante porque cada pared celular posee varios grupos químicos y la unión de todos engloba a la biosorción final. (Tejada & Villabona, 2015)
- **Naturaleza del sorbato:** La polaridad del soluto tiene un efecto en la biosorción cuando en un disolvente no polar absorba un adsorbente polar a un soluto polar, como por ejemplo las sales que se encuentran en los metales. También se toma en cuenta el radio atómico de los metales, donde a mayor radio, menor afinidad de ligación existe con la pared. (Morales & Ruiz, 2008)

Etapas de la cinética de bioadsorción: Boada & Calle (2015), indican que la sorción que ocurre en un soluto comprende 4 etapas:

- El desplazamiento en la solución de los iones hasta la parte exterior de la capa de una partícula.
- El desplazamiento de la capa externa hasta llegar al biabsorbente y su superficie.
- El desplazamiento de la superficie externa hasta la parte interna en donde se realiza la adsorción en la partícula.
- La adsorción instantánea por precipitación, acomplejamiento o una interacción en sus iones, controlada por mecanismos aplicando una agitación leve en su difusión.

2.1.7. Referencias históricas de adsorbentes

Desde la antigüedad los primeros adsorbentes sólidos que se usaron fueron: la arcilla y el carbón, siendo en 1773 cuando se efectuaron los primeros estudios sobre las proporciones que adsorbían dichos materiales de gas por Scheele. Pasaron los años, hasta que Chappuis y Kayser, en 1881 relacionaron la proporción que retenía el gas en un carbón a través de la presión de este. (UNED, 1996)

Lewis, (1919) describió en dos partes la fijación ocurrida en el carbón por parte del hidrógeno empezando el proceso de adsorción rápido, posterior a ello lento. Con el tiempo se fueron probando otros materiales convirtiéndose en muy populares, como, por ejemplo: el carbón activado y la sílice.

2.1.7.1. Clasificación de los adsorbentes

Los adsorbentes se clasifican en 3 distintos mecanismos según Mestanza (2012):

- Estérico: A través de los poros que posee el adsorbente recorren las moléculas de tamaño pequeño.
- Cinético: El adsorbente dependerá de la velocidad que posea en la difusión.
- Equilibrio: El adsorbente que quede retenido será excluido.

2.1.7.2. Ventajas y Desventajas de los adsorbentes sintéticos

Izquierdo et al., (2010), posee varias consideraciones a su favor, como, por ejemplo:

- Económicamente viable: por su bajo costo del material bioadsorbente, consumo mínimo energético en el proceso y un reducido empleo de reactivos.
- Eficaz al momento de concentrar en aguas residuales metales bajos.
- Restablecimiento del metal posterior a su regeneración obteniendo en el compuesto deseado una concentrada solución.
- En comparación a los adsorbentes comunes sin el debido trato al emplear una diversidad de materiales residuales su impacto al ambiente disminuye.

No obstante, también manifiesta que existen desventajas en ella:

- El proceso que aplica dicha tecnología en el sector industrial es muy conocido, por ende, se torna difícil sustituirla.
- Si no existe una previa caracterización de las aguas residuales al aplicar los bioadsorbentes con otro tipo de compuestos con los metales generaría problemas de retención.

2.2. MARCO CONCEPTUAL

2.2.1. Generalidades de la naranja

Es el fruto de mayor consumo y por ello es la de mayor producción a nivel mundial, proviene del suroeste de Asia; de todos los existentes tipos de naranjas, la variedad dulce (*Citrus sinensis*) es la más importante a nivel comercial. Este fruto cítrico, realmente es una baya modificada llamada hesperidios, caracterizados por ser pulposos y poseer semillas en la parte central; la capa externa conocida como exocarpo es decir su cáscara está formada por, flavedo y el mesocarpo de color blanco, en su interior posee una parte esponjosa conocida como la pulpa conocida como albedo. La parte alimenticia de esta fruta es el endocarpo, pertenece a la porción interior de los carpelos, los mismos que contienen fragmentos sellados los cuales poseen bolsitas con líquido y semillas propias de la fruta; el número de gajos es igual o superior a siete. (Cruz, 2018). Los residuos de la naranja luego de su consumo son muy amplios y son descartados sus caracaras sin conocer las propiedades que estos poseen en sus estructuras como pigmentos, pectina,

celulosa, hemicelulosa lignina y otros elementos de bajo peso molecular, por lo que admiten el estudio y su aplicabilidad en la adsorción (Llamuca, 2018).

2.2.1.1. Origen

La naranja es una fruta proveniente de un árbol con una altura media, ramas y hojas alargadas. Se asume por medio de referencias e historiadores que provienen de distintos países, contando entre ellos: China, India y Vietnam.

2.2.1.2. Categorización taxonómica

Tabla 6

Categorización taxonómica de la naranja

NARANJA	
Reino	<i>Naranjaceae</i>
Género	<i>Citrus</i>
Especie	<i>Citrus Sinensis</i>
Familia	<i>Rutaceae.</i>
Clase	<i>Magnoliopsida</i>
División	<i>Magnoliophyta</i>
Orden	<i>Sapindales</i>

FUENTE: (Cruz, 2018)

2.2.1.3. Composición química de las cáscaras de naranja

La composición química de la naranja está determina en porcentaje de humedad, proteína, grasa y cenizas como se detalla a continuación

Tabla 7

Composición química

CÁSCARA DE NARANJA	
Humedad (%)	29,60
Proteína (%)	7,78
Grasa (%)	2,42
Cenizas (%)	5,17

FUENTE: (Martinez et al., 2017)

2.2.2. Generalidades del coco

En Ecuador, se conoce a la palma de este fruto como una planta originaria de las Islas del Pacífico, bajo un crimen tropical. Consta de una alta demanda a causa del agua proveniente del fruto, mismo que es considerado uno de los principales insumos de exportación al Reino Unido. El agua de coco es una bebida refrescante y agradable, la pulpa se come directamente o se puede deshidratar; los principales productos de la pulpa son la copra y aceite; de las inflorescencias se puede obtener un jugo dulce o se fermenta para la elaboración de una bebida alcohólica; las hojas y troncos se emplean en construcción y combustibles, entre otros usos. (Granados & Lopez, 2002)

2.2.2.1. Origen

Palmera de gran altura, aproximadamente alcanza hasta los 30 metros. Según algunos investigadores afirman que no posee un origen definido ya que proviene de costas americanas tropicales o asiáticas, mientras que otros reconocen al archipiélago Malayo como su origen. Cabe recalcar que es muy reconocida porque se encuentra a casi cualquier playa en el mundo. (Corpuz & Raymundo, 1987)

2.2.2.2. Clasificación taxonómica

El cocotero (*Cocos nucifera*) es una especie de palmera de la familia Arecaceae. Es monotípica, siendo su única especie *Cocos nucifera* como se resumen en la siguiente tabla

Tabla 8*Clasificación taxonómica del coco*

COCO	
Reino	<i>Plantae</i>
Clase	<i>Magnoliophyta</i>
Orden	<i>Arecales</i>
Familia	<i>Areaceae</i>
Género	<i>Cocos</i>
Especie	<i>Cocos Nucifera</i>

FUENTE: (Nic, 2017)**2.2.2.3. Composición química del coco**

La composición química del coco nucífera está determinada por porcentaje de humedad, proteína, grasa, cenizas como se detalla en la siguiente tabla

Tabla 9*Composición química*

COCO	
Humedad (%)	41,25
Proteína (%)	4,86
Grasa (%)	37,5
Cenizas (%)	3,95

FUENTE: (Valdovinos et al., 2018)

2.2.3. Uso de adsorbentes en Ecuador

Serrano (2019) expresa que hay estudios realizados en el 2017 en las provincias como el Oro notando altas concentraciones de metales pesados en ríos, tales como el plomo, sobrepasando notoriamente sus valores permitidos en normas ambientales. Señala también que en las industrias textiles emplean para el curtido una gran cantidad de sales de cromo, pero sus desechos causan un desequilibrio biogeoquímico y ecológico al ser vertidos en sus fuentes hídricas. Por ello, nuestro medio se ha visto en la necesidad de aplicar procesos y técnicas referentes a la remediación en aguas industriales disminuyendo la contaminación que generan. Una manera de hacerlo debido a su rentabilidad es la adsorción porque requiere poca energía empleando adsorbentes sólidos (carbón activado, alúmina, zeolita, etc.).

El carbón activado tiene la capacidad de poder retener y eliminar sustancias o partículas que sean polares y con un volumen molecular mayor (hidrocarburos aromáticos, fenoles, colorantes). Se lo puede obtener si es previamente sintetizado utilizando el endocarpio del coco ya que sus propiedades se definen por poseer una estructura porosa y naturaleza química. Otro medio para la obtención usado como materia prima son las cáscaras de naranjas provenientes de industrias de jugos; esta se la ejecuta con un proceso químico aplicando como activante al ácido fosfórico. (Donaciano et al., 2007)

La búsqueda de nuevas fuentes de adsorbentes se debe a que los carbones activos que se usan en industrias son de elevados precios o no se elaboran en el país, por ello y por la demanda excesiva de residuos orgánicos que producen dichas empresas. (García et al., 2017)

2.2.4. Producción de cocos en el Ecuador

Según el ministerio de agricultura y ganadería (MAG, 2019) informó en el último Censo Nacional Agropecuario que la provincia de Esmeraldas tiene mayor producción de coco, con un 72,26% del total nacional de hectáreas, seguida de la provincia de Manabí con un 18,72%. Al norte de la provincia verde se concentra la producción de coco, específicamente en los cantones fronterizos como: San Lorenzo del Pailón y Eloy Alfaro; hay 4011 hectáreas entre ambas localidades que constituyen un pilar fundamental de la producción y ventas anuales de la provincia

2.2.5. Fibras naturales

La fibra natural podría ser una opción adecuada con ventajas que incluyen la reducción de los impactos ambientales principalmente por su bajo costo, biodegradabilidad, peso, están provienen de productos reciclables, está biomasa está compuesta por celulosa, hemicelulosa y lignina.

2.2.5.1. Hemicelulosa

Son polímeros heterogéneos de cadenas cortas, los principales son xilanos, los mánanos y los arabinogalactanos que contienen azúcares como hexosas, pentosas se pueden encontrar estructuras poliméricas diversas formadas por ácidos urónicos. (Olvera, 2003)

2.2.5.2. Lignina

Estructuralmente compuesta por tres tipos de fenilpropano p-hidroxifenil, guaiacil, y siringil ya que se encuentra unida a la celulosa y hemicelulosa, por los enlaces de éter y carbono-carbono depende de la planta que proviene

2.2.5.3. Celulosa

Polímero natural que tiene estructura base los enlaces 1,4- β glucosídicos dependiendo del tipo de fuente su estructura semicristalina puede variar así como también morfología supramolecular por la presencia de tres grupos OH en cada una de las unidades estructurales le permite reaccionar bien sea como un alcohol, un éster o un éter. (Osorio et al., 2017).

2.2.5.4. Pectina

Se encuentra formada por ésteres metílicos parciales del ácido poligalacturónico, y sales de potasio sodio, amonio, o calcio con un peso molecular de 150000 Dalton se clasifica según el grado de metoxilación en pectinas de elevado y bajo grado de esterificación (Ramírez-gavidia et al., 2020)

2.2.6. Norma de calidad ambiental y de descarga de efluentes

Dentro del marco legal se considera el (TULAS, 2017) para recursos agua Libro VI, donde dicha normativa técnica ambiental es dictada bajo el amparo “Reglamento a la Ley de Gestión Ambiental para la Prevención y Control de la Contaminación Ambiental” donde deberá cumplirse de manera obligatorio en todo el país.

Dicha normativa nos indica:

- Destrezas y contravenciones en las descargas de aguas o sistemas de alcantarillado; con sus respectivos límites permisibles
- Los discernimientos de disposición de las aguas para sus diferentes usos; y,
- Sistemáticas y ordenamientos para establecer la apariencia de contaminantes en el agua.
- Procedimientos para establecer la presencia de contaminantes en el agua.

Tabla 10

Límites máximos permisibles según la normativa nacional

CROMO	CONCENTRACIÓN	TIPO DE AGUA
Cr ⁺⁶	0.05 mg/l	Agua de uso doméstico y de consumo humano que exclusivamente solicitan desinfección.
Cr (Total)	0.05 mg/l	Sensateces de Disposición aceptables para la conservación de la flora y fauna en aguas dulces, frías o tropicales.

	0.05 mg/l	Sensateces de Disposición aceptables para la conservación de la flora y fauna de aguas marinas y de estuarios.
	0.1 mg/l	Sensateces de disposición aceptables para aguas de uso agrario.
Cr ⁺⁶	1.0 mg/l	Sensateces de disposición para aguas de uso ganadero.
	0.5 mg/l	Sistema de alcantarillado público considerando sus limites
	0.5 mg/l	Cuerpo de agua dulce considerando sus limites
	0.5 mg/l	Cuerpo de agua marina considerando sus límites.

FUENTE: (TULAS, 2017)

Tabla 11

Límites máximos permitidos según la Normativa Nacional

PLOMO	CONCENTRACIÓN	TIPO DE AGUA
	0.05 mg/l	Agua de uso doméstico y de consumo humano que requieren sistema convencional

Pb

0.05 mg/l	Agua de uso doméstico y de consumo humano que exclusivamente solicitan desinfección.
-----	Sensateces de Disposición aceptables para la conservación de la flora y fauna en aguas dulces, frías o tropicales.
0.01 mg/l	Criterios de Calidad admisibles para la preservación de la flora y fauna de aguas marinas y de estuarios.
5,0 mg/l	Discernimientos de disposición aceptables para aguas de uso agrario.
0.05 mg/l	Sensateces de disposición para aguas de uso ganadero.
0,5 mg/l	Sistema de alcantarillado público considerando sus limites
0.2 mg/l	Cuerpo de agua dulce considerando sus limites
-----	Cuerpo de agua marina considerando sus límites.

FUENTE: (TULAS, 2017)

CAPÍTULO III

MATERIALES Y MÉTODOS

3.1. LOCALIZACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN

La investigación se llevó a cabo en las instalaciones del Laboratorio SAQMIC, es una privada que fue creada desde 2009, en la ciudad de Riobamba, actualmente cuenta con sucursales en la ciudad de Guayaquil, los servicios que ofrece análisis físico- químico y microbiológico de aguas, alimentos, y suelos además de asesoramiento Ambiental, de Seguridad Industrial, Sistemas de Calidad e inocuidad en alimentos.

3.2. UNIVERSO DE TRABAJO

Las materias primas en la elaboración del bioadsorbentes para el uso en procesos de adsorción de iones metálicos Cr, Pb en soluciones acuosas se prepararon de las cáscaras de naranja (*Citrus sinensis*) de variedad valencia y coco (*Coco nucífera*), de variedad híbrido las cuales fueron recolectadas en la ciudad de Guayaquil, parroquia Ximena, sector Guangala de las ventas informales.

3.3. TIPOS DE MUESTRA

Se tomaron 8kg de muestra durante los días lunes, miércoles y viernes, dando un total de 24kg de las cáscaras de naranja (*Citrus sinensis*) y coco (*Coco nucífera*) que se utilizó para el experimento.

Aguas sintéticas las cuales son preparadas en laboratorio a partir de $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ y K_2CrO_4 debido a su alta solubilidad en agua, la solución madre de 1000ppm para luego trabajar con soluciones de diferentes concentraciones.

3.4. REACTIVOS

- El acetato básico de plomo, y dicromato de potasio de marca Merck, se obtiene de Laboratorio Luque C.A. Guayaquil, Ecuador.

- Ácido clorhídrico (37%) de calidad análisis
- Ácido sulfúrico concentrado (96% de pureza)
- Etanol (5%) de calidad análisis
- Ácido fosfórico concentrado (65%) de calidad análisis
- Agua destilada
- Fenolftaleína
- Ácido clorhídrico 2 N
- Cloruro de sodio saturado
- Acetato amónico 1 N pH =7
- Hidróxido de sódico(lentejas) de calidad pura de la firma Merck

3.5. MATERIALES

- Tamices con diversos tamaños
- Termómetro
- Frascos de vidrios con tapón de 100 - 250ml
- Vasos, pipetas, matraces aforados, probetas
- Papel filtro sin ceniza
- Peras
- Agitadores
- Capsulas de porcelana
- Vidrio reloj
- Espátulas

- Pinza de capsula
- Balones aforados
- Peso filtro
- Varilla de agitación
- Crisol
- Gradilla
- Desecador
- Tubos de ensayo
- Embudo de busen
- Kitasato
- Acetato amónico 1 N pH =7

3.6. EQUIPOS

- Bomba de vacío marca *Vacuubrand*
- Molino de cuchillas marca Fristch
- Balanza analítica de 4 cifras marca Radwag
- Estufa de secado marca Memmert
- Espectrofotómetro infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) modelo 16F PC
- pHmetro de marca Jenway
- Agitador magnético (LAB_LINE)
- Balanza de humedad de cámara infrarrojo (AND)
- Espectrofotómetro U.V. (Spectroquant Prove 600)
- Mufla(Hobersal)

- Plato calentador (Thermo Scientific)

3.7. MÉTODOS

3.7.1. Tipo de Investigación

Este trabajo de investigación fue descriptivo – experimental, se realizó en el laboratorio mediante un diseño experimental de carácter cuantitativo ya que se deseaba evaluar la efectividad de distintos tratamientos con la utilización de bioadsorbentes de coco y naranja

3.7.2. Selección de la Muestra

Fueron seleccionadas las cáscaras que no presentaban putrefacción ó con presencia de material extraño ya que podría modificar la estabilidad de la materia prima por el desarrollo o crecimiento de microorganismos

3.8. Material adsorbente

Para desarrollo de esta investigación, el material empleado como bioadsorbente son las cáscaras de naranjas (*Citrus sinensis*) y coco (*Coco nucífera*). Estos residuos de consumo, son sus cáscaras, las misma que están formadas en su estructura de pectina, celulosa, hemi- celulosa y otros elementos bajo de peso molecular, los que le permiten llevar a cabo la adsorción (Llamuca, 2018).(Ju et al., 2020)

3.8.1 Métodos analíticos

Una vez obtenido la biomasa se realizó la caracterización mediante un análisis elemental en su contenido de humedad, cenizas, pH, diámetro, y la capacidad de intercambio catiónico (CIC).

3.8.1.1 Caracterización de la fibra coco y naranja

3.8.1.2 Método para determinar la humedad de la fibra de coco y naranja

La humedad se lo realizó por el método termogravimétrico mediante una balanza de humedad de cámara infrarrojo la cual se procedió de la siguiente manera:

Conectar la balanza a la fuente se inicia de forma automática el control (prueba de procesador), se realiza un taraje automático para iniciar la fase de precalentamiento que dura 1 minuto y calienta la cámara de secado a 105°C, una vez concluida dicha fase dará comienzo a la primera medición considerando los parámetros óptimos de secado como es temperatura sustancias orgánica +80 a +100°C, sustancias inorgánicas +140 a +160°C número de elementos (tiempo de medición) ajuste falta de secado, tiempo de prueba ajustado a 1 segundo, tiempo de secado 25- 30 minutos para un peso de muestra de 20 gr. Transcurrido el tiempo indicado nos dio el % de humedad de la muestra considerada

Cálculo del porcentaje de humedad

$$\% H = \frac{(m_1 - m_2)}{m_1} * 100$$

Donde:

m₁: Peso inicial de la fibra antes del secado

m₂: Peso final de la fibra después del secado

3.8.1.3 Método para determinar cenizas totales de la fibra de coco y naranja

La determinación de cenizas totales se lo realizó por calcinación en una mufla a 550°C, por 2 horas hasta obtener cenizas blancas y peso constante, el procedimiento realizado fue se pesó 5 gr de muestra en un capsula de porcelana previamente calentada a 550 °C se carbonizo la muestra subiendo lentamente la temperatura de la mufla con la puerta no completamente cerrada, calentar bajo reverbero hasta que cese el humo, para luego llevar nuevamente a la mufla a 550°C por dos horas humedecer y remover las cenizas con agua destilada y secar en un reverbero, someter las cenizas a la mufla por

intervalos de 1 hora, tapar con un vidrio reloj enfriar en el desecador y pesar hasta obtener peso constante.

Cálculo del porcentaje de cenizas

$$\% \text{ Cenizas} = \frac{(m_3 - m_1)}{(m_2 - m_1)} * 100$$

Donde:

m₁: Masa del crisol(g)

m₂: Masa del crisol con la fibra de coco(g)

m₃: Masa del crisol con las cenizas (g)

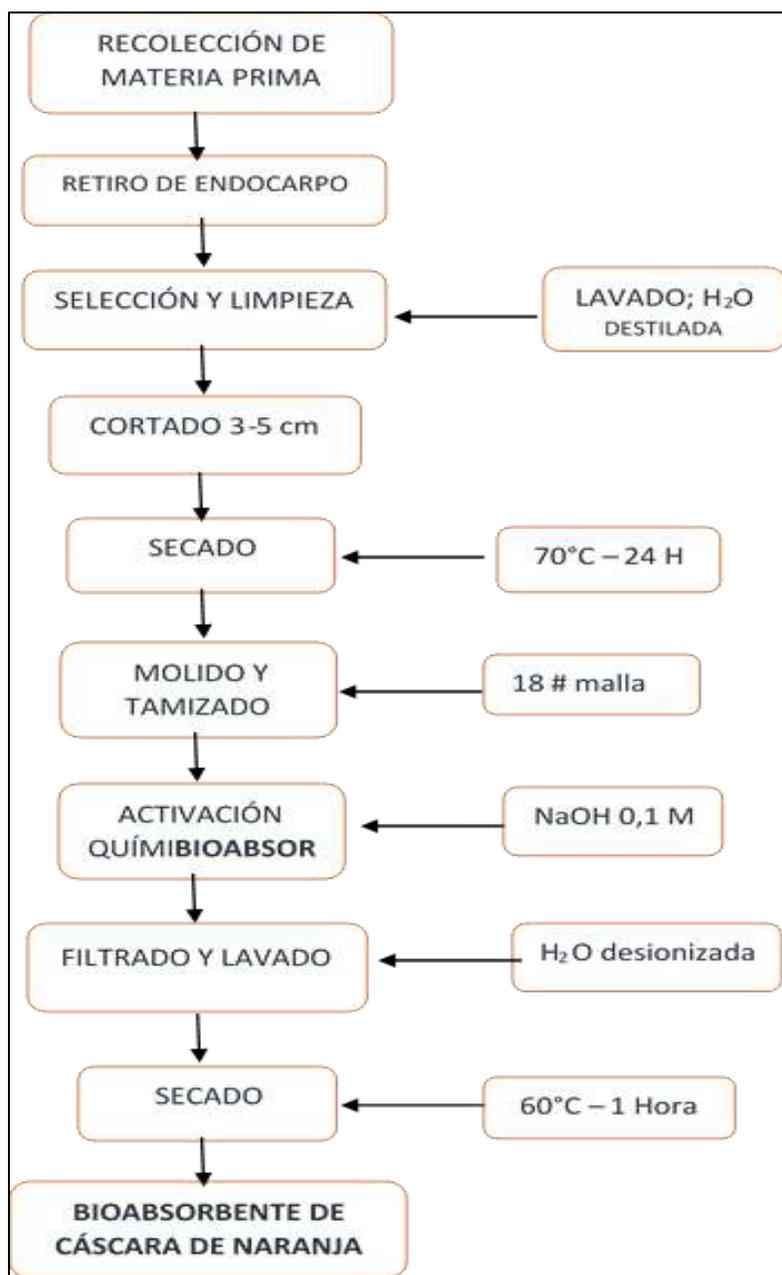
3.8.2. Acondicionamiento y procedimiento del material adsorbente

3.8.2.1. Procedimiento del material adsorbente cáscaras de naranjas

Las cáscaras de naranjas se les retiro la pulpa, se cortaron manualmente en fracciones pequeñas se lavaron con abundante agua destilada para eliminar todo material como suciedad, y elementos extraños, secar por 24 horas a 70 °C utilizando estufa Mermmet, para reducir la humedad hasta peso constante, como se aprecia en la figura 1. Las cáscaras secas serán trituradas usando un molino de cuchillas (Fristch), se clasifican con la utilización de tamices ASTM N°18 ($\Theta = 0,45\text{mm}$), como se aprecia en la figura 2. El tamizado 550g se suspendió en una solución 2L de NaOH 0,1M en agitación constante por 60 minutos con el objetivo de protonar los sitios activos. Se filtró al vacío utilizando una bomba marca (Vacuubrand) y se lavó con abundante agua desionizada para eliminar el exceso del hidróxido de sodio dejar secar a 60 °C por 1 horas.

Figura1

Diagrama de flujo bioadsorbente naranja

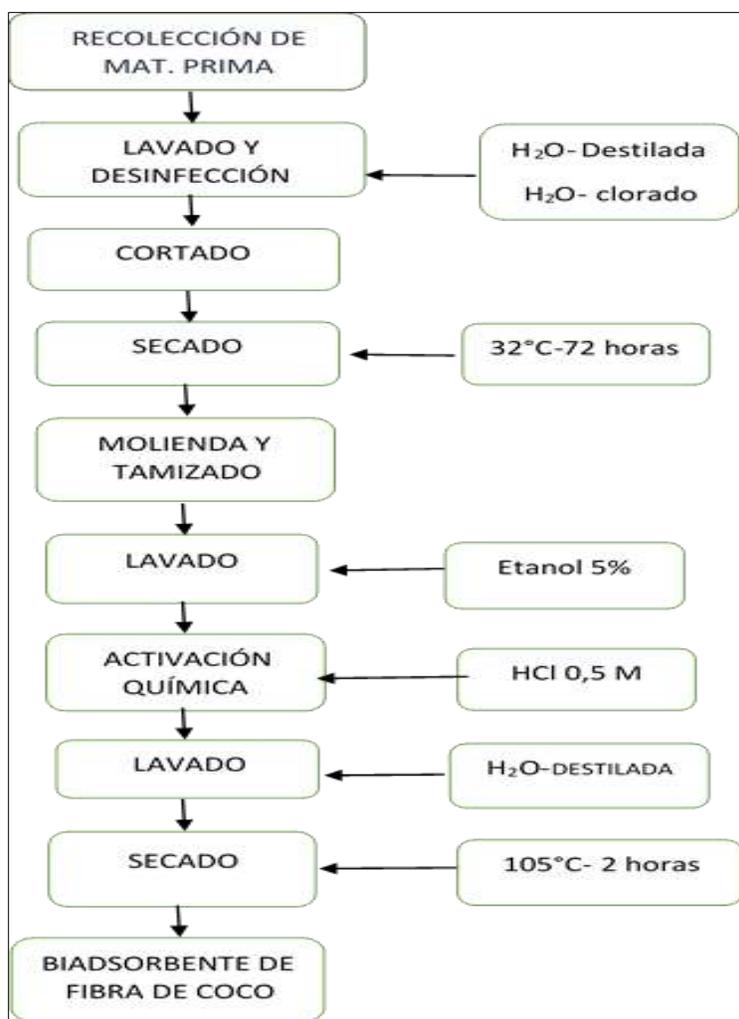


3.8.2.2. Procedimiento del material adsorbente cáscara de coco

La fibra de coco se obtiene del mesocarpio, la cual previamente luego de un lavado y desinfección se secó al ambiente por 3 días entre 9am -16pm para luego ser cortado, reducir de tamaño usando molino (Fristch) y tamizado ASTM N°18 ($\Phi = 0,45\text{mm}$), como se aprecia en la figura 4. Después de la molienda, se lava con etanol 5% para eliminar cualquier material soluble que se encuentre presente y pueda interferir en el proceso de adsorbe, nuevamente se secó en estufa Mermmert a 105°C por 12 horas. Para hidrolizar los grupos funcionales se ajusta el pH 4.5 realizando lavados con agua destilada en caso de inconvenientes con el ajuste de pH, es posible recurrir al empleo de una solución de HCl 0.5 M.

Figura 2

Diagrama de flujo bioadsorbente de coco



3.8.2.3 Preparación de soluciones sintéticas acuosas de plomo

En un balón aforado de 1000ml se preparó una solución sintética de plomo de 1000ppm (solución madre) En una balanza analítica marca Radwag se ubicó un vidrio reloj con una espátula, se pesaron 1.5873gr de $Pb(C_2H_3O_2)_2$ la mezcla se sometió a agitación magnética 120 rpm, temperatura ambiente para asegurarse una solución homogénea. Para luego realizar concentraciones de 10,25,50,75 ppm para la curva de calibración y la evaluación del bioadsorbente.

Plomo II

Se varia las concentraciones del bioadsorbente se realizó por el método espectrofotométrico ($\lambda = 515 \text{ nm}$) de ditizona (Perma-chem) como agente cromogénico y un agente surfactante dando un color anaranjado

3.8.2.4 Preparación de soluciones sintéticas acuosas de cromo

En un balón aforado de 1000ml se preparó una solución sintética de cromo de 1000ppm. En una balanza analítica marca Radwag se ubicó un vidrio reloj con una espátula, se pesaron 0,2677gr de K_2CrO_4 la mezcla se sometió a agitación magnética 120 rpm, temperatura ambiente para asegurarse una solución homogénea se considera la misma para la determinación de pH. De la solución madre se prepararon concentraciones de 0.1,0.2,0.3,0.5 ppm para la curva de calibración.

Cromo hexavalente

La variación de la concentración del bioadsorbente de las cáscaras de naranja y coco se realizó por el método espectrofotométrico ($\lambda = 540 \text{ nm}$) basado en el método de oxido -reducción entre el cromo hexavalente y la 1,5 difenilcarbazida (Perma-chem) dando un tono de coloración rojo- violeta

3.8.2.5. Capacidad de intercambio catiónico (CIC)

La capacidad de intercambio catiónico es una medida de la suma total de cationes intercambiables que tiene un material adsorbente por las propiedades coloidales se pesa 3 gr de muestra se mezcló con 50ml de ácido clorhídrico 2N dejar reposar respectivamente, durante 24 horas pasado este tiempo se centrifugó durante 5-10 minutos a 200rpm el centrifugado se lavó con 80 ml de cloruro de sodio saturado titular con NaOH 0.1 M con 3 gotas de fenolftaleína como indicador (Ju et al., 2020)

La CIC se calcula de la siguiente manera:

$$C.I. \frac{C(Meq)}{100gr} = \frac{[(mlm - mlb) * N * (100 + (Pw))]}{Pm}$$

Donde:

- mlm = ml de NaOH gastados en la titulación
- mlb = ml de NaOH gastados en la titulación del blanco
- N = Normalidad del NaOH
- Pw = humedad de la muestra
- Pm = peso de la muestra

3.8.2.6. Espectrofotometría infrarroja

Se cuantificó % C, H y N utilizando método del acetato de amonio y los espectros FTIR la determinación de CIC, las muestras se secaron a una temperatura de 50-60°C, las mismas se encapsularon en discos de cloruro de potasio. Se analizaron los discos en el espectrofotómetro de infrarrojo Perkin-Elmer modelo 16 F PC. Los límites de periodicidades utilizados fue el comprendido entre 400 y 4000 cm^{-1} , ya que no absorben radiación más que sólo del analito.

CAPÍTULO IV RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Revisando bibliografía se determinó que, para obtener la eficiencia del adsorbente en la remoción de iones de plomo y cromo, debemos considerar el pH en 4,5 depende la superficie activa del mismo que ésta en relación directa al tamaño de partícula 0,45mm, con una biomasa de 25g/dm³ distintas cantidades de dosificaciones del bioadsorbente y el tiempo de contacto del mismo.

4.1. Determinaciones analíticas de las cáscaras de naranja y coco

4.1.1. Determinación de humedad de la fibra de coco y naranja

Todas las determinaciones analíticas y caracterización se realizaron por triplicado tanto para coco y naranja; el porcentaje de humedad se lo realizó por el método termogravimétrico mediante una balanza de humedad de cámara infrarrojo como se detalla a continuación:

Tabla 12

Determinación de humedad

<i>MUESTRAS</i>	<i>HUMEDAD %</i>
Coco	10,40
Naranja	11,57

FUENTE: Autora, 2021

4.1.2. Determinación de cenizas de la fibra de coco y naranja

La determinación de cenizas se lo realizó mediante estufa a 550°C por dos horas hasta obtener peso constante.

Tabla 13

Determinación de Cenizas

<i>MUESTRAS</i>	<i>CENIZAS %</i>
Coco	6,37
Naranja	6,26

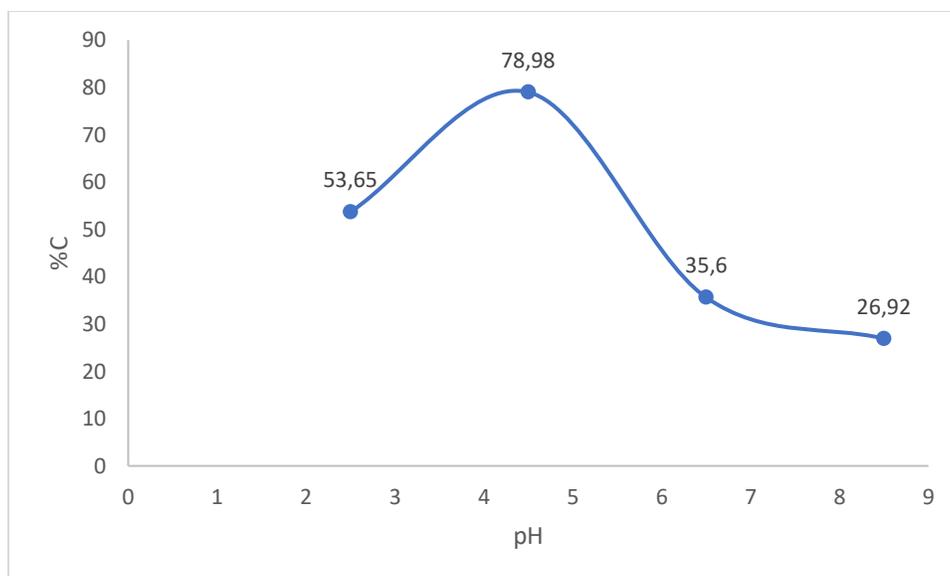
FUENTE: Autora, 2021

4.1.3. Determinación de pH

Se realizó la determinación de pH se analizó por triplicado se utilizó material particulado 0,45mm a diferentes concentraciones determinando que a pH 4,5 tiene mejor resultado cómo se muestra en la siguiente figura:

FIGURA 1

Determinación de pH



4.2. Preparación de soluciones sintéticas acuosas de plomo

Se preparó una solución sintética de plomo de 1000ppm (solución madre) de la cual se prepararon concentraciones de 10,25,50,75 ppm para la curva de calibración y la evaluación del bioadsorbente, por el método espectrofotométrico ($\lambda = 515 \text{ nm}$) de ditizona (Perma-chem) como agente cromogénico y un agente surfactante dando un color anaranjado.

Tabla 14

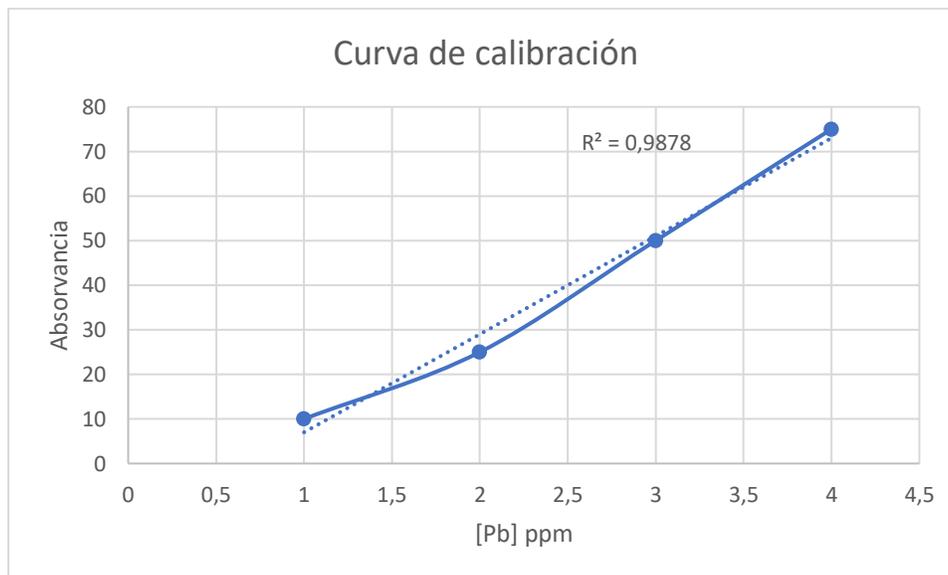
Curva de Calibración de plomo

CONCENTRACIÓN PLOMO PPM	ABSORVANCIA
10	0.229
25	0.326
50	0.370
75	0.393

FUENTE: Autora, 2021

FIGURA 2

Curva de calibración de Plomo



4.3. Preparación de soluciones sintéticas acuosas de cromo

Se preparó una solución sintética de cromo de 1000 ppm de esta solución madre se prepararon concentraciones de 0.1,0.2,0.3,0.5 ppm para la curva de calibración. Por el método espectrofotométrico ($\lambda = 540 \text{ nm}$) basado en el método de oxidación-reducción entre el cromo hexavalente y la 1,5 difenilcarbazida (Perma-chem) dando un tono de coloración rojo-violeta.

Tabla 15

Curva de Calibración del cromo

CONCENTRACIÓN CROMO PPM	ABSORVANCIA
0.10	0.068
0.20	0.10
0.30	0.140

0.50

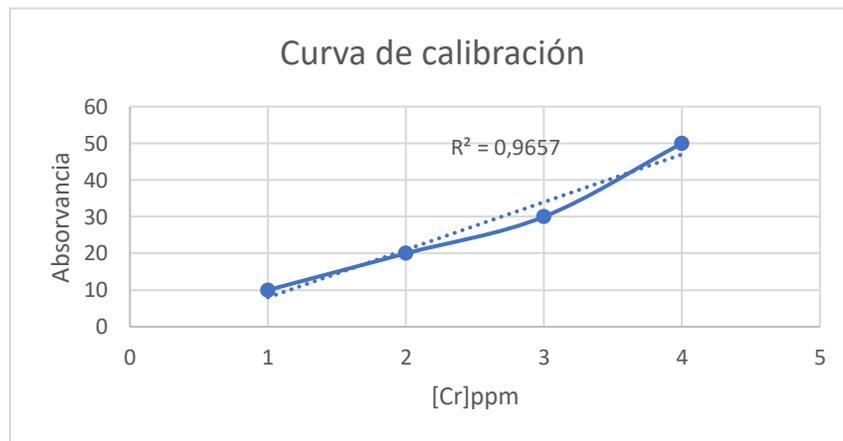
0.217

FUENTE: Autora, 2021

A continuación, en la siguiente figura podemos observar la curva de calibración

FIGURA 3

Curva de calibración de Cromo



4.4 Capacidad de intercambio catiónico (CIC)

La capacidad de intercambio catiónico se determinó por triplicado para cada bioadsorbente aplicando la metodología indicada el material particulado de 0,45 mm a 0,6 mm los resultados obtenidos fueron para naranja 14,32 mEq/g y 9,24 mEq/g y para coco fue 8.75me/g y 6.93 mEq/g. Según (Ríos Elizalde, 2015) indica el tamaño de partícula está ligada al CIC cual es un factor a destacar en la bioadsorción de metales, se conoce que mientras más pequeña es la partícula mayor el porcentaje de adsorción la cáscara.

4.5. Espectroscopia Infrarrojo

Los espectros IR nos permitió reconocer los grupos funcionales que existen en la muestra de coco donde se identifica presencia de grupo hidroxilos a 3320,9 que corresponde la presencia de polisacáridos entre ellos hemicelulosa y celulosa Benini,2011; 1730,29 nos indica la presencia de un grupo carboxilo corresponde a la lignina verificando el pico más intenso en 1023,9 existe la presencia de un grupo alcohol presencia de celulosa en estudios anteriores indican que da la durabilidad de la fibra de coco((Rosa, et al.,2010) como se observa:

Tabla 16

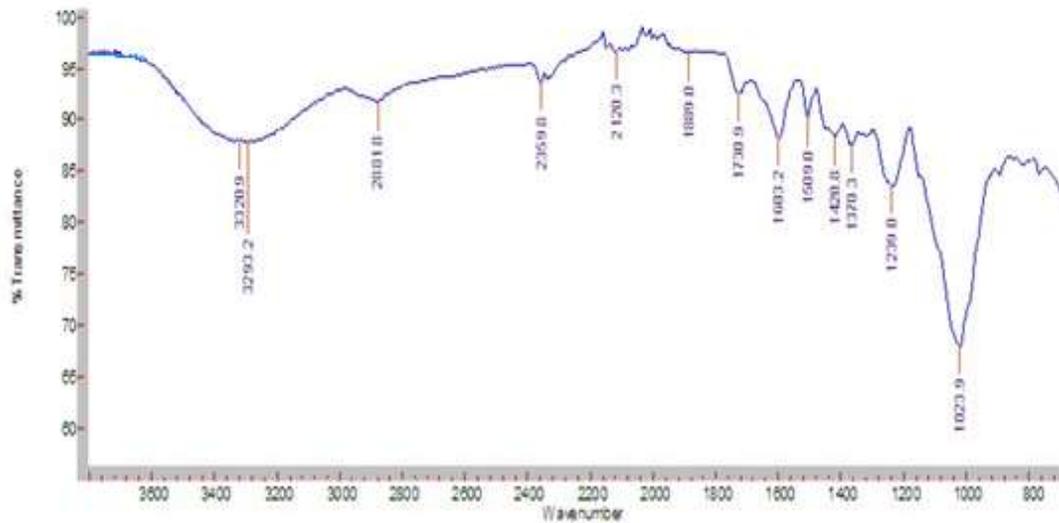
Grupos funcionales en cáscara de coco

GRUPO FUNCIONALES	FÓRMULA ESTRUCTURAL	λ CM⁻¹
Hidroxilo	R-OH	3320.9
Carboxilo	R-COOH	1730.29
Carbonilo aromático	C=C	1509.0
Alcoholes	C-O	1023.9

FUENTE: Autora, 2021

FIGURA 4

Espectro IR de la fibra de coco



Espectro infrarrojo para Naranja

Los espectros IR nos permitió reconocer los grupos funcionales que existen en la muestra de cascara de naranja donde identifica presencia de grupo hidroxilos a 3650 que corresponde la presencia de polisacáridos entre ellos hemicelulosa y celulosa (Tejeda et al., 2016); 1732 nos indica la presencia de un grupo carboxilo corresponde a la pectina, en 1600 lignina (Sengupta, 2017) verificando el pico más intenso en 1023

Tabla 17

Grupos funcionales identificados en cáscara de naranja

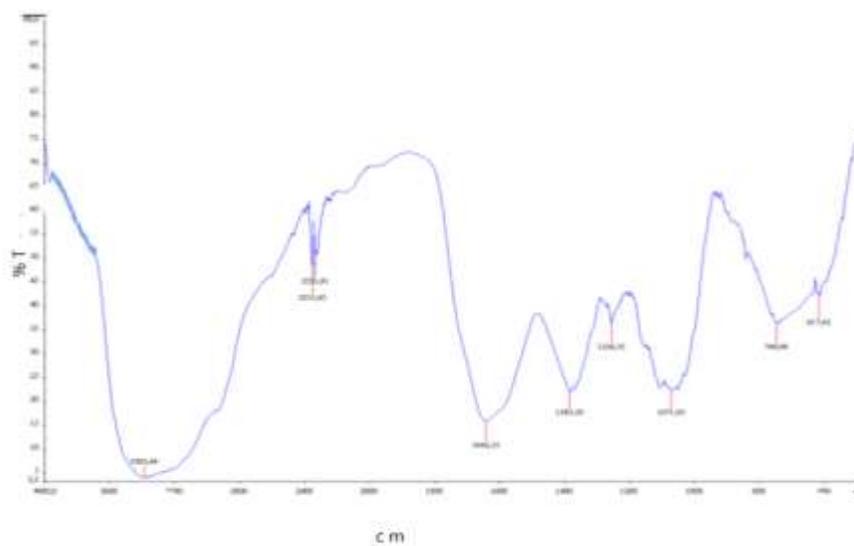
GRUPO	FÓRMULA	λ CM ⁻¹
FUNCIONALES	ESTRUCTURAL	
Hidroxilo	R-OH	3650
Carboxilo	R-COOH	2351.46
Carbonilo aromático	C=C	1642.55
Alcoholes	C-O	1023

FUENTE: Autora, 2021

A continuación, observaremos los grupos presentes en la fibra de naranja

FIGURA 5

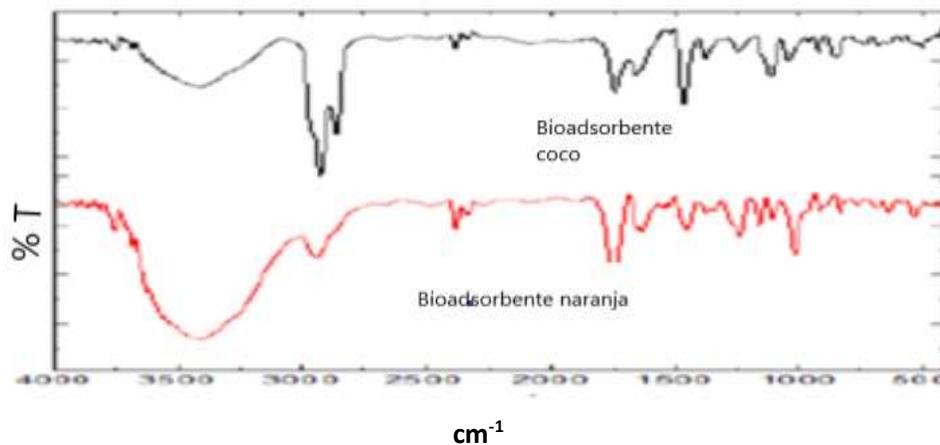
Espectro IR de la fibra de naranja



Los espectros FT-IR de las cascaras de naranja y coco como se observó en las figuras se visualiza bandas intensas centradas alrededor de 3348 cm^{-1} correspondientes a los estiramientos de los enlaces OH estos grupos tiene importancia en la sorción de iones de biomaterales. Las bandas entre 1700 cm^{-1} se debe a vibraciones de C=O la presencia de diferentes grupos funcionales en las cascaras de naranja y coco contribuyen a la unión de ligando (Alexander et al., 2017; Chen et al., 2018).

FIGURA 6

Espectro del bioadsorbente



4.5.1 TRATAMIENTO EXPERIMENTAL PARA EL PLOMO

Se realizó 3 tratamientos por cada tipo de residuo lignocelulósico con tres testigos, de la mezcla entre los dos tipos de residuos, con 3 repeticiones como se identifica en la siguiente tabla.

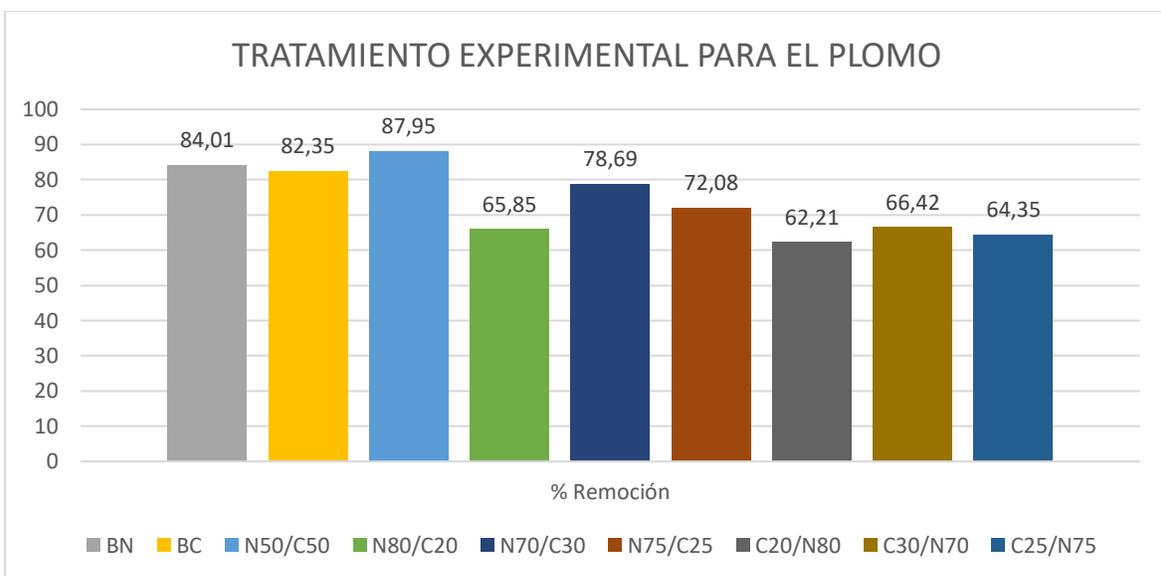
Tabla 18*Tratamientos con diferentes concentraciones de sustrato*

Concentración Pb g.dm⁻³	Código	Descripción	Dosis sustrato (g)	pH	Tiempo minutos	% Remoción	λ mm
25	BN	Naranja	100	4.55	120	84,01	52
25	BC	Coco	100	4.55	120	82,35	118
25	N50/C50	Naranja /coco	50/50	4.55	120	87,95	66
25	N80/C20	Naranja/ coco	80/20	4.55	120	65,85	89
25	N70/C30	Naranja/coco	70/30	4.55	120	78,69	144
25	N75/C25	Naranja/coco	75/25	4.55	120	72,08	91
25	C20/N80	Coco/naranja	20/80	4.55	120	62,21	87
25	C30/N70	Coco/naranja	30/70	4.55	120	66,42	102
25	C25/N75	Coco/naranja	25/75	4.55	120	64,35	90

FUENTE: Autora, 2021

A continuación, podemos observar en la siguiente figura

FIGURA 7*Porcentaje de absorción para el plomo*



4.5.2 ANÁLISIS E INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS

Como se observa en la gráfica podemos indicar que la concentración de bioadsorbente de solo naranja nos produce una absorción del 84,01%. Seguido de solo coco nos produce una retención del 82,35%. Luego, se tiene una combinación de la concentración de bioadsorbente de naranja 50% y coco 50% con una retención del 87,95%. Posteriormente, tenemos una concentración de naranja 80% y coco 20% que nos produce una retención del 65,85%. Al realizar el experimento de naranja 70% y coco 30% se tiene una absorción del 78,69%. Al variar con naranja 75% y coco 25% se tiene una retención del 72,08%. Al invertir las concentraciones no se logra obtener resultados significativos. Consecuentemente, podemos concluir que la mezcla número 3, de naranja 50% y coco 50% nos da la mejor retención con 87,95%. Lo que conlleva a decir que sería la mejor aplicación dentro de nuestra fase experimental y que sería la mezcla idónea para que sea utilizada de forma práctica.

4.5.3 TRATAMIENTO EXPERIMENTAL PARA EL CROMO

Posteriormente se valoró el porcentaje de plomo y cromo removidos, esto se apreció mediante el monitoreo al inicio sin adsorbente y al final con el bioadsorbente los datos recopilados:

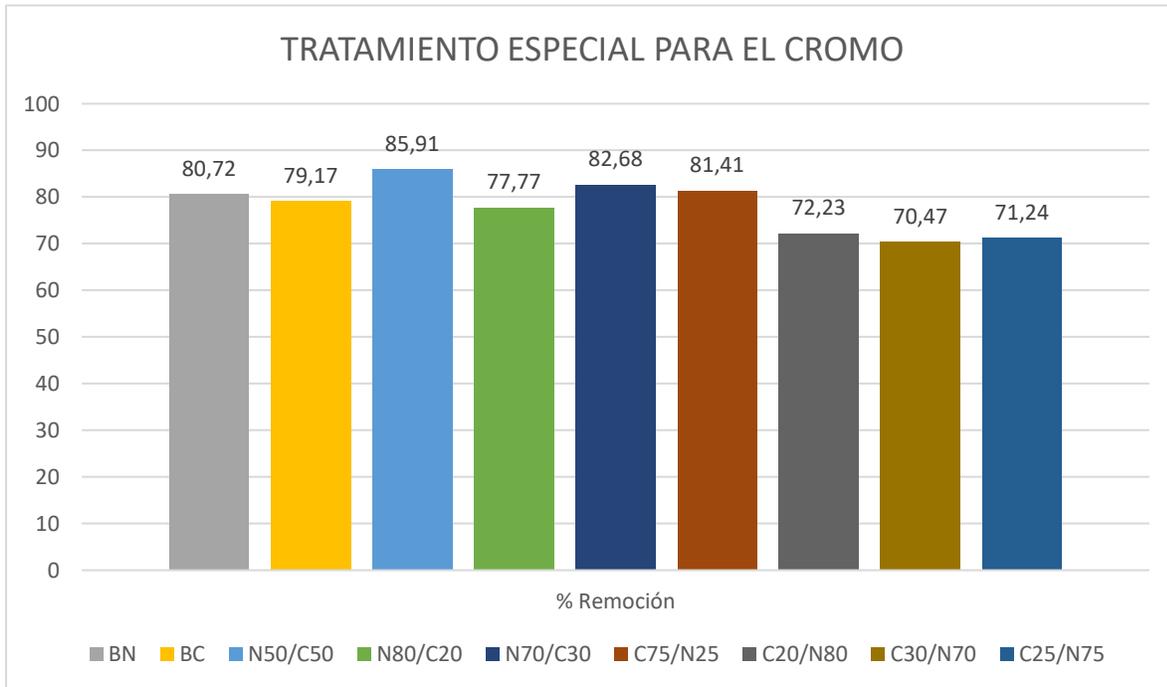
Tabla 19*Tratamientos con diferentes concentraciones de sustrato para cromo*

Concentración Cr g.dm⁻³	Código	Descripción	Dosis sustrato (g)	pH	Tiempo Minutos	% Remoción	λ mm
0,5	BN	Naranja	100	4.5	120	80,72	0,206
0,5	BC	Coco	100	4.5	120	79,17	0,03
0,5	N50/C50	Naranja /coco	50/50	4.5	120	85,91	0,102
0,5	N80/C20	Naranja/ coco	80/20	4.5	120	77,77	0,164
0,5	N70/C30	Naranja/coco	70/30	4.5	120	82,68	0,214
0,5	N75/C25	Naranja/coco	75/25	4.5	120	81,41	0,165
0,5	C20/N80	Coco/naranja	20/80	4.5	120	72,23	0,131
0,5	C30/N70	Coco/naranja	30/70	4.5	120	70,47	0,114
0,5	C25/N75	Coco/naranja	25/75	4.5	120	71,24	0,126

FUENTE: Autora, 2021

FIGURA 8

Porcentaje de absorción para el cromo



4.5.2 ANÁLISIS E INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS

Mediante la observación en la estadística podemos indicar que la concentración de bioadsorbente de solo naranja nos produce una absorción del 80,72%. Seguido de solo coco nos produce una retención del 79,17%. Luego, se tiene una combinación de la concentración de bioadsorbente de naranja 50% y coco 50% con una retención del 85,91%. Posteriormente, tenemos una concentración de naranja 80% y coco 20% que nos produce una retención del 77,77%. Al realizar el experimento de naranja 70% y coco 30% se tiene una absorción del 82,68%. Al variar con naranja 75% y coco 25% se tiene una retención del 81,41%. Al invertir las concentraciones no se logra obtener resultados significativos por lo que se descartan sus resultados y sus análisis. Consecuentemente, podemos concluir que la mezcla número 3, de naranja 50% y coco 50% nos da la mejor retención con 85,91%. Lo que conlleva a decir que sería la mejor aplicación dentro de nuestra fase experimental.

4.6 COMPROBACIÓN DE LA HIPÓTESIS

Para establecer posibles diferencias entre tratamientos (compuesto) sobre el porcentaje de retención, se realizó un análisis de varianza a una vía, luego de comprobar los supuestos (Zar, 1996) y al no cumplir el supuesto de normalidad (Shapiro Wilk), se realizó un análisis Kruskal Wallis y expresados en Cajas y bigotes de acuerdo a la recomendación de (Boyer, et al, 1997).

De acuerdo al planteamiento de la hipótesis se tiene los siguientes enunciados:

Ho= El bioadsorbente con materiales orgánicos cáscara de coco nucífera y naranja resultará eficiente en la remoción del Cr,y Pb en aguas sintéticas.

Ha= El bioadsorbente con materiales orgánicos cáscara de coco nucífera y naranja no resultará eficiente en la remoción del Cr y Pb en aguas sintéticas.

4.6.1 RESULTADOS CON EL CROMO

Realizando el trabajo experimental con normalidad bajo el criterio de Shapiro Wilk se tiene:

0.77; $p < 0.05$

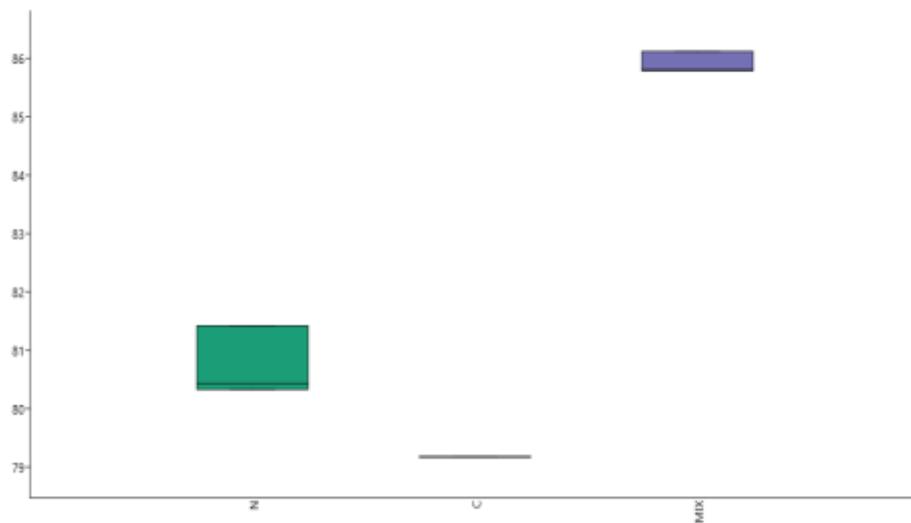
Kruskal Wallis (Entre compuestos naranja, coco y sus mezclas realizadas en los experimentos), se llega a los siguientes resultados:

KW: 7.7; $p < 0.05$

Hay diferencias significativas, existiendo un menor porcentaje de retención al realizar muestreos de solo coco y naranja, se obtiene un mayor porcentaje de retención en la mezcla de naranja 50% y coco 50%, como se observa en la siguiente figura:

FIGURA 9

Variación del porcentaje de retención de cromo



Donde podemos concluir que la prueba experimental del cromo, queda demostrado H_0 , en la mezcla de naranja 50% y coco 50%. Con un KW: 7.7; $p < 0.05$.

4.6.2 RESULTADOS CON EL PLOMO

Realizando el trabajo experimental con normalidad bajo el criterio de Shapiro Wilk se tiene:

0.86; $p < 0.05$, podemos indicar que cumple con normalidad anova

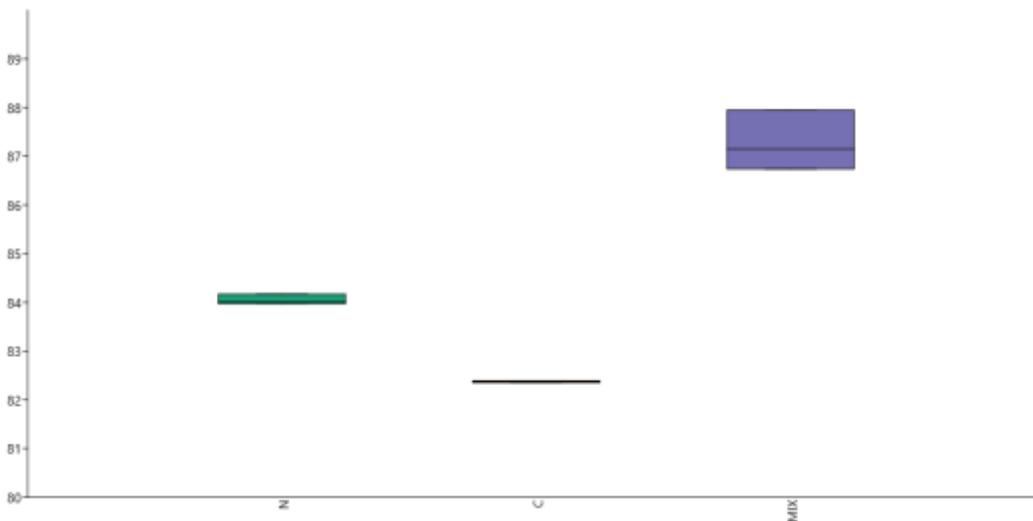
Kruskall Wallis (Entre compuestos naranja, coco y sus mezclas realizadas en los experimentos), se llega a los siguientes resultados:

KW: 14,3; $p < 0.05$

Hay diferencias significativas, existiendo un menor porcentaje de retención al realizar muestreos de solo coco y naranja, se obtiene un mayor porcentaje de retención en la mezcla de naranja 50% y coco 50%, como se observa en la siguiente figura:

FIGURA 10

Variación del porcentaje de retención del plomo



Podemos concluir que la prueba experimental del plomo, queda demostrado H_0 , en la mezcla de naranja 50% y coco 50%. Con un KW: 14,3; $p < 0.05$.

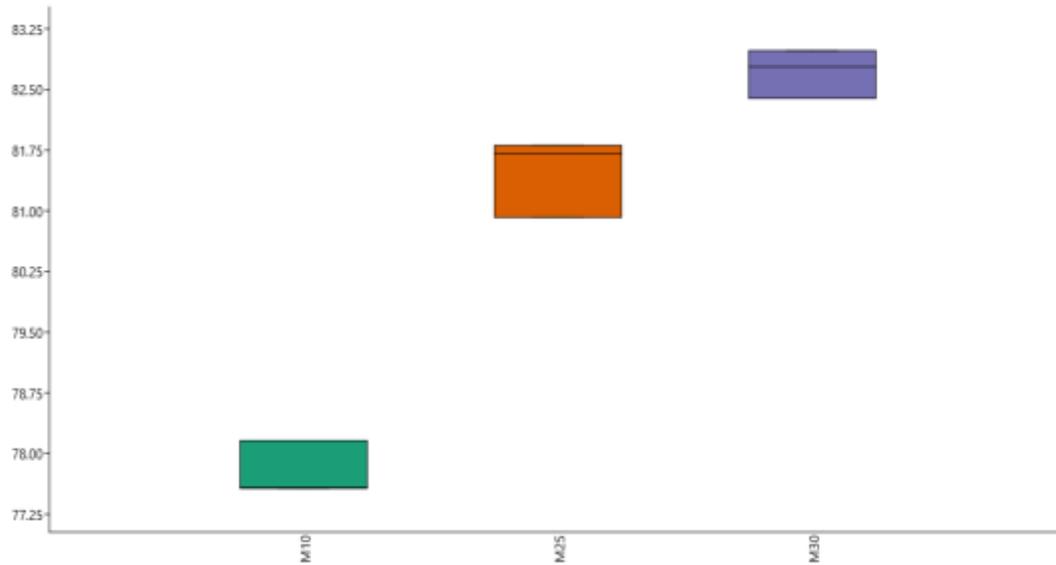
4.7 PORCENTAJE DE ABSORCIÓN CON EL CROMO

Realizando el trabajo experimental se tiene: $F=135$; $p < 0.05$.

Hay diferencias significativas, existiendo un menor porcentaje de retención al realizar muestreos de solo coco y naranja, se obtiene un mayor porcentaje de retención en la mezcla de naranja 50% y coco 50%, como se observa en la siguiente figura donde se obtuvo los siguientes resultados:

FIGURA 11

Variación en porcentaje de retención de cromo de acuerdo a las dosis



Entonces acorde con los datos visualizados de la prueba experimental de cromo, queda demostrado H_0 , en la mezcla de naranja 50% y coco 50%. Con un $F: 135; p < 0.05$. Y una efectividad del 85,91%.

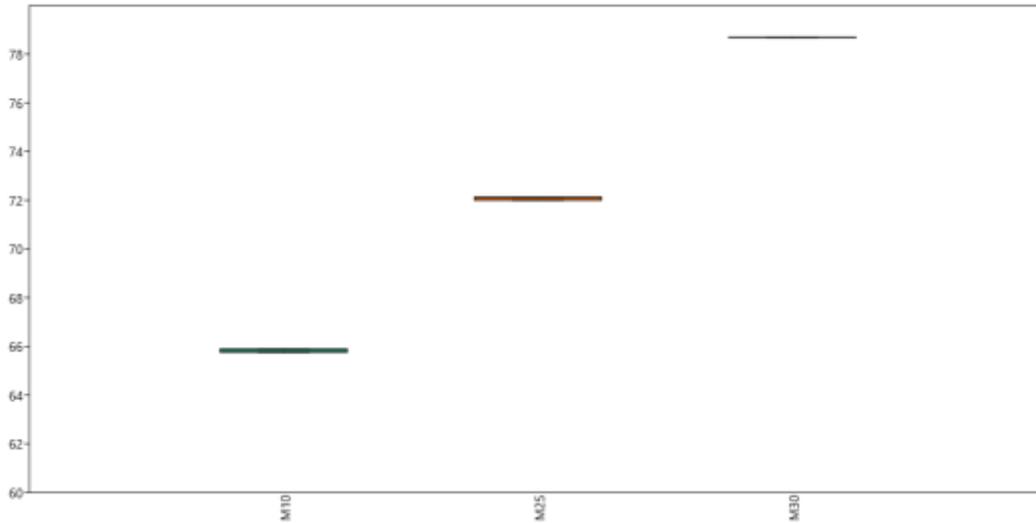
4.8 PORCENTAJE DE ABSORCIÓN CON EL PLOMO

Realizando el trabajo experimental se tiene: $F=3,64; p < 0.05$.

Hay diferencias significativas, existiendo un menor porcentaje de retención al realizar muestreos de solo coco y naranja, se obtiene un mayor porcentaje de retención en la mezcla de naranja 50% y coco 50%, como se observa en la siguiente figura donde se obtuvo los siguientes resultados:

FIGURA 12

Variación en porcentaje de retención de plomo de acuerdo a la dosis



Entonces acorde con los datos visualizados de la prueba experimental de cromo, queda demostrado H_0 , en la mezcla de naranja 50% y coco 50%. Con un $F: 3,64$; $p < 0.05$. Y una efectividad del 87,95%.

4.9 CONCLUSIÓN FINAL DE LA HIPÓTESIS

Al realizar las 4 pruebas de la hipótesis por sus puntos críticos, en todas ha salido positiva H_0 , tanto en los diferentes porcentaje de mezclas como en la capacidad de adsorción de la naranja y el coco, respecto a la remoción del cromo y el plomo. Por lo que podemos concluir que H_0 queda demostrada.

CAPITULO V

5.1. CONCLUSIONES

- Se obtuvieron los bioadsorbente utilizando subproductos agroindustriales de cáscara de naranja (*Citrus sinensis*) y coco (*Cocos nucifera*) de bajo o nulo costo por metodología basada en investigaciones anteriores que presentan una capacidad aceptable para la remoción de Cr y Pb en soluciones sintéticas.
- Las condiciones para la obtención del bioadsorbente a partir de cáscara naranja (*Citrus sinensis*) fue el tamaño de partícula 0.45, pH 4.5, tiempo de contacto de 120 minutos, capacidad de intercambio catiónico 9,24 mEq/g. y coco (*Cocos nucifera*) tamaño de partícula 0.45, pH 2.5, tiempo de contacto de 120 minutos, capacidad de intercambio catiónico 8.75 mEq/g dichos parámetros permiten establecer que sus promedios son comparables con datos reportados en investigaciones anteriores.
- Las bandas de los espectros FTIR de los bioadsorbente realizados nos determinan la complejidad del material y presencia de grupos hidroxilos responsables del proceso de adsorción de Cr y Pb por donación de pares que forman complejos
- Se demostró que los porcentajes de remoción más óptimos alcanzados en los tratamientos fueron una combinación de la concentración de bioadsorbente de naranja 50g y coco 50g con una retención del 87,95% para Pb y 85,91% para Cr.
- Según el criterio de Shapiro Wilk 0.77; $p < 0.05$ se demuestro que hay diferencias significativas, en el porcentaje de retención en la mezcla de naranja, coco 50/50 para cromo, y 0.86; $p < 0.05$, para plomo por lo que se acepta la H_0

5.2. RECOMENDACIONES

- Se recomienda buscar fuentes de apoyo y/o financiamiento de la investigación para aplicarlo a escala piloto industrial
- Se recomienda utilizar otras biomásas que son abundantes y de bajo costo como fuentes orgánicas lignocelulosa.
- Se recomienda realizar un estudio para el procedimiento de regeneración y disposición del bioadsorbente luego de haber realizado la bioadsorción.
- Se recomienda la utilización de ese tratamiento como opción para la remediación de aguas contaminadas con metales pesados por su bajo costo

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aguilar, M., Sáez, J., Llorens, M., Soler, A., & Ortuño, J. (2002). “*Tratamiento físico químico de aguas residuales: Coagulación - floculación*” (Universidad de Murcia (Ed.)).
- Ahalya, N., Ramachandra, T. ., & Kanamadi, R. . (2003). Fungal Biosorption of Heavy Metals. *Research Journal of Chemistry and Environment*, 7(4), 484–532.
<https://doi.org/10.1002/0470050594.ch11>
- Anchundia, R., Quimi, E., Morán, J., & Barcos, M. (2017). Contaminación por metales pesados en el sur del Ecuador asociada a la actividad minera. *Bionatura*, 2(4), 437–441.
<https://doi.org/10.21931/RB/2017.02.04.5>
- Areco, M. del M. (2011). Metodos alternativos para el tratamiento de la contaminación ambiental por metales pesados. *Química y Civilización*, January, 23–24.
https://bibliotecadigital.exactas.uba.ar/download/tesis/tesis_n4811_Areco.pdf
- Artunduaga, O. (2015). Tratamientos para la remoción de Cromo (VI) presente en aguas residuales. *Revista Nova*, 1(1), 8. <https://doi.org/10.23850/25004476.187>
- Aspectos geoquímicos y de contaminación por metales pesados en la Laguna de Términos, Campeche. (1992). In *Hidrobiológica* (Vol. 1, Issue 2, pp. 1–10).
- Bartlett, R. J. (1991). Chromium cycling in soils and water: Links, gaps, and methods. *Environmental Health Perspectives*, 92, 17–24. <https://doi.org/10.1289/ehp.919217>
- Boada, P., & Calle, M. (2015). *Estudio del proceso de biosorción de contaminantes en efluentes acuosos mediante cilantro (Coriandrum Sativum)*. Universidad Central del Ecuador.
- Cardona-Gutiérrez, A. F., Cabañas-Vargas, D. D., & Zepeda-Pedreguera, A. (2013). Evaluación del poder biosorbente de cáscara de naranja para la eliminación de metales pesados , Pb (II) y Zn (II) Evaluation of the power of orange peel biosorbent for the removal of heavy metals , Pb (II) and Zn (II). *Ingeniería*, 17(1), 1–9.
<http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=46729718001>

- Caviedes, D., Muñoz, R., Perdomo, A., Rodríguez, D., & Sandoval, I. (2015). Tratamientos para la remoción de metales pesados comúnmente presentes en aguas residuales industriales. Una Revisión. *Ingeniería y Región*, 13(1), 73. <https://doi.org/10.25054/22161325.710>
- Chen, Y., Hu, W., Huang, B., David, W., Rajan, N., Liu, X., & Niedermann, S. (2013). Accumulation and health risk of heavy metals in vegetables from harmless and organic vegetable production systems of. *1 de Diciembre*, 98(December), 324–330.
- Corpuz, M. R., & Raymundo, P. P. (1987). Especies forestales productoras de frutas y otros alimentos. In *Communications in agricultural and applied biological sciences* (Organizaci, Vol. 75, Issue 3).
- Cruz, S. (2018). *Extracción asistida por fermentación en estado sólido de compuestos bioactivos a partir de residuos de cáscara de naranja (Citrus sinensis)*. Universidad Autónoma Agraria Antonio Narro.
- Domy, A. (2001). Fuentes naturales y antrópicas de metales y elementos de la lista de contaminantes prioritarios. Extraída de Trace Elements in Terrestrial Environments. Biogeochemistry. *SpringerVerlag. New York, 2nd Editio*, 867 pp.
- Donaciano, L., González, A., Gordon, M., & Martín, N. (2007). *Obtención de carbón activado a partir de la cáscara de coco*. 69(39–48), 10.
- Dr. Oscar, B. (2001). La pequeña minería del Oro: Impactos en el ambiente y la salud humana en la Cuenca del Río Puyango, Sur del Ecuador. *Fundación Salud, Ambiente y Desarrollo*, 3–73. <http://www.funsad.org/Material/Material/INVESTIGACIONES/PuyangofaseII.pdf>
- Driss, S. (2010). *Aprovechamiento de hueso de aceituna. Biosorción de iones metálicos*. Universidad de Granada.
- Duarte, R. (2008). “Estudio de la reducción de disoluciones de Cromo hexavalente a cromo trivalente en medio ácido.” CIDETEQ.
- EFSA, E. F. S. A. (2015). *Metals-Contaminants-Food @ Wwww.Efsa.Europa.Eu*.
- Fontana, D., Lascano, M., Solá, N., Martínez, S., Virgolini, M., & Mazzieri, R. (2013). Intoxicación por Plomo y su tratamiento farmacológico. *Revista de Salud Pública*, 1(49–

59), 11.

Gaggelli, E., Berti, F., Amelio, N. D., Gaggelli, N., & Valensin, G. (2002). Metabolic Pathways of Carcinogenic Chromium. *Environmental Health Perspectives*, 110(5), 733–738.

<https://doi.org/https://doi.org/10.1289/ehp.02110s5733>

García, R., Yasser, A., & Granillo, O. (2017). *Evaluación de las condiciones operacionales en el proceso de preparación de carbón activo de cáscara de naranja valencia (Citrus Sinensis Linn Osbeck), laboratorios de química UNAN - Managua, II Semestre 2016*. Universidad Nacional Autónoma de Nicaragua.

Granados, D., & Lopez, G. . (2002). Manejo de la palma de coco (Cocos nucifera I.) en México. *Revista Chapingo. Serie Ciencias Forestales y Del Ambiente*, 8(1), 39–48.

Hernández, A., & Hansen, A. M. (2011). Uso de plaguicidas en dos zonas agrícolas de México y evaluación de la contaminación de agua y sedimentos. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 27(2), 115–127.

Huang, Z., Pan, X.-D., Wu, P.-G., Han, J.-L., & Chen, Q. (2014). Heavy metals in vegetables and the health risk to population in Zhejiang ., *Febrero*, 36(1), 248–252.

Izquierdo, M., Marzal, P., & Gabaldón, C. (2010). *Eliminación de metales pesados en aguas mediante bioadsorción. Evaluación de materiales y modelación del proceso*. Universidad de Valencia.

Ju, J., Wei, S. J., Savira, F., Suharsono, Y., Aragão, R., Linsi, L., Editor, B., Reeger, U., Sievers, W., Michalopoulou, C., Mimis, A., Editor, B., Ersbøll, E., Groenendijk, K., Waldrauch, H., Waldrauch, H., Bader, E., Lebhart, G., Neustädter, C., ... Saillard, Y. (2020). Estudio comparativo bibliográfico de tres adsorbentes naturales, utilizados para biorremediar aguas contaminadas con mercurio en la explotación aurífera. In *Journal of Chemical Information and Modeling* (Vol. 43, Issue 1). https://online210.psych.wisc.edu/wp-content/uploads/PSY-210_Unit_Materials/PSY-210_Unit01_Materials/Frost_Blog_2020.pdf<https://www.economist.com/special-report/2020/02/06/china-is-making-substantial-investment-in-ports-and-pipelines-worldwide><http://>

- Lewis, W. C. M. (1919). *Adsorption phenomena and gibbs' equation*. 11(42), 199–211.
- MAE, M. del A. del E. (2015). *Recurso Suelo, Libro VI Anexo 2, Norma de la Calidad Ambiental del Recurso Suelo y Criterios de Remediación para suelos contaminados*. 220.
- Marshall, R., & Espinoza, J. (2016). *Evaluación del poder biosorbente de las cáscaras de cítricos (Limón y Toronja) para eliminación de metales pesados; Plomo (Pb) y Mercurio (Hg) en aguas residuales sintética*. Universidad de Guayaquil.
- Martinez, E., Navarro, A., Vera, O., & Ávila, R. (2017). Caracterización Físicoquímica de desechos de naranja (*Citrus Sinensis*) y lechuga (*Lactuca Sativa*). *Marzo*, 4(10), 49–56.
- Martínez, J., Mallo, M., Lucas, R., Álvarez, J., Salvarrey, A., & Gristo, P. (2005). Guía para la Gestión Integral de Residuos Peligrosos. Fundamentos, TOMO I. *Centro Coordinador Del Convenio de Basilea Para América Latina y El Caribe*, 11–161.
- Mestanza, M. (2012). *Estudio de materiales adsorbentes para el tratamiento de aguas contaminadas con colorantes*. Universidad Complutense de Madrid.
- Molina, C., Ibañez, C., & Gibon, F.-M. (2012). Proceso de biomagnificación de metales pesados en un largo hiperhalino (Poopó, Oruro, Bolivia): posible riesgo en la salud de consumidores. *Septiembre*, 47(2), 99–118.
- Mora, J., Calvo, G., Quesada, J., & Quesada, H. (2010). Aplicación de la tecnología de membranas en el tratamiento de algunos residuos líquidos altamente peligrosos. *Tecnología En Marcha*, 23(1), 94–106.
- Morales, D., & Ruiz, K. (2008). *Determinación de la capacidad de remoción de cadmio, plomo y níquel por hongos de la podredumbre blanca inmovilizados*. Pontificia Universidad Javeriana.
- Nic, J. (2017). *Aislamiento y caracterización molecular del cDNA de genes homólogos a la familia de NPR en la palma de cocotero (Cocos Nucífera)*. CICY.
- Nordberg, G., Langard, S., Sunderman, F. W., Mager Stellman, J., Osinsky, D., Markkanen, P., Dinman, B. D., & Atsdr. (2001). Metales: propiedades químicas y toxicidad. *Enciclopedia de Salud y Seguridad En El Trabajo*, 1–76.

- OMS. (2019). Intoxicación por plomo y salud. In *Organizacion Mundial de la Salud/ Nota descriptiva N°379* (p. 4). Nota descriptiva N°379.
- Ordóñez, A. (2015). *Biadsorción de Pb y Cr mediante la utilización de cáscara de naranja (Citrus sinensis) molida, Machala-Ecuador 2014*. Universidad de Guayaquil.
- Osorio, M., Montoya, Ú., Vélez, L., Álvarez, C., & Correa, C. (2017). *CELULOSA: UN POLÍMERO DE SIEMPRE CON MUCHO FUTURO*. 1–4.
- Otiniano, M., Tuesta, L., Robles, H., Luján, M., & Chávez, M. (2019). Biorremediación de cromo VI de aguas residuales de curtiembres por *Pseudomonas* sp y su efecto sobre el ciclo celular de *Allium cepa*. *Revista Médica Vallejana*, 4(1), 32–42.
<https://doi.org/10.18050/revistamedicavallejana.v4i1.2218>
- Plaza, C. (2012). Remoción de metales pesados empleando algas marinas. In *Universidad De La Plata, Facultad de Ciencias Exactas*. Universidad Nacional de la Plata.
- Poma, P. (2008). *Intoxicación por Plomo en humanos*. 69(2), 7.
- Ramírez-gavidia, T. C., González-colmenares, N. M., & Guerrero-pernía, E. K. (2020). *Pectina de residuos de naranja aplicando el principio Orange residue pectin applying the 3R principle*. 8(2), 84–91.
- Rios, P. (2014). *Cinética de bioadsorción de arsénico utilizando cáscara de banano maduro en polvo*. Universidad Técnica de Machala.
- Rodríguez, D. (2017). Occupational poisoning due to heavy metals. *Medisan*, 21(12), 3372–3385.
- Roig, B. (2006). *Evaluación de las tecnologías de tratamiento de aguas subterráneas contaminadas con Cromo*. 101.
- Sanchez-Silva, J. M., González-Estrada, R. R., Blancas-Benitez, F. J., & Fonseca-Cantabrana, Á. (2020). Utilización de subproductos agroindustriales para la bioadsorción de metales pesados. *TIP Revista Especializada En Ciencias Químico-Biológicas*, 23, 1–18.
<https://doi.org/10.22201/fesz.23958723e.2020.0.261>
- Sanchis, M. I. (2018). *5/27/2018 Eliminacion de Metales Pesados en Aguas Mediante*

- Sepúlveda, L., Agudelo, L., & Arenga, Á. (2006). El mercurio, sus implicaciones en la salud y en el ambiente. *Revista Luna Azul*, 1, 1–9.
- Tejada, C., & Villabona, Á. (2015). Adsorción de metales pesados en aguas residuales usando materiales de origen biológico. *Tecno Lógicas*, 18(34), 109–123.
- Tejada Tovar, C., Quiñones Bolaños, E., Tejada Benitez, L., & Marimón Bolívar, W. (2015). Absorción de Cromo Hexavalente en soluciones acuosas por cascaras de naranja (*Citrus sinensis*). *Producción + Limpia*, 10(1), 9–21. <https://doi.org/10.22507/pml.v10n1a1>
- Terrel, P. (2019). Tecnologías para la recuperación de agua contaminada con metales pesados: plomo, cadmio, mercurio y arsénico. *Boletín Tecnológico N° 3*, 64. [https://web.ins.gob.pe/sites/default/files/Archivos/ogitt/cati/3 BOLETÍN TÉCNOLOGICAS N-3 2019.pdf](https://web.ins.gob.pe/sites/default/files/Archivos/ogitt/cati/3%20BOLETÍN%20TÉCNOLOGICAS%20N-3%202019.pdf)
- Ubillos, J. (2003). Capítulo II - CARACTERÍSTICAS DEL PLOMO. In *ESTUDIO SOBRE LA PRESENCIA DE PLOMO EN EL MEDIO AMBIENTE DE TALARA EN EL AÑO 2003*. Universidad Nacional Mayor de San Marcos.
- UNED. (1996). *Discurso del profesor Kenneth S.W. Sing “Los aspectos históricos de la absorción física de gases por sólidos.”*
- Valdovinos, V., Mongelós, S., Nuñez, C., & Yubero, M. (2018). Propiedades fisicoquímicas y de procesamiento de la pulpa de coco (*Acrocomia aculeata*) para su aplicación como ingrediente en un producto alimenticio. *Investigación Agraria*, 20(1), 51–57.
- Valvivia, M. (2005). Intoxicación por plomo. *Rev. Soc. Per. Med. Inter.*, 18(1), 6.
- Vílchez, R. (2005). *Eliminación de metales pesados de aguas subterráneas mediante sistemas de lechos sumergidos: estudio microbiológico de las biopelículas*. Universidad de Granada.
- Villanueva, C. (2006). *Biosorción de Cobre (II) por biomasa pretratada de cáscara de Citrus Sinensis (naranja), Citrus Limonium (limón) y Opuntia Ficus (palmeta de nopal)* (Issue Ii). Universidad Nacional Mayor de San Marcos.

ANEXOS

RECOLECCIÓN DE MATERIA PRIMA



DETERMINACIONES ANALITICAS



Determinaciones Análíticas



Determinación

HUMEDAD



CENIZAS



BIOABSORBENTES



