

infoANALÍTICA

infoANALÍTICA

ISSN: 2602-8344

ISSN: 2477-8788

revistainfoanalitica@gmail.com

Pontificia Universidad Católica del Ecuador  
Ecuador

Pilligua, Juana; Burgos, Gabriel; Briones, Gema  
DISMINUCIÓN DE CROMO Y COBRE EN AGUAS RESIDUALES UTILIZANDO CÁSCARAS DE  
NARANJA Y BANANO (CITRUS SINENSIS Y MUSA PARADISIACA) COMO BIOADSORBENTE

infoANALÍTICA, vol. 10, núm. 2, 2022, Enero-Junio, pp. 1-27

Pontificia Universidad Católica del Ecuador  
Ecuador

DOI: <https://doi.org/10.26807/ia.v10i2.234>

- Número completo
- Más información del artículo
- Página de la revista en [redalyc.org](http://redalyc.org)



# DISMINUCIÓN DE CROMO Y COBRE EN AGUAS RESIDUALES UTILIZANDO CÁSCARAS DE NARANJA Y BANANO (*CITRUS SINENSIS* Y *MUSA PARADISIACA*) COMO BIOADSORBENTE

## REDUCTION OF CHROME AND COPPER IN WASTEWATER USING PEELS OF ORANGE AND BANANA (*CITRUS SINENSIS* AND *MUSA PARADISIACA*) AS BIOADSORBENT

Laura Moreira R.<sup>1</sup>, Juana Pilligua P.<sup>1\*</sup>, Segundo García M.<sup>2</sup>,  
Gabriel Burgos B.<sup>2</sup>, Oswaldo García V.<sup>3</sup>,  
Gema Briones P.<sup>3</sup> & Javier Prado S.<sup>3</sup>

Recibido: 23 de febrero 2022 / Aceptado: 16 de junio 2022  
DOI 10.26807/ia.v10i2.234

**Palabras clave:** aguas residuales, bioadsorción, biomasa,  
metales pesados, modelos cinéticos

**Keywords:** bioadsorption, biomass, heavy metals, kinetic models, wastewater

---

**1** Universidad Técnica de Manabí, Facultad de Ciencias Matemáticas, Físicas y Químicas, Escuela de Ingeniería Química, Laboratorio de Aguas, Portoviejo, Ecuador. (lmoreira3336@utm.edu.ec, \*correspondencia: jpilligua6820@utm.edu.ec)

**2** Universidad Técnica de Manabí, Facultad de Ciencias Matemáticas, Físicas y Químicas, Departamento de Procesos Químicos, Alimentos y Biotecnología, Portoviejo, Ecuador. (segundo.garcia@utm.edu.ec, gabriel.burgos@utm.edu.ec)

**3** Universidad Técnica de Manabí, Facultad de Ciencias Matemáticas, Físicas y Químicas, Laboratorio de Química, Portoviejo, Ecuador. (gonzalo.garcia@utm.edu.ec, gema.briones@utm.edu.ec, jprado6124@utm.edu.ec)

## RESUMEN

Debido a la búsqueda de alternativas económicas para la disminución de contaminantes en aguas residuales, se emplea como opción el uso de las cáscaras de naranja y banano como adsorbente para remover metales pesados. Los experimentos se efectuaron utilizando biomásas previamente tratadas para obtener los adsorbentes. Durante los ensayos, se variaron las condiciones de operación: pH, tiempo, cantidad de adsorbente; y como constantes: velocidad de agitación, tamaño de partícula y temperatura. Se determinó la disminución de Cr(VI) mediante colorimetría y Cu(II) por Espectrofotometría UV-Visible y la caracterización de los adsorbentes por Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR). Se aplicaron modelos cinéticos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden y Elovich. Los resultados mostraron porcentajes de remoción favorables para el Cr(VI) usando la CN (91,11 %) a pH 4, 3 g/L, 2 h y la CB (92,96 %) a pH 3, 4 g/L, 4 h. Mientras que para el Cu(II) empleando la CN (97,10 %) a pH 5,5, 5 g/L, 30 min y la CB (69,57 %) a pH 5,8, 3 g/L, 30 min, asimismo las concentraciones finales de ambos metales cumplen con la normativa TULSMAN. Se concluye que el uso de ambos bioadsorbentes disminuye metales pesados como el Cr(VI) y Cu(II) en aguas residuales domésticas.

## ABSTRACT

Due to the search for economic alternatives to reduce pollutants in wastewater, the use of orange and banana peels as adsorbents to remove heavy metals is used as an option. The experiments were carried out using previously treated biomass to obtain the adsorbents. During the tests, the operating conditions were varied: pH, time, amount of adsorbent; and as constants: stirring speed, particle size, temperature. The decrease in Cr(VI) was determined by colorimetry and Cu(II) by UV Visible spectrophotometry and the characterization of the adsorbents by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). Pseudo-first order, pseudo-second order, and Elovich kinetic models were applied. The results showed favorable removal percentages for Cr(VI) using CN (91.11%) at pH 4,3 g/L, 2 h and CB (92.96%) at pH 3, 4 g/L, 4 h. While for Cu(II) using CN (97.10%) at

pH 5.5, 5 g/L, 30 min and CB (69.57%) at pH 5.8, 3 g/L, 30 min, likewise the final concentrations of both metals are TULSMAN compliant. It is concluded that the use of both bioadsorbents reduces heavy metals such as Cr(VI) and Cu(II) in domestic wastewater.

## INTRODUCCIÓN

En la actualidad, existe una enorme preocupación debido al aumento de la contaminación de los recursos hídricos ocasionados por la presencia de algunos contaminantes, entre los que se destacan metales pesados como el cromo, plomo, cadmio, cobre, etc. El problema de la contaminación por metales tóxicos surge como resultado de actividades humanas, principalmente de la industria, la agricultura, ganadería (Vera et al., 2016) siendo uno de los más grandes problemas sonados en este siglo. Este tipo de metales permanecen permanentemente en el medio ambiente provocando una alteración dañina para todo ser vivo que conviva en dicho ecosistema.

Los iones de metales pesados en las aguas residuales son una fuente importante de contaminación del agua (Pirsalami et al., 2021). Distintos autores han mencionado sobre esta pro-

blemática recalcando con hechos según sus estudios científicos, tal es el caso del cromo, siendo un contaminante inorgánico considerablemente tóxico que entra fácilmente al agua y al suelo durante su fabricación industrial (Lv et al., 2021). En el caso del cobre, a niveles mayores de 2,0 mg/L según la OMS, pueden ocurrir efectos tóxicos.

Santander et al., (2021), demuestran que el uso de materias primas biodegradables para el desarrollo de nuevos materiales adsorbentes ha generado una gran atención por ser materiales amigables con el medio ambiente. Existen varias alternativas de tratamiento tradicionales para la retención de metales pesados, entre los que se destacan la bioadsorción. Esta es catalogada como la acumulación o aumento de la concentración de una sustancia en la frontera o región que separa dos fases común-

mente llamada interfase (Villanueva, 2017). Entre las ventajas que presenta comparadas con otras metodologías para remover metales pesados es que son de bajo costo, tienen alta eficiencia, minimizan productos químicos y lodos biológicos, no se requieren nutrientes adicionales y tienen la posibilidad de recuperar los metales (Tejada et al., 2015).

Varios materiales actúan como adsorbentes muy efectivos para eliminar metales pesados que causan toxicidad a las plantas y a todos los demás organismos vivos (Pavithra, 2021), entre ellos se encuentran la cáscara de naranja, cáscara de banano, cáscara de limón (Kelly, et al., 2012), cáscara de maní (Johnson, et al., 2002), cáscara de tamarindo (Acosta, et al., 2010), cáscara de cacao (Tejada, Villabona & Jiménez, 2017), cáscara de mandarina (Verdugo, 2017).

Los polisacáridos, proteínas y lípidos en las paredes celulares de la cáscara de naranja contienen grupos funcionales como los carboxilos, hidroxilos, amino, sulfhidrilo responsables de enlazar metales pesados en la superficie. De la misma forma, esta cá-

scara es muy buena fuente de pectina, que al ser tratada químicamente con una solución de  $\text{CaCl}_2$  ocurre un proceso de intercambio iónico metal / calcio (Muñoz, 2007). La cáscara de plátano posee compuestos fenólicos con concentraciones más altas en comparación con otras frutas. Estos compuestos fenólicos contienen propiedades antioxidantes, antimicrobianas y antibióticas (Raturi et al., 2021), incluso, cuando se seca y se muele hasta obtener un polvo muy fino, tiene la capacidad de limpiar las aguas contaminadas con metales pesados de una manera eficaz y económica (Castro, 2015).

Con los precedentes ya expuestos se fundamenta la elección de ambas cáscaras como las mejores opciones para los metales cromo y cobre, además de ser frutos característicos de la región litoral y por tal motivo su abundancia en residuos orgánicos. En el presente artículo se plantea como hipótesis el hecho de que tanto la cáscara de naranja como banano son excelentes bioadsorbente de cromo y cobre en aguas residuales.

El objetivo general fue la disminución de  $\text{Cr(VI)}$  y  $\text{Cu(II)}$  en aguas residuales

utilizando cáscaras de naranja y banana como bioadsorbentes mediante la comparación con las Normas de

calidad ambiental y descarga de efluentes del TULSMAN, Libro IV, Anexo 1 (Registro Oficial, 2015).

## MATERIALES Y MÉTODOS

### Preparación de bioadsorbentes

Se utilizaron 4 kg de cáscaras de naranja (CN) y 2 kg de cáscaras de banana (CB) obtenidas del mercado central de la parroquia Abdón Caldeón de la ciudad de Portoviejo. El proceso de preparación de los bioadsorbentes se detalla en la Figura 1.

#### *Cáscara de naranja*

Siguiendo el método propuesto por Muñoz (2007), las CN se cortaron manualmente en piezas pequeñas retirando los residuos de frutas presentes en su interior. Luego, se lavaron con agua destilada durante 20 minutos y con etanol al 96 % por otros 30 minutos para eliminar impurezas; posteriormente, se secaron con toallas caseras.

Para realizar la desmetoxilación e inducir al rompimiento intramolecular entre enlaces de hidrógeno de la celulosa generando un hinchamiento del material con la potencial saponi-

ficación de los enlaces esteres intramoleculares que ensamblan los xilanos de la hemicelulosa y otros componentes (Arias, 2019) se sumergieron las cáscaras en un vaso de precipitado de 2000 mL con NaOH (Hidróxido de Sodio) 0,1 N en placas calefactoras (Thermo Scientific™) a 75 °C, con agitación manual lenta durante 2 horas.

Terminado este proceso, se filtró y se lavó varias veces con agua destilada para eliminar los excesos de NaOH. Después, se llevó a una estufa con flujo de aire (Thermo Scientific™) a 105 °C durante 20 horas. Pasado el tiempo de secado, se llevó a un molino pulverizador (High-Speed Multi-function Comminutor 1000A), para después efectuar la reticulación de la misma en una solución de  $\text{CaCl}_2$  (cloruro de calcio) 0,2 M a pH 5. Mediante el test de jarra (PHIPPS & BIRD™) se mantuvo la mezcla en agitación constante durante 24 horas a 200 rpm. Luego, se filtró y se lavó

la mezcla varias veces con agua destilada para retirar el calcio suspendido en el medio acuoso (80,16 %), comprobado por el método de titulación con EDTA (NTE INEN 1107, 2013). Se llevó a la estufa a 105 °C

durante 3 horas. Finalmente, se tamizó el material en un tamiz de malla 250 µm (U.S.A STANDARD TESTING SIEVE - A.S.T.M. E - 11 SPECIFICATION) y se almacenó en bolsas herméticas.

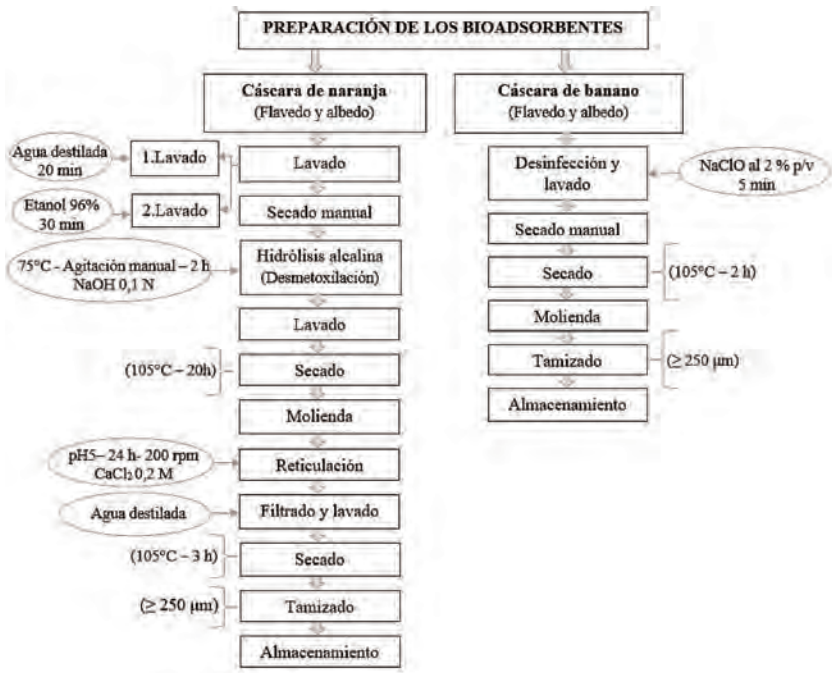


Figura 1. Esquema del proceso de preparación de las biomásas para el proceso de bioadsorción

**Cáscara de banana**

Para esta cáscara, se siguió la metodología propuesta por Arias (2019), donde se sumergieron las cáscaras en una solución de NaClO (hipoclorito

de sodio) al 2 % p/v por 5 minutos para eliminar impurezas que afecten el proceso. Inmediatamente, se secaron y se limpiaron con toallas caseras

con el fin de eliminar los restos de frutas, las partes dañadas y los extremos de la misma. Se llevó a la estufa a 105 °C durante 2 horas.

Seguidamente, se la trituro en un molino pulverizador, se pasó a un tamiz de malla 250  $\mu\text{m}$  y se guardó en bolsas herméticas.

### **Caracterización del bioadsorbente**

Se obtuvo el porcentaje de cenizas totales en una mufla (THERMOLYNE - FB1410M-Thermo Scientific™) mediante el método gravimétrico (calcínación) (NMX-F-607-NORMEX, 2011), el porcentaje de humedad en un analizador de humedad (BOECO Germany BMA 150) por el método de secado en Termobalanza (Kirk et al., 1996) y la comprobación de grupos funcionales presentes en la adsorción de los metales pesados mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) (Summit FTIR - Thermo Scientific™ Nicolet™).

### **Caracterización del agua residual**

#### ***Parámetros físicos***

Se determinaron distintos parámetros físicos presentes en el agua residual

por diferentes equipos. En un medidor multiparámetro de conductividad (inoLab®Cond 7110) se determinó la salinidad, conductividad, temperatura y sólidos disueltos totales (TDS); en un turbidímetro (2100N TURBIDIMETER HACH®) la turbiedad; y el pH en un potenciómetro (inoLab®pH 7110) y en un medidor digital (DIGITAR PH METER PEN 0.00-14.00).

#### ***Parámetros químicos***

En el agua residual también fue posible determinar diferentes parámetros químicos. En un espectrofotómetro UV-Visible (GENESYS 180 UV-Visible Spectrophotometer-Thermo Scientific™), se determinó la cantidad de nitrato ( $\text{NO}_2$ ), nitrito ( $\text{NO}_3$ ) y carbono orgánico total (C.O.T). Para la curva de calibración de  $\text{NO}_2$  se empleó una longitud de onda de 543 nm y una absorbancia de 0,011 a 0,228 nm, y para su lectura se tomó 0,5 mL de reactivo color [Sulfanilamida ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ ), etilendiamina ( $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$ ), ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$  85 %) y agua ( $\text{H}_2\text{O}$ )] en 25 mL de la muestra. La curva de calibración del  $\text{NO}_3$  se trabajó a una longitud de onda de 220 nm y en intervalos de absorbancias de 0,288 a 1,763 nm, y para la lectura se utilizó 1 mL de



ácido clorhídrico 1 N en 25 mL de la muestra. Para el C.O.T, la curva de calibración se empleó a una longitud de onda de 590 nm en intervalos de absorbancia de 0,053 a 0,231 nm, y para su lectura se tomó 1,5 de dicromato de potasio + ácido sulfúrico ( $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$ ) en 1 mL de la muestra. Para la demanda bioquímica de oxígeno de cinco días ( $DBO_5$ ) se utilizó una incubadora (HACH®MODEL 205 BOD INCUBATOR).

### **Ensayos de bioadsorción**

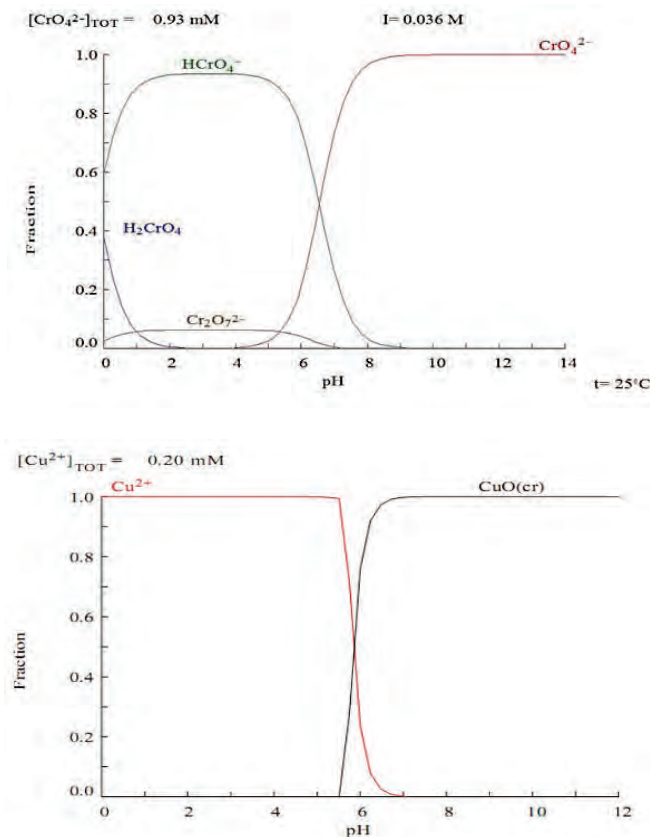
Se hicieron pruebas en tres diferentes lagunas de oxidación pertenecientes a las PTARs de la ciudad de Portoviejo, identificando al afluente de la parroquia San Plácido como la mejor opción debido a que posee la mayor concentración de los metales de interés. Las muestras fueron recogidas en el mes de noviembre 2021 y mayo 2022, siendo almacenadas según las especificaciones establecidas en la

norma NTE INEN 2169:2013: Agua. Calidad del agua. Muestreo, manejo y conservación de muestras.

La concentración inicial del Cr(VI) en el agua residual seleccionada se encontró en 0,270 mg/L. En el caso del Cu(II), se halló a una concentración inicial de 0,069 mg/L. Los experimentos de adsorción se realizaron mediante un proceso continuo tipo batch a temperatura ambiente y se optimizó cada parámetro de manera individual. Para facilitar la lectura de los ensayos, se llevaron a una centrifuga (CENTRIFUGE CN-2060) separando la biomasa del agua residual.

### ***Estudio de pH***

Se obtuvo el pH óptimo con base en el diagrama de distribución de especies por metal (Rosales, 2014; Isern & Martínez, 2011) (Figura 2) y el punto de carga cero del material adsorbente siguiendo el método powder addition (Cristiano et al., 2011)



**Figura 2. Diagrama de distribución de especies de Cr(VI)**  
 (Rosales, 2014) **y Cu(II)** (Isern & Martínez, 2011)

### **Dosis de adsorbente**

Los adsorbentes se pesaron en una balanza analítica (aeADAM®) a diferentes rangos de concentraciones, en un 1 L de agua residual. Para el Cr(VI) se trabajó con concentraciones de 1

a 6 g, mientras que el Cu(II) se manejó con concentraciones de 1 a 7 g ambas en intervalos de 1 g, a 120 rpm durante 1 hora, con los potenciales de hidrógeno óptimos en el estudio de pH.

### **Tiempo de contacto**

Las muestras se evaluaron en tiempo real hasta llegar al equilibrio. Se utilizaron concentraciones iniciales de adsorbatos (Cr(VI): 0,270 y Cu(II): 0,069 ppm), mejor pH y dosis de adsorbente en diferentes intervalos de tiempos: para Cr(VI) utilizando CN de 0 a 240 min y para CB de 0 a 360 min; para Cu(II) usando CN de 0 a 295 min y para CB de 0 a 265 min.

### **Determinación de cromo y cobre**

Los análisis de la concentración final de ambos metales se realizaron en diferentes equipos. Para el Cr(VI) se usó un colorímetro (Checker®HC Chromium VI HR-HANNA Instruments). Para el Cu(II) se utilizó una curva de calibración a una longitud de onda de 600 nm, con intervalos de absorbancias de 0,156 a 0,670 nm, colocando 1,25 mL de NH<sub>4</sub>(OH) 6 N en 25 mL de la muestra para luego ser llevadas al espectrofotómetro UV-Visible.

### **Estudio de la cinética**

Se tomaron en consideración los modelos cinéticos de pseudo primer orden:

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t})$$

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$$

pseudo segundo orden:

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t}$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

Y Elovich:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t)$$

$$q_t = \frac{1}{\alpha} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\alpha} \ln(t)$$

Donde  $q_{et}$  (mg/g) es la masa del metal adsorbido en el equilibrio y en el tiempo  $t$ ;  $k_1$  (1/min) es la constante de equilibrio de velocidad de reacción de primer orden;  $k_2$  (g/mgmin) es la constante de equilibrio de velocidad de reacción de segundo orden;  $\alpha$  (mg<sup>1</sup>min<sup>-1</sup>) es la tasa de adsorción inicial y  $\beta$  (g/mg) es la constante de desorción durante cada experimento.

Estos modelos matemáticos se desarrollaron utilizando el software de análisis de datos OriginPro.

## RESULTADOS

### Caracterización de los bioadsorbentes

En la Tabla 1 se presentan valores favorables en el porcentaje de cenizas

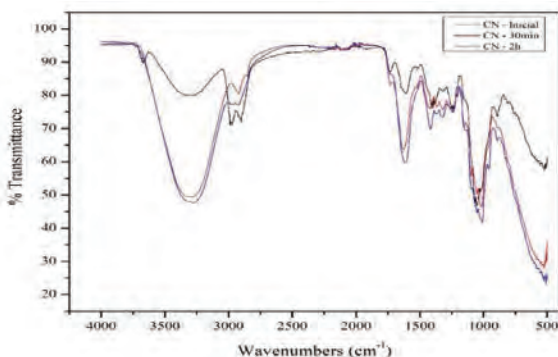
y humedad para la CN, pero para la CB existe diferencias en ambos parámetros según otras investigaciones.

**Tabla 1. Caracterización de los bioadsorbentes**

| Parámetros | CN      |                |                       | CB      |                |                               |
|------------|---------|----------------|-----------------------|---------|----------------|-------------------------------|
|            | Autores | Otros estudios | Fuente                | Autores | Otros estudios | Fuente                        |
| Cenizas, % | 3,9975  | 4,86           | Rincón, et al., 2005  | 12,859  | 11,37          | Monsalve, Medina & Ruiz, 2006 |
| Humedad, % | 9,7890  | 7,7            | Martínez et al., 2017 | 6,4126  | 10-13          | Tómala et al., 2009           |

Por medio de la técnica de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) se identificaron los grupos funcionales superficiales orgánicos de ambos adsorbentes con el fin

de conocer cuáles intervienen en la adsorción. En las Figuras 3 y 4 se presentan los espectros de infrarrojo para CN y CB antes y después del proceso de adsorción.



**Figura 3. Espectros de infrarrojos para la CN**

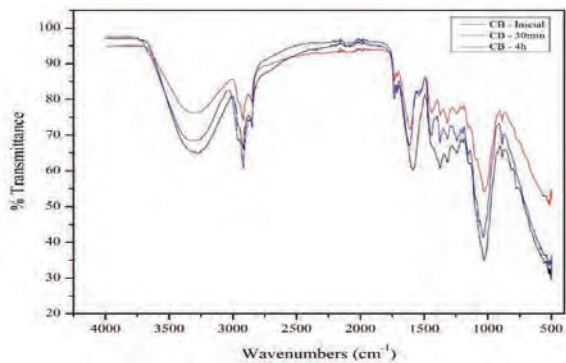


Figura 4. Espectros de infrarrojos para la CB

Caracterización del agua residual

Los datos de composición típica del agua residual fueron tomados de Metcalf and Eddy (1991), con la finalidad de identificar las posibles interferencias presentes en la misma que pue-

dan aumentar o disminuir la captación de los iones metálicos (Tabla 2). En la Tabla 3 se logró determinar los parámetros fisicoquímicos del agua residual para ambas biomasas con los mejores resultados de Cr(VI) y Cu(II) después del tratamiento.

Tabla 2. Parámetros fisicoquímicos del agua residual antes del tratamiento

| Parámetros                             | Resultados | Composición típica del agua residual ** |                 |       |
|----------------------------------------|------------|-----------------------------------------|-----------------|-------|
|                                        |            | Fuerte                                  | Media           | Débil |
| pH*                                    | 7,88       |                                         | 6,5-9           |       |
| TDS, mg/L                              | 723        | 850                                     | 500             | 250   |
| Salinidad, %                           | 0,7        |                                         | No fija límites |       |
| Conductividad, µS/cm                   | 1445       |                                         | No fija límites |       |
| Temperatura, °C                        | 27         |                                         | No fija límites |       |
| Turbiedad, NTU                         | 1163       |                                         |                 |       |
| C.O.T, mgC/L                           | 146,79     |                                         |                 |       |
| NO <sub>2</sub> , mg/L                 | 0,080      | 0                                       | 0               | 0     |
| NO <sub>3</sub> , mg/L                 | 32,97      | 0                                       | 0               | 0     |
| DBO <sub>5</sub> , mgO <sub>2</sub> /L | 591        | 300                                     | 200             | 100   |

\*Parámetro adimensional; \*\*Datos de composición típica del A.A.R.R. tomados de METCALF AND EDDY (1991);  
—No se encuentra el límite para dicho parámetro en la norma evaluada.

**Tabla 3. Parámetros fisicoquímicos después del tratamiento para ambas biomásas**

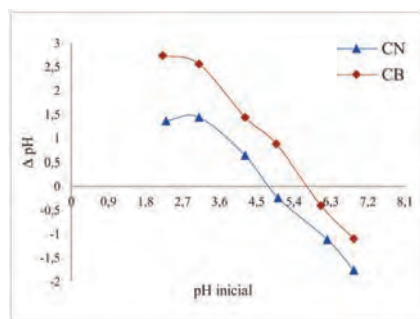
| Parámetros                             | Cr-CN | Cr-CB  | Cu-CN | Cu-CB | Límites                   | Normativa            |
|----------------------------------------|-------|--------|-------|-------|---------------------------|----------------------|
| pH*                                    | 4,01  | 3,26   | 5,50  | 5,80  | 6-9                       |                      |
| TDS, mg/L                              | 1285  | OFL    | 1021  | OFL   | No fija límites           |                      |
| Salinidad, %                           | 1,3   | 2,4    | 1,0   | 4,9   | No fija límites           |                      |
| Conductividad, ms/cm                   | 2,57  | 4,43   | 2,04  | 8,78  | No fija límites           | LD9**                |
| Temperatura, °C                        | 26,4  | 26,2   | 26,8  | 26,2  | Condición natural $\pm 3$ |                      |
| Turbiedad, NTU                         | 654   | 684    | 695   | 389   | No fija límites           |                      |
| Nitrito NO <sub>2</sub> , mg/L         | 0,115 | 0,159  | 0,144 | 0,123 | 10                        |                      |
| Nitrato NO <sub>3</sub> , mg/L         | 23,03 | 92,58  | 28,11 | 78,52 | 10                        | LD12**               |
| C.O.T, mgC/L                           | 41,68 | 133,92 | 51,98 | 76,39 | 80 - 300                  | Metcalf & Eddy, 1995 |
| DBO <sub>5</sub> , mgO <sub>2</sub> /L | 211   | 350    | 234   | 387   | 100                       | LD9**                |

\*Parámetro adimensional; OFL significa fuera del rango; \*Límite de Descarga a un cuerpo de agua dulce.  
Anexo 1 del libro VI de TULSMAN. Tabla 9 y 12

## Comportamiento de bioadsorción

### Efecto del pH

Se realizó la medida del punto de carga cero para cada bioadsorbente (Figura 5), donde se evidenció que el  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  para CN fue de 4,8 y para CB de 5,7 relacionando estos valores con los diagramas de distribución de especies de Cr(VI) y Cu(II) (Figura 2) en disolución acuosa en función del pH, obteniendo así pH ideales para la bioadsorción.



**Figura 5. Punto de carga cero de CN y CB**

### Efecto de dosis de adsorbentes

Se analizó el porcentaje de remoción en función de la dosis del adsorbente durante 1 hora con una velocidad de agitación de 120 rpm, obteniendo resultados favorables para el Cr(VI), (Fi-

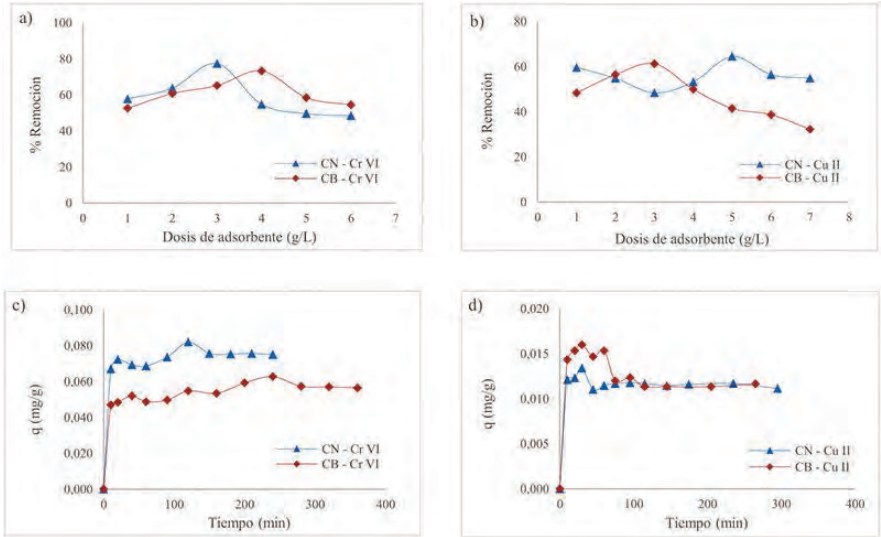
gura 6a) con CN, pH 4 en 3 g y para CB, pH 3 en 4 g, mientras que, para Cu(II) (Figura 6b), empleando la CN, pH 5,5 en 5 g y CB, pH 5,8 en 3 g.

**Efecto del tiempo de contacto**

El proceso de adsorción de los metales ocurre en diferentes tiempos. Como se observa en la Figura 6c, para el Cr(VI) usando CN obtuvo un máximo de remoción de 91,11 % en 120 minutos y la CB un 92,96 % en 240 minutos. Para el Cu(II) (Figura

6d), el mejor tiempo de contacto para ambos bioadsorbentes se dio a los 30 minutos, donde la CN obtuvo un 97,10 % de remoción, mientras que, en la CB, alcanzó un 69,57 % de remoción.

Con los resultados mostrados en la Tabla 4 se evidencia buena eficiencia de remoción a excepción del Cu(II) para la CB que posee un porcentaje bajo



**Figura 6. Dosis del adsorbente a) Cr(VI) y b) Cu(II); tiempo de contacto c) Cr(VI) y d) Cu(II)**

**Tabla 4. Mejores resultados en remoción de Cr(VI) y Cu(II)**

| Metal | Biomasa | Condiciones           | Remoción % | Concent. (mg/L) | Límite permisible (mg/L) | Normativa* |
|-------|---------|-----------------------|------------|-----------------|--------------------------|------------|
| Cr VI | CN      | pH 4 - 3g/L - 2h      | 91,11      | 0,022           | 0,5                      | Dentro     |
|       | CB      | pH 3 - 4g/L - 4h      | 92,96      | 0,019           | 0,5                      | del límite |
| Cu II | CN      | pH 5,5 - 5g/L - 30min | 97,10      | 0,010           | 1,0                      | permisible |
|       | CB      | pH 5,8 - 3g/L - 30min | 69,57      | 0,032           | 1,0                      |            |

\*Tabla 9. Límite de Descarga a un cuerpo de agua dulce. Anexo 1 del libro VI de TULSMAN

## Estudio de la cinética

Los parámetros y ajustes de los modelos cinéticos utilizados se muestran en la Tabla 5 y Figura 7, donde el modelo cinético de Elovich se ajusta

mejor a los datos experimentales de Cr(VI) en ambas cáscaras, mientras que el Cu(II), se interpretó mejor en el modelo cinético pseudo segundo orden linealizado. (Tabla 6).

**Tabla 5. Cinética pseudo primer orden, pseudo segundo orden y Elovich**

| Adsorbato | Adsorbente | Pseudo primer orden (PPO) |                |                | Pseudo segundo orden (PSO) |                       |                | Elovich               |           |                |
|-----------|------------|---------------------------|----------------|----------------|----------------------------|-----------------------|----------------|-----------------------|-----------|----------------|
|           |            | q <sub>e</sub>            | K <sub>1</sub> | R <sup>2</sup> | q <sub>e</sub>             | K <sub>2</sub>        | R <sup>2</sup> | α                     | β         | R <sup>2</sup> |
| Cr (VI)   | CN         | 0,0775                    | 0,1790         | 0,9794         | 0,0799                     | 5,3333                | 0,9917         | 2389,2481             | 231,0721  | 0,9925         |
|           | CB         | 0,0579                    | 0,1740         | 0,9674         | 0,0596                     | 6,4313                | 0,9867         | 1116,7298             | 304,9730  | 0,9949         |
| Cu (II)   | CN         | 0,0118                    | 7,5046         | 0,9649         | 0,0118                     | 4,04x10 <sup>43</sup> | 0,9649         | 9,49x10 <sup>37</sup> | 8561,2180 | 0,9564         |
|           | CB         | 0,0132                    | 10,8375        | 0,8017         | 0,0132                     | 4,42x10 <sup>42</sup> | 0,8017         | 5,06x10 <sup>44</sup> | 8787,3412 | 0,7819         |



Tabla 6. Modelos cinéticos linealizados para Cu(II)

| Adsorbente     | CN             |                |                | CB             |                |                |
|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
|                | R <sup>2</sup> | q <sub>e</sub> | k <sub>2</sub> | R <sup>2</sup> | q <sub>e</sub> | k <sub>2</sub> |
| PPO Lineal     | 0,4052         | —              | —              | 0,5610         | —              | —              |
| PSO Lineal     | 0,9989         | 0,0113         | -45,9670       | 0,9964         | 0,0112         | -15,3346       |
| Elovich Lineal | 0,2187         | —              | —              | 0,5809         | —              | —              |

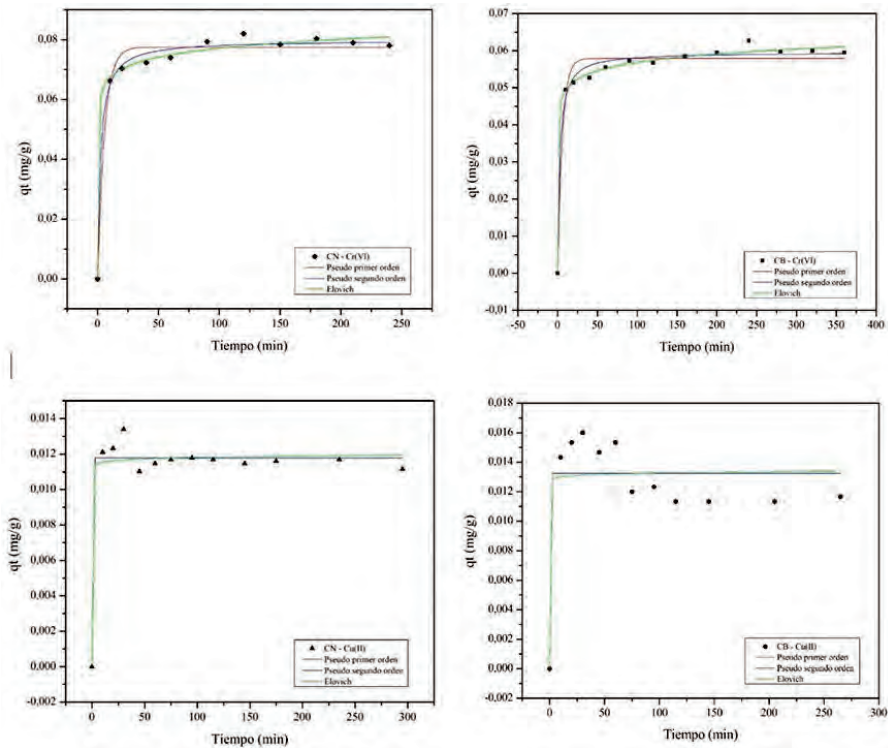


Figura 7. Cinética de pseudo primer orden, pseudo segundo orden y Elovich en la adsorción de metales con CN y CB

## DISCUSIÓN

### Caracterización de los bioadsorbentes

En la Tabla 1 se observa la caracterización obtenida de ambas cáscaras, donde el porcentaje de cenizas para la CN y CB se asemeja a los estudios de Rincón et al., (2005) y Monsalve, Medina & Ruiz (2006) respectivamente, siendo resultados favorables ya que los porcentajes de cenizas altos no resultan efectivos para la bioadsorción pues la presencia de impurezas interfiere en dicho proceso.

De la misma forma, el porcentaje de humedad de la CN y CB comparadas con otras investigaciones (Martínez et al., 2017; Tómalá et al., 2009) se encuentran dentro de los rangos normales. Este parámetro es un factor fundamental ya que al existir un bajo contenido de este se favorecen los procesos de bioadsorción, puesto que se conserva bien el material en el tiempo y se facilita la obtención de partículas más finas y homogéneas. Además, valores altos de humedad pueden presentar crecimiento bacteriano y formación de aglomerados (Cardona, Cabaña & Zepeda, 2013).

### Análisis de infrarrojo

En la Figura 3 correspondiente a la CN se aprecian los espectros infrarrojos antes y después del proceso de adsorción. Antes del tratamiento, los picos comprendidos en torno a  $3261,51\text{ cm}^{-1}$  corresponden a la vibración de estiramiento de los enlaces O-H de alcoholes, fenoles y ácidos carboxílicos presentes en la pectina, celulosa, hemicelulosa y lignina, es por esto que poseen grupos hidroxilo libres en la superficie del adsorbente (Gnanasambandam & Proctor, 2000). En los picos  $2980,12$  y  $2911,50\text{ cm}^{-1}$  aparecen bandas ligadas al enlace de estiramiento C-H de grupos metilo, metileno y grupos metoxi. Los picos de  $1738,51$  a  $1605,93\text{ cm}^{-1}$  revelan la presencia de los grupos éster carbonilo C=O presentes en los grupos carboxilo ( $-\text{COOH}$ ,  $-\text{COOCH}_3$ ) de la pectina, hemicelulosa y lignina (Romero, 2013) y C=C debido a la presencia de benceno o anillos aromáticos presentes en la lignina (Feng, Guo, & Liang, 2009). Los picos entre  $1400$  y  $1200\text{ cm}^{-1}$  pueden deberse al estiramiento simétrico de  $-\text{COO}$  de la pectina. El

pico alrededor de  $1050,05\text{ cm}^{-1}$  corresponde a la vibración de estiramiento de enlaces C-OH de alcoholes y ácidos carboxílicos (Guo et al., 2010).

Al comparar los espectros antes y después del proceso de adsorción, se visualiza que los picos después del tratamiento muestran un aumento en la intensidad de las bandas a excepción del pico comprendido en los enlaces C-H que aparecen entre la región  $2850\text{ a }3000\text{ cm}^{-1}$ . Además, existió un cambio en los picos correspondiente a la vibración C=C, lo que indica variación en la energía de unión del grupo funcional y, por ende, se confirma la participación de grupos ácidos carboxílicos en la unión de iones de Cr(VI) y los grupos funcionales hidroxilo y carbonilo en la unión de Cu(II), resultados que se asemejan a la investigación de Tejada et al., (2015) & Tejada et al., (2017). En el caso de la CB sin tratar mostrada en la Figura 4, el pico ancho dado en  $3267,37\text{ cm}^{-1}$  corresponde a las vibraciones O-H, debido al estiramiento de alcoholes, fenoles y ácidos carboxílicos presentes en la pectina, celulosa y lignina, estableciendo hidroxilos libres (Castro,

2015). El pico que se observa en  $1585,68\text{ cm}^{-1}$  con vibraciones de flexión e intensidad media corresponde a N-H de las aminas primarias. El pico alrededor de  $2910,53\text{ cm}^{-1}$  se le da a las vibraciones C-H de grupos metoxi, mientras que el pico observado en  $1729,35\text{ cm}^{-1}$  pertenece al estiramiento carbonilo C=O que puede ser por las vibraciones de los grupos carboxilos de la pectina y la lignina. Los picos dados entre  $1582,30\text{ cm}^{-1}$  pueden relacionarse con las vibraciones del anillo aromático de la lignina, y los picos entre  $1374,99\text{ y }1240,96\text{ cm}^{-1}$  se atribuyen a la flexión C-H asociados con la celulosa y hemicelulosa. Por último, los picos alrededor de  $1027,87\text{ cm}^{-1}$  pertenecen al estiramiento de enlaces C-O (Moron, 2018).

Comparando los espectros dados con las mejores adsorciones, donde existe pequeñas desviaciones en las frecuencias de bandas, se puede decir que los picos correspondientes a las vibraciones C=O de los grupos carboxílicos, además de otros grupos funcionales como los hidroxilos y las aminas, se involucran en el mecanismo de unión de los metales Cr(VI) y Cu(II).

## Caracterización del agua residual

En la Tabla 2 se visualiza que el pH se encuentra dentro del rango establecido de una composición propia del agua residual, en tanto que los TDS poseen una contaminación de media a fuerte. El  $\text{DBO}_5$  se ubica en un alto grado de contaminación, sin embargo, en la Tabla 3, después de aplicar los bioadsorbentes, los valores disminuyen debido a que la CN y CB actúan como floculantes orgánicos naturales por su contenido de polisacáridos y derivados de la celulosa según investigaciones de Mendoza & Santana (2021), y en particular, la CN obtuvo valores más bajo debido a que ésta acidifica la mezcla e incrementa la formación de flóculos aglomerados en una fase liviana según el estudio de Campo et al., (2018). Los otros parámetros mostrados en la Tabla 2 no poseen límites según la normativa evaluada, puesto que varían según la ubicación, hora y clima.

## Ensayos de bioadsorción

### *Efecto del pH*

El pH es una de las variables más importantes en la adsorción de iones metálicos presentes en solución

acuosa, ya que los iones de hidrógeno son grandes competidores de adsorbatos e intervienen en el tipo de variedad iónica de los metales y en la ionización de los grupos funcionales superficiales. Dentro de la investigación, los pH para ambas cáscaras fueron elegidos basándose en el diagrama de distribución de especies (Figura 2) y el punto de carga cero (CN: Pzc 4,80) y (CB: Pzc 5,7) (Figura 5), lo cual demuestra que, en condiciones de pH de la disolución inferior al punto neutro del material, la superficie del adsorbente será cargada positivamente, facilitando el enlace con aniones, como en el caso del  $\text{Cr(VI)}$ , que se encuentra presente como  $\text{HCrO}_4^-$  y  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ . Por el contrario, si el pH de la disolución es superior al punto neutro del material, la carga superficial del adsorbente es negativa y favorecerá la unión de cationes, como el  $\text{Cu(II)}$ .

### *Efecto de dosis de adsorbente*

La concentración del bioadsorbente influye dentro de la adsorción, ya que, a dosis altas, la eliminación del metal se ve afectada por la agregación parcial entre los sitios de unión activos disponibles (Anwar et al., 2010) siendo reflejado en las Figuras

6a y 6b, donde se observa la máxima remoción para cada metal que luego tiende a bajar o mantenerse constante y esto puede deberse a la poca disponibilidad de sitios activos.

### ***Efecto del tiempo de contacto***

La reacción de bioadsorción de metales pesados normalmente se completa en un intervalo de tiempo reducido, alcanzándose el equilibrio en pocas horas (Sanchis, 2010) como fue el caso del Cr(VI), pero el Cu(II) logró un tiempo mucho más corto en la adsorción, debido a que los iones metálicos encuentran los sitios de unión activos vacantes, obteniendo una adsorción rápida; con el paso del tiempo, el sitio de unión se vuelve limitado y los sitios superficiales restantes son difíciles de ser ocupados por iones de cobre debido a la formación de fuerzas repulsivas entre el metal en la superficie sólida y la fase líquida (Srivastava et al., 2006; Achak et al., 2009). Según la investigación se deduce que el pH influyó en disposición de iones  $\text{Cu}^{2+}$  libres que ya no pudieron adherirse en la superficie del material.

Los resultados mostrados en la Tabla 4 evidencian buenos porcentajes de

remoción de las dos cáscaras. En el caso del Cr(VI), para la CN obtuvo un porcentaje de remoción de 91,11 %, siendo mejor que los conseguidos en la investigación de Pinzón & Cardona (2010). Para la CB, se logró una remoción del 92,96 %, resultado casi similar a la investigación de Memon et al., (2009). Para el Cu(II) se obtuvo un porcentaje de remoción del 97,10 % empleando la CN, superando el resultado obtenido en el estudio de Afolabi et al., (2021). La CB obtuvo un porcentaje de remoción de 69,57 %, siendo bajo comparado con los estudios de Hossain et al., (2012), y esto se pudo deber a que no se pudo mantener constante el pH durante el tiempo de adsorción ya que era muy inestable en su medición.

### **Cinética**

Al realizar los ajustes de datos experimentales, se evidencia que para el metal Cr(VI) en ambas cáscaras el modelo de Elovich es el que mejor describe el proceso de adsorción, criterio que coincide con otras investigaciones como la realizada por Tejada et al., (2015). El modelo asume que la tasa de adsorción de soluto disminuye exponencialmente a me-

didada que aumenta la cantidad de soluto adsorbido (Kajjumba, et al., 2018). Mientras que, para la adsorción de Cu(II) se ajusta el modelo de pseudo segundo orden, representación similar al modelo obtenido por Chalco (2018). El modelo PSO asu-

me que la tasa de adsorción de soluto es proporcional a los sitios disponibles en el adsorbente y la velocidad de reacción depende de la cantidad de soluto en la superficie del adsorbente (Kajjumba et al., 2018).

## CONCLUSIÓN

Se disminuyó el Cr y Cu en aguas residuales utilizando las cáscaras de naranja y banano como adsorbentes, logrando buenos resultados en cada ensayo de bioadsorción. Se obtuvo un 91,11 % de máxima adsorción para el Cr(VI) utilizando la CN, a pH 4, en un tiempo de 2 horas y una relación de 3 g/L, mientras que, para la CB, se consiguió un máximo porcentaje de remoción del 92,96 % para un pH de 3, tiempo de 4 horas y una relación de 4 g/L. Por el contrario, para la adsorción de Cu(II) empleando la CN, se consiguió obtener un porcentaje máximo de remoción de 97,10 % a un pH de 5,5 en un tiempo de 30 min y con una concen-

tración de 5 g/L, en tanto que, para la CB, a pH 5,8 en un tiempo de 30 min y con una concentración de 3 g/L se consiguió un 69,57 % de remoción; a partir de estos resultados se comprobó que la adsorción de Cr(VI) es mejor para las dos cáscaras. Sin embargo, el Cu(II) tuvo una excelente remoción en la CN, pero en la CB no tanta debido a que fue más difícil mantener el predominio del ion metálico.

El modelo de Elovich se describe mejor para el Cr(VI) en ambas cáscaras, mientras que, para la adsorción de Cu(II) se ajusta el modelo de pseudo segundo orden.

## LISTA DE REFERENCIAS

- Achak, M., Hafidi, A., Ouazzani, N., Sayadic, S., & Mandi, L. (2009). Low cost biosorbent banana peel for the removal of phenolic compounds from olive mill wastewater: Kinetic and equilibrium studies. *Journal of Hazardous Materials*, 166(1), 117-125.
- Acosta, I., López, V., Coronado, E., Cárdenas J., & Martínez, V. (2010). Remoción de cromo (VI) en solución acuosa por la biomasa de la cascara de tamarindo. *BioTecnología*, 14(3), 11-20. <https://docplayer.es/30136247-Remocion-de-cromo-vi-en-solucion-acuosa-por-la-biomasa-de-la-cascara-de-tamarindo-tamarindus-indica.html>
- Afolabi, F., Musonge, P., & Bakare, B. (2021). Application of the Response Surface Methodology in the Removal of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$  from Aqueous Solutions Using Orange Peels. *Scientific African*, 13(1). <https://doi.org/10.1016/j.sciaf.2021.e00931>
- Anwar, J., Shafique, U., Zaman, W., Salman, M., Dar, A., & Anwar, S. (2010). Removal of Pb (II) and Cd (II) from water by adsorption on peels of banana. *Bioresource Technology*, 101(6), 1752-1755. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.10.021>
- Arias, L. (2019). *Evaluación de la capacidad de remoción de Cr (VI) en solución con una mezcla de cáscara de naranja y cáscara de banano como bioadsorbente* [Tesis de grado]. Universidad de La Salle, Bogotá, Colombia. [https://ciencia.lasalle.edu.co/cgi/viewcontent.cgi?article=2111&context=ing\\_ambiental\\_sanitaria](https://ciencia.lasalle.edu.co/cgi/viewcontent.cgi?article=2111&context=ing_ambiental_sanitaria)
- Campo, Y., Delgado, A., Roa, Y., Mora, G., & Carreño, J. (2018). Evaluación preliminar del efecto de quitosano y cáscara de naranja en la coagulación – floculación de aguas residuales. *Revista U.D.C.A Actualidad & Divulgación Científica*, 21(2), 565-572.
- Cardona, A., Dulce, C., & Zepeda, A. (2013). Evaluación del poder biosorbente de cáscara de naranja para la eliminación de metales pesados, Pb (II) y Zn (II). *Revista Académica de la FI-UADY*, 17(1), pp. 1-9.

- Castro, B. (2015). *Uso de la cáscara de banano (Musa Paradisiaca) maduro deshidratada (seca) como proceso de bioadsorción para la retención de metales pesados, plomo y cromo en aguas contaminadas* [Tesis de Grado]. Universidad de Guayaquil, Guayaquil, Ecuador. [http://repositorio.ug.edu.ec/bitstream/redug/8641/1/Uso%20de%20cascara%20de%20banano\\_Dr.%20Castro.pdf](http://repositorio.ug.edu.ec/bitstream/redug/8641/1/Uso%20de%20cascara%20de%20banano_Dr.%20Castro.pdf)
- Chalco, Y. (2018). *Adsorción de plomo (Pb) y cobre (Cu) con biomasa de la cáscara de plátano Musa Paradisiaca en efluentes de la unidad minera Carahuacra, Yauli-La Orolla* [Tesis de grado]. Universidad Nacional del Centro del Perú, Perú.
- Cristiano, E., Hu, Y., Siegfried, M., Kaplan, D., & Nitsche, H. (2011). A comparison of point of zero charge measurement methodology. *Clays and Clay Minerals*, 59(2), pp. 107-115.
- Feng, N., Guo, X., & Liang, S. (2009). Adsorption study of copper (II) by chemically modified orange peel. *Journal of Hazardous Materials*, 164(2), pp. 1286-1292.
- Gnanasambandam, R., & Proctor, A. (2000). Determination of pectin degree of esterification by diffuse reflectance Fourier transform. *Infrared spectroscopy. Food Chem*, 68(1), pp. 327-332.
- Guo, S., Liang, S., Feng, N., & Tian, Q. (2010). Isotherms, kinetics and thermodynamic studies of adsorption of  $\text{Cu}^{2+}$  from aqueous solutions by  $\text{Mg}^{2+}/\text{K}^{+}$  type orange peel adsorbents. *Journal of Hazardous Materials*, 174(1-3), pp. 756-762.
- Hossain, M., Ngo h., Guo, W., & Nguyen, T. (2012). Removal of copper from Water by Adsorption onto Banana Peel as Bioadsorbent. *Int. J. of Geomate*, 2(2), 227-234.
- Isern, R., & Martínez, P. (2011). *Estudio experimental de la movilidad de metales pesados en sedimentos de la cuenca del Jequetepeque, Perú* [Tesis de Grado]. Universidad Peruana de Ciencias Especializadas, Peru. [https://upcommons.upc.edu/bitstream/handle/2099.1/12248/Anexo\\_B-C.pdf?sequence=3&isAllowed=y](https://upcommons.upc.edu/bitstream/handle/2099.1/12248/Anexo_B-C.pdf?sequence=3&isAllowed=y)
- Johnson, P., Watson, M., Brown, J., & Jefcotal. (2002). I. Peanut Hull Pellets as a single use sorbent for the capture of Cu (III) from waste water. *Water Mangement*, 22(5), 471 - 480. <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/12092755/>



- Kajjumba, G., Emik, S., Ongen, H., Ozcan, K., & Aydin, S. (2018). Modelling of adsorption kinetic processes-Error, theory and application. *Advanced Sorption Process Applications*. <https://www.intechopen.com/chapters/63161>
- Kelly, K., Cerro, M., Reyna, S., Bandala, E., & Sánchez, J. (2012). Biosorption of heavy metals in polluted water, using different waste fruit cortex. *Phys. Chem. Earth, Parts A/B/C*, 37-39(1), 26-29. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1474706511000507>
- Kirk, S., Sawyer, R., & Egan, H. (1996). *Composición y análisis de alimentos de Pearson* (2 ed.). México: CECSA.
- Lv, F., Cong, Y., Tong, X., Peng, Y., & Zheng, Y. X. (2021). The crystallization behavior and Stability of Chromite Synthesized in Chromium-containing wastewater at room Temperature. *Engineering*. <https://doi.org/10.1016/j.eng.2020.12.018>
- Martínez, E., Navarro, A., Vera, O., & Ávila, R. (2017). Caracterización fisicoquímica de desechos de naranja (*Citrus Sinensis*) y lechuga (*Lactuca Sativa*). *Revista de Energía Química y Física*, 4(10), 49-56. [https://www.ecorfan.org/bolivia/researchjournals/Energía\\_Química\\_y\\_Física/vol4num10/Revista\\_de\\_Energ%C3%ADa\\_Qu%C3%ADmica\\_y\\_F%C3%ADsica\\_V4\\_10\\_6.pdf](https://www.ecorfan.org/bolivia/researchjournals/Energía_Química_y_Física/vol4num10/Revista_de_Energ%C3%ADa_Qu%C3%ADmica_y_F%C3%ADsica_V4_10_6.pdf)
- Memon, J., Memon, S., Bhanger, M., Turki, A., Hallam, K., & Allen, G. (2009). Banana peel: A green and economical sorbent for the selective removal of Cr (VI) from industrial wastewater. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 10(2), 232-237. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2008.12.032>
- Mendoza, N., & Santana, F. (2021). *Evaluación de la remoción de DQO y tensoactivos usando un biopolímero de cáscara de plátano como floculante previo a un tratamiento anaerobio* [Tesis de Grado]. Universidad Politécnica Salesiana, Quito, Ecuador. <https://dspace.ups.edu.ec/bitstream/123456789/19933/1/UPS%20-%20TTS307.pdf>
- Metcalf & Eddy. (1995). *Ingeniería de aguas residuales: tratamiento, vertido y reutilización*. (Vol. 1, 2 ed.). España: McGrawHill.

- Monsalve, J., Medina, V., & Ruiz, A. (2006). Producción de etanol a partir de la cáscara de banano y de almidón de yuca. *Dyna*, 73(150), 21-27. <http://www.scielo.org.co/pdf/dyna/v73n150/a02v73n150.pdf>
- Moron, E. (2018). *La cáscara de plátano como adsorbente de metales pesados*. <https://steemit.com/stem-espanol/@emiliomoron/la-cascara-de-platano-como-adsorbente-de-metales-pesados>
- Muñoz, J. (2007). *Biosorción de plomo (II) por cáscara de naranja "citrus cinensis" pre-tratada* [Tesis de grado]. Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima, Perú. [https://cybertesis.unmsm.edu.pe/bitstream/handle/20.500.12672/391/Mu%c3%b1oz\\_cj.pdf?sequence=1&isAllowed=y](https://cybertesis.unmsm.edu.pe/bitstream/handle/20.500.12672/391/Mu%c3%b1oz_cj.pdf?sequence=1&isAllowed=y)
- Norma Mexicana. NMX-F-608-NORMEX-2011- (2011). *Alimentos-Determinación de proteínas en alimentos-Métodos de ensayo(prueba)*. México: Semarnat, Secretaría de Economía.
- NTE INEN 1107. (2013). *Agua. Determinación de calcio. Método EDTA*.
- NTE INEN 2169. (2013). *Agua. Calidad del agua. Muestreo, manejo y conservación de muestras*.
- Pavithra, S., Thandapani, G., Sugashini, S., Sudha, P., Alkhamis, H., Alrefaei, G., & Almutairi, M. (2021). Batch adsorption studies on Surface tailored chitosan/orange peel hydrogel composite for the removal of Cr (VI) and Cu (II) ions from synthetic wastewater. *Chemosphere*, 271. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129415>
- Pinzón, M., & Cardona, A. (2010). Influencia del pH en la bioadsorción de Cr (III) sobre cáscara de naranja: Determinación de condiciones de operación en proceso discontinuo. *Revista de la Facultad de Ciencias Básicas*, 8(1). <https://www.redalyc.org/pdf/903/90315226003.pdf>
- Pirsalami, S., Bagherpour, S., Bahrololoom, M., Riaz, M. (2021). Adsorption efficiency of glycyrrhiza glabra root toward heavy metal ions: Experimental and molecular dynamics simulation study on removing copper ions from wastewater. *Separation and Purification Technology*, 275(2), 199-215. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119215>

- Raturi, P., Panwar, V., & Singh, S. (2021). Characterization of banana peel ionic polymer membrane by using polynomial regression. *Materialstoday: Proceedings*. 46(20), 10821-10823. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.01.719>
- Registro oficial (13 de febrero de 2015). Edición especial N° 270 de 13 de febrero de 2015. *Acuerdo ministerial N° 028: Sustitúyase el libro VI del texto Unificado de Legislación Secundaria*. Quito, Pichincha Ecuador: Registro Oficial.
- Rincón, A., Vásquez, A., Padilla, M., & Fanny, C. (2005). Composición química y compuestos bioactivos de las harinas de cáscara de naranja (*citrus sinensis*), mandarina (*citrus reticulata*) y toronja (*citrus paradisi*) cultivadas en Venezuela. *ALAN*, 55(3), 305-310. [http://ve.scielo.org/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0004-06222005000300013](http://ve.scielo.org/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0004-06222005000300013)
- Romero, L. (2013). *Preparación y uso de cáscara de naranja como biosorbente para la remoción de compuestos orgánicos* [Tesis de grado]. Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, S.C, México.
- Rosales, C. (2014). *Estudio de la remoción de Cr (VI) presente en soluciones acuosas empleando un silicato natural y modificado* [Tesis de grado]. Universidad Autónoma del Estado de México, México.
- Sanchis, M. (2010). *Eliminación de metales pesados en aguas mediante bioadsorción. Evaluación de materiales y modelación del proceso* [Tesis doctoral]. Universidad de Valencia, Valencia, España
- Santander, P., Butter, B., Oyarce, E., Yáñez, M., Ping, L., & Sánchez, J. (2021). Lignin-based adsorbent materials for metal ion removal from wastewater: A review. *Industrial Crops and Products*, 167(1), 113-520. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.113510>
- Srivastava, V., Mall, I., & Mishra, I. (2006). Equilibrium modelling of single and binary adsorption of cadmium and nickel onto baggase fly ash. *Chemical Engineering Journal*, 117(1), 79-91. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2005.11.021>

- Tejada, C., Villabona, A., & Garcés, L. (2015). Adsorción de metales pesados en aguas residuales usando materiales de origen biológico. *TecnoLógicas*, 18(34), 109-123. <http://www.scielo.org.co/pdf/teclo/v18n34/v18n34a10.pdf>
- Tejada, C., Villabona, A., & Jiménez, M. (2017). Remoción de cromo hexavalente sobre residuos de cacao pretratados químicamente. *Rev. U.D.C.A. Act. & Div. Cient*, 20(1), 139-147. <http://www.scielo.org.co/pdf/rudca/v20n1/v20n1a16.pdf>
- Tómala, J., Mancero, R. & Pisco, J. (2009). *Análisis de factibilidad al proceso de elaboración de harina de banano para balanceado en la provincia de Guayas año 2009* [Tesis de grado]. Escuela Superior Politécnica del Litoral, Guayaquil, Ecuador. <http://www.dspace.espol.edu.ec/bitstream/123456789/5403/1/D-38615.pdf>
- Vera, L., Uguña, M., García, N., Flores, M., & Vázquez, V. (2016). Eliminación de los metales pesados de las aguas residuales mineras utilizando el bagazo de caña como biosorbente. *AFINIDAD LXXIII*, 573(1), 43-49. <https://raco.cat/index.php/afinidad/article/view/308436/398451>
- Verdugo, J. (2017). *Bioadsorción de iones de plomo y cromo procedentes de aguas residuales utilizando la cáscara de la mandarina (Citrus Retricuata Var. Clementina)* [Tesis de grado]. Universidad Politécnica Salesiana, Cuenca, Ecuador. <https://dspace.ups.edu.ec/bitstream/123456789/14249/1/UPS-CT007003.pdf>
- Villanueva, A. (2017). *Estudio de la remoción de Cromo hexavalente presente en solución acuosa, empleando la biomasa de la Musa Paradisiaca como biosorbente* [Tesis de grado]. Universidad Autónoma del Estado de México, Toluca, México. <http://ri.uaemex.mx/handle/20.500.11799/67625>