



**ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DE CHIMBORAZO**

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**CARRERA INGENIERÍA QUÍMICA**

**DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS DE LA ADSORCIÓN  
DE CROMO (VI) SOBRE RESIDUOS DE MANDARINA (*Citrus  
reticulata*)**

**Trabajo de Titulación**

Tipo: Proyecto de Investigación

Presentado para optar al grado académico de:

**INGENIERO QUÍMICO**

**AUTOR: JOSÉ VLADIMIR VANEGAS PILA**

**DIRECTOR: Ing. CARLOS ALCÍBAR MEDINA SERRANO MSc.**

Riobamba – Ecuador

2022

**© 2022, José Vladimir Vanegas Pila**

Se autoriza la reproducción total o parcial, con fines académicos, por cualquier medio o procedimiento, incluyendo la cita bibliográfica del documento, siempre y cuando se reconozca el Derecho de Autor.

Yo, JOSÉ VLADIMIR VANEGAS PILA, declaro que el presente trabajo de titulación es de mi autoría y los resultados del mismo son auténticos. Los textos en el documento que provienen de otras fuentes están debidamente citados y referenciados.

Como autor asumo la responsabilidad legal y académica de los contenidos de este Trabajo de Titulación. El patrimonio intelectual pertenece a la Escuela Superior Politécnica de Chimborazo.

Riobamba, 23 de Marzo del 2022

**José Vladimir Vanegas Pila**

**0804475861**

**ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DE CHIMBORAZO**  
**FACULTAD DE CIENCIAS**  
**CARRERA INGENIERÍA QUÍMICA**

El Tribunal del Trabajo de Titulación certifica que: El trabajo de titulación; tipo: Proyecto de Investigación, **DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS DE LA ADSORCIÓN DE CROMO (VI) SOBRE RESIDUOS DE MANDARINA (*Citrus reticulata*)**, realizado por el señor: **JOSÉ VLADIMIR VANEGAS PILA**, ha sido minuciosamente revisado por los Miembros del Trabajo de Titulación, el mismo que cumple con los requisitos científicos, técnicos, legales, en tal virtud el Tribunal Autoriza su presentación.

	<b>FIRMA</b>	<b>FECHA</b>
Dr. Fabián Ernesto Arias Arias PhD. <b>PRESIDENTE DEL TRIBUNAL</b>	_____	2022-03-23
Ing. Carlos Alcívar Medina Serrano MSc. <b>DIRECTOR DE TRABAJO DE TITULACIÓN</b>	_____	2022-03-23
Dra. Gabriela Viviana Tubón Usca PhD. <b>MIEMBRO DEL TRIBUNAL</b>	_____	2022-03-23

## **DEDICATORIA**

Dedico el tiempo, esfuerzo y dedicación que representa este trabajo de investigación a mis padres, José y Rosa, por su incondicional apoyo, su permanente guía y su constante lucha para sacar siempre la mejor versión de mí. A Elías y Cristina, mis pequeños hermanos, para animarlos a cumplir sus metas, a buscar y encontrar su propósito de vida. A mis abuelitos, tíos, primos, a Dayana y su mamá, a mis amigos y compañeros, a todos los que de alguna forma han sido parte de mi crecimiento académico y personal durante esta maravillosa etapa de mi vida. Con amor, de ustedes, para ustedes.

*Vladimir*

## **AGRADECIMIENTO**

A la Escuela Superior Politécnica de Chimborazo por haberme brindado la oportunidad de crecer en sus aulas y dar grandes pasos en mi formación académica y personal. A mis profesores y compañeros de clase, que compartieron conmigo su tiempo, conocimientos, esfuerzos y que más que colegas, sé que puedo llamar amigos. Al Ing. Carlos Medina, Dra. Gabriela Tubón, Ing. César Puente, Dr. Mauricio Álvarez, Dra. Gina Álvarez, por haberme acompañado y asesorado en la realización de este trabajo. A mi familia y amigos. A todos Uds., mi más sincero e infinito agradecimiento.

*Vladimir*

## TABLA DE CONTENIDOS

ÍNDICE DE TABLAS .....	ix
ÍNDICE DE FIGURAS .....	x
ÍNDICE DE GRÁFICOS .....	xi
RESUMEN .....	xii
ABSTRACT .....	xiii
INTRODUCCIÓN .....	1
OBJETIVOS .....	3

## CAPÍTULO I

<b>1. MARCO TEÓRICO REFERENCIAL .....</b>	<b>4</b>
<b>1.1. Antecedentes de la investigación .....</b>	<b>4</b>
<b>1.2. Teórico.....</b>	<b>5</b>
<b>1.2.1. Adsorción .....</b>	<b>5</b>
<b>1.2.1.1. Tipos de Adsorción .....</b>	<b>5</b>
<b>1.2.1.2. Mecanismos de adsorción .....</b>	<b>5</b>
<b>1.2.1.3. Materiales Adsorbentes.....</b>	<b>6</b>
<b>1.2.1.4. Parámetros que influyen en un proceso de Adsorción.....</b>	<b>7</b>
<b>1.2.1.5. Sistemas para la adsorción .....</b>	<b>7</b>
<b>1.2.2. Mandarina (<i>Citrus reticulata</i>) .....</b>	<b>8</b>
<b>1.2.2.1. Características y Propiedades .....</b>	<b>8</b>
<b>1.2.2.2. Producción en el Ecuador.....</b>	<b>9</b>
<b>1.2.3. Bioadsorción.....</b>	<b>9</b>
<b>1.2.3.1. Mecanismos de la bioadsorción.....</b>	<b>10</b>
<b>1.2.3.2. Factores que influyen en la bioadsorción.....</b>	<b>11</b>
<b>1.2.3.3. Estructuras orgánicas adsorbentes.....</b>	<b>11</b>
<b>1.2.3.4. Pectinas .....</b>	<b>12</b>
<b>1.2.4. Cromo .....</b>	<b>12</b>
<b>1.2.4.1. Efectos sobre la salud y el medio ambiente .....</b>	<b>13</b>
<b>1.2.4.2. Principales técnicas de tratamiento y recuperación de cromo (VI) .....</b>	<b>13</b>

## CAPÍTULO II

<b>2.</b>	<b>MARCO METODOLÓGICO</b> .....	15
<b>2.1.</b>	<b>Hipótesis y especificación de variables</b> .....	15
<b>2.1.1.</b>	<i>Hipótesis general</i> .....	15
<b>2.1.2.</b>	<i>Hipótesis específicas</i> .....	15
<b>2.1.3.</b>	<i>Identificación de variables</i> .....	16
<b>2.1.4.</b>	<i>Operacionalización de variables</i> .....	17
<b>2.1.5.</b>	<i>Matriz de Consistencia</i> .....	18
<b>2.2.</b>	<b>Tipo y diseño de investigación</b> .....	21
<b>2.2.1.</b>	<i>Tipo de investigación</i> .....	21
<b>2.2.2.</b>	<i>Diseño de investigación</i> .....	21
<b>2.3.</b>	<b>Población de estudio</b> .....	21
<b>2.4.</b>	<b>Tamaño de muestra</b> .....	21
<b>2.5.</b>	<b>Selección de muestra</b> .....	22
<b>2.6.</b>	<b>Técnicas de Recolección de Datos</b> .....	22
<b>2.7.</b>	<b>Metodología para la recolección de datos experimentales</b> .....	22
<b>2.7.1.</b>	<i>Lugar de realización</i> .....	22
<b>2.7.1.1.</b>	<i>Materiales, equipos y reactivos</i> .....	22
<b>2.7.2.</b>	<i>Experimentación</i> .....	24
<b>2.7.2.1.</b>	<i>Caracterización de la materia prima</i> .....	24
<b>2.7.2.2.</b>	<i>Obtención del material adsorbente</i> .....	25
<b>2.7.2.3.</b>	<i>Preparación Agua Artificial</i> .....	27
<b>2.7.2.4.</b>	<i>Determinación del tiempo de contacto</i> .....	27
<b>2.7.2.5.</b>	<i>Determinación de cromo hexavalente (Método HACH 8023)</i> .....	28
<b>2.7.2.6.</b>	<i>Oxidación de Cr<sup>3+</sup> a Cr<sup>6+</sup></i> .....	28

### CAPÍTULO III

<b>3.</b>	<b>MARCO DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS</b> .....	29
<b>3.1.</b>	<b>Resultados</b> .....	29
<b>3.1.1.</b>	<i>Humedad de la materia prima</i> .....	29
<b>3.1.2.</b>	<i>Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)</i> .....	29
<b>3.1.2.1.</b>	<i>Materia Prima</i> .....	29
<b>3.1.2.2.</b>	<i>Material Adsorbente</i> .....	30
<b>3.1.3.</b>	<i>Tratamiento Físico</i> .....	31
<b>3.1.3.1.</b>	<i>Tiempo de equilibrio</i> .....	31
<b>3.1.3.2.</b>	<i>Tamaño de Partícula</i> .....	32
<b>3.1.3.3.</b>	<i>pH</i> .....	33

3.1.3.4. <i>Dosis</i> .....	34
3.1.4. <i>Tratamiento Físico-Químico</i> .....	35
3.1.4.1. <i>Tiempo de contacto</i> .....	36
3.1.4.2. <i>Tamaño de partícula</i> .....	37
3.1.4.3. <i>pH</i> .....	37
3.1.4.4. <i>Dosis</i> .....	37
3.1.5. <i>Determinación Tratamiento Óptimo</i> .....	38
3.1.6. <i>Validación en muestra real</i> .....	39
<b>CONCLUSIONES</b> .....	40
<b>RECOMENDACIONES</b> .....	42
<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	
<b>ANEXOS</b>	

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1-1:</b>	Información Nutricional de la mandarina ( <i>Citrus reticulata</i> ).....	9
<b>Tabla 2-1:</b>	Ejemplos de los diferentes tipos de materiales adsorbentes naturales. ....	10
<b>Tabla 3-2:</b>	Identificación de variables. ....	16
<b>Tabla 4-2:</b>	Operacionalización de Variables. ....	17
<b>Tabla 5-2:</b>	Matriz de Consistencia. ....	18
<b>Tabla 6-3:</b>	Resultados obtenidos al variar el tamaño de partícula del material adsorbente sin tratamiento químico. ....	32
<b>Tabla 7-3:</b>	Resultados de adsorción con los parámetros óptimos para cada tratamiento. ....	39

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1-1:</b> Sistema Batch con agitación.....	8
<b>Figura 2-1:</b> Mandarina ( <i>Citrus reticulata</i> ). .....	8
<b>Figura 3-1:</b> Adsorción de metales pesados por interacciones entre los OH <sup>-</sup> (presentes en estructuras como la pectina) y el metal. ....	12

## ÍNDICE DE GRÁFICOS

<b>Gráfico 1-3:</b>	Espectro IR de la cáscara de mandarina sin tratamiento químico. ....	30
<b>Gráfico 2-3:</b>	Espectro IR de la cáscara de mandarina con tratamiento químico. ....	31
<b>Gráfico 3-3:</b>	Tiempo vs Concentración final de cromo. (material sin tratamiento químico)..	31
<b>Gráfico 4-3:</b>	pH vs Capacidad de Adsorción. (material sin tratamiento químico).....	34
<b>Gráfico 5-3:</b>	Dosis vs Concentración final de Cromo. (material sin tratamiento químico)....	35
<b>Gráfico 6-3:</b>	Tiempo vs Concentración final de cromo. (material con tratamiento químico).	36
<b>Gráfico 7-3:</b>	pH vs Concentración final de Cromo. (material con tratamiento químico).....	37
<b>Gráfico 8-3:</b>	Dosis vs Concentración final de cromo. (material con tratamiento químico) ....	38

## RESUMEN

En la presente investigación se determinaron los parámetros óptimos de la adsorción de Cromo (VI) sobre residuos de mandarina (*Citrus reticulata*). Se obtuvieron dos materiales adsorbentes, el primero únicamente con un tratamiento físico de secado, molienda y tamizado mientras que, el segundo material, fue sometido también a un tratamiento químico de reticulación de la pectina. Se caracterizaron los materiales obtenidos mediante un análisis de espectrofotometría FTIR en donde se identificó la presencia de grupos funcionales característicos de la pectina, celulosa, hemicelulosa y lignina, responsables del carácter adsorbente de la biomasa. Se realizaron ensayos de adsorción con ambos materiales variando el tamaño de partícula, pH y dosis, uno por vez de manera tal, que se pudo identificar los valores óptimos. Para ambos materiales, el tamaño de partícula no tuvo mayor efecto en diámetros a partir de los 2mm y el pH óptimo se estableció en un rango entre 2.5 y 3. La dosis óptima para 50mL de muestra con 50ppm de cromo (VI) fue de 3 y 2 gramos para el material con tratamiento físico y fisico-químico, respectivamente. Se determinó el tiempo de contacto para ambos materiales en 10 y 20 minutos, respectivamente. Finalmente, se evaluó el desempeño en un proceso de adsorción sobre una muestra real proveniente de una curtiembre, aplicando los parámetros establecidos como óptimos, se logró adsorber alrededor del 83% de cromo (VI) en 50mL de una muestra de 100.35ppm de concentración, un resultado muy satisfactorio considerando que se empleó biomasa sin ningún tratamiento o activación química. Para una implementación más eficiente se recomienda un diseño continuo sobre lecho fijo, así como el tratamiento del material con otros agentes químicos para su activación.

**Palabras clave:** <MANDARINA (*Citrus reticulata*)>, <ADSORCIÓN>, <CROMO (VI)>, <AGUAS RESIDUALES>, <CAPACIDAD DE ADSORCIÓN>.

LEONARDO  
FABIO  
MEDINA  
NUSTE

Firmado digitalmente por  
LEONARDO FABIO MEDINA NUSTE  
Nombre de reconocimiento (DN):  
c=EC, o=BANCO CENTRAL DEL  
ECUADOR, ou=ENTIDAD DE  
CERTIFICACION DE INFORMACION-  
ECIBCE, l=QUITO,  
serialNumber=0000621485,  
cn=LEONARDO FABIO MEDINA  
NUSTE  
Fecha: 2022.04.13 09:58:16 -05'00'



0674-DBRA-UTP-2022

## ABSTRACT

In the present investigation, the optimum parameters for the adsorption of chromium (VI) on mandarin (*Citrus reticulata*) residues were determined. Two adsorbent materials were obtained, the first one only with a physical treatment of drying, grinding and sieving, while the second material was also subjected to a chemical treatment of pectin cross-linking. The materials obtained were characterised by FTIR spectrophotometric analysis, where the presence of functional groups characteristic of pectin, cellulose, hemicellulose and lignin, responsible for the adsorbent character of the biomass, was identified. Adsorption tests were carried out with both materials, varying the particle size, pH and dosage, one at a time, in such a way that the optimum values could be identified. For both materials, the particle size had no major effect on diameters from 2mm and the optimum pH was set at a range between 2.5 and 3. The optimum dosage for 50mL of sample with 50ppm chromium (VI) was 3 and 2 grams for the physically and physico-chemically treated material, respectively. The contact time for both materials was determined in 10 and 20 minutes, respectively. Finally, the performance was evaluated in an adsorption process on a real sample from a tannery, applying the parameters established as optimal; it was possible to adsorb around 83% of chromium (VI) in 50mL of a sample with a concentration of 100.35ppm, a very satisfactory result considering that biomass was used without any treatment or chemical activation. For a more efficient implementation, a continuous fixed bed design is recommended, as well as the treatment of the material with other chemical agents for its activation.

**Keywords:** <MANDARIN (*Citrus reticulata*)>, <ADSORPTION>, <CHROME (VI)>, <WASTEWATER>, <ADSORPTION CAPACITY>.

ANA GABRIELA REINOSO ESPINOSA  
Firmado digitalmente por ANA GABRIELA REINOSO ESPINOSA  
Fecha: 2022.04.19 22:33:27 -05'00'

## **INTRODUCCIÓN**

El agua es un recurso que se encuentra presente directa o indirectamente en todos los procesos industriales, por lo cual existe el riesgo de que se contamine con sustancias peligrosas que no deberían estar presente en ella. Entre los principales contaminantes que pueden afectar la calidad del agua tenemos a los metales pesados: cobalto, cobre, hierro, manganeso, molibdeno, zinc, vanadio, entre otros; los cuales, en concentraciones de trazas, cumplen alguna función biológica. También existen metales pesados como el cadmio, mercurio, plomo, arsénico, antimonio, cromo, etc., estos son más peligroso ya que no se les conoce ninguna función biológica, además de que nuestro organismo no es capaz de depurarlos por sí solo (Mejía Sandoval, 2006, pp.77-99).

Particularmente, el cromo hexavalente es uno de los metales pesados más peligrosos para la salud humana, su consumo o contacto a largo plazo puede desencadenar incluso en enfermedades como el cáncer; por este motivo, se busca la remoción, tratamiento o recuperación de este elemento de las aguas residuales por diferentes métodos. Una de las principales fuentes de contaminación del agua con cromo hexavalente es la industria de la curtiembre (Higuera et al., 2009, pp.56-64), la cual se encuentra ampliamente desarrollada en la zona central del país, siendo las principales provincias: Tungurahua (alrededor del 75% de esta actividad), Imbabura, Azuay y Cotopaxi (Salinas, 2014, p.23). Entre las opciones que existen para el tratamiento de aguas contaminadas con metales pesados, está teniendo mucho interés la experimentación con sistemas biológicos o de origen orgánico ya que, sobre soluciones diluidas, se ha visto potencial en estas técnicas para llevar a cabo este proceso de mejor forma, a menor costo y sin el impacto ambiental que traen consigo las técnicas convencionales (Hutchins et al., 1986, pp.311-336). Estas técnicas, agrupadas y referidas con el término de biosorción, emplean biomasa (viva o muerta) y a través de mecanismos fisicoquímicos como la adsorción o el intercambio iónico logran la captación de los metales pesados (Cañizares, 2000, pp.131-143).

La adsorción de metales pesados sobre residuos agroindustriales es una de las técnicas de biosorción más practicadas, ya que es una alternativa que da solución a dos de las principales cuestiones ambientales: el tratamiento de aguas y la gestión de residuos.

## **IDENTIFICACIÓN DEL PROBLEMA**

La contaminación del agua es uno de los problemas más preocupantes para el mundo entero, no solo porque atenta contra el recurso natural más valioso que tenemos, sino también por sus múltiples implicaciones, ya que esto afecta también al suelo, a la fauna y flora acuática y, de manera general, a la salud de personas, animales e, incluso, de las plantas. Es por ello por lo que la preservación, cuidado y tratamiento del agua es tema principal en la comunidad científica.

Por otro lado, el crecimiento y avance industrial, a menudo significa también un impacto negativo para el medio ambiente por el empleo irresponsable de los recursos, generación y/o mala gestión de residuos peligrosos, emisiones o descargas de contaminantes, entre otros. Inclusive, la generación excesiva de residuos sólidos orgánicos no contaminantes, representan un problema ya que su depósito y gestión no se realiza de forma adecuada, atentando así contra el suelo, agua, aire y la salud e higiene de las personas.

En contraparte a esto, se aborda en el presente trabajo de investigación una alternativa para el tratamiento de aguas contaminadas con cromo hexavalente provenientes, principalmente, de la industria de la curtiembre. En un proceso de curtido los insumos son dosificados siguiendo formulaciones elaboradas por técnicos en curtiembres. Sin embargo, la baja eficiencia de estos procesos resulta en la descarga de grandes volúmenes, los cuales presentan excesos de lodos de cromo hexavalente y parámetros de DBO, DQO y pH fuera de los rangos permitidos en las normas (Portilla P., 2013, p.18). Pese a que el contenido de cromo (VI) presente en aguas residuales es regulado por el Ministerio del Ambiente, muchas empresas omiten esto por el costo que puede significarles. Es por ello por lo que se buscan alternativas sustentables y de bajo costo para este tipo de tratamientos. Para hacer frente a esta problemática, se ha optado por la vía de la biorremediación, específicamente, por la adsorción sobre residuos orgánicos, ya que de esta forma se intenta plantear una alternativa para la gestión de dichos residuos que, como se ha dicho ya, representan también un grave problema ambiental y de salud pública.

## **JUSTIFICACIÓN DEL PROBLEMA**

Una opción válida es la utilización de residuos agroindustriales, ya que se ha visto que presentan estructuras que permiten la adsorción de metales pesados, entre las que destacan la pectina y la celulosa (Tejada-Tovar & Villabona-Ortiz, 2015, pp.109-123).

La pectina ha mostrado tener propiedades para adsorber metales pesados debido a su estructura, ya que está constituida por unidades de ácido galacturónico enlazados con uniones  $\alpha$ -1,4 que generan grandes redes enrolladas a través de interacciones de puentes de hidrógeno entre los hidroxilos no esterificados (Valladares et al., 2017, pp.55-73). Esta característica permite el atrapamiento de los metales pesados y es viable, en algunos casos, la mejora de esta propiedad mediante tratamientos químicos.

Partiendo de esto se ha decidido trabajar con los residuos de la mandarina (*Citrus reticulata*), ya que es una fruta con un alto contenido de pectina y también por ser de fácil acceso. Con esto se pretende proponer una alternativa de solución, siguiendo la línea de la biorremediación, a la problemática que se tiene, sobretodo desde el punto de vista ambiental, beneficiando además al sector industrial por ser un método de bajo costo.

## **OBJETIVOS**

### **Objetivo General**

- Determinar los parámetros óptimos de la adsorción de cromo (VI) sobre residuos de mandarina (*Citrus reticulata*).

### **Objetivos Específicos**

- Obtener mediante procesos físicos - químicos el material adsorbente a partir de los residuos de la mandarina.
- Caracterizar el material adsorbente mediante análisis de espectroscopia.
- Determinar las condiciones óptimas de pH, tamaño de partícula y dosis para el proceso de la adsorción del cromo (VI) sobre los residuos de la mandarina.
- Evaluar la capacidad de adsorción de cromo (VI) en una muestra de agua residual proveniente de un proceso de curtiembre aplicando los parámetros óptimos.

# CAPÍTULO I

## 1. MARCO TEÓRICO REFERENCIAL

### 1.1. Antecedentes de la investigación

En los últimos años la línea de investigación del tratamiento de aguas residuales se ha enfocado, principalmente, en el aprovechamiento de residuos y el desarrollo de materiales de origen natural o biológico. En este contexto, los estudios sobre la obtención de materiales bioadsorbentes a partir de materia orgánica inerte han ido en aumento, sin embargo, no se registran estudios previos en donde se aborde específicamente la adsorción de cromo hexavalente sobre residuos de mandarina, se tienen varios estudios relacionados que ofrecen un valioso soporte a la temática de esta investigación.

Autores como (Tejada-Tovar y Villabona-Ortiz, 2015, pp. 109-123), (Valladares et al., 2017, pp. 55-73) y (Sánchez, 2018, pp.3-4), plantean de forma general y sostienen (basados en estudios más específicos) la viabilidad del proceso de tratamiento de aguas mediante la aplicación de materiales obtenidos directamente de la naturaleza o de la adecuación y reutilización de residuos, a los cuales denominan como adsorbentes no convencionales. Sus publicaciones comprenden una recopilación de los estudios en los que se emplean desde microorganismos y algas hasta residuos vegetales como adsorbentes, citando las condiciones y resultados de dichos estudios, lo cual representa material valioso como punto de partida para la realización de esta investigación.

En cuanto al empleo de residuos de cítricos para la obtención de materiales bioadsorbentes se puede citar a (Romero, 2018, pp.1-5), (Romero, 2013, pp.1-5) y (Collantes, 2019, pp.1-2), quienes trabajaron con residuos de naranja para la remoción de metales pesados. En estos tres estudios, se concluye que, a partir de los residuos de naranja con diferentes tratamientos químicos, se obtienen niveles de adsorción altos para Cobre, Plomo y algunos compuestos orgánicos. Pese a que no se trata exactamente del mismo cítrico, al ser frutas muy parecidas en cuanto a propiedades y composición, los estudios citados ofrecen un acercamiento válido con respecto a la capacidad de adsorción de la mandarina.

Finalmente, (Netzahuatl, Cristiani y Cristiani, 2008, p. 3-9), (Villanueva, 2017, pp.3-6) e (Higuera, Florez y Arroyave, 2009, pp. 56-64), estudian la adsorción de cromo hexavalente sobre la cáscara de la semilla de Mamey, biomasa de *Musa paradisiaca* y hojas de café, respectivamente. En todos los estudios se puede evidenciar resultados favorables en los cuales se consiguen altos niveles de adsorción. Con lo cual se valida la premisa de que la adsorción de cromo hexavalente sobre residuos agroindustriales es viable, dando soporte así al planteamiento y desarrollo de esta investigación.

## 1.2. Teórico

### 1.2.1. Adsorción

Se denomina adsorción al fenómeno por el cual se produce un aumento de la concentración de una sustancia en bajo estado de agregación (adsorbato) en las proximidades de una fase en mayor estado de agregación (adsorbente) debido a la presencia de fuerzas superficiales (Romero, 2018, p.21).

#### 1.2.1.1. Tipos de Adsorción

Se puede clasificar los procesos de adsorción bajo diferentes criterios. Sin embargo, el más común es en función del estado de agregación del adsorbato y el adsorbente. De esta forma, puede distinguirse entre procesos de adsorción gas-sólido y líquido-sólido (refiriéndose el primer término al adsorbato y el segundo al adsorbente). Estos sistemas son los más comunes (Suzuki, 1993, pp.55-56).

#### 1.2.1.2. Mecanismos de adsorción

El proceso de adsorción puede tener lugar por dos mecanismos, según la naturaleza de las fuerzas que interactúan tenemos: adsorción física (fisisorción) y adsorción química (quimisorción).

- **Fisisorción**

Este tipo de adsorción se caracteriza por que las fuerzas que implicadas son interacciones del tipo van der Waals. Debido a esto, las moléculas adsorbidas se pueden desorber con relativa facilidad. Además, si las condiciones son las adecuadas, las moléculas retenidas pueden disponerse en varias capas alrededor del adsorbente. Estas capas pueden desorberse bien reduciendo la presión (o la concentración, en el caso de disoluciones) o bien aumentando la temperatura. Los calores de adsorción ( $\Delta H_{ads}$ ), asociados a un proceso de fisisorción se encuentra en el orden de  $2.1 - 20.9 \text{ kJ mol}^{-1}$  (Liang et al., 2010, pp.756-762).

- **Quimisorción**

En este caso, la interacción entre el adsorbente y el adsorbato se realiza mediante la formación de enlaces químicos, generalmente en un rango de  $40 - 200 \text{ kJ mol}^{-1}$  (Liang et al., 2010, pp.756-762), en localizaciones específicas de la superficie del adsorbente denominadas sitios activos.

Los sitios activos son grupos funcionales presentes en la superficie del material o que pueden ser introducidos mediante diversos tratamientos con agentes químicos dando lugar a lo que se conoce

como funcionalización del material. Debido a las características de los grupos funcionales en la superficie del adsorbente, estos pueden dividirse en sitios activos ácidos y sitios activos básicos (Romero, 2018, p.33).

Los sitios activos pueden distinguirse al estar el adsorbente en solución acuosa y de acuerdo con el pH de la solución, los sitios ácidos serán aquellos capaces de ceder protones y los sitios básicos los capaces de aceptarlos (Rodríguez et al., 2007, p.4). Estos sitios ácidos y básicos usualmente coexisten, pero presentan una relación inversa de proporcionalidad respecto de sus concentraciones. En función del tipo de sitios activos del material y el pH de la solución, es posible determinar la carga superficial del adsorbente. Este último es un dato importante ya que ayuda a explicar la sorción de iones y a dilucidar el mecanismo de adsorción (Rodríguez et al., 2007, p.4).

### *1.2.1.3. Materiales Adsorbentes*

Independientemente del mecanismo que adopte, la adsorción es un proceso eminentemente superficial. Por tanto, es indispensable tener un nivel de conocimiento adecuado acerca de la superficie del adsorbente (generalmente sólida) con la que se trabaja, ya que esto permitirá que se desarrolle un correcto el análisis del proceso de adsorción (Romero, 2018, p.27).

Las superficies reales no son completamente lisas, sino que presentan, debido a las propiedades texturales del material, irregularidades en algunos cuerpos más que en otros. De manera que, las superficies pueden ser abiertas y expuestas o, en otros casos, pueden presentar oquedades y aberturas angostas o estrechas. De aquí surge el concepto de superficie externa, la cual corresponden a todas las prominencias, así como las grietas que son más anchas que profundas. Por otra parte, las paredes de todas las grietas, poros y cavidades que son más profundas que anchas son comprendidas dentro de lo que se denomina superficie interna (Romero, 2018, p.27).

Dentro del estudio de la superficie de los adsorbentes es importante el estudio de la porosidad. El mismo fenómeno de adsorción que tiene lugar en las superficies externas de las partículas de adsorbente se da también en las superficies de las paredes de los poros que entran en contacto con la molécula que va a adsorberse. Por consiguiente, puede afirmarse que la porosidad es una de las propiedades más importantes de los adsorbentes ya que la anchura, el volumen y la forma de los poros condiciona de forma decisiva el uso que puede hacerse de tales adsorbentes (Cuerda, 2016, pp. 9-53).

#### *1.2.1.4. Parámetros que influyen en un proceso de Adsorción*

La capacidad de adsorción de un material está fuertemente ligada tanto a sus propiedades texturales como a los sitios activos que posee. No obstante, hay otros factores que afectan el proceso de adsorción y que se deben tener en cuenta.

El efecto de la temperatura sobre el proceso de adsorción depende de la termodinámica del proceso, generalmente cuando el calor de adsorción es negativo, la reacción es exotérmica y se favorece el proceso a bajas temperaturas (Rodríguez et al., 2007, p.4).

El pH de la solución en que se encuentra el adsorbato es uno de los principales factores que afectan la capacidad de adsorción, sobre todo, en procesos de quimisorción. La carga de la superficie del adsorbente es función del pH de la solución en que se encuentre inmerso, por lo cual, el grado de acidez del medio será un factor influyente en el proceso de adsorción. Para procesos en solución acuosa, la retención de cationes suele estar favorecida a pH superiores a 4.5 y la retención de aniones en valores entre 1.4 y 4.0. Es importante considerar que, ciertas condiciones de pH pueden dañar o alterar la estructura del material y, como consecuencia, disminuir su capacidad de adsorción (Rodríguez et al., 2007, p.4).

El grado de desarrollo de la porosidad de un determinado material no sólo depende de la naturaleza de éste, sino también de los posibles tratamientos a los que haya podido verse sometido. Esto puede traducirse en la posibilidad de, partiendo de una determinada materia prima, preparar un material adsorbente cuya porosidad puede modificarse. Por lo tanto, el volumen total de poros y la distribución del tamaño de los mismos condicionan en gran medida la capacidad de adsorción de un sólido adsorbente (Romero, 2018, p.27).

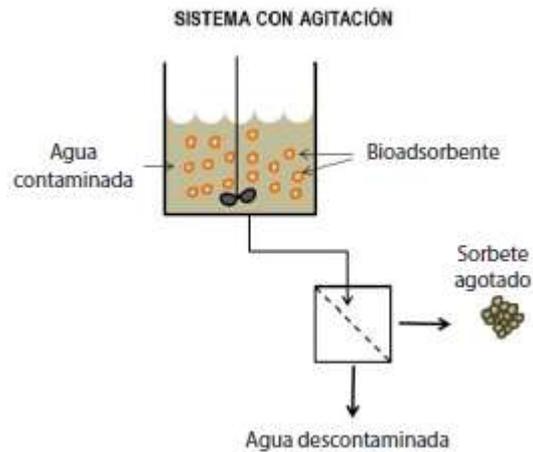
#### *1.2.1.5. Sistemas para la adsorción*

Para la remoción de metales pesados, la adsorción es de las técnicas que más se utilizan, esto es por la simplicidad en el diseño y, sobretodo, la facilidad en la operación. Entre los sistemas que se construyen para procesos de adsorción se distinguen, básicamente, dos: sistemas continuos o en batch (Dima y Zaritzky, 2019, pp.1-6).

Los sistemas continuos se llevan a cabo, generalmente, en columnas de adsorción de lecho fijo y, a diferencia de los sistemas batch, no funcionan en condiciones de equilibrio puesto que continuamente la columna es alimentada con la disolución a tratar, con lo cual, se establece un proceso de transferencia de materia entre la fase móvil que contiene el metal pesado y la fase sólida del lecho adsorbente. Este sistema es comúnmente implementado en prácticas de tratamiento de aguas residuales a nivel industrial (Ríos y Ortega, 2013, pp.141-158).

Por otro lado, en los sistemas discontinuos o batch se trabaja sobre un volumen constante de la disolución que contiene el contaminante y se aplica la dosis adecuada de adsorbente, para luego

filtrar. Este proceso puede llevarse a cabo con o sin agitación y con o sin aplicación de calor, dependiendo del proceso en particular que se desarrolle.



**Figura 1-1:** Sistema Batch con agitación.

**Fuente:** (Valladares et al., 2017, p. 55-73).

### 1.2.2. *Mandarina (Citrus reticulata)*



**Figura 2-1:** Mandarina (*Citrus reticulata*).

**Fuente:** (Stacey, 2014).

La mandarina es el fruto que se obtiene del árbol madre o mandarino, el cual es un cítrico que pertenece a la familia de los perennifolios, produciendo hesperidios todo el año con marcados picos. Su origen se ha establecido en la Asia tropical y de ahí se extendió por todo el mundo, llegando a América en 1492 por la conquista de Colón. Generalmente, se encuentra presente en climas cálidos húmedos (Stacey, 2014, pp.48-49).

#### 1.2.2.1. *Características y Propiedades*

La mandarina es uno de los cítricos de mayor aceptación debido a su gusto exquisito, con un aporte de dulzor sutil y una baja incidencia de acidez, además de su cómoda forma de consumo

al natural. Esta es una fruta que posee un gran aporte nutricional al ser fuente de vitaminas tanto hidrosolubles como liposolubles, además de minerales y, a esto se suma, su aporte energético.

**Tabla 1-1:** Información Nutricional de la mandarina (*Citrus reticulata*).

<b>Valor energético y nutritivo de 100 gramos de mandarina.</b>			
<b>Componentes energéticos</b>		<b>Componentes nutritivos</b>	
Kilojulios	195	Caroteno	340µg
Kilocalorías	37.6	Vitamina B1	60µg
Proteínas	0.7 g	Vitamina B2	30µg
Grasas	0.3 g	Vitamina B3	200µg
Carbohidratos	10.1 g	Vitamina C	20µg
Fibra	0.7 g	Calcio	41µg
Agua	86.7 g	Fósforo	16µg
Sodio	2 µg	Hierro	0.5µg
Potasio	210 µg		

Fuente: (Stacey, 2014).

#### 1.2.2.2. Producción en el Ecuador

El Ecuador cuenta con las condiciones físicas y climáticas óptimas para la producción cítrica. Dentro del país se puede encontrar que las zonas para el desarrollo de cultivos están en las estribaciones de la cordillera, valles secos de la Sierra y zonas tropicales húmedas, se cultivan en casi todas las provincias del país, siendo las de mayor cobertura: Los Ríos, Bolívar, Carchi, Tungurahua, El Oro, Manabí, Sucumbíos, Napo, Pastaza y Morona Santiago (Galarza, 2012, p.47). Según los datos del Proyecto de sistema de información Comercial Agropecuaria (SICA) del Ministerio de Agricultura podemos ver que en el Ecuador existe una superficie plantada de 12.873 hectáreas, de las cuales se cosecha 11.312 hectáreas, de lo que se obtiene una producción de 10.731 toneladas de lo que se vende 9.887 toneladas (INEC, 2000).

#### 1.2.3. Bioadsorción

La bioadsorción es un proceso fisicoquímico que aborda el fenómeno de adsorción de moléculas y de iones con materiales poco convencionales. Con este método se busca, principalmente, la remoción de metales pesados en aguas residuales provenientes del sector industrial, usando como adsorbente diferentes materiales de origen biológico (vivo o muerto). Estos materiales suelen ser de fácil acceso ya que se encuentran en gran abundancia en la naturaleza, además, su

transformación a bioadsorbente no es un proceso costoso (Tejada-Tovar y Villabona-Ortiz, 2015, pp.109-123).

El proceso de bioadsorción involucra una fase sólida (biomasa) y una fase líquida (agua a tratar) que contiene disuelta la sustancia de a ser adsorbida (en este caso, los iones de los metales pesados). Para que el proceso de bioadsorción se pueda realizar con éxito, debe existir una gran afinidad entre los grupos funcionales de la biomasa y el contaminante, ya que este último debe ser atraído hacia el sólido y enlazado por diferentes mecanismos (Cañizares, 2000, pp.131-143). El proceso de bioadsorción de iones metálicos se puede realizar mediante mecanismos fisicoquímicos y metabólicos en los cuales, el proceso de captación de los metales pesados puede diferir (Tejada-Tovar y Villabona-Ortiz, 2015, pp.109-123).

### 1.2.3.1. Mecanismos de la bioadsorción

Los mecanismos para la captación de los iones metálicos sobre materiales de procedencia biológica son muy variados y dependen, en cada caso, del metal de interés y del tipo de material bioadsorbente a evaluar. Los procesos de bioadsorción pueden llevarse a cabo sobre sobre materia viva o inerte. Los bioadsorbentes pueden ser materiales provenientes de la flora microbiana, algas, plantas, biomásas residuales y productos agroindustriales.

El proceso de bioadsorción realizado con biomásas vivas puede presentar una variedad más amplia de mecanismos de acumulación de metales, sin embargo, los bioadsorbentes pueden verse afectados por las altas concentraciones de dichos contaminantes, interrumpiendo el proceso de adsorción por la muerte de la biomasa (Tejada-Tovar y Villabona-Ortiz, 2015, pp.109-123). Por esta razón, la investigación en general se ha enfocado al estudio del uso de biomasa no viva. Además, sus propiedades físicas y químicas pueden ser modificadas, incrementando los sitios activos de sorción.

**Tabla 2-1:** Ejemplos de los diferentes tipos de materiales adsorbentes naturales.

<b>Tipo de adsorbente</b>	<b>Biosorbente</b>
Organismos Vivos	<i>Penicillium</i> <i>Aspergillus Rizopus</i> <i>Paecilomyces</i>
Biomásas	Cáscara de tamarindo Cáscara de naranja Cáscara y semilla de manzana Cebada ( <i>Hordecum vulgare</i> )
Biopolímeros	Bentonita - Quitosano

	Quitosano Epiclorhidrinatrilfosfato
Carbones activados	Carbón activado a partir de <i>Escherichia coli</i> Carbón activado a partir de <i>Arthroba-cter viscous</i> Carbón activado a partir de cáscara de naranja Carbón activado a partir de cáscara de coco
Modificación Químicas	Biomasa reticulada con glutaraldehído Biomasa reticulada con cloruro de calcio Biomasa modificada con ácido cítrico
Otros materiales	Arena Zeolita Cenizas volantes

Fuente: (Tejada-Tovar y Villabona-Ortiz, 2015, p. 109-123).

### 1.2.3.2. Factores que influyen en la bioadsorción

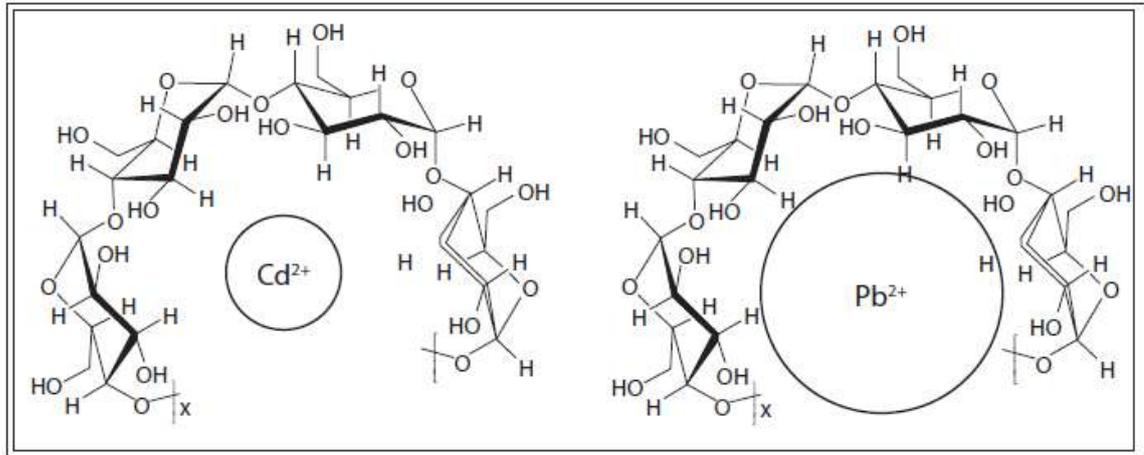
Al ser la bioadsorción, en esencia, un proceso de adsorción se verá afectado por los mismos factores que intervienen en un proceso convencional de adsorción. No obstante, debe tenerse en cuenta que la temperatura, más que un factor influyente, es un limitante al que se debe prestar especial atención, ya que, al ser en su mayoría estructuras orgánicas, pueden degradarse fácilmente con aumentos elevados de temperatura, ocasionando una reducción o hasta la pérdida de su capacidad de adsorción (Fomina y Gadd, 2014, pp.3-14).

### 1.2.3.3. Estructuras orgánicas adsorbentes

La capacidad de bioadsorción de una estructura orgánica depende de la cantidad de centros aniónicos que ésta presente para que se lleve a cabo la interacción con los cationes metálicos. Los residuos más eficaces suelen ser los que en su composición albergan una mayor cantidad de compuestos lignocelulósicos. Estos compuestos se encuentran en las paredes celulares de las plantas y están formados por pectina, hemicelulosa, celulosa y lignina (Tejada-Tovar y Villabona-Ortiz, 2015, pp.109-123). La ventaja de los bioadsorbentes inertes es que presentan la posibilidad de, mediante tratamiento químico, adecuar la estructura para aumentar su capacidad de adsorción. La característica presente en los compuestos lignocelulósicos que les permite atrapar metales pesados es la existencia de ciertos grupos funcionales (hidroxilos y/o carboxilos, principalmente) pues actúan como centros aniónicos (Cid et al., 2018, pp.2696-2704).

#### 1.2.3.4. Pectinas

Las pectinas son polisacáridos de origen vegetal, heterogéneos, higroscópicos y solubles en ácidos y agua y se encuentran en la pared celular primaria de frutas y vegetales (Fishman y Cooke, 2009, pp.1792-1797).



**Figura 3-1:** Adsorción de metales pesados por interacciones entre los  $OH^-$  (presentes en estructuras como la pectina) y el metal.

Fuente: (Valladares et al., 2017, p. 55-73).

Estructuralmente, las pectinas son biopolímeros constituidos por unidades de ácido galacturónico (AG) a través de uniones  $\alpha$ -1,4 que generan grandes redes enrolladas a través de interacción de puente de hidrógeno entre los hidroxilos no esterificados. Las propiedades funcionales de las pectinas dependen del grado de esterificación, el contenido de metoxilos y de los grupos funcionales que interrumpen los residuos de Acido Galacturónico (Yoo et al., 2006, pp.62-67).

#### 1.2.4. Cromo

El cromo es un elemento que presenta el carácter metálico y todos los compuestos que forma son coloreados, que es de donde proviene su nombre. Se encuentra de forma natural en forma de cromita ( $FeO \cdot Cr_2O_3$ ) y, menos común, como cocoita ( $PbCrO_4$ ). Puede obtenerse puro mediante electrólisis y posterior desgasificado del metal depositado por calentamiento al vacío, o por reducción del  $Cr_2O_3$  en un baño de  $CaCl_2$ . Como metal, es blanco, brillante, frágil y existe en dos formas cristalinas: la estable o cromo  $\alpha$ , la cual es cúbica de cuerpo centrado y la forma inestable  $\beta$  que es hexagonal. Una propiedad importante del cromo es que presenta en su grado superior de oxidación la hexavalencia característica de su grupo, VIB y sus óxidos  $RO_3$  tienen carácter de anhídridos ácidos (Levi y Rollier, 1964, pp.359-360).

#### *1.2.4.1. Efectos sobre la salud y el medio ambiente*

El  $\text{Cr}^{6+}$  es la forma iónica del cromo más peligrosa, conocido por ser cancerígeno y por ocasionar manifestaciones agudas y crónicas en las personas que hayan estado en contacto directo (Chávez, 2010, pp.41-19).

El cromo hexavalente se absorbe por vía digestiva, cutánea y respiratoria; penetran con facilidad en el interior de los eritrocitos, se combinan con la fracción globínica de la hemoglobina, y se reducen posteriormente a estado trivalente; en esta forma tiene gran afinidad por las proteínas plasmáticas, principalmente a la transferrina. La principal vía de eliminación es la renal (80%). La ingesta produce un cuadro gastrointestinal en forma de vómitos, dolores abdominales, diarreas y hemorragias intestinales. Se han descrito casos de muerte, por colapso cardiocirculatorio; si el paciente sobrevive, puede aparecer una insuficiencia renal aguda (Chávez, 2010, pp.41-19).

En los ecosistemas acuáticos, el  $\text{Cr}^{6+}$  se encuentra principalmente en forma soluble, que puede ser lo suficientemente estable como para ser transportado por el agua. Sin embargo, éste finalmente se convierte en  $\text{Cr}^{3+}$  mediante la reducción de especies tales como las sustancias orgánicas, el ácido sulfhídrico, el azufre, el sulfuro de hierro, el amonio y el nitrito. Por lo general, esa forma trivalente no migra de manera significativa, sino que precipita rápidamente y se adsorbe en partículas en suspensión y sedimentos del fondo. Se ha comprobado que se acumulan en muchas especies acuáticas, especialmente en peces que se alimentan del fondo (LENNTECH, 2008).

Por regla general la contaminación en el agua superficial y de los sedimentos no suele repercutir de forma peligrosa en los niveles del agua subterránea, debido a la retención de las partículas del suelo durante el proceso de infiltración. No obstante, en ocasiones se ha observado contaminación por  $\text{Cr}^{6+}$  en estas (Chávez, 2010, pp.41-19).

#### *1.2.4.2. Principales técnicas de tratamiento y recuperación de cromo (VI)*

Existen diversos tratamientos útiles para la remoción de cromo (VI) en aguas residuales, entre los principales se tiene procesos de:

- Precipitación.
- Electrodialisis.
- Adsorción en carbón.
- Extracción por solventes.
- Intercambio iónico con resinas sintéticas.

Pese a la alta eficacia de los métodos citados, presentan las limitaciones de sus altos costos de inversión y mantenimiento, el requerimiento de personal calificado para la operación de las

plantas y la generación de desechos tóxicos. Lo cual hace que muchas empresas omitan la aplicación de alguno de estos tratamientos (Rosales, 2014, pp.13-18).

En el tratamiento de aguas residuales se pueden distinguir tres tipos o fases de tratamiento: el primario o fisicoquímico elimina todas aquellas sustancias susceptibles de ser separadas bien por deposición en el fondo del reactor (sólidos, coloides, etc.) o por situarse en la superficie (aceites o grasas). Además, se puede ajustar el valor del pH para que no interfiera en tratamientos posteriores. En el tratamiento secundario se ha de eliminar la materia orgánica biodegradable por medio de microorganismos. Y, por último, en el tratamiento terciario se incluye una serie de técnicas que deben separar del agua todas aquellas especies que no han sido eliminadas en los tratamientos anteriores como son los aniones y cationes y los compuestos orgánicos no biodegradables (Santos, Arqués y García, 2008, pp.16-19).

## CAPÍTULO II

### 2. MARCO METODOLÓGICO

#### 2.1. Hipótesis y especificación de variables

##### 2.1.1. *Hipótesis general*

A partir de la cáscara de la mandarina es posible obtener un material adsorbente el cual, bajo los parámetros adecuados de pH, tamaño de partícula y dosis, permita lograr una reducción significativa en la concentración de iones de cromo hexavalente presentes en una muestra de agua contaminada.

##### 2.1.2. *Hipótesis específicas*

- El material adsorbente se obtiene a partir de los residuos de la mandarina mediante tratamientos físicos y químicos, siendo estos últimos los que favorecen en mayor medida al posterior proceso de adsorción.
- El material adsorbente obtenido se puede caracterizar mediante espectroscopia Infrarroja, para identificar los grupos funcionales presentes en las estructuras y, en base a esto, comprender y optimizar el comportamiento adsorbente de este material.
- El proceso podrá ser óptimo a un pH neutro o ligeramente ácido (4.5 - 7), un tamaño de partícula menor a 1mm, y una dosis relativamente pequeña de máximo 10g/L. Considerando el proceso como isotérmico a una temperatura entre ambiente (15 - 30°C).
- El material adsorbente obtenido muestra una alta capacidad de adsorción de cromo (VI) en una muestra problema de agua residual proveniente de un proceso de curtiembre, validando su empleo para este fin.

### 2.1.3. Identificación de variables

**Tabla 3-2:** Identificación de variables.

<b>Etapas del Proceso</b>	<b>Variables Independientes</b>	<b>Variables Dependientes</b>
Caracterización del material adsorbente.		➤ Presencia de grupos funcionales característicos de estructuras adsorbentes.
Adsorción del cromo (VI) en aguas artificiales.	➤ Tamaño de partícula. ➤ pH. ➤ Dosis del material adsorbente.	➤ Capacidad de adsorción de cromo (VI).
Adsorción del cromo (VI) en aguas residuales de curtiembres.	➤ Tamaño de partícula. ➤ pH. ➤ Dosis del material adsorbente.	➤ Capacidad de adsorción de cromo (VI).

Realizado por: Vanegas, José, 2020.

### 2.1.4. Operacionalización de variables

Tabla 4-2: Operacionalización de Variables.

Variable	Tipo de Variable	Definición Operacional	Categorización	Indicadores	Instrumento de Medición
<b>Grupos Funcionales.</b>	Dependiente, cualitativa, unidimensional y discreta.	Identificación de los grupos funcionales característicos de estructuras adsorbentes.	-	Presencia de Grupos Funcionales	Espectrofotómetro Infrarrojo
<b>Tamaño de Partícula</b>	Independiente, cuantitativa, unidimensional y continua.	Se define como la dimensión física de cualquier objeto o partícula.	-	Diámetro de Partícula	Tamices
<b>pH</b>	Independiente, cuantitativa, unidimensional y continua.	Logaritmo de la concentración de iones H <sup>+</sup> presentes en un medio.	-	pH	pH-metro
<b>Dosis</b>	Independiente, cuantitativa, unidimensional y continua.	Cantidad de material adsorbente suministrada por unidad de volumen de muestra problema.	-	Masa del adsorbente	Balanza analítica
<b>Capacidad de adsorción de cromo (VI)</b>	Dependiente, cuantitativa, unidimensional y continua.	Relación entre la disminución del cromo (VI) en la muestra por unidad másica de material.	-	Concentración de Cr (VI) en muestras tratadas	Fotómetro

Realizado por: Vanegas, José, 2020.

### 2.1.5. Matriz de Consistencia

Tabla 5-2: Matriz de Consistencia.

ASPECTOS GENERALES				
Problema General		Objetivo General		Hipótesis General
¿Cuáles son los parámetros óptimos para la adsorción de cromo (VI) sobre residuos de mandarina?		Determinar los parámetros óptimos de la adsorción de cromo (VI) sobre residuos de mandarina ( <i>Citrus reticulata</i> ).		A partir de la cáscara de la mandarina es posible obtener un material adsorbente el cual, bajo los parámetros adecuados de pH, tamaño de partícula y dosis, permita lograr una reducción significativa en la concentración de iones de cromo hexavalente presentes en una muestra de agua contaminada.
ASPECTOS ESPECÍFICOS				
Problemas Específicos	Objetivos Específicos	Hipótesis Específicas	Variables de las Hipótesis Específicas	Técnicas de Recolección de Datos
¿Qué tratamientos pueden aplicarse sobre la materia prima de manera que se optimice el posterior proceso de adsorción?	Obtener mediante procesos físicos - químicos el material adsorbente a partir de los residuos de la mandarina.	<b>H1:</b> El material adsorbente se obtiene a partir de los residuos de la mandarina mediante tratamientos físicos y químicos, siendo estos últimos los que favorecen en	Composición Química	Espectrofotometría Infrarroja

		mayor medida al posterior proceso de adsorción.		
¿El material adsorbente obtenido presenta las características estructurales necesarias para una adsorción adecuada del metal pesado?	Caracterizar el material adsorbente mediante análisis de espectroscopía.	<b>H2:</b> El material adsorbente obtenido se pueden caracterizar mediante espectroscopia Infrarroja, para identificar los grupos funcionales presentes en las estructuras y, en base a esto, comprender y optimizar el comportamiento adsorbente de este material.	Composición Química	Espectrofotometría Infrarroja
¿En qué valores de pH, tamaño de partícula y dosis se obtiene el valor máximo de capacidad de adsorción?	Determinar las condiciones óptimas de pH, tamaño de partícula y dosis para el proceso de la adsorción del cromo (VI) sobre los residuos de la mandarina.	<b>H3:</b> El proceso podrá ser óptimo a un pH neutro o ligeramente ácido (4.5 - 7), un tamaño de partícula menor a 1mm, y una dosis relativamente pequeña de máximo 10g/L. Considerando el proceso como isotérmico a una temperatura entre ambiente (15 - 30°C).	pH Tamaño de partícula Dosis de material adsorbente Capacidad de adsorción de cromo (VI)	Potenciometría Tamizado Pesaje en balanza analítica Espectrofotometría absorción atómica/UV-visible

<p>¿Qué desempeño tendrá el material adsorbente obtenido y caracterizado sobre una muestra problema real?</p>	<p>Evaluar la capacidad de adsorción de cromo (VI) en una muestra de agua residual proveniente de un proceso de curtiembre aplicando los parámetros óptimos.</p>	<p><b>H4:</b> El material adsorbente obtenido muestra una alta capacidad de adsorción de cromo (VI) en una muestra problema de agua residual proveniente de un proceso de curtiembre, validando su empleo para este fin.</p>	<p>Capacidad de adsorción de cromo (VI)</p>	<p>Espectrofotometría absorción atómica/UV-visible</p>
---	--	--	---	--

Realizado por: Vanegas, José, 2020.

## **2.2. Tipo y diseño de investigación**

### **2.2.1. Tipo de investigación**

El presente trabajo de integración curricular es del tipo investigativo y busca una alternativa a los métodos convencionales de tratamiento de aguas contaminadas con cromo (VI), aprovechando la capacidad adsorbente de ciertas estructuras orgánicas presentes en los residuos de la mandarina. Para ello, se combinó tanto la parte teórica como la práctica, teniendo, en primer lugar, una revisión bibliográfica y, posteriormente, la aplicación de estos conceptos en el diseño de una metodología experimental que permitió determinar la técnica más adecuada para la obtención del material adsorbente y los parámetros óptimos para el proceso de adsorción.

Para la determinación de los parámetros óptimos de adsorción, se realizó un estudio del tipo correlacional sobre los datos obtenidos experimentalmente. De esta forma se identificó el tipo de relación entre cada una de las variables independientes (pH, tamaño de partícula y dosis) y el porcentaje de adsorción de cromo (VI), permitiendo así la determinación de los valores óptimos en cada caso.

### **2.2.2. Diseño de investigación**

Se contemplan 2 unidades experimentales: la primera únicamente con un tratamiento físico y, la segunda, sometida a un tratamiento químico adicional. De manera tal que, la determinación de parámetros óptimos hubo de realizarse para cada una de las unidades experimentales, considerando siempre los porcentajes de adsorción de cromo (VI) en cada caso.

## **2.3. Población de estudio**

Para la obtención del material adsorbente, se recolectó cáscaras de mandarina que se encuentren en un estado intermedio entre verde y maduro, independientemente de la variedad que se trate. El estudio experimental para la determinación de los parámetros de adsorción se efectuó sobre soluciones con una concentración conocida de cromo hexavalente (agua artificial). Por otro lado, para la validación del material obtenido y del proceso como tal, se trabajó con aguas residuales provenientes de la curtiembre “Cueros el AL-CE” ubicada en el cantón Guano de la provincia de Chimborazo.

## **2.4. Tamaño de muestra**

Se emplearon 2.5Kg de cáscara fresca de mandarina de la cual se obtuvo el material adsorbente.

En los procesos de adsorción para la determinación de los parámetros óptimos se trabajó con muestras de 50mL en cada ensayo. Se realizaron pruebas para determinar el tiempo de contacto, además del pH, tamaño de partícula y dosificación óptimas, estimando un total de 40 pruebas por tratamiento. Con lo cual, se emplearán, aproximadamente, 4.5L de agua artificial tomando en cuenta pérdidas y repeticiones del caso.

Para la validación en agua residual, se tomará en cuenta la capacidad de adsorción del material, así como la cantidad de la que se disponga. De acuerdo con esto, y la concentración del agua residual, se calculará el volumen sobre el cual se realizarán los ensayos.

## **2.5. Selección de muestra**

Como agua artificial, se considerará una disolución de dicromato de potasio,  $K_2Cr_2O_7$ , con una concentración de 50ppm, la cual permita manejar un rango en el que se pueda evidenciar la remoción de los iones  $Cr^{6+}$  y que facilite su posterior cuantificación.

## **2.6. Técnicas de Recolección de Datos**

Los datos serán recolectados por lectura directa en los instrumentos de medición (pH-metro, espectrofotómetro UV-visible, cronómetro, balanzas), por procesamiento numérico de datos (capacidad de adsorción, concentraciones, humedad) y por análisis de gráficas (espectrofotometría IR).

## **2.7. Metodología para la recolección de datos experimentales**

### ***2.7.1. Lugar de realización***

El proceso experimental de recolección de datos se llevará a cabo en los laboratorios de Productos Naturales, Investigación, Química Instrumental y Calidad del Agua de la facultad de Ciencias de la Escuela Superior Politécnica de Chimborazo.

#### ***2.7.1.1. Materiales, equipos y reactivos***

### **Materia prima**

- Cáscaras de mandarina
- Agua residual de curtiembre

## **Reactivos**

- Dicromato de Potasio
- Ácido Clorhídrico
- Hidróxido de Sodio
- Etanol
- Cloruro de Calcio
- Reactivo en polvo para determinación de Cr<sup>6+</sup> ChromaVer HACH
- Agua destilada
- Ácido Sulfúrico
- Permanganato de Potasio
- Azida de Sodio
- Naranja de Metilo

## **Materiales**

- Vidrio reloj
- Espátula
- Pipetas graduadas
- Pipetas Pasteur
- Probetas
- Matraces Erlenmeyer
- Bureta
- Soporte Universal
- Pinzas para soporte universal
- Balones de aforo
- Piseta o frasco lavador
- Kitasato
- Embudo Simple
- Embudo Buchner
- Mortero
- Cápsula
- Vasos de precipitación
- Papel filtro
- Recipientes plásticos de 100mL

## Equipos

- Balanza analítica OHAUS
- Balanza Técnica RADWAG
- Molino de cuchillas THOMAS
- pH-metro OAKTON
- Agitador Magnético CORNING
- Agitador Magnético FISHER SCIENTIFIC
- Agitador Orbital BOECO
- Espectrofotómetro HACH DR2800
- Tamices FISHERBRAND
- Espectrofotómetro FTIR
- Estufa
- Reverbero
- Campana Extractora de gases
- Bomba de vacío

### 2.7.2. Experimentación

#### 2.7.2.1. Caracterización de la materia prima

- **Humedad**

Para la determinación de la humedad se empleó la técnica de la estufa-dsecador. Para ello se trabajó con una muestra de 5g de cáscara de mandarina y se seteó la temperatura de la estufa en 60°C.

Para el cálculo del porcentaje de humedad se hizo la relación entre los pesos finales e iniciales mediante la siguiente ecuación:

$$\%Humedad = \frac{m_i - m_f}{m_i} * 100\%$$

**Ecuación 2-1:** Porcentaje de Humedad.

Donde:

$m_i$ : masa inicial (muestra + cápsula tarada) [g].

$m_f$ : masa final (muestra + cápsula tarada) [g].

- **Identificación de Grupos Funcionales**

Se realizó mediante espectrofotometría infrarroja. Para lo cual se tomó una muestra de aproximadamente 0.5g y se llevó al FTIR para obtener el espectro IR en el que se identificaron los grupos funcionales de acuerdo con los picos característicos de cada uno en un rango determinado de número de onda. Este proceso se aplicó tanto a la materia prima como al material adsorbente que se obtuvo mediante el tratamiento químico.

#### *2.7.2.2. Obtención del material adsorbente*

Para obtener el material adsorbente se emplearon dos métodos: 1. Únicamente un tratamiento físico de secado, molienda y tamizado; y 2. Adicional al tratamiento físico, el material se trató químicamente para obtener una pectina con una estructura adecuadamente reticulada, lo cual se esperaba que favoreciera al proceso de adsorción.

- **Tratamiento Físico**

Se dispuso de la cáscara de mandarina, previamente seleccionada y lavada con agua, en un recipiente o parrilla de aluminio para su secado, el cual se puede realizar a temperatura ambiente o en una estufa a 40 – 60°C. A continuación, se redujo el tamaño de la cáscara ya seca en un molino, variando la criba o malla del molino y así se obtuvieron diferentes tamaños de partícula. Finalmente, se tamizó la cáscara ya seca y molida para su separación y homogenización. Se pesó el producto obtenido y se lo almacenó en bolsas ziploc.

- **Extracción de la Pectina**

Para este procedimiento se tomaron como referencia las técnicas propuestas por (Rojas, Perea y Stashenko, 2009, pp.110-115) y (Dávila, 2003, pp.22-29) quienes emplean métodos muy similares para la extracción de pectinas cítricas. Para esto, se dispuso la materia prima en agua destilada en una relación aproximada de 300g/L y se llevó a ebullición para luego filtrarla. Se restituyó la cantidad inicial de agua y se ajustó el pH entre 1.5 y 3 con HCl. Se llevó a ebullición por aproximadamente 35 minutos con agitación constante. Se filtró y a la fase líquida resultante se la hizo precipitar con etanol en una proporción del 60% de volumen. Se lavó el precipitado con agua acidulada (pH 1.5 a 3) hasta que dio negativo a cloruros. Se secó a 40°C para luego moler y tamizar.

- **Determinación del contenido de Metoxilos**

La determinación del contenido de metoxilos se realiza directamente sobre una muestra de pectina, acuerdo con la metodología planteada por (Owens et al., 1952, pp.7-9). Se dispuso de una muestra de 500mg en un Erlenmeyer de 250mL, junto con 5mL de alcohol de 95-96% y 100mL de agua destilada y fría. Se agregaron 25mL de NaOH 0.1N y se agitó. A continuación, se tapó el Erlenmeyer y se dejó en reposo 30 minutos a temperatura ambiente. Se agregaron 25mL de HCl 0.1N para neutralizar la base añadida anteriormente y se agitó. Finalmente, se tituló con solución de NaOH 0.1N, tomando como punto final un pH de 7.5 o el viraje a color rojizo permanente por 20 segundos. El contenido de metoxilo se determinó mediante la siguiente fórmula: (Owens et al., 1952, pp. 7-9):

$$\%Metoxilo = \frac{V_{NaOH} * N_{NaOH} * PM_{metoxilo} * 100}{m_{muestra}} * 100\%$$

**Ecuación 2-2:** Contenido de Metoxilos.

Fuente: (Owens et al., 1952).

Donde:

$V_{NaOH}$ : Volumen de NaOH utilizado en la titulación [ml].

$N_{NaOH}$ : Normalidad del NaOH.

$PM_{Metoxilo}$ : Peso molecular del Metoxilo = 31

$m_{Muestra}$ : masa de la muestra [mg]

- **Desmetoxilación de la pectina**

Para la desmetoxilación de la pectina, se sigue el procedimiento planteado por (Villanueva y Tapia, 2005, pp.11-15) en su estudio de bioadsorción de Cu(II) en biomasas con pectina. Para ello se coloca 30g de biomasa seca en 500mL de solución de NaOH 0.2M a 4°C con agitación constante por 2 horas y se dejar reposar. Se filtra, se lava exceso de NaOH con agua destilada y se seca a 40°C.

- **Reticulación de la Pectina**

La reticulación de la pectina se la realizó con calcio, según el procedimiento propuesto por (Villanueva y Tapia, 2005, pp.11-15). Para el cual se coloca 20g de biomasa seca en 500mL de solución de CaCl<sub>2</sub> 0.2M con agitación constante de 200rpm por 24 horas y se deja reposar. Se filtra, se lava el exceso de cloro y calcio con agua destilada y se seca a 40°C.

### *2.7.2.3. Preparación Agua Artificial*

Para los ensayos de adsorción del cromo hexavalente, se decidió trabajar con una solución problema de  $K_2Cr_2O_7$  con una concentración de 50ppm. Debido a que se trata de una concentración muy baja para pesar el reactivo, se preparó primero una solución de 1000ppm y se diluyó a 100ppm y luego a 50ppm.

### *2.7.2.4. Determinación del tiempo de contacto*

Para determinar el tiempo de equilibrio se tomó 50mL de muestra de agua artificial y se ajustó el pH entre 2 y 3, se aplicó 3g de adsorbente de tamaño de partícula entre 1 y 2 mm. La adsorción se llevó a cabo con agitación constante de 210rpm. Se tomaron alícuotas de 0.5mL a los 10, 20, 30, 60, 90 y 120 minutos, cada alícuota se llevó a un volumen de 50mL para la determinación de la concentración. Este proceso se aplicó tanto para el material con tratamiento físico como para el material con tratamiento fisicoquímico.

- **Adsorción para la determinación de los parámetros óptimos**

Para la determinación del pH, tamaño de partícula y dosis óptima, se realizaron diferentes ensayos de adsorción en 50mL de muestra e, inicialmente, con 0.5g de adsorbente, variando un parámetro por vez. En los primeros ensayos se varió el tamaño de partícula, entre: partículas con diámetro menores a 1mm, mayores a 2mm y entre 1 y 2 mm. Luego, se realizaron 4 ensayos utilizando el tamaño de partícula óptimo y variando el pH en el rango entre 2 y 7. Finalmente, se realizaron ensayos variando la dosis de adsorbente, para los cuales se ajustó tanto el tamaño de partícula como el pH a los determinados como óptimos. Con el material sin tratamiento químico se aplicaron dosis de: 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0 y 4.0 g de adsorbente; mientras que, con el material tratado químicamente, se aplicaron dosis de: 0.25, 0.50, 1.00, 2.00, 3.00 y 4.00g de adsorbente. La adsorción se realizó con agitación constante a 210rpm, por 10 y 20 minutos para los materiales sin y con tratamiento químico, respectivamente.

- **Adsorción para la validación en una muestra real de agua residual**

El proceso de adsorción se realiza de manera análoga a la efectuada sobre las muestras de agua artificial. El pH se ajustó al determinado como óptimo, así mismo, se trabajó con el tamaño de partícula con el que se tuvo los mejores resultados. Por otro lado, la dosis se calculó en función del volumen y concentración inicial de cromo hexavalente que presente la muestra a tratar.

#### 2.7.2.5. Determinación de cromo hexavalente (Método HACH 8023)

Para determinar la concentración de cromo hexavalente se empleó el método 8023 de HACH, el cual es una adaptación simplificada del Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater en el que se utiliza el 1,5-difenilcarbazida en medio ácido para la reacción específica con cromo hexavalente, se obtiene una coloración rojo violeta y esto permite su cuantificación en el espectrofotómetro UV-visible a una longitud de onda de 540nm.

Para que el espectrofotómetro HACH pueda medir los iones cromo, la muestra debe tener una concentración de entre 0.7 y 0.01ppm, con lo cual, se tuvo que realizar diluciones. A muestras de 10mL, se le agregó todo el contenido de un sobre de reactivo ChromaVer HACH, se agitó hasta disolver y se espera 5 minutos mientras ocurre la reacción. En el espectrofotómetro HACH se seleccionó el programa 90 para determinación de cromo y el blanco se seteo con 10mL de agua destilada. Pasado los 5 minutos, se introdujo la muestra en el espectrofotómetro y se determinó la concentración en mg Cr<sup>6+</sup>/L.

#### 2.7.2.6. Oxidación de Cr<sup>3+</sup> a Cr<sup>6+</sup>.

Para oxidar el cromo trivalente a cromo hexavalente, se realiza el procedimiento descrito en el Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (Baird y Bridgewater, 2017, pp.310-314): A una muestra de 50mL se añadieron varias gotas de naranja de metilo en un matraz de 125mL. Por lo general, el pH de este tipo aguas residuales ronda por los 4.5, por lo que la muestra se tornó de color amarillo anaranjado. Se añadió H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.2N gota a gota hasta el viraje a ácido (rojo) y luego 1mL de exceso (20 gotas aproximadamente). Se llevó a ebullición empleando perlas de ebullición lavadas en ácido. Se agregó KMnO<sub>4</sub> gota a gota hasta colorear la muestra de un tono rojo oscuro y, luego, hasta tener un exceso de 2 gotas. Se dejó en ebullición por aproximadamente 2 minutos más y se añadió 1mL de NaN<sub>3</sub> mientras la muestra continuaba en ebullición y se la dejó por otro minuto más, luego de que el color rojo oscuro se hubo desvanecido, se dejó enfriar y se filtró.

## CAPÍTULO III

### 3. MARCO DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

#### 3.1. Resultados

##### 3.1.1. *Humedad de la materia prima*

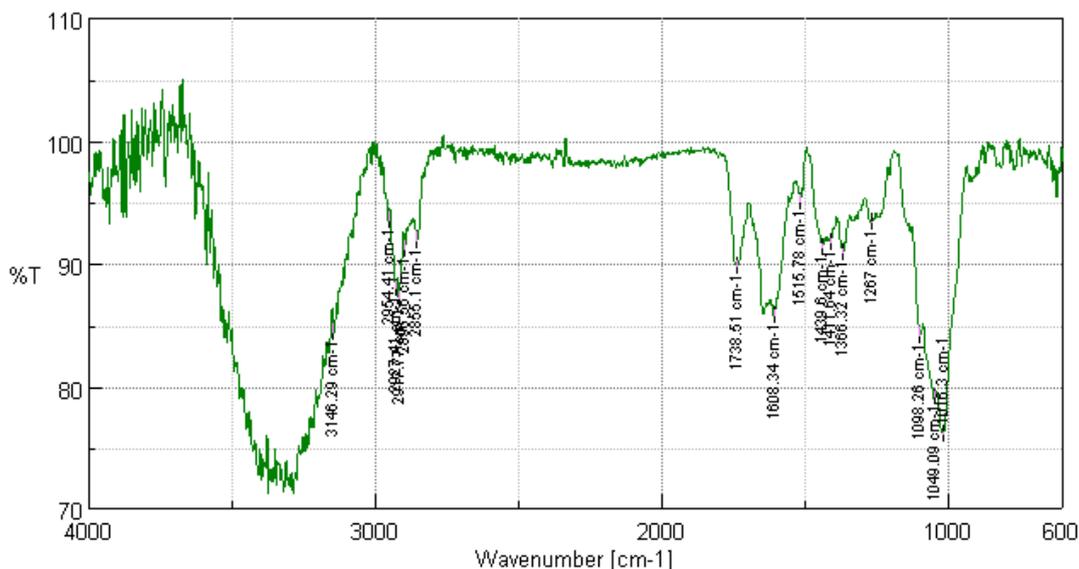
La cáscara de la mandarina utilizada en este trabajo de investigación presentó una humedad del 7.23%. (Gutiérrez y Pascual, 2016, pp.5-8) determinó, en su estudio de caracterización de la cáscara de mandarina para una formulación panaria, la humedad de la cáscara de la mandarina en 12.57%. Por otro lado, (Verdugo, 2017, p.87) determinó el porcentaje de humedad en 5,49%. Las variaciones encontradas se atribuyen, principalmente, a las diferentes variedades que pueden encontrarse de mandarinas, lo que hace que existan estas diferencias entre sus características. No obstante, los valores son concordantes entre sí y coherentes a lo que puede inferirse acerca de la humedad a partir de la textura y características físicas palpables de la cáscara de la mandarina.

Este, relativamente bajo, contenido de humedad en la materia prima tiene una incidencia positiva sobre el proceso en general, ya que lo que se pierde en masa durante el secado no es un valor muy representativo. En la práctica, se decidió proceder con un secado al ambiente en la ciudad de Esmeraldas, en donde la temperatura promedio es de entre 26 y 28°C entre las 11:00 y 15:00. Este proceso se realizó por alrededor de 4 horas diarias durante 7 días. Con lo cual, de los 2.5Kg de cáscara fresca se tuvo 2.28Kg de cáscara completamente seca. Cabe destacar la ventaja que se tuvo al no incurrir en un gasto energético para el proceso de secado, además de evitar someter el material a temperaturas que podrían tener algún efecto sobre su estructura y/o propiedades.

##### 3.1.2. *Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)*

###### 3.1.2.1. *Materia Prima*

Con el espectro IR de la cáscara de mandarina se puede identificar los principales grupos funcionales entre los cuales se destacan los grupos hidroxilo, carboxilo, carbonilo y éster los cuales tienen la capacidad de “secuestrar iones metálicos por donación de un par de electrones par formación de complejos en solución” (Tejada-Tovar, Villabona-Ortiz y Ruiz-Paternina, 2014, pp.7-17)



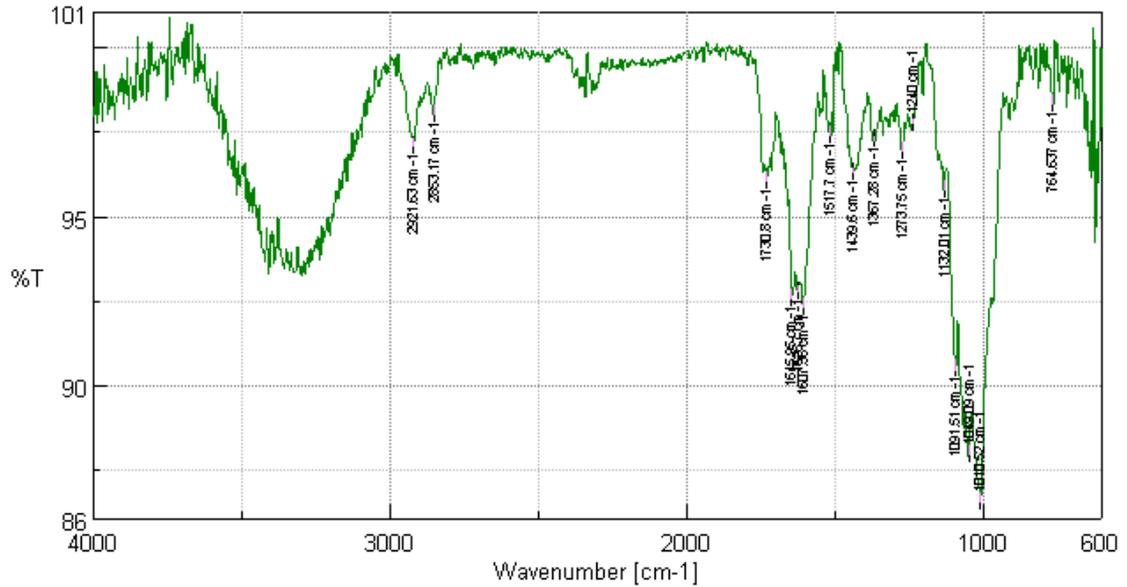
**Gráfico 1-3:** Espectro IR de la cáscara de mandarina sin tratamiento químico.

Realizado por: Vanegas, José, 2021.

En el gráfico 1-3, se observa un pronunciado pico entre  $3300$  y  $3450\text{cm}^{-1}$ , el cual se debe probablemente a las vibraciones de los grupos OH presentes en la lignocelulosa (Tejeda, Marimón y Medina, 2014, pp.4-9), característica también de la pectina comercial (Cabarcas, Guerra y Henao, 2012, p.49), la lignina y la celulosa, indicando la presencia de grupos hidroxilos libres en la superficie del adsorbente (Romero, 2013, p.118). Asimismo, la vibración comprendida entre  $2855.1$  y  $2954.41\text{cm}^{-1}$ , generada por el estiramiento del grupo carboxilo lo cual puede deberse a la presencia de carotenoides (Vargas, 2019, p.9). El pico que se observa en  $1738.51\text{cm}^{-1}$ , corresponde al estiramiento del C=O presente en los carboxilos de la pectina, hemicelulosa y lignina (Romero, 2013, p.118). En  $1608.34\text{cm}^{-1}$ , se tiene un pico correspondiente a los dobles enlaces que pueden atribuirse a los anillos aromáticos de la lignina (Feng, Guo y Liang, 2009, pp.1286-1292).

### 3.1.2.2. Material Adsorbente

Luego del tratamiento químico al cual fue sometido el material adsorbente, se observó que su espectro IR es muy parecido al espectro de la materia prima, con lo cual se intuye que no se ocasionaron cambios importantes sobre la estructura química del material, sin embargo, cabe destacar la ausencia de los grupos metilenos y éster, además de la aparición de un  $-\text{COOCH}_3$ , presentes en la pectina, hemicelulosa y lignina (Romero, 2013, p.118).



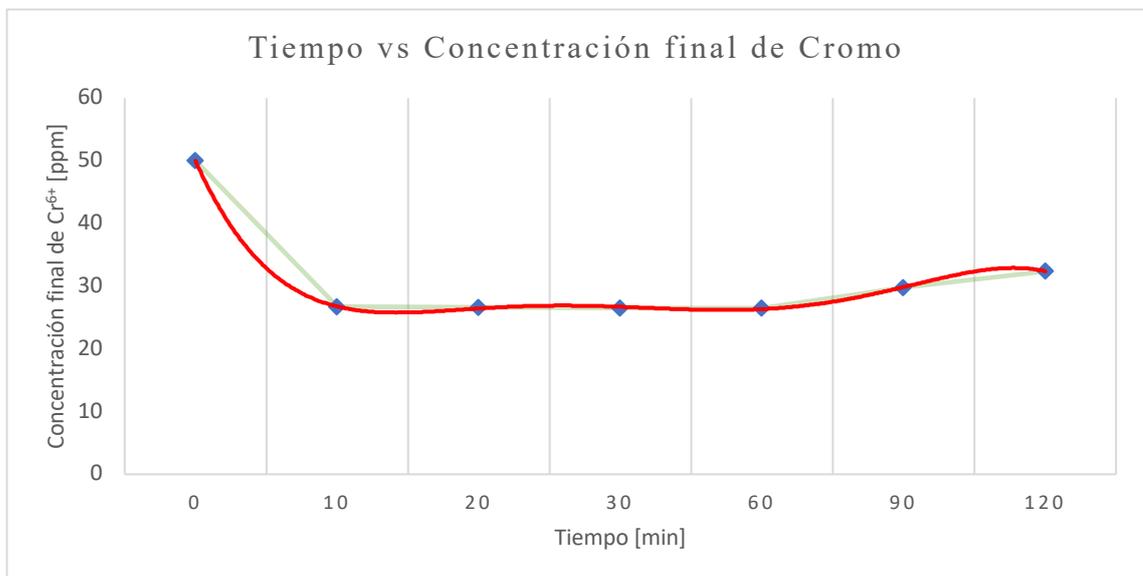
**Gráfico 2-3:** Espectro IR de la cáscara de mandarina con tratamiento químico.

Realizado por: Vanegas, José, 2021.

### 3.1.3. Tratamiento Físico

#### 3.1.3.1. Tiempo de equilibrio

En este experimento se utilizó un pH de aproximadamente 2.8 y dosis 3g del material adsorbente con un tamaño de partícula de entre 1 y 2mm (tamaño mediano), tomando alícuotas a las 10, 20, 30, 60, 90 y 120 minutos. A continuación, se detallan los resultados obtenidos en cada intervalo de tiempo.



**Gráfico 3-3:** Tiempo vs Concentración final de cromo. (material sin tratamiento químico)

Realizado por: Vanegas, José, 2021.

Como puede notarse en la gráfica 3-3, la concentración final más baja (26.5ppm) se alcanza a los 30 minutos, sin embargo, al cabo de los primeros 10 minutos de proceso se alcanza una concentración muy cercana (26.7ppm) que presenta apenas 0.2ppm de diferencia. Con lo cual, y teniendo en cuenta que el proceso de adsorción implementado requiere de energía para la agitación constante, se determina que: aunque el tiempo en el que se logra la máxima adsorción es de 30 minutos, el tiempo óptimo es de 10 minutos ya que se alcanza una concentración final muy cercana a la del tiempo de equilibrio empleando un tercio de la energía utilizada para la agitación.

Este aspecto es importante para determinar la eficiencia del material adsorbente y es consistente con el determinado en otros estudios, como por ejemplo: (Cabrera, 2017, pp.120-121) determinó que el tiempo de equilibrio para la adsorción de cromo sobre cáscara de tomate de árbol es de 10 minutos, hay otros estudios como en el caso de (Vargas, 2019, p.9) que determinó el tiempo de equilibrio entre 100 y 150 minutos para el proceso de adsorción de mercurio (II) sobre cáscaras de mandarina, pero cabe destacar que en este caso se trata de mandarina tratada con ácido acético y, según se ha visto, el proceso con material con tratamiento químico suele llevar más tiempo debido a que adsorben mayor cantidad del metal.

Otro aspecto interesante en la curva de tiempo de contacto es que, a partir de los 60 minutos, la concentración final de cromo hexavalente comienza a aumentar, con lo cual podemos inferir que, en este punto, las fuerzas e interacciones que mantienen al adsorbato adherido al adsorbente se debilitan y se tiene un proceso natural de desorción en el que se desprende una pequeña cantidad de adsorbato. Sin embargo, la tendencia de la curva deja entrever que lo siguiente es que se vuelva adsorber una cantidad del adsorbato desprendido, entrando en un periodo fluctuante de adsorción y desorción.

### 3.1.3.2. Tamaño de Partícula

Luego de la molienda, se tamizó el material adsorbente empleando los tamices números 10 y 18, de esta manera, se pudo diferenciar entre 3 tamaños de partícula: mayor a 2mm, entre 1-2mm y menor a 1mm, denominados en adelante como grande, mediano y pequeño, respectivamente:

**Tabla 6-3:** Resultados obtenidos al variar el tamaño de partícula del material adsorbente sin tratamiento químico.

Tamaño de partícula	Dosis [g]	[Cr <sup>6+</sup> ] final [ppm]	Capacidad de adsorción [mg Cr <sup>6+</sup> /g]
> 2mm (grande)	0.502	44.5	0.55
1 – 2mm (mediano)	0.498	42.2	0.78

< 1mm (pequeño)	0.504	42.0	0.79
-----------------	-------	------	------

Realizado por: Vanegas, José, 2021.

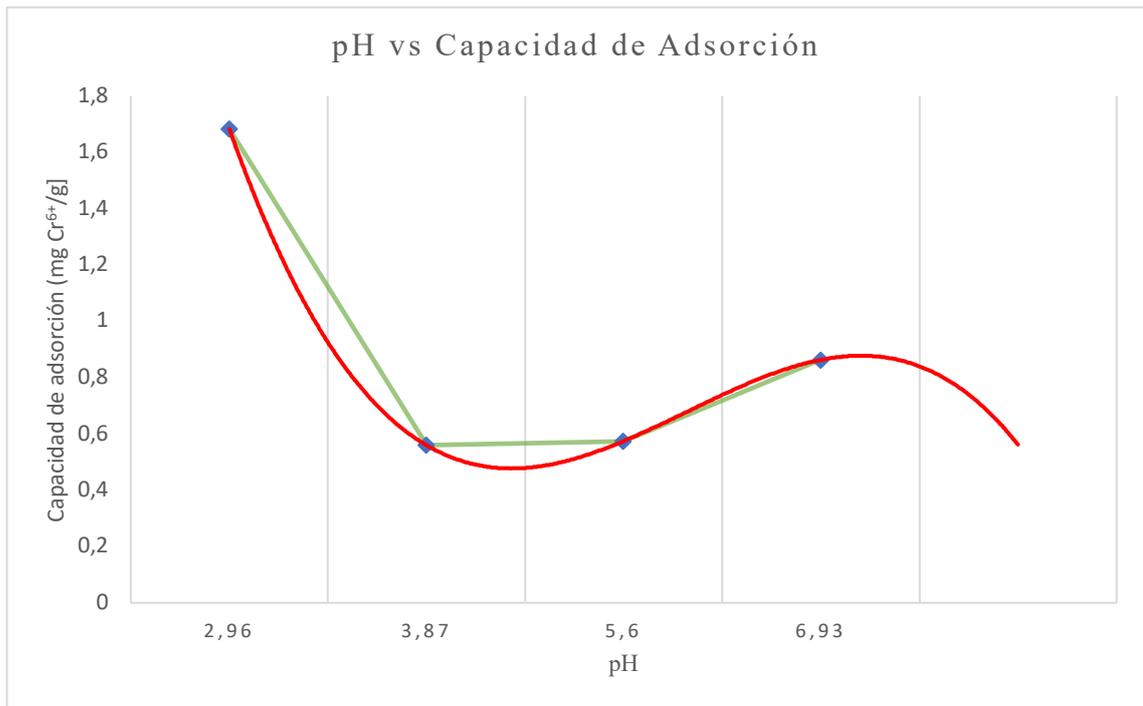
En este parámetro se evaluó la concentración final de iones  $\text{Cr}^{6+}$  que se tuvo luego de los procesos de adsorción en los diferentes tamaños de partícula. Para ello, se administró en todos los casos una dosis aproximada de 0.5g en 50mL de una muestra de agua artificial 50ppm y se mantuvo el pH original de la muestra: 5.69. La adsorción se realizó durante 30min con una agitación constante a 210rpm.

Aunque por lo general las partículas de menor tamaño favorecen los procesos de adsorción al existir mayor superficie de contacto (Tejada, Villabona y Jiménez, 2017, pp.139-147), no se evidencia una diferencia significativa entre los tamaños mediano y pequeño, ya que presentan una capacidad de adsorción de 0.78 y 0.79 mg  $\text{Cr}^{6+}$ /g, respectivamente. Sin bien, la diferencia del tamaño de partícula grande respecto de las otras dos no es mucha en términos de concentración final alcanzada, 2.3ppm, al analizarse en términos de mg de  $\text{Cr}^{6+}$  adsorbidos por gramo de adsorbente, si se puede ver una diferencia considerable de casi 0.25mg. Por lo cual, se establecen los tamaños mediano y pequeño como óptimos para este proceso de adsorción.

### 3.1.3.3. pH

Para esta determinación se trabajó en el rango ácido de pH puesto que estudios previos de autores como (Eggs et al., 2011, pp.141-151) y (Rojas y Zarate, 2015, pp.102-105) se encuentra que el pH óptimo para la adsorción de cromo hexavalente sobre diferentes materiales adsorbentes es de aproximadamente 2. Por otra parte, es conveniente no someter adsorbentes preparados a partir de materia orgánica a condiciones extremas de pH ya que se puede destruir su estructura original y perder sus propiedades. Se realizaron ensayos con una dosis de 0.5g en 50mL de agua artificial con concentración 50ppm de  $\text{Cr}^{6+}$ .

Como se esperaba, (ver tabla 2-3) se observa un aumento considerable en la capacidad de adsorción del material a medida que se lo somete a un medio más ácido (pH 2 - 3). Este aumento puede notarse en la concentración final de cromo hexavalente que se tienen en la muestra, siendo de 32.9ppm cuando, con su pH inicial (5.60), se pudo reducir la concentración de cromo solo hasta 44.3ppm. Con lo cual, si se analiza desde el punto de vista de mg de  $\text{Cr}^{6+}$  adsorbidos por gramo del material, se tiene un incremento bastante importante de 0.57 a 1.68 mg  $\text{Cr}^{6+}$ /g, es decir, la capacidad de adsorción del material se incrementa en alrededor de un 300% al variar su pH inicial hasta el rango entre 2 y 3.

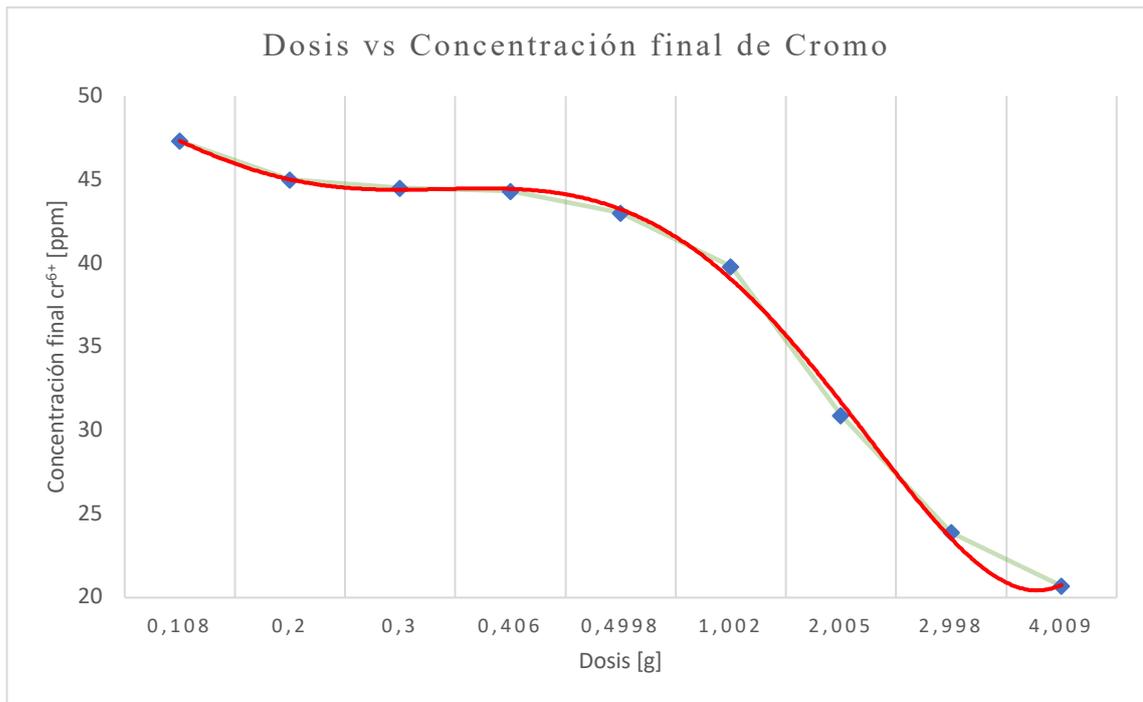


**Gráfico 4-3:** pH vs Capacidad de Adsorción. (material sin tratamiento químico)

Realizado por: Vanegas, José, 2021.

#### 3.1.3.4. Dosis

En cuanto a la dosis, se hicieron varios ensayos en donde se administraron diferentes cantidades de adsorbente desde 0.1 g hasta 4.0g. Se observó un comportamiento inversamente proporcional entre la dosis y la concentración final de cromo hexavalente, es decir, mientras mas alta era la dosis administrada, la concentración de Cr<sup>6+</sup> final era menor. Por otro lado, la capacidad de adsorción del cromo [mg Cr<sup>6+</sup>/g<sub>adsorbente</sub>] disminuía conforme se aumentaba la dosis de adsorbente. Este comportamiento, según detalla (Gupta y Rastogi, 2008, pp.407-414), se debe a que en dosis bajas los sitios activos se encuentran totalmente expuestos, mientras que en dosis más altas existe menor disponibilidad de sitios activos, disminuyéndose así la capacidad de adsorción del material.



**Gráfico 5-3:** Dosis vs Concentración final de Cromo. (material sin tratamiento químico)

Realizado por: Vanegas, José, 2021.

Para determinar la dosis óptima en este proceso de adsorción, se analizó el efecto sobre las diferencias entre las concentraciones finales alcanzadas en cada dosificación. De esta manera se vio que, a medida que se incrementaba la dosis, el aumento que existía en la adsorción era representativo hasta los 3g, a partir de entonces, pese a que seguía aumentando la adsorción, no compensaba el aumento en la cantidad de material utilizada para el proceso. Por lo cual, se determinó que la dosis óptima es de 3g en 50mL de agua artificial de con concentración de cromo hexavalente 50ppm, obteniendo en este ensayo una concentración final de 23.9ppm.

#### 3.1.4. Tratamiento Físico-Químico

Para este tratamiento es necesario cuantificar el contenido de metoxilo ya que, cuando la pectina tiene una proporción elevada de metoxilos, el grado de hidratación se reduce debido a la disminución de la carga eléctrica. En este caso, se deberá realizar una desmetoxilación de la pectina mediante un álcali en frío. Por otro lado, cuando la proporción de metoxilos es baja, los enlaces que se establecen entre las moléculas pécticas se pueden realizar a través de cationes divalentes ( $Ca^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$ , etc.). Por lo cual, deberá hacerse un proceso de reticulación de la biomasa (Villanueva y Tapia, 2005, pp.11-15).

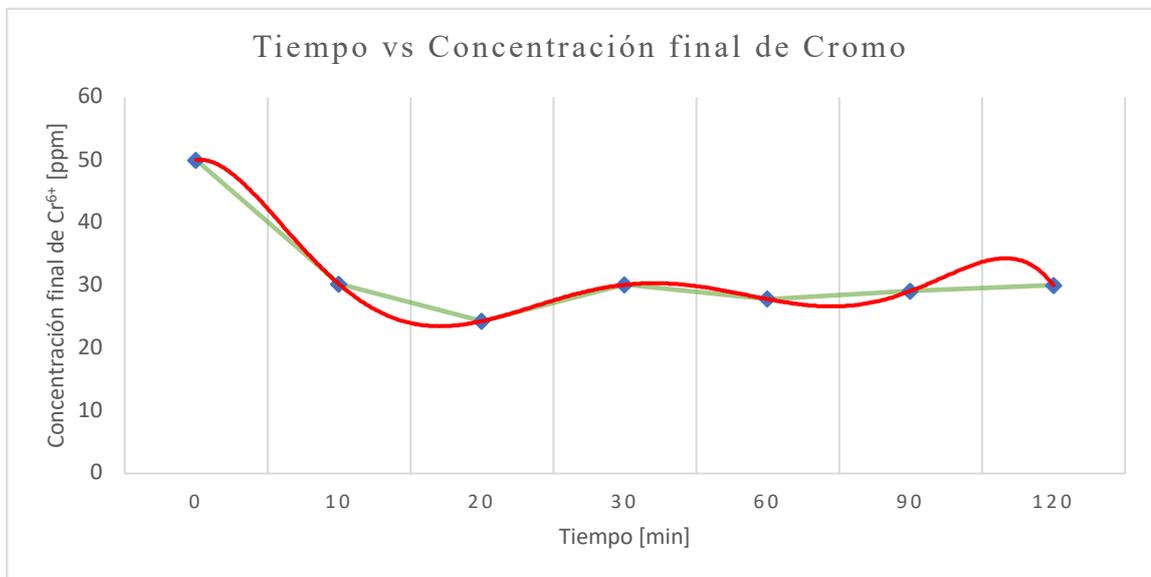
Se determinó el contenido de metoxilos de la pectina presente en la cáscara de la mandarina. Se extrajo 3.78g de pectina a partir de 50g de cáscara de mandarina, es decir, se tuvo un rendimiento del 7.56% en este proceso de extracción. Sobre la pectina extraída, se determinó su contenido de

metoxilos y grado de esterificación en 4.5% y 42.32%, respectivamente. Con lo cual, se clasifica al producto extraído como una pectina de bajo metoxilo ya que se debe tener al menos el 50% de esterificación para que una pectina sea considerada de alto metoxilo según (Muñoz, 2016, p.3).

De acuerdo con los resultados de la pectina, se procedió con un proceso de reticulación de la pectina con  $\text{CaCl}_2$  en agitación por 24 horas. A partir de 100g de cáscara de mandarina seca se obtuvo 87.45g de material adsorbente seco tratado químicamente.

#### 3.1.4.1. Tiempo de contacto

En este experimento se utilizaron las condiciones establecidas como óptimas de pH 2.52 y dosis 2.018g. Se tuvo que, la mayor adsorción se alcanzó a los 20 minutos con una concentración final de iones  $\text{Cr}^{6+}$  de 24.3ppm. A continuación, se detallan los resultados obtenidos en cada intervalo de tiempo.



**Gráfico 6-3:** Tiempo vs Concentración final de cromo. (material con tratamiento químico)

Realizado por: Vanegas, José, 2021.

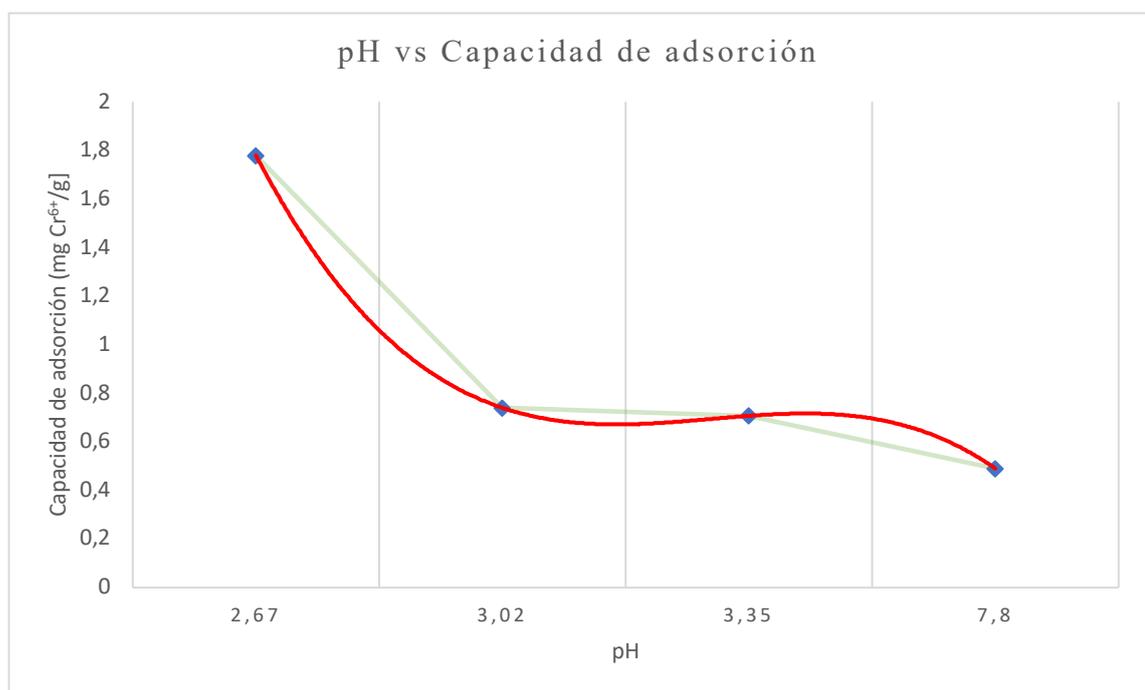
En este caso, no se alcanza como tal un equilibrio en la adsorción, ya que se tuvieron resultados muy fluctuantes a través del tiempo. Este comportamiento se observó también en el material sin tratamiento químico luego de un periodo de equilibrio. Con lo cual se podría considerar que el proceso de reticulación efectuado sobre el material adsorbente tiene un efecto desestabilizador en su capacidad para retener el adsorbato por un tiempo más prolongado. Con todo esto, la menor concentración se alcanzó a los 20 minutos, 24.3ppm, la cual es menor que la que se tuvo con el material sin tratamiento químico y debe tenerse en cuenta, además, de que se administró una dosis menor.

### 3.1.4.2. Tamaño de partícula

Con este tratamiento se procedió directamente con un tamaño de partícula menor a 1mm ya que no se pudo tener gran cantidad de material con mayor tamaño de partícula, además de que se tiene el antecedente del material sin tratamiento químico en donde el tamaño de partícula no fue muy influyente en tamaños menores a 2mm.

### 3.1.4.3. pH

De forma similar al caso del material sin tratamiento, se encontró que el pH óptimo para la adsorción es un pH bastante ácido. En este caso se observa que, hasta un pH de 3 la adsorción no se logra de una manera óptima, ya que no se logra una diferencia notable en la adsorción respecto de un pH más alto (7.80, por ejemplo). La diferencia más significativa ocurre entre el pH de 3.02 y 2.67, disminuyendo la concentración de cromo en 10.6ppm, con lo cual se establece que el pH óptimo para la adsorción sobre el material tratado químicamente es de 2.



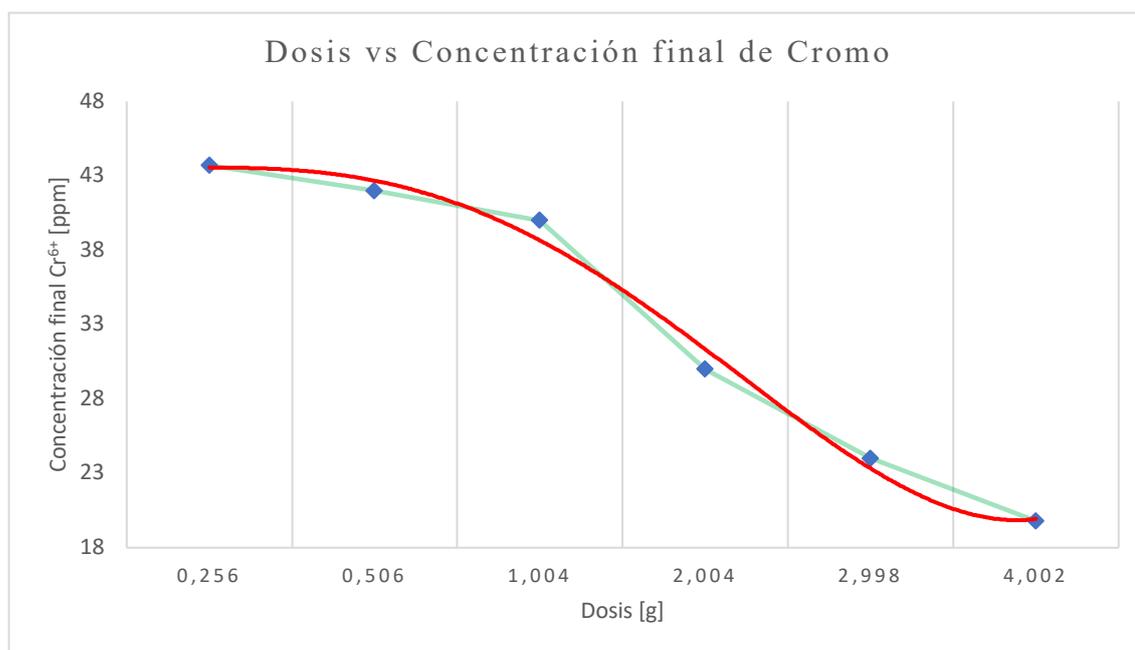
**Gráfico 7-3:** pH vs Concentración final de Cromo. (material con tratamiento químico)

**Realizado por:** Vanegas, José, 2021.

### 3.1.4.4. Dosis

Se realizaron ensayos variando la dosis del material adsorbente desde 0.25 hasta 4g, en los cuales se observa el comportamiento de la dosis administrada el cual es directamente proporcional a la

cantidad de cromo adsorbida, e inversamente proporcional a la capacidad de adsorción del material [ $\text{mg Cr}^{6+}/\text{g}_{\text{adsorbente}}$ ].



**Gráfico 8-3:** Dosis vs Concentración final de cromo. (material con tratamiento químico)

Realizado por: Vanegas, José, 2021.

En base a esto, se analizaron las diferencias de concentraciones finales de  $\text{Cr}^{6+}$  entre cada determinación. Se observa que la dosis óptima para esta adsorción se tiene a los 2g ya que, a partir de aquí, se aumenta la dosis sin percibir un incremento significativo en la adsorción de cromo hexavalente.

### 3.1.5. *Determinación Tratamiento Óptimo*

Si bien, a primera vista, se tienen mejores resultados con el material tratado químicamente, además de que se emplea una dosis menor y comparten los parámetros óptimos en cuanto a pH y tamaño de partícula, esto no es base suficiente para considerarlo como el tratamiento óptimo. Para establecer si existe una diferencia significativa entre los tratamientos aplicados, se realizaron 4 ensayos con cada uno, ajustando las condiciones a los parámetros determinados como óptimos.

**Tabla 7-3:** Resultados de adsorción con los parámetros óptimos para cada tratamiento.

	<b>Tratamiento Físico</b> Dosis: 3g Tiempo: 10min	<b>Tratamiento físico-químico</b> Dosis: 2g Tiempo: 20min
<b>Repetición 1</b> pH: 2.81	26.2	24.8
<b>Repetición 2</b> pH: 2.75	25,5	25,4
<b>Repetición 3</b> pH: 2.61	25,2	24,6
<b>Repetición 4</b> pH: 2.65	25,4	24.8

Realizado por: Vanegas, José, 2021.

Como se observa en la tabla 7-3, en todas las repeticiones, la adsorción fue mayor con el material que tuvo el tratamiento químico. Sin embargo, al realizar la prueba t de Student para muestras relacionadas, con 3 grados de libertad, se encontró que no existen diferencias significativas entre los tratamientos comparados ya que  $|t_{\text{estadístico}}| = 2.51 < |t_{\text{crítico}}| = 3.18$ .

Al no existir diferencias significativas, podría pensarse que es indistinto utilizar un método u otro, no obstante, se debe tomar en cuenta que el tratamiento químico requiere de la utilización de reactivos y energía. Con esto presente se determina que, de los evaluados, el material óptimo es el sin tratamiento químico, ya que economiza recursos tanto en el proceso de obtención como en el proceso de adsorción propiamente.

### **3.1.6. Validación en muestra real**

Se trabajó sobre una muestra de agua residual proveniente de la curtiembre “Cueros El AL-CE”, la cual en un inicio no presentaba altas concentraciones de cromo hexavalente (alrededor de 0.2ppm), pero sí de cromo trivalente, por lo que se procedió a oxidar una muestra de 50mL de una dilución 1 en 10 de la muestra madre. Se logró oxidar una cantidad importante de iones  $\text{Cr}^{3+}$  ya que la concentración de  $\text{Cr}^{6+}$  en la muestra oxidada fue de 100.35ppm, lo que aproxima la concentración de la muestra madre a 1003.5ppm.

Esta muestra fue sometida al proceso de adsorción empleando 6g del material adsorbente sin tratamiento químico de tamaño de partícula menor a 1mm, a un pH de 2.70 y durante un tiempo de 10 minutos. La concentración final de cromo hexavalente de la muestra tratada fue de 16.2ppm, con lo cual queda validada la capacidad de adsorción del material obtenido ya que se alcanzó una reducción del 83.86% del contenido de cromo de la muestra tratada.

## CONCLUSIONES

Con el estudio realizado se logró obtener un material adsorbente a partir de los residuos de la mandarina, así como la especificación de los parámetros en los que se tiene una mayor adsorción, con lo cual se pudo analizar su aplicabilidad en el tratamiento de una muestra de agua residual proveniente de un proceso de curtiembre.

Se obtuvo, a partir de los residuos de la mandarina, materiales adsorbentes los cuales demostraron tener una buena capacidad de adsorción sobre las muestras en las que fueron aplicados. El primer material que se preparó contó, únicamente con un tratamiento físico de molienda, secado y tamizado, el cual permitió tener los residuos de la mandarina de forma tal que pudiesen conservarse en el tiempo sin que se degraden, además de facilitar su dosificación y mejorar su capacidad de adsorción. Cabe destacar que este primer tratamiento tuvo la ventaja de ser de bajo coste ya que no se incurre en la compra de reactivos y se emplea energía únicamente en la molienda (en el secado es opcional ya que puede realizarse al ambiente). Para el segundo material se realizó ya un proceso químico para reticular la pectina presente en la cáscara de la mandarina de esta manera se favorecería el proceso de adsorción de cromo hexavalente. No obstante, aunque se lograba adsorber mayor cantidad de cromo con este material, la diferencia resultó ser, estadísticamente, no significativa, por lo cual se optó por el tratamiento físico como óptimo ya que economiza recursos.

Se caracterizó el material adsorbente mediante un análisis de espectroscopía infrarroja con el que se pudo identificar la presencia de los grupos hidroxilo, carboxilo, carbonilo y éster, los cuales tienen la capacidad de captación de iones metálicos en soluciones y a quienes se les atribuye el carácter adsorbente del material. No se vio diferencia notoria entre los espectros de la materia prima y el material luego del tratamiento químico, con lo que se entiende que no se tuvieron alteraciones importantes en la estructura química de la biomasa original.

Se determinaron las condiciones óptimas de pH, tamaño de partícula y dosis para el proceso de la adsorción del cromo (VI) sobre los residuos de la mandarina. En el material sin tratamiento químico se tuvo que el tamaño de partícula no es influyente en la capacidad de adsorción a partir de los 2mm, ya que no se observaron diferencias significativas respecto de tamaños de partícula menores. Con este antecedente, se preparó el segundo material directamente con un tamaño de partícula menor a 2mm. Para el caso del pH, el proceso de adsorción tiene mejores resultados en medios muy ácidos, no obstante, se prefiere evitar la exposición de los adsorbentes a condiciones de pH muy extremas puesto que pueden tener un efecto destructivo sobre su estructura y propiedades. Por lo cual, el pH óptimo con el que se trabajó estuvo en el rango de 2.5 - 3 para ambos materiales. En cuanto a la dosificación, se determinó que se alcanza un equilibrio entre la

cantidad de cromo que se adsorbe y la masa del adsorbente, utilizando 3 y 2 gramos del material con tratamiento físico y físico-químico, respectivamente.

Se evaluó la capacidad de adsorción de cromo (VI) en una muestra de agua residual proveniente de un proceso de curtiembre, para lo cual se determinó la concentración inicial de la muestra a tratar en 100.35ppm de  $\text{Cr}^{6+}$ . Al trabajar con el material adsorbente en sus condiciones óptimas se logró una importante reducción de la concentración de cromo hexavalente de la muestra, ya que la concentración final fue de 16.2ppm. Con este ensayo se validó, sobre una muestra problema real, los resultados obtenidos en las pruebas con agua artificial. Este resultado puede considerarse como un primer antecedente para una investigación más a fondo sobre la aplicación de los residuos de mandarina como un material adsorbente de bajo coste para el tratamiento de aguas contaminadas con cromo (VI) ya que, aunque el tratamiento químico implementado en esta investigación no tuvo los resultados esperados, existen muchas alternativas más que podrían aumentar la capacidad de adsorción de esta biomasa. Por otro lado, el corto tiempo de adsorción (10min) permite la idea de realizar adsorciones consecutivas para lograr una mayor remoción en aguas con concentraciones más altas de cromo.

## **RECOMENDACIONES**

Analizar la posibilidad de la utilización de otros agentes químicos para el tratamiento de la biomasa a fin de mejorar su capacidad de adsorción.

Estudiar el proceso de desorción de este material de manera que pueda determinarse si es apto para su reutilización y, de serlo, cuál sería su vida útil como biosorbente.

Estudiar el diseño de un proceso de adsorciones consecutivas que implemente un sistema continuo de lecho fijo con este material adsorbente a fin de aumentar la remoción de iones  $\text{Cr}^{6+}$  en las muestras a tratar.

## BIBLIOGRAFÍA

- BAIRD, R. y BRIDGEWATER, L.** *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 23<sup>a</sup> ed. Washington: American Public Health Association, 2017, pp. 310-314.
- CABARCAS, E., GUERRA, A. y HENAO, C.** Extracción y caracterización de pectina a partir de cáscaras de plátano para desarrollar un diseño general del proceso de producción (Trabajo de titulación). (Grado) Universidad de Cartagena, Cartagena de Indias, Colombia. 2012. p. 49.
- CABRERA, F.** Bioadsorción de iones de plomo y cromo procedentes de aguas residuales utilizando la cáscara del tomate de árbol (*Solanum betaceum*) (Trabajo de titulación). (Grado) Universidad Politécnica Salesiana, Cuenca, Ecuador. 2017. pp. 120-121.
- CAÑIZARES, R.** "Biosorción de metales pesados mediante el uso de biomasa microbiana". *Revista Latinoamericana Microbiología*, vol. 42, (2000), pp. 131-143.
- CHÁVEZ, A.** "Descripción de la nocividad del cromo proveniente de la industria curtiembre y de las posibles formas de removerlo". *Revista Ingenierías Universidad de Medellín*, vol. 9, n° 17 (2010), pp. 41-19.
- CID, H., FLORES, M., PIZARRO, J., CASTILLO, X., BARROS, D., MORENO, J. y ORTIZ, C.** "Mechanisms of Cu<sup>2+</sup> biosorption on *Lessonia nigrescens* dead biomass: Functional groups interactions and morphological characterization.". *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 6, n° 2 (2018), pp. 2696-2704.
- COLLANTES, L.** Capacidad biosorbente de Plomo de la cáscara de naranja (*Citrus sinensis* (L.) Osbeck) y la vaina de Taya (*Caesalpinia spinosa* (Molina) Kuntze) (Trabajo de titulación). (Grado) Universidad Nacional de Cajamarca, Cajamarca, Perú. 2019. pp. 1-2.
- CUERDA, E.** "Procesos de adsorción para descontaminación ambiental". *Aplicaciones de adsorbentes y catalizadores en procesos medioambientales y energéticos*, (2016), pp. 9-53.
- DÁVILA, J.** "Proceso para producir pectina cítricas". *Revista Universidad EAFIT*, vol. 129, (2003), pp. 22-29.
- DIMA, J. y ZARITZKY, N.** "Adsorción de cromo hexavalente sobre partículas de quitosano en

columna de lecho fijo". *5º Jornadas ITE*, (2019), pp. 1-6.

**EGGS, N., SALVAREZZA, S., AZARIO, R., FERNÁNDEZ, N. y GARCÍA, M.** "Adsorción de Cromo Hexavalente en la cáscara de arroz modificada químicamente". *Avances en Ciencias e Ingeniería*, vol. 3, nº 3 (2011), pp. 141-151.

**FENG, N., GUO, X. y LIANG, S.** "Adsorption study of copper (II) by chemically modified orange peel". *Journal of Hazardous Materials*, vol. 164, nº 2 (2009), pp. 1286-1292.

**FISHMAN, M. y COOKE, P.** "The structure of high-methoxyl sugar acid gels of citrus pectin as determined by AFM". *Carbohydrate Research*, vol. 344, nº 14 (2009), pp. 1792-1797.

**FOMINA, M. y GADD, G.** "Biosorption: Current perspectives on concept, definition and application.". *Bioresource Technology*, vol. 160, (2014), pp. 3-14.

**GALARZA, R.** Estudio de las mandarinas del Ecuador y su aplicación en la gastronomía (Trabajo de titulación). (Grado) Universidad Técnica Equinoccial, Quito, Ecuador. 2012. p. 47.

**GUPTA, V. y RASTOGI, A.** "Biosorption of lead from aqueous solutions by green algae *Spirogyra* species: Kinetics and equilibrium studies". *Journal of Hazardous Materials*, vol. 152, nº 1 (2008), pp. 407-414.

**GUTIÉRREZ, E. y PASCUAL, G.** "Caracterización de cáscara de mandarina (*Citrus reticulata*) en polvo e inclusión en una formulación panaria". *Agronomía Colombiana*, vol. 1, (2016), pp. 5-8.

**HIGUERA, O., FLOREZ, L. y ARROYAVE, J.** "Estudio de la biosorción de cromo con hoja de café". *Revista Ingeniería e Investigación*, vol. 29, nº 2 (2009), pp. 56-64.

**HUTCHINS, S.R., DAVIDSON, M.S., BRIERLEY, J.A. y BRIERLEY, C.L.** "Microorganisms in Reclamation of Metals". *Annual Review of Microbiology*, vol. 40, nº 1 (1986), pp. 311-336.

**INEC** Base de Datos - Censo Nacional Agropecuario 2000. *Ecuador en Cifras* [en línea]. Disponible en: <https://www.ecuadorencifras.gob.ec/censo-nacional-agropecuario/>

**LENNTECH Cromo (Cr):** Propiedades químicas del Cromo - Efectos del Cromo sobre la salud - Efectos ambientales del Cromo. *LENNTECH.es* [en línea]. Disponible en: <https://www.lenntech.es/periodica/elementos/cr.htm>

**LEVI, G. y ROLLIER, M.** *Química Inorgánica*. 12ª ed. Barcelona: Unión Tipográfica Editorial Hispano Americana, 1964, pp. 359-360.

**LIANG, S., GRUO, X., FENG, N. y TIAN, Q.** "Isotherms, kinetics and thermodynamic studies of adsorption of Cu<sup>2+</sup> from aqueous solutions by Mg<sup>2+</sup>/K<sup>+</sup> type orange peel adsorbents." *Journal of Hazards Materials*, vol. 174, nº 1-3 (2010), pp. 756-762.

**MEJÍA SANDOVAL, G.** "Aproximación teórica a la biosorción de metales pesados por medio de microorganismos". *Revista CES Medicina Veterinaria y Zootecnia*, vol. 1, nº 1 (2006), pp. 77-99.

**MUÑOZ, A.** Caracterización de pectinas industriales de cítricos y su aplicación como recubrimientos de fresas (Trabajo de titulación). (Maestría) Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, España. 2016. p. 3.

**NETZAHUATL, A., CRISTIANI, M. y CRISTIANI, E.** "Reducción de Cr(VI) y biosorción de Cromo por la cáscara de la semilla de Mamey". *Revista Cubana de Química*, vol. 20, nº 2 (2008), pp. 3-9.

**OWENS, H., MCCREADY, R., SHEPHERD, A., MIERS, J., EARLANDSED, R. y MACLAY, W.** *Methods used at western regional research laboratory for extraction and analysis of pectic materials*. California: Western, Regional Research Laboratory, 1952. pp. 7-9.

**PORTILLA P., A.** Análisis técnico ambiental del proceso de la curtiduría serrano de la ciudad ambato y diseño de la planta de tratamiento de las aguas residuales (Trabajo de titulación). (Grado) Universidad Central del Ecuador, Quito, Ecuador. 2013. p. 18.

**RÍOS, J. y ORTEGA, G.** "Predicción de las curvas de ruptura para la remoción de plomo (II) en disolución acuosa sobre carbón activado en una columna empacada." *Revista Facultad de Ingeniería*, vol. 66, (2013), pp. 141-158.

**RODRÍGUEZ, F., MORENO, J., MORENO-ROCHA, J., GIRALDO, L., CASTILLA, C.,**

- RAMOS, P. y REINOSO, F.** *Sólidos Porosos. Preparación, Caracterización y Aplicaciones*. Colombia: Editorial Uniandes, 2007, p. 4.
- ROJAS, J., PEREA, A. y STASHENKO, E.** "Obtención de Aceites esenciales y pectinas a partir de subproductos de jugos cítricos". *Revista de la Facultad de Química Farmacéutica*, vol. 16, n° 1 (2009), pp. 110-115.
- ROJAS, Y. y ZARATE, C.** Efecto del pH y el tiempo de contacto en la adsorción de cromo hexavalente en solución acuosa utilizando montmorillonita como adsorbente (Trabajo de titulación). (Grado) Universidad Nacional del Centro del Perú, Huancayo, Perú. 2015. pp. 102-105.
- ROMERO, L.** Preparación y uso de cáscaras de naranja como biosorbente para la remoción de compuestos orgánicos (Trabajo de titulación). (Maestría) Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, Querétaro, México. 2013. pp. 1-5.
- ROMERO, L.** Preparación y caracterización de materiales adsorbentes a partir de cáscaras de frutas para su uso en la remoción de metales y aplicación a procesos ambientales (Trabajo de titulación). (Doctorado) Universidad de Granada y PICyT, Querétaro, México. 2018. pp. 1-5.
- ROSALES, C.** Estudio de la remoción de Cr(VI) presente en soluciones acuosas empleando un silicato natural y modificado (Trabajo de titulación). (Maestría) Universidad Autónoma del Estado de México, Toluca, México. 2014. pp. 13-18.
- SALINAS, V.** El Cuero, producción industrial y artesanal en el Ecuador (Trabajo de titulación). (Grado) Universidad del Azuay, Cuenca, Ecuador. 2014. p. 23.
- SÁNCHEZ, L.** Aplicación de residuos vegetales en el tratamiento de aguas contaminadas por metales (Trabajo de titulación). (Grado) Universidad de Cádiz, Cádiz, España. 2018. pp. 3-4.
- SANTOS, L., ARQUÉS, A. y GARCÍA, M.** Compuestos orgánicos como fotocalizadores solares para la eliminación de contaminantes en medios acuosos: aplicación y estudios fotofísicos. (Trabajo de titulación). (Doctorado) Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, España. 2008. pp. 16-19.

- STACEY, A.** Estudio y análisis de la variedad de mandarina tipo común de Ecuador y propuesta gastronómica de autor (Trabajo de titulación). (Grado) Universidad Internacional del Ecuador, Quito, Ecuador. 2014. pp. 48-49.
- SUZUKI, M.** *Fundamentals of adsorption: studies in surface science and catalysis*. Tokyo: Elsevier Science, 1993, pp. 55-56.
- TEJADA-TOVAR, C. y VILLABONA-ORTIZ, Á.** "Adsorción de metales pesados en aguas residuales usando materiales de origen biológico". *TecnoLógicas*, vol. 18, n° 34 (2015), pp. 109-123.
- TEJADA-TOVAR, C., VILLABONA-ORTIZ, Á. y RUIZ-PATERNINA, E.** "Remoción de Pb (II), Ni (II) y Cr (VI) en soluciones acuosas usando matrices modificadas químicamente". *Prospect*, vol. 12, n° 2 (2014), pp. 7-17.
- TEJADA, C., VILLABONA, A. y JIMÉNEZ, M.** "Remoción de cromo hexavalente sobre residuos de cacao pretatados químicamente". *Actualidad & Divulgación Científica*, vol. 20, n° 1 (2017), pp. 139-147.
- TEJEDA, L., MARIMÓN, W. y MEDINA, M.** "Evaluación del potencial de las cáscaras de frutas en la obtención de bioetanol". *Hechos Microbiol.*, vol. 5, n° 1 (2014), pp. 4-9.
- VALLADARES, G., VALERIO, C., DE LA CRUZ, P. y MELGOZA, M.** "Adsorbentes no convencionales, alternativas sustentables paa el tratamiento de aguas residuales". *Revista Ingenierías Universidad de Medellín*, vol. 16, n° 31 (2017), pp. 55-73.
- VARGAS, K.** Evaluación de un adsorbente natural a partir de residuos de cáscara de mandarina para la adsorción de mercurio de aguas residuales artificiales (Trabajo de titulación). (Grado) Universidad de Bogotá Jorge Tadeo Lozano, Bogotá, Colombia. 2019. p. 9
- VERDUGO, J.** Bioadsorción de iones de Plomo y Cromo procedentes de aguas residuales utilizando la cáscara de la mandarina (*Citrus reticulata* var. *clementina*) (Trabajo de titulación). (Grado) Universidad Politécnica Salesiana, Cuenca, Ecuador. 2017. p. 87.
- VILLANUEVA, A.** Estudio de la remoción de cromo hexavalente presente en solución acuosa, empleando la biomasa de la Musa Paradisiaca como biosorbente (Trabajo de titulación). (Grado) Universidad Autónoma del Estado de México, Toluca, México. 2017. pp. 3-6.

**VILLANUEVA, C. y TAPIA, N.** "Bioadsorción de Cu (II) por biomasas que contienen pectina".

*Revista Periódica Química Ingeniería Química*, vol. 8, n° 1 (2005), pp. 11-15.

**YOO, S., FISHMAN, M., HOTCHKISS, A. y LEE, H.** "Viscometric behavior of high-methoxy

and low-methoxy pectin solutions". *Food Hydrocolloids*, vol. 20, n° 1 (2006), pp. 62-67.

## ANEXOS

### ANEXO A: PREPARACIÓN DE LOS MATERIALES ADSORBENTES



a.



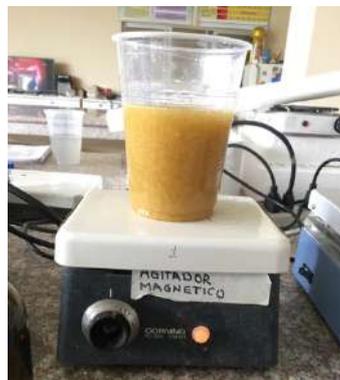
b.



c.



d.



e.



f.



g.

a. Materia Prima.

b. Molienda.

c. Tamizado.

d. Material adsorbente de diferentes tamaños de partícula.

e. Reticulación de la pectina.

f. Pectina reticulada seca.

g. Reducción de tamaño del material con reticulado.

## ANEXO B: PREPARACIÓN SOLUCIÓN AGUA ARTIFICIAL



a.



b.



c.



d.

- a. Pesaje del  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .
- b. 200mL de solución 1000ppm  $\text{Cr}^{6+}$ .
- c. Dilución de la solución original a 100ppm  $\text{Cr}^{6+}$ .
- d. Muestras de 50mL de dilución 50ppm  $\text{Cr}^{6+}$ .

## ANEXO C: ADSORCIÓN DE CROMO (VI)

		
a.	b.	c.
		
d.		e.
		
f.	g.	h.
<p>a. Pesaje de la dosis de adsorbente.</p> <p>b. Ajuste de pH en la muestra a tratar.</p> <p>c. Muestras con la dosis administrada.</p> <p>d. Agitación en shaker orbital a 210rpm.</p> <p>e. Filtrado de la muestra luego de la adsorción.</p>		<p>f. Diferentes niveles de coloración por la reacción de difenilcarbazona en muestras tratadas.</p> <p>g. Sobres de reactivo para determinación de Cromo (VI).</p> <p>h. Espectrofotómetro HACH DR2800.</p>

## ANEXO D: OXIDACIÓN CROMO (III) A CROMO (VI)



a.



b.



c.



d.



e.



f.



g.



h.



i.

a. Muestra de agua residual y su dilución.

b. Reactivos empleadas en la oxidación.

c. Muestra con indicador naranja de metilo.

d. Acidificación de la muestra.

e. Oxidación de la muestra en ebullición.

f. Fin de la oxidación.

g. Muestra oxidada con residuos de la oxidación.

h. Filtrado de la muestra oxidada.

i. Resultado final de la muestra oxidada.

## ANEXO E: ADSORCIÓN EN MUESTRA DE AGUA RESIDUAL



a.



b.



c.



d.



e.

- a. Muestra de agua residual oxidada.
- b. Adsorción de cromo en muestra de agua residual.
- c. Reacción de la difenilcarbazida para la determinación de Cromo (VI)
- d. Celda del espectrofotómetro con la muestra a leer.
- e. Concentración de  $\text{Cr}^{6+}$  en muestra tratada diluida para su lectura.



epoch

Dirección de Bibliotecas y  
Recursos del Aprendizaje

*UNIDAD DE PROCESOS TÉCNICOS Y ANÁLISIS BIBLIOGRÁFICO Y  
DOCUMENTAL*

*REVISIÓN DE NORMAS TÉCNICAS, RESUMEN Y BIBLIOGRAFÍA*

Fecha de entrega: 14 / 04 / 2022

**INFORMACIÓN DEL AUTOR/A (S)**

**Nombres – Apellidos:** *Jose Vladimir Vanegas Pila*

**INFORMACIÓN INSTITUCIONAL**

**Facultad:** *Ciencias*

**Carrera:** *Ingeniería Química*

**Título a optar:** *Ingeniero Químico*

**f. Analista de Biblioteca responsable:** *Ing. Leonardo Medina Ñuste MSc.*

LEONARDO  
FABIO  
MEDINA  
NUSTE

Firmado digitalmente por  
LEONARDO FABIO MEDINA NUSTE  
Nombre de reconocimiento (DN):  
c=EC, o=BANCO CENTRAL DEL  
ECUADOR, ou=ENTIDAD DE  
CERTIFICACION DE INFORMACION-  
ECIBCE, l=QUITO,  
serialNumber=0000621485,  
cn=LEONARDO FABIO MEDINA  
NUSTE  
Fecha: 2022.04.14 12:15:09 -05'00'



0674-DBRA-UTP-2022