



UNIVERSIDAD AGRARIA DEL ECUADOR
FACULTAD DE CIENCIAS AGRARIAS
CARRERA DE INGENIERÍA AMBIENTAL

**EVALUACIÓN DEL MESOCARPIO DE *Citrus sinensis* Y
Citrus limon EN TRATAMIENTO DE EFLUENTES
INDUSTRIALES CON PRESENCIA DE PLOMO Y CROMO**
PROYECTO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO

Trabajo de titulación presentado como requisito para la obtención del título de
INGENIERO AMBIENTAL

AUTOR
BASTIDAS MUENTES LEISSY GEOMARA
SAGUAY ROQUE CRISTEL MARIANA

TUTOR
ING. QUÍM. MUÑOZ NARANJO DIEGO IVÁN, M.Sc

GUAYAQUIL – ECUADOR

2022



UNIVERSIDAD AGRARIA DEL ECUADOR
FACULTAD DE CIENCIAS AGRARIAS
CARRERA DE INGENIERÍA AMBIENTAL

APROBACIÓN DEL TUTOR

Yo, MUÑOZ NARANJO DIEGO, docente de la Universidad Agraria del Ecuador, en mi calidad de Tutor, certifico que el presente trabajo de titulación: EVALUACIÓN DEL MESOCARPIO DE *Citrus sinensis* Y *Citrus limon* EN TRATAMIENTO DE EFLUENTES INDUSTRIALES CON PRESENCIA DE PLOMO Y CROMO, realizado por las estudiantes BASTIDAS MIENTES LEISSY GEOMARA; con cédula de identidad N° 0953581956 y SAGUAY ROQUE CRISTEL MARIANA; con cédula de identidad N° 0954648986 de la carrera INGENIERÍA AMBIENTAL, Unidad Académica Guayaquil, ha sido orientado y revisado durante su ejecución; y cumple con los requisitos técnicos exigidos por la Universidad Agraria del Ecuador; por lo tanto se aprueba la presentación del mismo.

Atentamente,

Firma del Tutor

Guayaquil, 10 de mayo del 2022



UNIVERSIDAD AGRARIA DEL ECUADOR
FACULTAD DE CIENCIAS AGRARIAS
CARRERA DE INGENIERÍA AMBIENTAL

APROBACIÓN DEL TRIBUNAL DE SUSTENTACIÓN

Los abajo firmantes, docentes designados por el H. Consejo Directivo como miembros del Tribunal de Sustentación, aprobamos la defensa del trabajo de titulación: "EVALUACIÓN DEL MESOCARPIO DE *Citrus sinensis* Y *Citrus limon* EN TRATAMIENTO DE EFLUENTES INDUSTRIALES CON PRESENCIA DE PLOMO Y CROMO", realizado por las estudiantes BASTIDAS MUENTES LEISSY GEOMARA y SAGUAY ROQUE CRISTEL MARIANA, el mismo que cumple con los requisitos exigidos por la Universidad Agraria del Ecuador.

Atentamente,

ING. VANESSA VERGARA.
PRESIDENTE

BLGO. RAÚL ARIZAGA
EXAMINADOR PRINCIPAL

ING. QUÍM. DIEGO MUÑOZ
EXAMINADOR PRINCIPAL

Guayaquil, 10 de mayo del 2022

Dedicatoria

A Dios por su bendición y compañía, a mis padres y hermanos, quienes se han mantenido como fuertes pilares para seguir mi trayecto para realizarme como profesional llena de convicciones, a mis amistades cercanas por compartir experiencias, compañía y consejos. Gracias.

– Bastidas Muentes Leissy Geomara

A mis padres, por apoyarme y velar por mi bienestar y educación a lo largo de mi vida.

A mis abuelos, por las enseñanzas y cuidado que en vida me brindaron.

A mis hermanos, por acompañarme y aguantarme en los buenos y malos momentos.

A mis amigos, del colegio y la universidad, por siempre darme ánimos y consejo oportuno.

A Dios, por las oportunidades dadas.

– Saguay Roque Cristel Mariana

Agradecimiento

Agradecemos a nuestras familias por su apoyo incondicional en la realización de nuestras metas.

A nuestro docente tutor Ing. Diego Muñoz por su guía y asesoramiento durante el desarrollo del proyecto.

Finalmente, a nosotras mismas, por el esfuerzo, compañía y apoyo mutuo dado en el progreso de todo este proyecto y carrera académica.

– Bastidas Muentes Leissy Geomara y

Saguay Roque Cristel Mariana

Autorización de Autoría Intelectual

Yo BASTIDAS MIENTES LEISSY GEOMARA y SAGUAY ROQUE CRISTEL MARIANA, en calidad de autor(as) del proyecto realizado, sobre “EVALUACIÓN DEL MESOCARPIO DE *Citrus sinensis* Y *Citrus limon* EN TRATAMIENTO DE EFLUENTES INDUSTRIALES CON PRESENCIA DE PLOMO Y CROMO” para optar el título de INGENIERÍA AMBIENTAL, por la presente autorizo a la UNIVERSIDAD AGRARIA DEL ECUADOR, hacer uso de todos los contenidos que me pertenecen o parte de los que contienen esta obra, con fines estrictamente académicos o de investigación.

Los derechos que como autor(a) me correspondan, con excepción de la presente autorización, seguirán vigentes a mi favor, de conformidad con lo establecido en los artículos 5, 6, 8; 19 y demás pertinentes de la Ley de Propiedad Intelectual y su Reglamento.

Guayaquil, 10 de mayo del 2022

BASTIDAS MIENTES LEISSY GEOMARA

C.I. 095358195-6

SAGUAY ROQUE CRISTEL MARIANA

C.I. 095464898-6

Índice general

PORTADA	1
APROBACIÓN DEL TUTOR	2
APROBACIÓN DEL TRIBUNAL DE SUSTENTACIÓN.....	3
Dedicatoria	4
Agradecimiento	5
Autorización de Autoría Intelectual	6
Índice de tablas	12
Índice de figuras	14
RESUMEN.....	16
ABSTRACT	17
1. INTRODUCCIÓN	18
1.1 Antecedentes del problema.....	18
1.2 Planteamiento y formulación del problema.....	20
1.2.1 Planteamiento del problema.....	20
1.2.2 Formulación del problema	21
1.3 Justificación de la investigación.....	22
1.4 Delimitación de la investigación	23
1.5 Objetivo general	23
1.5.1 Objetivos específicos	23
1.6 Hipótesis.....	23
2. MARCO TEÓRICO	24
2.1 Estado del arte	24
2.2 Bases teóricas	27
2.2.1 Aguas residuales	27

2.2.1.1 Tipos de aguas residuales	27
2.2.1.1.1 Aguas residuales industriales	27
2.2.1.1.2 Aguas residuales domésticas	27
2.2.1.1.3 Aguas residuales municipales	27
2.2.1.2 Características fisicoquímicas	27
2.2.1.2.1 Olor	27
2.2.1.2.2 Temperatura	28
2.2.1.2.3 pH.....	28
2.2.1.2.4 Turbidez.....	28
2.2.2 Fuentes de contaminación	29
2.2.2.1 Metales pesados	29
2.2.2.1.1 Plomo.....	29
2.2.2.1.2 Cromo	30
2.2.3 Tratamiento de aguas residuales.....	31
2.2.3.1 Tratamientos convencionales	31
2.2.3.1.2 Lagunas de oxidación	34
2.2.3.2 Tratamientos alternativos.....	36
2.2.3.2.1 Bioadsorción de metales pesados	36
2.2.3.2.2 Procesos y mecanismos de la bioadsorción	37
2.2.3.2.3 Equilibrio de adsorción	39
2.2.3.2.4 Isotermas.....	39
2.2.3.2.5 Cinética de adsorción.....	40
2.2.4 Biomosas	42
2.2.4.1 Naranja.....	42
2.2.4.1.1 Cultivos de naranja en el Ecuador.....	43

2.2.4.1.2 <i>Naranja como residuo</i>	43
2.2.4.1.3 <i>Beneficio socio-ambiental en la reutilización de los residuos de la naranja</i>	44
2.2.4.2 Limón	44
2.2.4.2.1 <i>Cultivos de limón en el Ecuador</i>	45
2.2.4.2.2 <i>Limón como residuo</i>	46
2.2.4.2.3 <i>Beneficio socio-ambiental en la reutilización de los residuos de limón</i>	46
2.3 Marco legal	46
2.3.1 Constitución de la República del Ecuador, 2018.	47
2.3.2 Ley Orgánica de Recursos Hídricos Usos y Aprovechamiento del agua, 2014.	47
2.3.3 Acuerdo Ministerial – 097 A. Anexo 1. Recurso Agua, 2015. Anexo 1. Libro VI. Norma de Calidad Ambiental y de Descarga de Efluentes del Recurso Agua. Sección 4. Clasificación.	48
2.3.4 Normativa Técnica Ecuatoriana INEN 2 169: Agua. Calidad del Agua. Manejo y Conservación de Muestras, 2013.....	48
2.3.5 Normativa Técnica Ecuatoriana INEN 2 226: Agua. Calidad del Agua. Muestreo. Diseño de los programas de muestreo, 2013.	48
3. MATERIALES Y MÉTODOS.....	49
3.1 Enfoque de la investigación	49
3.1.1 Tipo de investigación.....	49
3.1.1.1 Investigación bibliográfica	49
3.1.1.2 Investigación descriptiva.....	49
3.1.1.3 Investigación de campo y laboratorio	49

3.1.2 Diseño de investigación	50
3.1.3 Metodología	50
3.1.3.1 Variables	50
3.1.3.1.1 <i>Variable independiente</i>	50
3.1.3.1.2 <i>Variable dependiente</i>	50
3.1.4 Tratamientos	50
3.1.5 Diseño experimental	52
3.1.6 Recolección de datos	52
3.1.6.1 Recursos	52
3.1.7 Métodos y técnicas	53
3.1.7.1 Caracterización del efluente industrial	53
3.1.7.2 Caracterización físico-química del mesocarpio de <i>Citrus sinensis</i> y <i>Citrus limon</i>	54
3.1.7.3 Método de bioadsorción	56
3.1.8 Análisis estadístico	56
4. RESULTADOS	58
4.1 Determinación de los parámetros físicos-químicos de los efluentes industriales provenientes de una laguna de oxidación	58
4.2 Análisis de las condiciones fisicoquímicas del mesocarpio de <i>Citrus sinensis</i> y <i>Citrus limon</i> después del pretratamiento	58
4.3 Establecimiento de las concentraciones y combinaciones del mesocarpio de <i>Citrus sinensis</i> y <i>Citrus limon</i> óptimas para la adsorción de cromo y plomo en aguas residuales	59
4.4 Comparar el potencial de remoción de los metales pesados (Pb y Cr) en medio in vitro e in situ.	63

5. DISCUSIÓN	65
6. CONCLUSIONES	68
7. RECOMENDACIÓN	69
8. BIBLIOGRAFÍA	70
9. ANEXOS.....	80
Anexo 1. Ubicación espacial del área de estudio	80
Anexo 2. Norma técnica Ecuatoriana. Agua. Calidad del Agua. Muestreo. Manejo y Conservación de muestras.	81
Anexo 3. Taxonomía de las biomasas	82
Anexo 4. Informe del análisis de agua de la Laguna de Oxidación	83
Anexo 5. Pretratamiento y análisis de las biomasas	84
Anexo 6. Ensayos in vitro del potencial de bioadsorción de las biomasas .	86
Anexo 7. Ensayo in situ de potencial de bioadsorción del combinado	88
Anexo 8. Calibración de pH-metro.....	89
Anexo 9. Calibración de espectrofotómetro de adsorción atómica	90
Anexo 10. Certificación de soluciones estándar de Pb y Cr (1000 ppm)	91

Índice de tablas

Tabla 1. Tipos de tratamientos.....	51
Tabla 2. Parámetros según los tratamientos a utilizarse	51
Tabla 3. Materiales y equipos de laboratorio.....	53
Tabla 4. Técnicas generales para la conversación de muestras-análisis fisicoquímico	54
Tabla 5. Parámetros a considerar para los bioadsorbentes	55
Tabla 6. Tratamientos de adsorción para las biomasas en estudio	56
Tabla 7. Ensayos para la remoción de metales pesados según la dosificación óptima	56
Tabla 8. Esquema de análisis de varianza para Pb (II) y Cr (VI)	57
Tabla 9. Parámetros físicos-químicos de la laguna de oxidación	58
Tabla 10. Condiciones fisicoquímicas del mesocarpio de <i>C. sinensis</i> y <i>C. limón</i> posterior a su pretratamiento	59
Tabla 11. Remoción de Pb y Cr con dosificaciones de 0,5 g por bioadsorbente	60
Tabla 12. Remoción de Pb y Cr con dosificaciones de 1 g por bioadsorbente	60
Tabla 13 . Tabla de análisis de varianza para Pb (II)	63
Tabla 14. Tabla de análisis de varianza para Cr (VI).....	63
Tabla 15. Prueba Tukey para los tratamientos especificados en Pb (II)	63
Tabla 16. Prueba Tukey para los tratamientos especificados en Cr (VI)	63
Tabla 17. Comparación del rendimiento de la remoción de Pb y Cr en medio in vitro e in situ según la dosificación óptima	64
Tabla 18. Análisis comparativo con los límites máximos permisibles de una Laguna de Oxidación mediante tratamiento alternativo de biomasas	64

Tabla 19. Taxonomía de la naranja (<i>Citrus sinensis</i>)	82
Tabla 20. Taxonomía del Limón (<i>Citrus Limon</i>).....	82

Índice de figuras

Figura 1. Sistema de tratamiento de aguas.....	32
Figura 2. Sistema de tratamiento biológico aeróbico y anaeróbico.....	33
Figura 3. Tratamiento terciario, del cual, se especifica al literal (a) como ozonización y al (b) como filtro de carbón activado.	34
Figura 4. Esquema de una Laguna Anaeróbica	34
Figura 5. Esquema de una Laguna Facultativa	35
Figura 6. Mecanismo de difusión	41
Figura 7. Diagrama de flujo para el tratamiento preliminar del mesocarpio de <i>Citrus sinensis</i> y <i>Citrus limon</i>	55
Figura 8. Rendimiento de <i>C. sinensis</i> en la adsorción de Pb y Cr en soluciones sintéticas.....	61
Figura 9. Rendimiento de <i>C. limon</i> en la adsorción de Pb y Cr en soluciones sintéticas.....	61
Figura 10. Rendimiento del combinado de <i>C. sinensis</i> y <i>C. limon</i> en la adsorción de Pb y Cr en soluciones sintéticas.....	62
Figura 11. Ubicación de la Laguna de oxidación.....	80
Figura 12. Ubicación del Mercado Santa Teresita.....	80
Figura 13. Parámetros fisicoquímicos del agua de la laguna de oxidación.....	83
Figura 14. Memoria fotográfica del muestreo	83
Figura 15. Análisis de la biomasa pretratada en el laboratorio de la Universidad Agraria del Ecuador	85
Figura 16. Análisis de concentración de plomo y cromo por tratamientos en ELICROM CÍA LTDA.....	86

Figura 17. Análisis de soluciones sintéticas en el laboratorio de la Universidad Agraria del Ecuador	87
Figura 18. Análisis de concentración de plomo y cromo en muestra de agua residual por ELICROM CÍA LTDA	88
Figura 19. Análisis de pH y turbidez en medio in situ con la dosis óptima	88
Figura 20. pH-metro y soluciones buffer para calibración	89

Resumen

En el presente trabajo de investigación tuvo como objetivo determinar la capacidad de adsorción de Pb (II) y Cr (VI) por medio de mesocarpio de *Citrus sinensis* y *Citrus limon*, sin tratamiento o modificación química, mediante análisis espectrofotométrico. El desarrollo analítico se realizó en función de nueve parámetros; entre ellos: pH, turbidez, tamaño de partícula, concentración de metales, cantidad de biomasa, temperatura, tratamiento y porcentaje de remoción.

Se generaron seis ensayos con soluciones de concentraciones conocidas, variando en gramos de biomasa de 0.5 y 1, adicionando un combinado para evaluar la variabilidad en contacto simultáneo. Como resultado, se estableció que el mesocarpio de *C. sinensis* en su tratamiento 1 (concentración del metal=0.5ppm, dosificación=1g, pH=4.58, tamaño de partícula=2mm, rpm=250, T=21.5°C) mostró el mejor porcentaje y afinidad de remoción de 89.4% para Pb (II) con una capacidad de adsorción de 2.2 mg/g; mientras que, para Cr (VI) alcanzó el 68.8% con una capacidad de remoción de 1.72 mg/g. Por otro lado, el mesocarpio de *C. limon* en su tratamiento 2 (concentración del metal=1.06ppm, dosificación=1g, pH=4.47, tamaño de partícula=2mm, rpm=250, T=21.5°C) presentó mayor afinidad a una remoción del 78.8 % para Cr (VI) con una capacidad de adsorción del 1.97 mg/g. Sin embargo, en su tercer tratamiento (concentración de Pb=0.74ppm y Cr=0.102ppm, dosificación=1g, pH=5.52, tamaño de partícula=2mm, rpm=250, T=21.5°C) obtuvo mayor eficiencia de remoción de Cr (VI) con un 97.9% y el Pb (II) una reducción del 89% al 85%.

Palabras clave: bioadsorción, *C. limon*, *C. sinensis*, Cromo (Cr), Plomo (Pb), mesocarpio.

Abstract

The objective of this research was to determine the adsorption capacity of Pb (II) and Cr (VI) by means of *Citrus sinensis* and *Citrus limon* mesocarp, without treatment or chemical modification, by means of spectrophotometric analysis. The analytical development was based on nine parameters, including pH, turbidity, particle size, metal concentration, amount of biomass, temperature, treatment and percentage of removal.

In addition, six tests were generated with solution with known concentrations, varying in grams of biomass of 0.5 and 1, adding a combined test to evaluate the variability in simultaneous contact. As a result, it was established that the mesocarp of *C. sinensis* in its treatment 1 (metal concentration=0.5ppm, dosage=1g, pH=4.58, particle size=2mm, rpm=250, T=21.5°C) showed the optimum percentage and affinity of removal of 89.4% for Pb (II) with an adsorption capacity of 2.2 mg/g; while, for Cr (VI), it reached 68.8% with a removal capacity of 1.72 mg/g. On the other hand, the mesocarp of *C. limon* in its treatment 2 (metal concentration=1.06ppm, dosage=1g, pH=4.47, particle size=2mm, rpm=250, T=21.5°C) presented more affinity to a removal of 78.8 % for Cr (VI) with an adsorption capacity of 1.97 mg/g. However, in its third treatment (concentration of Pb=0.74ppm and Cr=0.102ppm, dosage=1g, pH=5.52, particle size=2mm, rpm=250, T=21.5°C), it obtained higher removal efficiency of Cr (VI) with 97.9% and Pb (II), a reduction from 89% to 85%.

Key words: bioadsorption, *C. limon*, *C. sinensis*, Chromium (Cr), Lead (Pb), mesocarp.

1. Introducción

1.1 Antecedentes del problema

La contaminación de fuentes hídricas por metales pesados es una problemática ambiental, ocasionada principalmente por el aumento de actividades antropogénicas como los procesos industriales que involucran el uso de materiales altamente tóxicos y corrosivos que tienden a persistir en el ambiente por largos períodos de tiempo (Tejada, Herrera, y Núñez, 2015).

Dentro de los principales factores que afectan los ecosistemas debido a la contaminación por metales pesados, se destacan las actividades humanas como las operaciones de tipo minero y de fundición entre otras actividades industriales y urbanas, donde la tasa de contaminación del agua puede rondar cerca de los 200 millones de metros cúbicos diarios (Pabón, y otros, 2020).

Habitualmente, los efluentes industriales presentes en descargas a cuerpos de agua contienen grandes cantidades de metales, tales como: cadmio, cromo, estaño, níquel, zinc, cobre, plomo, selenio y mercurio, como principales agentes de contaminación de aguas superficiales (Rodriguez, Botelho, y Cleto, 2013). A nivel mundial ya se han reportado casos que dan cuenta de las afecciones en la salud por causa del consumo de alimentos contaminados por metales pesados en diversas concentraciones como resultado de la bio-acumulación y movilidad desde el ambiente a las fuentes hídrica (Reyes, y otros, 2016).

El cómo llegan dichos metales a los distintos ecosistemas varía según el tipo de actividad que se desarrolla por el hombre; por ejemplo, el cromo que es un compuesto ampliamente usado en la industria en áreas como el revestimiento plástico, galvanoplastia de metales para resistencia de la corrosión, curtido y acabado de cueros, en pigmentos y para conservantes de madera. Mientras que,

el plomo es liberado al ambiente por la industria minera y quema de combustibles fósiles, así como la fabricación de baterías, municiones, productos metálicos y dispositivos para la protección contra los rayos X (Pabón, y otros, 2020).

Esto ha llevado al desarrollo de tratamientos fisicoquímicos que reduzcan este tipo de contaminantes. Entre los medios convencionales tenemos la coagulación, floculación, adsorción en carbón activado y membranas (Rodriguez, Botelho, y Cleto, 2013), que en su mayoría suponen un costo y gasto en operación, ejecución y mantenimiento muy significativo. Por ejemplo, el quitosan, zeolita, lignina y carbón activado son los adsorbentes más utilizados por su alta capacidad de adsorción, sin embargo, en caso del último se ha visto limitado al tratamiento de aguas residuales por su alto costo en el proceso de adsorción (Bustamante, 2011).

Cabe mencionar que en Latino América el volumen de producción de residuos per cápita se ha duplicado en los últimos años, pasando de 0.2–0.5 a 0.5–1.2 kg/hab/día con un promedio regional de 0.92 kg donde el 50% tiende a ser de tipo orgánico (Cajas, 2012), mientras que, en Ecuador es de 0.22 a 1.8 kg/hab/día con un promedio de 0.597 kg/hab/día. Sin embargo, existen cantones con mayor desarrollo empresarial (agroindustrial, extractivo, comercial o turístico) en los que existe una generación heterogénea de residuos, además de un marcado problema socio-ambiental con sistemas de disposición final colapsados e índices de PPC muy elevados (Torres, y otros, 2020).

Por ello, en los últimos años han surgido estudios sobre la adsorción de metales pesados mediante biomasa que funcionan como polímeros naturales y se unen como una alternativa biotecnológica, económica y amigable con el ambiente (Tejada, y otros, 2017). Puesto que, a su vez, la reutilización de estos polímeros genera un aprovechamiento de residuos y evita problemas subsecuentes por lodos

químicos; por ejemplo, residuos de cáscara de la familia *Citrus* sp. la cual presenta afinidad prevalente a ciertos iones por sus características adsorbentes determinado por (Tejada, Villabona, y Ruiz, 2014) en soluciones acuosas usando matrices modificadas químicamente para remoción de Pb (II), Ni (II) y Cr (VI).

1.2 Planteamiento y formulación del problema

1.2.1 Planteamiento del problema

La presencia de elementos metálicos principalmente en efluentes industriales ha contribuido que en concentraciones significativas sean emitidos a la atmósfera y vertidos en los ecosistemas acuáticos. Sin embargo, algunos de estos elementos presentes como trazas metálicas, aunque esenciales como nutrientes para animales y plantas; considerando así al cromo, que, al estar presente en el ambiente a niveles superiores, debido a su exposición o por introducción antropogénica, son tóxicos para los seres vivos. Así mismo, aquellos que son contemplados como metales pesados, tal cual el plomo presente en cantidades ínfimas resulta un riesgo preocupante que, al ser dispuestos en cuerpos de agua, causan serios trastornos a la salud humana y al ambiente. Por lo cual, ha recibido mayor atención debido a su poca biodegradabilidad al tener la capacidad de acumularse en las zonas costeras y estuarinas, ya sea por vertidos directos de aguas residuales industriales y/o urbanas a los cauces fluviales (Córdova y Zambrano, 2020). Dando como resultado, una potencial bioacumulación en la cadena trófica, lo que conlleva a la alteración de ecosistemas y efectos adversos a la salud humana.

En la urbanización de Las Orquídeas, sector que, al contar con lagunas de tratamiento a priori de ser vertidas a un canal de descarga y, finalmente al río Guayas, presenta factores importantes que incrementan la problemática del

almacenamiento de aguas servidas proveniente de la población y empresas industriales aledañas. La laguna de las Orquídeas, según Sagubay, (2016) al no presentar una eficiencia hidráulica en su infraestructura ha provocado acelerar el proceso de depuración de sus efluentes que son vertidas a cauces primarios, donde incrementa la vulnerabilidad y el déficit de la calidad de receptores que, en muchas ocasiones, son fuentes de agua para asentamientos poblacionales o de uso doméstico. Es así como, la preocupación acerca de los efectos de la contaminación por metales pesados en cuerpos de agua ha impulsado el desarrollo de investigaciones y biotecnologías dentro de un marco sustentable y sostenible, con el fin de remediar la calidad de los ecosistemas afectados.

Dentro de este contexto, donde se ha implementado la utilización de lagunas para la depuración de efluentes domésticos como industriales para la disminución de la carga contaminante, se propuso el uso de tratamiento alternativos; entre ellos, aplicar residuos orgánicos comunes y comercializados dentro de la urbe que tengan afinidad en la adsorción de metales pesados. Siendo de principal interés, y de mayor estudio, el mesocarpio de *Citrus sinensis* ha sido utilizadas por diversos autores para la biosorción de metales pesados que, en condiciones de reducción y clasificación por tamaños establecidos, puede ser utilizada como material adsorbente para la eliminación de metales, por ejemplo, el Cr (III) presente en disolución acuosa (Cardona, Cabañas, y Zepeda, 2013). Lo cual se desarrolló dentro del presente trabajo de investigación bajo condiciones específicas.

1.2.2 Formulación del problema

¿Será que el mesocarpio de *Citrus sinensis* y *Citrus limon* tienen la capacidad de reducir la concentración de metales pesados (Pb y Cr) en efluentes industriales vertidos en una Laguna de Oxidación?

1.3 Justificación de la investigación

Ante el aumento sin precedentes de altas concentraciones de metales pesados en efluentes de origen industrial, agrícola y doméstico han emergido nuevas alternativas para la remoción de estos contaminantes mediante tecnologías de tratamiento técnico, flexible y rentable. Por ello, estudios actuales plantean la afinidad de diversas biomásas orgánicas como bioadsorbentes debido a sus características de sorción y beneficios en un contexto ambiental, económico y social, dado a la accesibilidad del material y los costes del tratamiento (Villabona, Garcés, y Tejada, 2015).

Además, la utilización de biomateriales provenientes de residuos como la cáscara de naranja y limón que se generan principalmente de la elaboración de alimentos permitirá optimizar la disposición de dichos residuos y a su vez disminuir su impacto negativo en el ambiente; puesto que, tienden a producir malos olores, generar lixiviados y alterar el pH del suelo. También, al ser aprovechados como bioadsorbentes, los lodos producidos resultan inocuos para el medio receptor a diferencia de los lodos provenientes de adsorbentes sintéticos.

Por tal motivo, en el presente trabajo se buscó emplear tecnologías poco convencionales para la remoción de metales pesados en efluentes industriales como lo es el uso del mesocarpio de *C. sinensis* y *C. limon*, debido a su capacidad de adsorción y afinidad con metales pesados, en especial con el plomo (Pb) y cromo (Cr), elementos de interés dado que aún en bajas concentraciones resultan dañinos y nocivos para el ambiente y la salud humana.

En consecuencia, el análisis se realizó a escala de laboratorio y, posteriormente, se comparó su desempeño en medio *in situ* en una laguna de oxidación, una vez

se determinó la dosis óptima de adsorción de cada biomasa y el de su combinación, donde se esperó obtener un 90% y 60% de remoción respectivamente.

1.4 Delimitación de la investigación

- **Espacio:** El estudio se realizó en la Laguna de Oxidación localizada en la ciudadela Las Orquídeas Oeste/Guayaquil, con coordenadas 2°04'59.6"S 79°54'14.2"W (*Figura 12, Anexo 1*).
- **Tiempo:** Tres meses.
- **Población:** Lagunas de Oxidación de la ciudadela Las Orquídeas Oeste.

1.5 Objetivo general

Evaluar la adsorción de plomo y cromo mediante el uso de mesocarpio de *Citrus sinensis* y *Citrus limon* para la remoción de metales pesados mediante análisis espectrofotométrico.

1.5.1 Objetivos específicos

- Determinar los parámetros fisicoquímicos de los efluentes industriales provenientes de una laguna de oxidación.
- Analizar las condiciones fisicoquímicas del mesocarpio de *Citrus sinensis* y *Citrus limon* después del pretratamiento.
- Establecer las concentraciones y combinaciones del mesocarpio de *Citrus sinensis* y *Citrus limon* óptimas para la adsorción de cromo y plomo en aguas residuales mediante análisis espectrofotométrico.
- Comparar el potencial de remoción de los metales pesados (Pb y Cr) en medio *in vitro* e *in situ*.

1.6 Hipótesis

El mesocarpio de *Citrus sinensis* y *Citrus limon* tienen el potencial bioadsorbente para ser utilizado en el tratamiento de efluentes industriales con presencia de plomo y cromo.

2. Marco teórico

2.1 Estado del arte

Las recientes investigaciones sobre la utilización de biomasas residuales con capacidad de remover metales pesados han dado apertura a una amplia gama de ensayos experimentales, demostrando la tendencia al uso de materiales bioadsorbentes. Es así como, Bonilla, Tejada, y Moreyra, (2017) en su estudio sobre la cáscara de naranja para la remoción de metales en un efluente industrial, representó un 95,70% de remoción de plomo en su proceso de adsorción; sin embargo, este proceso estuvo regido por la cinética de adsorción mostrando ser más rápida y alcanzando un equilibrio dentro de los 40 minutos, siendo los mejores datos experimentales mostrados por la isoterma de Freundlich.

Así mismo, en un estudio cinético y de equilibrio de bioadsorción de Cr (III) utilizando cáscara de naranja, previamente tratada con metanol, agua y una mezcla agua-metanol a diferentes pH (0,91; 1,78 y 2,72), y a 30 °C, “la capacidad de adsorción en equilibrio fue directamente proporcional al pH, teniendo un máximo de 55 mg/g a pH 2,72” (Patiño-Saldivar, y otros, 2021).

Mientras que, en un estudio realizado para la biosorción de cadmio (Cd), plomo (Pb) y zinc (Zn) mediante el pretratamiento con soluciones químicas en algas rojas, cáscara de naranja y tuna, se obtuvo una eficiencia de remoción superior al 95% para las tres biomasas y una relación de $Cd > Pb > Zn$ de afinidad. Sin embargo, tanto la cáscara de naranja (*Citrus* sp.) y la tuna (*Opuntia* sp.) demostraron una remoción de porcentajes superior al 90% para la captación de iones de cadmio y plomo, sin necesidad de modificación química (Vizcaíno y Fuentes, 2015).

Tejada, Herrera, y Núñez, (2016) en su artículo científico para la remoción de plomo por biomasas residuales de cáscara de naranja (*Citrus sinensis*) y Zuro de

maíz (*Zea mays*); como uso de materiales bioadsorbentes, existió una influencia en el tamaño del biomaterial y el alcance de un pH óptimo para los procesos de adsorción. Se comprobó que la cáscara de naranja presenta la capacidad de adsorción de iones de plomo con un porcentaje de 99,2%. Destacando también la utilización de la biomasa sin modificación, puesto que es un buen adsorbente para la eliminación de Plomo (II) en una solución acuosa, beneficiando su utilización al ser de bajo costo y amigable con el ambiente.

En otro estudio sobre la remoción de metales pesados como: plomo (II) y hierro (II), se estableció a la cáscara de naranja (*Citrus sinensis*) con la mayor afinidad hacia los iones de plomo, debido a su electronegatividad. Los mejores resultados se lograron en condiciones a una temperatura de 50 °C a un pH neutro de 6 y un tiempo de contacto de 4 horas, con un tamaño de partícula de 0,8 mm. El porcentaje de remoción obtenido para plomo fue 86,49% y para el hierro un 97,73%; en donde, la capacidad de adsorción de la biomasa sin ser tratamiento fue de plomo un 0,222 mg/g y para el hierro un 1,38 mg/g (Salas y Sarcco, 2017).

Otra investigación experimental realizada por Verdugo, (2017) en la Universidad Politécnica Salesiana de Cuenca, como representación de biomasas con la capacidad de adsorber metales pesados, menciona a la cáscara de naranja como uno de dichos materiales. Teniendo una capacidad de adsorción del 99,5% para el plomo y de 64,6% para el cromo. Con su relación al cromo, las condiciones de operación fueron utilizadas con un tamaño inferior a 0,425 mm, con un pH constante oscilando entre 4 y 5. De los cuales, se obtuvieron un porcentaje de adsorción de 44,23% y 61,52% respectivamente para los pH especificados.

Por otro lado, en un estudio sobre el uso de cáscara de naranja (*Citrus sinensis*) en la bioadsorción de metales potencialmente tóxicos de recursos hídricos, se logró

reducir la cantidad de Pb de 13 mg/L a 0.44 mg/L con 0.5 g de adsorbente, resultando en el 96.7% de eficiencia para la metodología aplicada. También se tuvo una eficiencia positiva para el níquel con una alta tasa de adsorción del 98,2%, y tasas más bajas se asociaron al hierro 64,3%, manganeso 73,1% y zinc 78,3%, que aun siendo bajos se eliminan eficientemente (Lima, Souza, y Cunha, 2020).

Jisha, Lubna, y Habeeba, (2017), investigaron la adsorción de Cr (VI) en determinadas soluciones acuosas usando como material bioadsorbente la cáscara de naranja. Se basó en un experimento de batch en consideración a varios parámetros como pH, tiempo de contacto, dosificación del adsorbente y el tiempo inicial de concentración para la adsorción de Cr (VI) en la biomasa. Los resultados obtenidos demostraron que, a una agitación de tiempo de 150 minutos con un pH de 2 y una concentración inicial de 10 mg/L, la cáscara de naranja alcanza su eficiencia a una capacidad máxima del 95% de remoción de cromo hexavalente.

Šabanović, Memić, Sulejmanović, & Selović, (2020), describió el uso de la cáscara de limón como material bioadsorbente en un sistema de lotes para remoción de metales pesados de forma simultánea, constando entre ellos: Pb (II) y Cr (VI). Los efectos de adsorción de iones de metales pesados son considerados a condiciones óptimas como pH 5 a temperatura ambiente, dosificación del adsorbente de 300 mg a un volumen de 50 mL, tiempo de equilibrio de 60 min y agitación de 250 rpm. La máxima capacidad de remoción obtenida fue de 99% y 72% de plomo y cromo respectivamente, haciendo de este material económicamente eficiente y viable en situaciones donde los costos de un tratamiento convencional son demasiados altos.

2.2 Bases teóricas

2.2.1 Aguas residuales

Las aguas residuales son aquellas aguas cuyas características originales han sido modificadas por actividades humanas y que por su calidad requieren un tratamiento previo, antes de ser reusadas, vertidas a un cuerpo natural de agua o descargadas al sistema de alcantarillado (OEFA, 2014).

2.2.1.1 Tipos de aguas residuales

2.2.1.1.1 Aguas residuales industriales

Son aquellas que resultan del desarrollo de un proceso productivo, incluyéndose a las provenientes de la actividad minera, agrícola, energética, agroindustrial, entre otras (OEFA, 2014).

2.2.1.1.2 Aguas residuales domésticas

Son aquellas de origen residencial y comercial que contienen desechos fisiológicos, entre otros, provenientes de la actividad humana, y deben ser dispuestas adecuadamente (OEFA, 2014).

2.2.1.1.3 Aguas residuales municipales

Son aquellas aguas residuales domésticas que pueden estar mezcladas con aguas de drenaje pluvial o con aguas residuales de origen industrial previamente tratadas, para ser admitidas en los sistemas de alcantarillado de tipo combinado (OEFA, 2014).

2.2.1.2 Características fisicoquímicas

2.2.1.2.1 Olor

La mayoría de los olores presentes en las aguas residuales son debido a gases producidos o liberados producto de la biotransformación de materia orgánica. Esta materia orgánica generalmente se deposita en el fondo de estanques o de

contenedores creando condiciones propicias para que los organismos (bacterias) produzcan gases. El olor más característico del agua residual séptica es debido a la presencia del sulfuro de hidrógeno que se produce al reducirse los sulfatos a sulfitos por acción de microorganismos anaeróbicos. El sulfuro de hidrógeno tiene un olor característico a “huevos podridos”, aunque hay otros olores como el amoniacal, fecales, olor a pescado, y otros (Ramos, Sepúlveda, y Villalobos, 2003).

2.2.1.2.2 Temperatura

La temperatura ideal para el consumo es de entre 8 y 15 °C, e influye en reacciones químicas y biológicas (Barrera, 2014). Las variaciones de temperatura afectan a la solubilidad de sales y gases en agua y en general a todas sus propiedades, tanto químicas como microbiología. La temperatura de las aguas subterráneas depende del terreno, naturaleza de las rocas, profundidad de la surgencia y fenómenos magmáticos que puedan existir (Marín, 2015).

2.2.1.2.3 pH

El pH es la medida de la intensidad ácida o básica de una solución, y se mide con los parámetros de esta *ecuación 1* (Barrera, 2014):

$$\text{Ecuación 1: } pH = -\log[H^+]$$

Donde, representa la alcalinidad y acidez, la capacidad amortiguadora de un agua y la contribución de OH^- , CO_3^{2-} y HCO_3^- , pero normalmente la mayor parte se debe al sistema carbónico-carbonato.

2.2.1.2.4 Turbidez

Es la presencia de partículas suspendidas coloidales y disueltas: materia en suspensión como la arcilla o el cieno, o materia orgánica e inorgánica, así como compuestos solubles coloridos y plancton; también puede contener microorganismos adheridos a las partículas en suspensión. Las mediciones de

turbidez se basan en las propiedades ópticas de la suspensión que causan que la luz se disperse o se absorba (Barrera, 2014).

2.2.2 Fuentes de contaminación

2.2.2.1 Metales pesados

El término de metal pesado refiere a cualquier elemento químico metálico que tenga una relativa alta densidad y sea tóxico o venenoso en concentraciones bajas. Poseen una conductividad eléctrica alta, son dúctiles, la mayoría son elementos de transición con capacidad para formar compuestos que pueden o no sufrir actividad redox (Morales y Ruiz, 2018; Romero, 2014).

2.2.2.1.1 Plomo

El plomo se encuentra presente de forma natural en la corteza terrestre, posee buena ductilidad, maleabilidad y una gran facilidad para crear aleaciones, debido a su resistencia a la corrosión se ha utilizado de forma generalizada generando una importante contaminación en varias partes del mundo. Entre las principales fuentes de contaminación destacan la explotación minera, la metalurgia, las actividades de fabricación y reciclaje y, en algunos países, el uso persistente de pinturas y gasolinas con plomo. Más de tres cuartos partes del consumo mundial de plomo corresponden a la fabricación de baterías de plomo-ácido para vehículos de motor.

El plomo se encuentra entre uno de los cuatro metales con mayor efecto dañino en la salud humana. Se incorpora en el cuerpo humano por alimentos (65 %), a través del agua (20%) y en el aire (15%). Se ha comprobado que en niveles de exposición más débiles sin síntomas evidentes el plomo puede provocar alteraciones muy diversas en varios sistemas del organismo humano.

En los niños puede afectar, en particular, al desarrollo del cerebro, lo que a su vez entraña una reducción del cociente intelectual, cambios de comportamiento

como la disminución de la capacidad de concentración y aumento de las conductas antisociales y un menor rendimiento escolar. También puede causar anemia, hipertensión, disfunción renal, inmunotoxicidad y toxicidad reproductiva. Se cree que los efectos neurológicos y conductuales asociados al plomo son irreversibles (OMS, 2019; Reyes, Vergara, Torres, Díaz, y González, 2016).

2.2.2.1.2 Cromo

El cromo es un elemento natural que se encuentra en rocas, animales, plantas y el suelo. Puede existir en varias formas y dependiendo de la forma que tome, puede encontrarse en forma líquida, sólida o gaseosa. Las formas más comunes son el Cr (0), Cr (III) y Cr (VI), sus compuestos no tienen sabor u olor especial.

El cromo metálico, que es la forma de cromo (0), se usa en la fabricación de acero. El cromo (VI) y el cromo (III) se usan en cromado, colorantes y pigmentos, curtido de cuero y preservación de madera. Se puede encontrar en el aire, el suelo y el agua después de ser liberado durante procesos los industriales, también puede ser liberado al ambiente al quemar gas natural, petróleo o carbón (ATSDR, 2016).

Su toxicidad depende del estado de oxidación y concentración en que se encuentra, puesto que el Cr (III) es un elemento nutritivo esencial que ayuda al cuerpo a usar azúcares, proteínas y grasas. Mientras que el Cr (VI) puede producir irritación del revestimiento interno de la nariz, úlceras nasales, problemas respiratorios y más. Los efectos del Cr (VI) ocurren a concentraciones mucho más bajas que los del Cr (III). El Departamento de Salud y Servicios Humanos (DHHS), la Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC) y la EPA han determinado que los compuestos de Cr (VI) son carcinogénicos en seres humanos.

En trabajadores, la inhalación de cromo (VI) ha producido cáncer del pulmón. El cromo (VI) también produce cáncer del pulmón en animales. En seres humanos y

animales expuestos a cromo (VI) en el agua potable se ha observado un aumento de tumores estomacales. Además, los efectos de la exposición a niveles altos en niños seguramente serán similares a los observados en adultos (ATSDR, 2016).

2.2.3 Tratamiento de aguas residuales

Para ser apta para consumo humano el agua requiere de una serie de tratamientos que se establecen acordes a su calidad inicial. La fuente de abastecimiento y las circunstancias en el sitio en particular son lo que definirán la calidad del agua de dicha fuente, las dificultades que tendrán que enfrentarse para hacerla potable y las complejidades de los tratamientos que se deberán aplicar para convertirla en inocua (una de las características principales que debe cumplir el agua para ser considerada apta para consumo humano). Existen tratamientos físicos, químicos, biológicos y combinaciones de ellos para la potabilización. Todos los tratamientos tienen limitaciones y tanto sus ventajas como sus limitaciones son los que definen sus campos de aplicación. En este capítulo se presentan aquellos tratamientos que pueden competir con un proceso de fotocátalisis para el tratamiento de agua para consumo humano. A través del análisis de sus ventajas y limitaciones se definirán los casos en los que la fotocátalisis puede resultar una alternativa más exitosa (Leal, 2015).

2.2.3.1 Tratamientos convencionales

Los sistemas de tratamiento resultan de la combinación de procesos y operaciones unitarias en los que se pueden diferenciar distintos niveles para las aguas residuales, dependiendo de los objetivos que se deseen cumplir. La selección del sistema de tratamiento depende de una serie de factores, dentro de los cuales se incluyen (Peñuela y Morató, 2017):

- Característica del agua residual: DBO5 (Demanda Bioquímica de Oxígeno), materia en suspensión, pH, productos tóxicos, entre otros.
- Calidad del efluente necesario para la descarga
- Costo y disponibilidad de terrenos
- Tecnologías disponibles

De acuerdo con esto, es posible encontrar tratamientos de tipo primario, secundario y terciario, los cuales se detallan a continuación (*Figura 1*) (Peñuela y Morató, 2017):

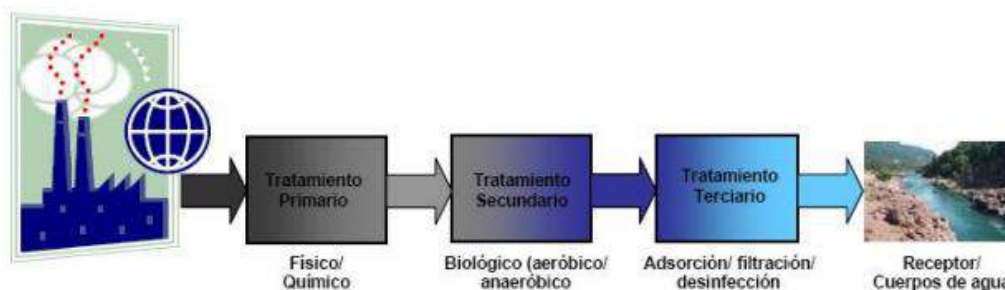


Figura 1. Sistema de tratamiento de aguas
Peñuela y Morató, 2017

Tratamiento primario: Los sistemas de tratamiento primario son procesos de tipo físico y/o químicos, que tienen como objetivo eliminar el contenido de sólidos presentes en las aguas residuales. Los procesos de tipo físico son aplicados a vertidos líquidos con contaminantes inorgánicos o con materia orgánica no biodegradable y/o insoluble (en suspensión); mientras que los procesos químicos son usados para la eliminación de sustancias solubles, empleando para esto agentes químicos como floculantes y/o coagulantes que mejoran la separación de partículas. Su importancia radica en eliminar constituyentes de las aguas residuales que puedan alterar el normal funcionamiento de los diferentes procesos y operaciones, disminuyendo los riesgos de problemas en las unidades de tratamiento posteriores (Peñuela y Morató, 2017).

Tratamiento secundario: Se entiende por tratamiento secundario la degradación de la materia orgánica presente en el agua residual, mediante un proceso biológico llevado a cabo por microorganismos que utilizan dicha materia orgánica como nutriente. Su objetivo es, entonces, el de remover la materia orgánica contaminante, vale decir, reducir la demanda de oxígeno en el agua. El tratamiento secundario puede ser de naturaleza aeróbica o anaeróbica. La *Figura 2* muestra las características de uno y otro. Dentro de las diferencias está la generación de metabolitos finales, las necesidades de oxígeno y la cantidad de biomasa producida, debido a las características de las bacterias de cada sistema. Por ejemplo, la productividad de la biomasa en condiciones aeróbicas es de 60% más que la de un sistema anaeróbico (Peñuela y Morató, 2017).

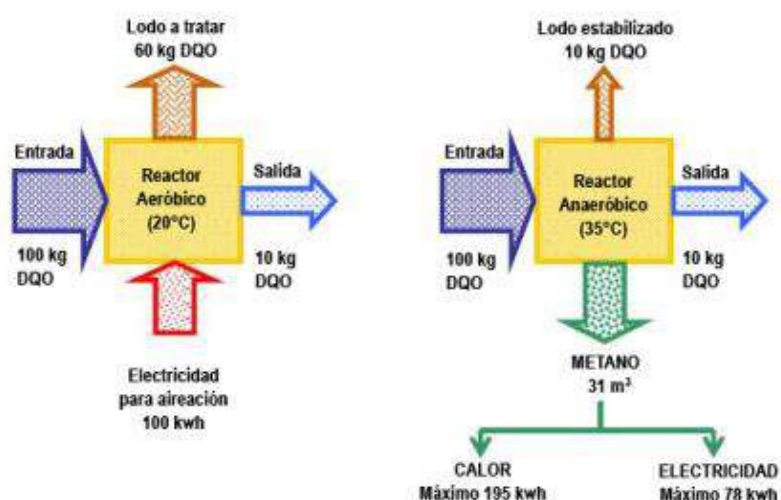


Figura 2. Sistema de tratamiento biológico aeróbico y anaeróbico
Peñuela y Morató, 2017

Tratamiento terciario: El tratamiento terciario tiene como objetivo eliminar compuestos específicos que no han sido eliminados por los sistemas primarios y secundarios. Las tecnologías empleadas pueden ser de tipo física, química y/o biológica. La utilización de los distintos tipos de tratamiento de aguas residuales tiene relación con el cumplimiento de normas específicas de calidad, antes de que

estas aguas tratadas vuelvan a utilizarse o sean descargadas a un cuerpo de agua (Peñuela y Morató, 2017).

Entre ello, se puede encontrar en la *Figura 3* la ozonización y el filtro de carbón activado.

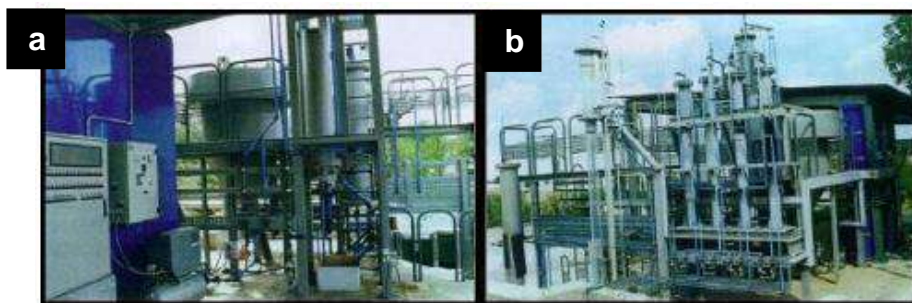


Figura 3. Tratamiento terciario, del cual, se especifica al literal (a) como ozonización y al (b) como filtro de carbón activado.

Peñuela y Morató, 2017

2.2.3.1.2 Lagunas de oxidación

Clases de laguna de oxidación

Con relación al objetivo del tratamiento de las aguas residuales, las lagunas de oxidación se clasifican en:

Lagunas anaerobias: La laguna anaerobia (*Figura 4*) se diseña para tratar aguas residuales con concentraciones altas de materia orgánica, su función es permitir la sedimentación de sólidos y la remoción de materia orgánica en ausencia de oxígeno. Son los estanques de menor área, mayor profundidad y tiempos de residencia hidráulica cortos; asimismo, admiten cargas orgánicas mayores que los otros tipos de lagunas. Su función primaria es remover materia orgánica y sólidos en suspensión (Comisión Nacional del Agua, 2019).

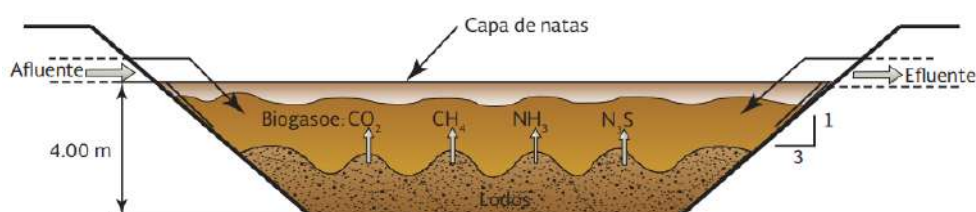


Figura 4. Esquema de una Laguna Anaeróbica
Comisión Nacional del Agua, 2019

El proceso es sensible a factores ambientales y operativos, como las temperaturas, las variaciones de pH y las variaciones bruscas de carga orgánica, lo que puede producir periodos de baja eficiencia. Además, presenta una acumulación normal de natas, lo que genera un aspecto poco agradable. Por último, no funciona en forma adecuada cuando recibe una carga orgánica insuficiente, en este caso, se presenta una coloración del agua roja o rosada (indicador de la presencia de bacterias fotosintéticas) (Comisión Nacional del Agua, 2019).

Lagunas facultativas: Las lagunas facultativas se utilizan frecuentemente y pueden encontrarse como un primer tratamiento o como un tratamiento posterior a las lagunas anaerobias. La profundidad de diseño en estas lagunas varía entre 1.5 y 2 metros (*Figura 5*). En ellas, el proceso de degradación se lleva a cabo en tres etapas. En el fondo de la laguna existen condiciones anaerobias que generan biogás y que producen un ligero mezclado. La etapa intermedia la llevan a cabo microorganismos facultativos y representa la etapa de transición entre las condiciones anaerobias y aerobias. La tercera etapa corresponde a la zona aerobia (Comisión Nacional del Agua, 2019).

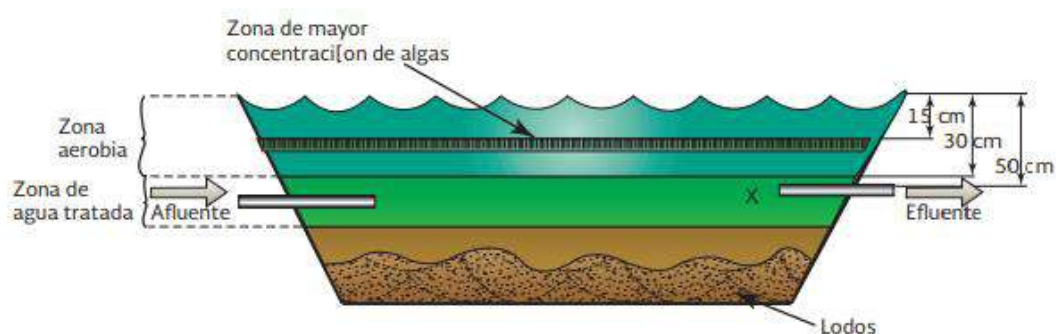


Figura 5. Esquema de una Laguna Facultativa
Comisión Nacional del Agua, 2019

El efluente de una laguna facultativa deberá presentar una coloración verde oscuro brillante y no deberá detectarse olor, en este caso debe considerarse un

buen funcionamiento. Si el efluente de esta laguna presenta una coloración verde opaco o amarillo, se considera un funcionamiento regular, con disminución de pH y OD (predominio de algas azul-verdosas). Si esta laguna presenta mal olor y coloración gris a negro, se considera que tiene un mal funcionamiento (Comisión Nacional del Agua, 2019).

Lagunas de maduración: Las lagunas de maduración, también llamadas aerobias, son menos profundas que las facultativas (0.9 a 1.5 metros) y en ellas deben predominar las condiciones aerobias. Presentan concentraciones de oxígeno disuelto mayores a las de una laguna facultativa y su objetivo es la remoción de microorganismos patógenos. El agua de las lagunas de maduración presenta una coloración verde y está libre de olor (Comisión Nacional del Agua, 2019).

2.2.3.2 Tratamientos alternativos

2.2.3.2.1 Bioadsorción de metales pesados

La bioadsorción es un proceso fisicoquímico, que incluye los fenómenos de adsorción y absorción de moléculas o iones, presenta 2 fases: la fase sólida conocida como bioadsorbente, la fase líquida como solvente, en la cual están presentes los adsorbatos, que son las especies de interés que se quiere separar (Izquierdo, 2010).

Los bioadsorbentes son materiales de origen biológico que presentan propiedades tanto de adsorbentes como de intercambiadores de iones, y poseen propiedades que les confiere elevadas capacidades de retención de metales, siendo capaces de disminuir su concentración en la disolución a niveles de ppb (Volesky, 1999). La bioadsorción se puede considerar como una tecnología en pleno proceso de maduración con la cual se crea toda una nueva industria. El

fenómeno de bioadsorción no sólo ha tomado interés en la remoción/recuperación de metales en solución, sino en otros como en la elaboración de aditivos de alimentación mineral para el ganado, donde es deseable una adsorción multimetálica (Chojnacka, 2006).

Las opciones una vez que el biomaterial se ha cargado de metal son: a) disponer éste de manera adecuada, previa incineración o b) recuperar el metal en soluciones concentradas con una correspondiente renovación del bioadsorbente que permita un nuevo ciclo de adsorción. Ésta última opción será factible hasta que la capacidad de adsorción empiece a ser afectada, una vez que suceda esto, tendrá que haber una disposición final con el material no cargado. La elección dependerá de las condiciones particulares a cualquier caso, según sea el objeto la detoxificación del agua o la recuperación del metal o ambos. Por supuesto hablando de metales de interés económico, idealmente se buscará la regeneración del material bioadsorbente y principalmente la recuperación de los metales, lo que, de lograrse, mejorarían el análisis costo-beneficio de la aplicación (Volesky, 1999). Las condiciones bajo las cuales los metales preciosos como oro, platino y paladio son adsorbidos por la biomasa, comúnmente son muy diferentes de aquellas bajo las cuales lo son los metales pesados (Mack, Wilhelmi, Duncan, y Burgess, 2007).

2.2.3.2.2 Procesos y mecanismos de la bioadsorción

Los procesos que involucrados en la bioadsorción son:

Intercambio iónico: Se conoce como adsorción de tipo electrostático. Este proceso consiste en la sustitución de iones presentes en la superficie del sólido, por iones de la misma carga presentes en el seno de la disolución. Esto se da por una reacción química reversible y estequiométrica (Salas y Sarcco, 2017).

Adsorción: Según Salas y Sarcco, (2017) la adsorción se refiere a la acumulación de moléculas de soluto (adsorbatos) en la superficie de un sólido (biosorbente). Se clasifican como:

- **Fisisorción:** Llamada también adsorción física, en donde la especie adsorbida mantiene su forma original, intervienen atracciones de tipo electrostático y fuerzas de Van der Waals, las fuerzas de atracción entre el adsorbato y la superficie del sólido son relativamente débiles, presenta una energía de activación menor; el aumento de temperatura afecta negativamente a este tipo de adsorción (Salas y Sarcco, 2017).
- **Quimisorción:** Llamada también adsorción química, en la que la especie adsorbida, cambia de forma química, como consecuencia de su interacción con el sólido, la energía de activación y las fuerzas de atracción son de mayor magnitud que en la adsorción física. Las moléculas adsorbidas químicamente están unidas a la superficie del adsorbente por fuerzas similares a las que mantienen unidos a los átomos en las moléculas (Salas y Sarcco, 2017).

Aun así, con respecto a la velocidad del proceso en general, está controlada por las etapas de transferencia de materia, ya que la adsorción es casi, instantánea, porque únicamente depende de la frecuencia de colisión y de la orientación de las moléculas. Sin embargo, en la quimisorción, que implica formación de enlaces, la reacción química es lenta y llega a controlar el proceso (Salas y Sarcco, 2017).

Microprecipitación: Consiste en la precipitación del metal, sobre la superficie del sólido, como consecuencia de un cambio en las condiciones, como por ejemplo cambio de pH localizado, ocasionado por la propia presencia de la superficie del sólido. Se debe tener en cuenta en no sobrepasar los límites de solubilidad de los

metales, ya que la micro-precipitación daría lugar a una sobreestimación de la capacidad de bioadsorción del material (bioadsorbente). Desde el punto de vista industrial, la micro precipitación, puede tener un efecto beneficioso al aumentar la eficacia de eliminación, aumentando el rendimiento de la operación (Salas y Sarcco, 2017).

2.2.3.2.3 Equilibrio de adsorción

La adsorción puede ocurrir en cualquier tipo de interfase (L-G, S-G, L-S), sin embargo, las diferentes características de las interfases sólidas y líquidas hace necesario un análisis particular de cada caso. En los procesos de adsorción hay dos aspectos que deben ser considerados (Salas y Sarcco, 2017):

- En termodinámica, el efecto que tiene la adsorción sobre la energía interfacial del sistema.
- En cinética, la rapidez del proceso de adsorción.

2.2.3.2.4 Isotermas

Una isoterma de adsorción, es la relación general entre la cantidad de adsorbato adsorbido por un sólido, a temperatura constante. También puede definirse como la relación en el equilibrio entre la cantidad de adsorbato adsorbido y la concentración del adsorbato a temperatura inicial (Salas y Sarcco, 2017).

- **Isoterma de Langmuir**

Este es el clásico modelo para superficies lisas homogéneas y la más popular de todas las isotermas no lineales. El modelo de adsorción presupone una monocapa de adsorción y asume que las moléculas sobre la superficie descubierta tienen gran probabilidad de ser atrapadas y las moléculas ya adsorbidas, similarmente, tienen gran posibilidad de abandonar la superficie, es decir, en equilibrio, en un estado estacionario, se adsorben y desorben moléculas

simultáneamente y a la misma velocidad. Estas probabilidades se usan para establecer una relación lineal que da cuenta de las interacciones entre la superficie adsorbente y el adsorbato (Salas y Sarcco, 2017).

El modelo de Langmuir fue originalmente desarrollado para sistemas en que la adsorción de plomo es realizada sobre una capa simple de soluto en la superficie de un adsorbente (Weber, McGinley, y Katz, 1991). A bajas superficies cubiertas, la isoterma de Langmuir se reduce a una relación lineal de calibración del modelo de una serie de datos experimentales que pueden ser realizados por una simple regresión de la forma linealizada del modelo (Atkins, 1991).

- **Isoterma de Freundlich**

La Isoterma de Freundlich fue una de las primeras ecuaciones propuestas para relacionar la cantidad adsorbida con la concentración del material en la solución (Castellan, 1987). Este modelo muestra una relación empírica que no permite determinar con exactitud la capacidad de adsorción, solo es aplicado a rangos de concentración bajos e intermedios (Brierley, y otros, 1987).

2.2.3.2.5 Cinética de adsorción

Los modelos cinéticos describen el proceso desde el inicio del contacto soluto adsorbente hasta el tiempo en que se alcanza el equilibrio (Mckay y Ho, 2000). Al igual que en el estudio del equilibrio se determina la influencia de las características fisicoquímicas del adsorbente, soluto y medio. Una vez identificado el biopolímero respecto a su peso molecular promedio, número de sitios activos, pKa y solubilidad, las características para el estudio cinético son seguidamente el tamaño de partícula, la porosidad, la concentración del medio pH y la temperatura; y para el proceso la velocidad de agitación. (Muñoz, 2007)

Se han postulado las siguientes etapas en el mecanismo de la cinética de biosorción (Seki y Suzuki, 2002):

1. Desplazamiento de los iones metálicos desde la solución hasta la capa exterior alrededor de la partícula.
2. Desplazamiento de los iones metálicos desde la solución hasta la capa exterior alrededor de la partícula.
3. Difusión intraparticular: Cuando el soluto se desplaza desde la superficie externa hasta el sitio de adsorción al interior de la partícula. Puede ser difusión intraparticular de poro o difusión homogénea de superficie (*Figura 6*).
4. Adsorción sobre los sitios activos por acomplejamiento, interacción iónica o precipitación.

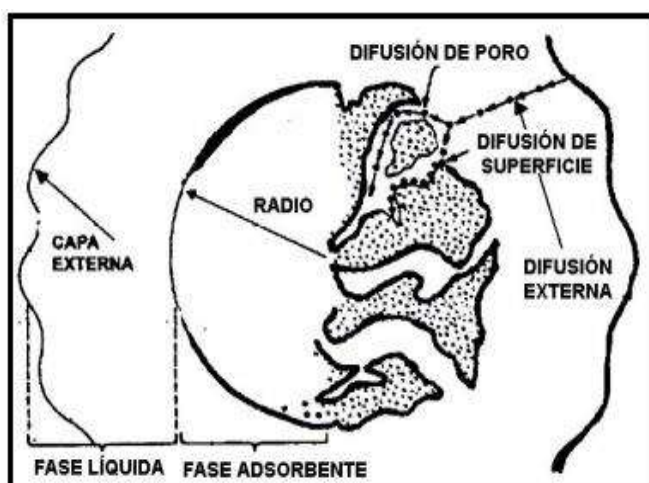


Figura 6. Mecanismo de difusión
Seki y Suzuki, 2002

En base a esto “la biosorción es controlada por mecanismos de difusión a partir de una velocidad mínima de agitación. El análisis demuestra que los sitios activos son provistos por macromoléculas llamadas biopolímeros; las cuales ordenadas en capas confieren la adecuada condición a la membrana celular” (Seki y Suzuki, 2002).

2.2.4 Biomosas

2.2.4.1 Naranja

La naranja, es el fruto del naranjo dulce, árbol que pertenece al género *Citrus* de la familia de las Rutáceas (*Anexo 3, Tabla 13*), y procede de las regiones surorientales de Asia, en concreto de la zona sureste de China y el archipiélago malayo. Esta familia comprende más de 1.600 especies. El género botánico *Citrus* es el más importante de la familia, y consta de unas 20 especies con frutos comestibles todos ellos muy abundantes en vitamina C, flavonoides y aceites esenciales (Sierra, 2014).

Los frutos, llamados hespérides, tienen la particularidad de que su pulpa está formada por numerosas vesículas llenas de jugo. La naranja en si consta de:

- Exocarpo o flavedo; Tejido exterior, presenta vesículas que contienen pigmentos y aceites esenciales (Sierra, 2014).
- Mesocarpio o albedo; Pomposo y de color blanco, forma el eje central del fruto que proporciona agua y materiales nutritivos, el compuesto más importante que se obtiene del este es la pectina (Sierra, 2014).
- Endocarpio o pulpa; Parte comestible, formado por carpelos o segmentos, separados por las membranas intercarpelaes o membranas del segmento, que forman una especie de sacos que contienen el jugo.
- Semillas, tienen una cubierta dura lignocelulósica y contienen altas concentraciones de fenoles, también están compuestas por una importante cantidad de proteínas (Quiroz, 2009).

2.2.4.1.1 Cultivos de naranja en el Ecuador

Debido a la ubicación geográfica del Ecuador, todas las regiones del país cuentan con condiciones favorables para el cultivo de cítricos como la naranja, que se pueden encontrar en las tres regiones del país. La naranja es el cítrico que más se produce, según las cifras del Servicio de Información del Censa Agropecuario (SICA), la producción corresponde a más del 80% (Heredia, 2008).

Es uno de los 25 cultivos más representativos del país y según el Ministerio de Agricultura hubo una producción de 84 mil toneladas métricas en el 2011, de las cuales se llevó al mercado 40,706 toneladas. El lugar de mayor producción es la provincia de Bolívar sobre todo en el cantón Caluma, donde se puede encontrar diferentes variedades; Valencia, Valencia tadia, Valencia delta, Naranja lima, Naranja agria y Naranja pomelo, siendo la naranja Valencia o *Citrus sinensis*, su nombre científico, la de mayor producción (Arreaga, 2017; Montalvo, 2018).

2.2.4.1.2 Naranja como residuo

La industria de los cítricos produce grandes cantidades de residuos de naranja a nivel mundial que, al no ser manejados adecuadamente, pueden generar contaminación en el agua, aire y suelo, ya que presentan una alta fermentabilidad, debida a su elevado contenido de carbohidratos, que aceleran su degradación y generación de mal olor (Dávila y Sierra; Behzad y Keikhosro, 2018). Mientras que su contenido de materia orgánica restringe su eliminación directa, al afectar la flora microbiana natural y beneficiosa del suelo. Además, su alto contenido de humedad fomenta la generación de lixiviados, por lo que no se recomienda su eliminación en vertederos (Siles et al., 2016; Behzad y Keikhosro, 2018).

2.2.4.1.3 Beneficio socio-ambiental en la reutilización de los residuos de la naranja

Cada una de las partes de la naranja posee ciertas características que hacen posible su uso, actualmente se sabe de la utilidad de ciertas partes de la naranja los cuales están destinadas para: la extracción de aceite esencial de naranja del flavedo, la obtención de pectina cítrica del albedo, concentrado para animales del bagazo de naranja y vitamina E de las semillas (Aguilar y Flores, 2018).

Tradicionalmente, las cáscaras de naranja solo se procesaban para obtener las fracciones volátiles y no volátiles de los aceites esenciales y aromas en las bebidas gaseosas, helados, pasteles, ambientadores, perfumes y los productos cosméticos. Poco después, se reportó diversas aplicaciones en el ámbito farmacéutico, gracias a sus propiedades antioxidantes germicida (Foo y Hameed, 2011).

Puesto que contienen celulosa, pectina, hemicelulosa y otros compuestos de menor peso molecular. Así como grupos funcionales activos como son el carboxilo presente en las pectinas y los hidroxilos que se encuentran en la celulosa. También fosfato y tiol que son capaces de unirse a los iones metálicos en disolución lo que le confiere potencial como bioadsorbente de metales pesados (Aguirre, 2017).

2.2.4.2 Limón

El limón fue introducido al Ecuador en la época de la conquista española, pero tiene origen al sur de Asia, de donde también fue llevado al sur de Francia, Grecia y California (Estados Unidos). Pertenece a la familia *Citrus* (Anexo 3, Tabla 14) y posee grandes cantidades de vitamina c, es rico en minerales entre los que se destacan potasio, magnesio, calcio y fósforo (Villanueva, 2000).

Se caracteriza por su fruto redondeado u oval de 2 a 5 cm de diámetro, está compuesto de 3 partes:

- Exocarpio o flavedo: capa delgada que posee los pigmentos que cambian de color durante la maduración de verde a amarillo; de gran aroma debido a los compuestos terpénicos que poseen sus aceites esenciales.
- Mesocarpio o albedo: parte blanca que contiene la pectina que le da firmeza a la corteza; a medida que el fruto va madurándose el albedo tiende a degradarse por acción enzimática; debido a esto se cosechan los cítricos en su estado inmaduro (verde) para obtener el mayor rendimiento y calidad de pectina.
- Endocarpio o pulpa: Está formado por la pulpa que contiene las vesículas con el jugo; Está dividido por el septum formado por 10–14 gajos donde se encuentran las semillas ubicadas cerca del eje central (Grunauer, 2009).

2.2.4.2.1 Cultivos de limón en el Ecuador

Según la FAO, Ecuador logró producir 115,2 y 100,6 mil toneladas métricas del cítrico en el 2010 y 2011, respectivamente. Mientras que datos del Banco Central del Ecuador, señalan que, entre limón Tahití, sutil, y lima se exportó 6.622 toneladas métricas y a diferentes partes del mundo, entre estos están: Estados Unidos, Francia y otros (Dirección de Inteligencia Comercial e Inversiones, 2013),

En Ecuador las regiones geográficas poseen las condiciones climáticas y ambientales adecuadas para el cultivo de este cítrico. Con respecto al lugar de mayor producción, la provincia de Santa Elena, específicamente en la zona norte en las parroquias Colonche y Manglar Alto se viene cultivando aproximadamente desde hace cuatro décadas, limón criollo y el limón Tahití, siendo este cultivo el sustento de muchas familias campesinas de la zona (SINAGAP, 2015).

2.2.4.2.2 Limón como residuo

Las cáscaras del limón están disponibles en abundancia como residuos de la industria alimenticia, si estos se desechan en el suelo sin un tratamiento previo, puede causar severos trastornos en el crecimiento vegetal debido a la falta de nitrógeno o a la producción de metabolitos tóxicos. Además, al estar en ambientes abiertos, se degradarán anaeróbicamente en ambientes abiertos, desprenderían metano hacia la atmósfera, sumando emisiones de GEI (Machado, 2015).

2.2.4.2.3 Beneficio socio-ambiental en la reutilización de los residuos de limón

La cáscara del limón contiene alrededor del 30% de sustancias pépticas contenidas en el albedo que tienen relevante valor comercial por sus propiedades gelificantes en la elaboración de mermeladas y espesantes en una amplia variedad de productos alimenticios, cosmetológicos y farmacológicos, además de su uso como protector gastrointestinal por el poder que tiene a nivel de la mucosa digestiva de retener agua y absorber toxinas (Stechina, y otros, 2012; Grunauer, 2009).

Cabe mencionar que, de acuerdo con estudios de los últimos años, por su contenido de pectina también se lo considera como una biomasa con potencial para la remoción de metales pesados en agua (Espinoza y Marshall, 2016).

2.3 Marco legal

En el sistema legislativo ecuatoriano, existen diversas disposiciones de carácter ambiental vigentes que se encuentran enfocadas en la regulación del recurso agua, éstas están contenidas tanto en la Constitución de la República del Ecuador, como en leyes, normas y otros instrumentos legales citados a continuación.

2.3.1 Constitución de la República del Ecuador, 2018.

Título II. Derechos. Capítulo II: Del buen vivir. Sección I. Agua y Alimentación.

Art. 14.- Se reconoce el derecho de la población a vivir en un ambiente sano y ecológicamente equilibrado, que garantice la sostenibilidad y el buen vivir, *sumak kawsay*. Se declara de interés público la preservación del ambiente, la conservación de los ecosistemas, la biodiversidad y la integridad del patrimonio genético del país, la prevención del daño ambiental y la recuperación de los espacios naturales degradados (Constitución de la República del Ecuador, 2008).

Título VII. Régimen Del Buen Vivir. Capítulo II. Sección VI. Agua.

Art. 411.- El Estado garantizará la conservación, recuperación y manejo integral de los recursos hídricos, cuencas hidrográficas y caudales ecológicos asociados al ciclo hidrológico. Se regulará toda actividad que pueda afectar la calidad y cantidad de agua, y el equilibrio de los ecosistemas, en especial en las fuentes y zonas de recarga de agua. La sustentabilidad de los ecosistemas y el consumo humano serán prioritarios en el uso y aprovechamiento del agua (Constitución de la República del Ecuador, 2008).

2.3.2 Ley Orgánica de Recursos Hídricos Usos y Aprovechamiento del agua, 2014.

Título III. Derechos. Garantías y Obligaciones. Capítulo III. Derechos de la Naturaleza.

Art. 64.- Conservación del agua. La naturaleza o Pacha Mama tiene derecho a la conservación de las aguas con sus propiedades como soporte esencial para todas las formas de vida. En la conservación del agua, la naturaleza tiene derecho a: a) La protección de sus fuentes, zonas de captación, regulación, recarga, afloramiento y cauces naturales de agua, en particular, nevados, glaciares, páramos, humedales y manglares; d) La protección de las cuencas hidrográficas y los ecosistemas de toda contaminación: e) La restauración y recuperación de los ecosistemas por efecto de los desequilibrios producidos por la contaminación de las aguas y la erosión de los suelos (Ley Orgánica de Recursos Hídricos Usos y Aprovechamiento del agua, 2014)

Título III. Derechos. Garantías Y Obligaciones. Capítulo VI. Garantías Preventivas. Sección Segunda Objetivos de Prevención y Control de la Contaminación del Agua

Art. 79.- Objetivos de prevención y conservación del agua.- La Autoridad Única del Agua, la Autoridad Ambiental Nacional y los Gobiernos Autónomos Descentralizados, trabajarán en coordinación para cumplir los siguientes objetivos: a) Garantizar el derecho humano al agua para el buen vivir o *sumak kawsay*, los derechos reconocidos a la naturaleza y la preservación de todas las formas de vida, en un ambiente sano, ecológicamente equilibrado y libre de contaminación; b) Preservar la cantidad del agua y mejorar su calidad; c) Controlar y prevenir la acumulación en suelo y subsuelo de sustancias tóxicas, desechos, vertidos y otros elementos capaces de contaminar las aguas superficiales o subterráneas; d) Controlar las actividades que puedan causar la degradación del agua y de los ecosistemas acuáticos y terrestres con ella relacionados y cuando estén degradados disponer su restauración (Ley Orgánica de Recursos Hídricos Usos y Aprovechamiento del agua, 2014).

Art. 80.- Vertidos: prohibiciones y control. Se consideran como vertidos las descargas de aguas residuales que se realicen directa o indirectamente en el dominio hídrico público. Queda prohibido el vertido directo o indirecto de aguas o

productos residuales, aguas servidas, sin tratamiento y lixiviados susceptibles de contaminar las aguas del dominio hídrico público. La Autoridad Ambiental Nacional ejercerá el control de vertidos en coordinación con la Autoridad Única del Agua y los Gobiernos Autónomos Descentralizados acreditados en el sistema único de manejo ambiental. Es responsabilidad de los gobiernos autónomos municipales el tratamiento de las aguas servidas y desechos sólidos, para evitar la contaminación de las aguas de conformidad con la ley (Ley Orgánica de Recursos Hídricos Usos y Aprovechamiento del agua, 2014).

2.3.3 Acuerdo Ministerial – 097 A. Anexo 1. Recurso Agua, 2015. Anexo 1. Libro VI. Norma de Calidad Ambiental y de Descarga de Efluentes del Recurso Agua. Sección 4. Clasificación.

4.1.- Normas generales de descarga de efluentes. 1) Normas generales para descarga de efluentes, tanto al sistema de alcantarillado como a los cuerpos de agua; 3) Límites permisibles, disposiciones y prohibiciones para descarga de efluentes a un cuerpo de agua o receptor (MAAE, 2015).

2.3.4 Normativa Técnica Ecuatoriana INEN 2 169: Agua. Calidad del Agua. Manejo y Conservación de Muestras, 2013.

Tabla 1. Técnicas generales para la conservación de muestras – análisis fisicoquímico (*Ver Anexo 2*), (NTE INEN 2169, 2013).

2.3.5 Normativa Técnica Ecuatoriana INEN 2 226: Agua. Calidad del Agua. Muestreo. Diseño de los programas de muestreo, 2013.

4.1.6 Tratamiento de efluentes. 4.1.6.1 Lugares de muestreo [...]

d) Si la descarga del efluente se realiza en una laguna o en un tanque reservorio, la técnica de muestreo es similar a la de los lagos.

4.1.4.5 Reservorios y Lagos a) El muestreo debe realizarse en todos los puntos y profundidades disponibles de ingreso y salida. El cuerpo de agua puede estar termalmente estratificado y producir diferencias significativas de calidad entre diferentes profundidades. Las investigaciones ecológicas requieren de un programa de muestreo más detallado; que pueden requerir de datos meteorológicos y de caudal. En grandes masas de agua, normalmente es necesario muestrear desde un bote (NTE INEN 2226, 2013).

3 Materiales y métodos

3.1 Enfoque de la investigación

3.1.1 Tipo de investigación

3.1.1.1 Investigación bibliográfica

Según Hernández, Fernández, y Baptista (2010), consiste en detectar, consultar y obtener la bibliografía y otros materiales útiles para los propósitos del estudio, de los cuales se extrae y recopila información relevante y necesaria para el problema de investigación. Por lo que previamente se realizó la consulta y recopilación de revistas y artículos científicos sobre temas relacionados con el problema de investigación, que sirvieron como referencia para la elección y comprensión de técnicas y metodologías para el alcance de los objetivos.

3.1.1.2 Investigación descriptiva

En base con lo descrito por Hernández, Fernández, y Baptista (2010), esta únicamente pretende especificar las propiedades, características y rasgos importantes del fenómeno a analizar. Lo que se realizó mediante la medición y recolección de información de manera independiente sobre los conceptos o las variables a las que se refieren, sin indicar cómo se relacionan entre sí.

3.1.1.3 Investigación de campo y laboratorio

De acuerdo con Hernández, Fernández, y Baptista (2010), se considera de laboratorio cuando el efecto de todas o casi todas las variables independientes influyentes no concernientes al problema de investigación se mantiene reducido lo más posible. Esto se dio en los ensayos en medio *in vitro* para determinar con exactitud la concentración de la biomasa influye sobre la adsorción de los metales pesados en una muestra de agua del área de estudio. Y de campo, cuando una situación más real o natural en la que el investigador manipula una o más variables.

Lo que ocurrió durante la aplicación del tratamiento en medio *in situ* para la comparación del rendimiento de la biomasa en el agua de laguna.

3.1.2 Diseño de investigación

El diseño de la investigación fue experimental debido a que las variables tratadas dentro del estudio se realizaron bajo las condiciones a medir en el experimento dando como resultado valores cualitativos que demostraron la variabilidad de causa y efecto de una dosificación óptima de ambas biomasas en estudio para adsorber metales pesados en un efluente industrial.

3.1.3 Metodología

3.1.3.1 Variables

3.1.3.1.1 Variable independiente

Dosificación del adsorbente: *Citrus sinensis* y *Citrus limon*.

3.1.3.1.2 Variable dependiente

- pH.
- Temperatura, °C.
- Turbidez, NTU.
- Concentraciones de las biomasas, mg/g.
- Volumen, mL.
- Porcentaje de remoción, %.

3.1.4 Tratamientos

Los tratamientos realizados dentro de la investigación son especificados mediante tablas, estas se presentaron acorde a tres tipos de tratamientos en relación con las diferentes biomasas procesadas, especificándose en la *Tabla 1*.

Tabla 1. Tipos de tratamientos

No.	Dosificación (g)	Descripción del tratamiento	Condiciones
T ₁	0,5 / 1	Mesocarpio de <i>C. sinensis</i> bajo las condiciones especificadas	in vitro, muestras iniciales y finales, en base a parámetros establecidos en la metodología
T ₂	0,5 / 1	Mesocarpio de <i>C. limón</i> bajo las condiciones especificadas	in situ final mediante dosis óptima obtenida en análisis de resultados
T ₃	0,5 / 1	Combinado de las biomásas bajo las condiciones especificadas	
T ₀	-	Muestras testigo para cada tratamiento	

Bastidas y Saguy, 2022

Por consiguiente, la matriz se basó a los parámetros reportados por Cardona, Cabañas, y Zepeda, (2013) de la *Tabla 2*. Los experimentos están estratificados por tratamiento (*Tabla 1*), con el fin de obtener una mejor resolución sobre los datos obtenidos al implementarse como bioadsorbente en efluentes industriales. Este tipo de diseño ha sido evaluado tanto para plomo como cromo.

Tabla 2. Parámetros según los tratamientos a utilizarse

Parámetros	Tratamientos							
	T ₁		T ₂		T ₃		T ₀	
	0,5	1	0,5	1	0,5	1	N/D	
pH								
Turbidez								
Tamaño de la partícula (mm)								
Concentración del metal (ppm)								
Cantidad de la biomasa (g)								
Temperatura								
Tratamiento								
Remoción de Pb								
Remoción de Cr								

Nota: Para el T₀, o muestra testigo, no tendrá determinado la cantidad de dosificación; pues, es considerado como una muestra de control.

Bastidas y Saguy, 2022

Los resultados para el parámetro correspondiente al porcentaje de remoción fueron analizados mediante fórmulas aritméticas, adicional se adjuntó la capacidad de absorción (mg/g).

3.1.5 Diseño experimental

El presente estudio tuvo un diseño experimental completamente aleatorizado (DCA); en la cual se estudió el efecto de las biomasas generada con residuos cítricos, en este caso, *C. sinensis* y *C. limon* en los tres tratamientos especificados.

Las condiciones estuvieron consideradas con un tamaño de partícula de entre 2-5 mm a temperatura ambiente en soluciones sintéticas con presencia de plomo y cromo; mediante la realización de seis ensayos con una repetición; es decir, dos ensayos de distinta concentración de biomasa y un ensayo combinado de las biomasas con relación 1:1, de acuerdo con la concentración óptima resultante.

Por último, un ensayo en medio in situ del efluente industrial con presencia de plomo y cromo, el mismo que tuvo como adsorbato una dosificación de biomasa pertinente para demostrar la remoción de metales en la Laguna de Oxidación.

3.1.6 Recolección de datos

3.1.6.1 Recursos

Los recursos utilizados en el estudio incluyeron herramientas tecnológicas; softwares como Microsoft Word, Excel, Zoom, entre otros; equipos informáticos; como ordenadores, impresora, servicio a internet; y, principalmente, los materiales y equipos de laboratorio, especificados a continuación (*Tabla 3*).

Tabla 3. Materiales y equipos de laboratorio

	Nombre	Descripción
Materiales	Mesocarpio de <i>C. sinensis</i>	-
	Mesocarpio de <i>C. limon</i>	-
	Muestra de agua	-
	Agua destilada	-
	Vaso de precipitación	-
	Agitador magnético	-
	Probeta	-
	Pipeta	-
	Tamiz	-
	Balanza analítica	-
	pH-metro	Hach HQD
	Floculador	-
	Estufa	-
	Soluciones Buffer	-

Bastidas y Saguy, 2022

3.1.7 Métodos y técnicas

Los métodos y técnicas aplicados dentro de la investigación estuvieron acorde a las variables de estudio, con el fin de obtener un conjunto de datos que permitan interpretar la variabilidad de la remoción de metales pesados en una Laguna de Oxidación al alcanzar la dosificación adecuada de *Citrus sinensis* y *Citrus limon*.

3.1.7.1 Caracterización del efluente industrial

Para la correcta caracterización del efluente industrial proveniente de una Laguna de Oxidación (*Anexo 1*), el muestreo, manejo y conservación de muestras representativas, se cumplió con lo descrito por (NTE INEN 2169, 2013); posteriormente, se determinaron los puntos mediante un muestreo sistemático para caracterizar su homogeneidad y representativa en base a la (NTE INEN 2226, 2013), a relación de los parámetros de interés: cromo y plomo.

Del mismo modo, se tomaron en cuenta las siguientes indicaciones de conservación (*Tabla 4*) con un volumen típico de 1000 mL hasta su análisis en laboratorio.

Tabla 4. Técnicas generales para la conservación de muestras-análisis fisicoquímico

Parámetros	Tipo de recipiente	Volumen típico y técnica de envasado	Técnica de preservación	Tiempo máximo recomendado de preservación	Comentarios
Plomo	Plástico o Vidrio lavado con ácido	100 mL	Acidificar a entre pH 1 a 2 con HNO ₃	1 mes	6 meses
Cromo					6 meses

NTE INEN 2169, 2013

3.1.7.2 Caracterización físico-química del mesocarpio de *Citrus****sinensis* y *Citrus limon***

En relación con el material bioadsorbente, acorde con los objetivos planteados, se efectuó una revisión bibliográfica y recolección de información de determinadas investigaciones que antecedieron las propiedades de interés analizadas en el mesocarpio de *C. sinensis* y *C. limon* para su caracterización física-química.

Por consiguiente, se realizó la caracterización de la biomasa en el laboratorio de suelos y plantas de la Universidad Agraria del Ecuador, luego de recolectarse dentro de las instalaciones de elaboración de jugos generados en el Mercado Santa Teresita ubicado en la parroquia Febres Cordero en la ciudad de Guayaquil (*Figura 13*).

El tratamiento preliminar de las biomásas se ejecutó de acuerdo con la metodología de (Salas y Sarcco, 2017); sin modificación química descrita por etapas (Garcés y Coavas, 2012) en la (*Figura 7*).

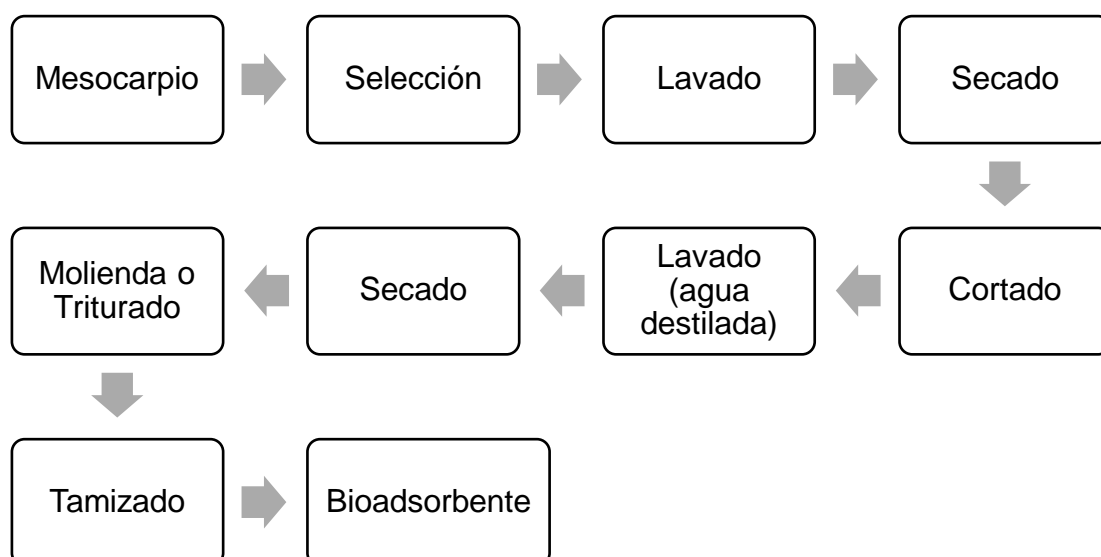


Figura 7. Diagrama de flujo para el tratamiento preliminar del mesocarpio de *Citrus sinensis* y *Citrus limon*
Bastidas y Saguay, 2022

Luego de la obtención del bioadsorbente a base del mesocarpio de *C. sinensis*, *C. limon* y su combinado, se determinaron las variables dispuestas en la *Tabla 5*, tomadas como referencia del estado del arte del presente estudio.

Tabla 5. Parámetros a considerar para los bioadsorbentes

Parámetros del bioadsorbente	Consideraciones
pH	4 – 5
Tamaño de partícula	0,2 – 0,5 mm
Gramos de adsorbente	0,5 – 1 g
Volumen	1 L
Temperatura	25 – 30 °C

Bastidas y Saguay, 2022

A continuación, con los parámetros especificados se realizaron ensayos de adsorción con agitación sometido a los diferentes tratamientos dados por la biomasa en estudio junto a una muestra testigo, dando como total 6 pruebas entre ambos metales con concentraciones conocidas, adicionando un combinado como tercer tratamiento para determinar valores comparativos generales (*Tabla 6*).

Tabla 6. Tratamientos de adsorción para las biomásas en estudio

	<i>C. sinensis</i>	<i>C. limon</i>	Combinado de biomásas	
	T ₁	T ₂	T ₃	
Plomo	T _{p1}	T _{p2}	T _{p3}	T ₀
Cromo	T _{c1}	T _{c2}	T _{c3}	T ₀

Bastidas y Saguay, 2022

3.1.7.3 Método de bioadsorción

Para el procedimiento de adsorción de metales pesados se realizaron dos ensayos con distinta dosificación y un tercero donde se realizó un combinado de las biomásas con relación 1:1 de acuerdo a la concentración óptima observada en dichos ensayos in vitro con soluciones estándar de plomo (AA29N-1) y cromo (SC192-100) (*Anexo 10*) de 1000 ppm diluidos con agua destilada (*Tabla 7*).

Tabla 7. Ensayos para la remoción de metales pesados según la dosificación óptima

Parámetro	% de Absorbancia		
	Mesocarpio de <i>C. sinensis</i>	Mesocarpio de <i>C. limon</i>	Combinado
Cromo	CS ₁	Cl ₁	Cc ₁
Plomo	PS ₂	Pl ₂	Pc ₂

Bastidas y Saguay, 2022

En continuidad, para determinar la remoción de Pb y Cr (VI), se llevó a cabo un análisis de espectrofotometría por absorción atómica utilizando de referencia los siguientes métodos para Pb y Cr: Standard Methods 3113B; EPA 3050B y Standard Methods 3500-Cr B; HACH 8023 respectivamente.

3.1.8 Análisis estadístico

En las pruebas realizadas con una repetición por cada tratamiento, se calculó el promedio aritmético de los datos con una desviación estándar que reflejó la consistencia de las medias y su dispersión en el mismo. El análisis se desarrolló con la herramienta Solver de Microsoft Excel.

Adicionalmente, se aplicó estadística inferencial, determinando las siguientes hipótesis:

H_o = El mesocarpio de *Citrus sinensis* y *Citrus limon* no tienen el potencial bioadsorbente para ser utilizado en el tratamiento de efluentes industriales con presencia de plomo y cromo.

H_a = El mesocarpio de la *Citrus sinensis* y *Citrus limon* tienen el potencial bioadsorbente para ser utilizado en el tratamiento de efluentes industriales con presencia de plomo y cromo.

Adicional, se determinó la relación de los tratamientos y el porcentaje de remoción a distintas dosificaciones con el software InfoStat por medio del análisis de varianza que determinó si existe diferencia entre las medias; cabe destacar que, para dicha comparación se utilizó la prueba Tukey con un nivel de significancia del 5% detallado en la *Tabla 8*, siendo una prueba post-hoc que permitió puntualizar los tratamientos que reflejaron significancia sobre la variable independiente.

Tabla 8. Esquema de análisis de varianza para Pb (II) y Cr (VI)

Fuente de variabilidad	Grados de libertad
Tratamientos	3
Modelo	4
Error experimental	2
Total	6

Bastidas y Saguy, 2022

4. Resultados

4.1 Determinación de los parámetros físicos-químicos de los efluentes industriales provenientes de una laguna de oxidación

Los parámetros físicos-químicos en la Laguna de Oxidación se determinaron siguiendo la metodología especificada por (NTE INEN 2169, 2013), del cual, se estipuló un muestreo integrado con cuatro puntos de recolección de agua residual. La cadena de custodia de muestras que incluye la recepción, preservación y análisis, estuvieron a cargo del Laboratorio Acreditado ISO 17025 Grupo Químico Marcos (*Anexo 4, Figura 14*); obteniendo los resultados en la *Tabla 9*.

Tabla 9. Parámetros físicos-químicos de la laguna de oxidación

Parámetros	Unidades	Resultado
Potencial de Hidrógeno, <i>in situ</i>	pH	6,97
Temperatura, <i>in situ</i>	°C	29,5
Conductividad Eléctrica	μS/cm	722,0
Turbidez	NTU	255
Cromo	mg/L	<0,0064
Plomo	mg/L	0,0067

Bastidas y Saguay, 2022

4.2 Análisis de las condiciones fisicoquímicas del mesocarpio de *Citrus sinensis* y *Citrus limon* después del pretratamiento

Luego de la recolección y selección del mesocarpio de *C. sinensis* y *C. limon*, se procedió a realizar la preparación y análisis de la biomasa en el Laboratorio de suelos y plantas de la Universidad Agraria del Ecuador (*Figura 15, Anexo 5*), siguiendo el método de Garcés y Coavas, 2012, modificando el proceso de lavado de la materia prima al omitir la aplicación de calor, y se obtuvo los siguientes resultados (*Tabla 10*).

Tabla 10. Condiciones fisicoquímicas del mesocarpio de *C. sinensis* y *C. limón* posterior a su pretratamiento

Parámetros	Unidades	<i>C. sinensis</i>	<i>C. limon</i>
Potencial de Hidrógeno	pH	4,82	4,72
Cantidad de biomasa, inicial	g	150,5	87,8
Cantidad de biomasa, final	g	55,67	79, 75
Tamaño de partícula	mm	2-5	2-5

Bastidas y Saguy, 2022

Es decir que, en ambos casos, el mesocarpio de *C. sinensis* y *C. limon* tienden a generar un pH ácido en medio acuoso de rango similar, puesto que los valores resultantes no fueron superiores a 5 ni inferiores a 4.5 (extremadamente ácido). Con respecto a la producción de la biomasa pretratada, se obtuvo un equivalente al 37% y 91% del peso inicial, para *C. sinensis* y *C. limon* respectivamente.

4.3 Establecimiento de las concentraciones y combinaciones del mesocarpio de *Citrus sinensis* y *Citrus limon* óptimas para la adsorción de cromo y plomo en aguas residuales

Para la preparación de las soluciones sintéticas de los metales a partir de soluciones estándar de plomo y cromo con concentraciones conocidas, se tomó en consideración las concentraciones de plomo y cromo resultantes de la Laguna de oxidación caracterizada en el primer apartado. En consecuencia, aplicando la metodología presentada por Salas y Sarcco, 2017 (con ligeras modificaciones), se prepararon soluciones de 0.5 L con concentraciones de 5 mg/L tanto de Pb y Cr (Figura 17, Anexo 6). Posteriormente, se realizaron dos ensayos con distintas dosis, el primero con 0,5 g (Tabla 11) y el segundo con 1 g (Tabla 12) aplicado para cada tratamiento, utilizando un tamaño de partícula de 2 mm, a temperatura ambiente.

La concentración de Pb (II) y Cr (VI) restante fue analizada por el Laboratorio Acreditado ISO 17025 ELICROM CIA. LTDA (Anexo 6, Figura 16), obteniendo los

siguientes resultados estadísticos en referencia a la concentración final de los metales de interés (Tabla 10, Tabla 11):

Tabla 11. Remoción de Pb y Cr con dosificaciones de 0,5 g del bioadsorbente

Parámetros	Unidad	Tratamiento			
		T ₁	T ₂	T ₃	T ₀
Potencial de Hidrógeno	pH	4,53	4,43	4,61	4,43
Turbidez	NTU	9,99	9,99	8,26	2,49
Concentración de Pb	mg/l	1,3751	1,4149	0,5504	5
Concentración de Cr	mg/l	1,670	1,610	0,722	5
Temperatura	°C	22,7	21,8	21,5	21,5
Remoción de Pb	%	72,50	71,62	89,00	
Remoción de Cr	%	66,60	67,80	85,56	

Nota: T1: Mesocarpio de *C. sinensis* bajo las condiciones especificadas; T2: Mesocarpio de *C. limón* bajo las condiciones especificadas; T3: Combinado de las biomásas bajo las condiciones especificadas; T0: Muestras testigo para cada tratamiento.

Bastidas y Saguary, 2022

Tabla 12. Remoción de Pb y Cr con dosificaciones de 1 g del bioadsorbente

Parámetros	Unidad	Tratamiento			
		T ₁	T ₂	T ₃	T ₀
Potencial de Hidrógeno	pH	4,58	4,47	5,52	4,43
Turbidez	NTU	9,99	9,99	9,99	2,49
Concentración de Pb	mg/l	0,529	0,642	0,749	5
Concentración de Cr	mg/l	1,560	1,060	0,102	5
Temperatura	°C	21,5	21,5	21,5	21,5
Remoción de Pb	%	89,42	87,18	85,02	
Remoción de Cr	%	68,80	78,80	97,96	

Nota: T1: Mesocarpio de *C. sinensis* bajo las condiciones especificadas; T2: Mesocarpio de *C. limón* bajo las condiciones especificadas; T3: Combinado de las biomásas bajo las condiciones especificadas; T0: Muestras testigo para cada tratamiento.

Bastidas y Saguary, 2022

Posteriormente, se procedió a determinar el porcentaje de remoción (%) y la capacidad de adsorción (Q_e) de los adsorbentes y su combinado para conocer la eficiencia de los tratamientos, dichos resultados se presentan en las siguientes gráficas:

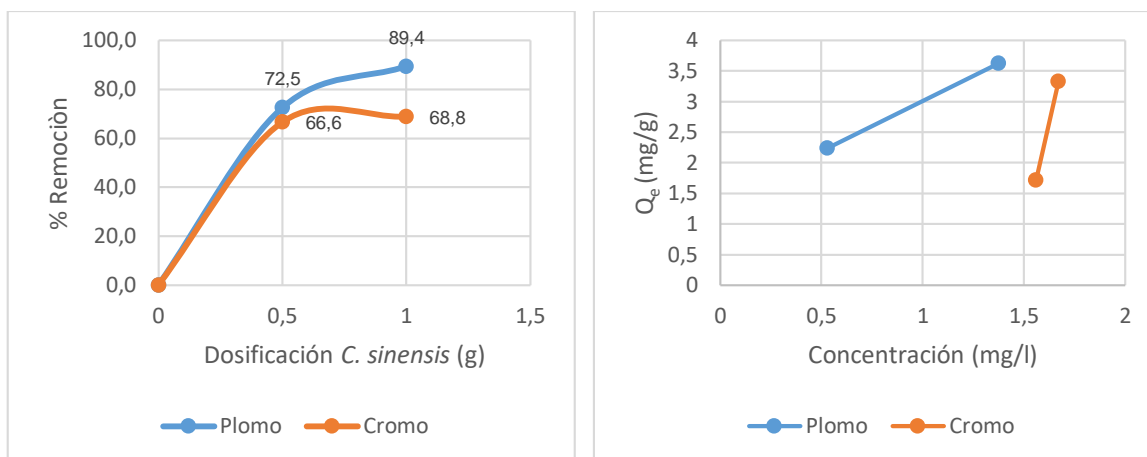


Figura 8. Rendimiento de *C. sinensis* en la adsorción de Pb y Cr en soluciones sintéticas
Bastidas y Saguay, 2022

Como se puede observar, el porcentaje de remoción de *C. sinensis* fue mayor al 60% para cromo y 70% para plomo, demostrando mayor afinidad al Pb con una dosificación de 1 g, la cual consiguió una remoción del 89.4% y una Q_e de 2.2 mg/g. Este a su vez, alcanzó una remoción del 68,8% para Cr con un Q_e de 1.72 mg/g.

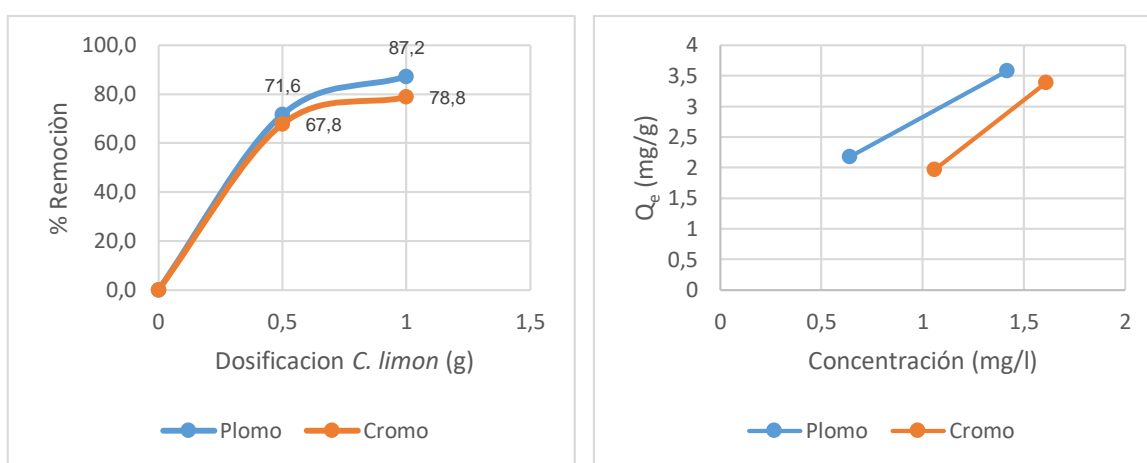


Figura 9. Rendimiento de *C. limon* en la adsorción de Pb y Cr en soluciones sintéticas
Bastidas y Saguay, 2022

El tratamiento con *C. limon* también presentó mayor afinidad al plomo, puesto que se obtuvo una remoción del 71,6 % y 87,2 % con un Q_e de 3.6 mg/g y 2.2 mg/g, respectivamente. Mientras que, para el cromo la remoción superó los valores obtenidos en el tratamiento de *C. sinensis* al llegar al 67.8% y 78.8 %, lo que refleja mayor capacidad de remoción de Cr siendo estos de 3.4 mg/g y 1.97 mg/g.

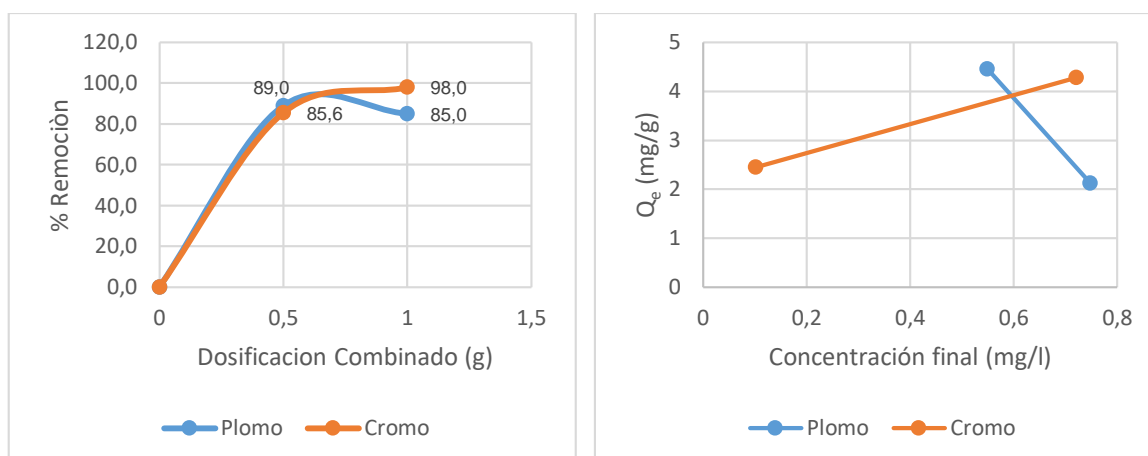


Figura 10. Rendimiento del combinado de *C. sinensis* y *C. limon* en la adsorción de Pb y Cr en soluciones sintéticas
Bastidas y Saguay, 2022

Finalmente, como se puede observar en la figura 10, el tratamiento que empleó el combinado de las biomásas obtuvo mayor eficiencia de remoción de cromo con un 97,9% y Q_e de 2.4 mg/g con dosificación de 1 g, mientras que, el plomo presentó una reducción del 89% al 85%. Es decir que, a excepción de otros tratamientos, no existe una relación directamente proporcional en función de la dosis y su remoción.

Los resultados obtenidos del análisis de varianza (ANOVA) se ejecutó en la plataforma InfoStat con su matriz de datos considerando las variables controladas según los tratamientos realizados en laboratorio bajo condiciones específicas, comprobando la variabilidad que existe entre las variables con una comparación de la media de los cuadrados del factor (metales) y su valor estimado. De tal forma que, el valor-P con un resultado de $p=0,0338$ para Pb (Tabla 13) y $p=0,0079$ para Cr (Tabla 14) menores que el nivel de significancia 0.05 indicando que las medias no son iguales, por esta razón, se rechazó la hipótesis nula; existiendo diferencias significativas en las medias de sus varianzas entre los tratamientos evaluados, donde las biomásas tuvieron la capacidad de adsorber iones trazas de metales pesados por sus características fisicoquímicas.

A continuación, se muestran los análisis de varianza para Pb (II) y Cr (VI):

Tabla 13 . Tabla de análisis de varianza para Pb (II)

S.V.	SS	Df	MS	F	p-valor
Modelo	6027,81	4	1506,95	22,04	0,0439
Tratamiento	5892,43	3	1964,14	28,73	0,0338
Error	136,75	2	68,37	1,98	
Total	6164,55	6			

Bastidas y Saguay, 2022

Tabla 14. Tabla de análisis de varianza para Cr (VI)

S.V.	SS	Df	MS	F	p-valor
Modelo	5902,97	4	1475,74	96,54	0,0103
Tratamiento	5793,75	3	1931,25	126,34	0,0079
Error	30,57	2	15,29	7,15	
Total	5933,55	6			

Bastidas y Saguay, 2022

Seguido a ello, por medio de la prueba Tukey dada con un alfa de $\alpha=0.05$, se corroboró la eficiencia y potencial de remoción obtenido en el tratamiento tres para Pb (II) (Tabla 15) y Cr (VI) (Tabla 16) con valores superiores al 80%.

Tabla 15. Prueba Tukey para los tratamientos especificados en Pb (II)

Tratamientos	Medias	n	S.E.		
T3	87,01	2	8,27	A	
T2	80,96	2	8,27	A	
T1	79,40	2	8,27	A	B
T0	0,00	1	11,69		

Nota: Medias con una letra común no significativamente diferentes ($p>0.05$)

Bastidas y Saguay, 2022

Tabla 16. Prueba Tukey para los tratamientos especificados en Cr (VI)

Tratamientos	Medias	n	S.E.		
T3	91,76	2	3,91	A	
T2	73,30	2	3,91	A	
T1	67,70	2	3,91	A	B
T0	0,00	1	5,53		

Nota: Medias con una letra común no significativamente diferentes ($p>0.05$)

Bastidas y Saguay, 2022

4.4 Comparar el potencial de remoción de los metales pesados (Pb y Cr)

en medio in vitro e in situ.

Para obtener los datos de comparación acerca del rendimiento de remoción y su potencial en un medio receptor de descargas industriales, se completó información obtenida en medio *in situ* correspondiente a la Laguna de Oxidación de las Orquídeas.

Por otro lado, para el medio *in situ* (Tabla 17), aplicando los mismos puntos de recolección de la caracterización inicial, se añadió la dosis óptima de biomasa (*C. sinensis* y *C. limon*) en una muestra del mismo volumen, que fueron analizados en laboratorio por un espectrómetro de absorción atómica (Anexo 9) por ELICROM CIA LTDA (Figura 18, Anexo 7); obteniendo datos finales de la concentración de los metales.

Tabla 17. Comparación del rendimiento de la remoción de Pb y Cr en medio in vitro e in situ según la dosificación óptima

Parámetro	Unidad	Tratamiento			
		T _{in vitro}	T ₀	T _{in situ}	T ₀
Potencial de Hidrógeno	pH	5,52	4,43	7,48	6,98
Turbidez	NTU	9,99	2,49	218	530
Concentración de Pb	ppm	0,75	5	0,0025	0,0067
Concentración de Cr ⁶	ppm	0,10	5	0,0020	0,0064
Cantidad de biomasa	g	1	-	1	-
Temperatura	°C	21,5	21,5	21,5	21,5
Remoción de Pb	%	85,02	-	62,69	-
Remoción de Cr	%	97,70	-	68,75	-
Capacidad de Adsorción de Pb	mg/g	2,13	-	0,004	-
Capacidad de Adsorción de Cr	mg/g	2,45	-	0,004	-

Bastidas y Sagui, 2022

Así mismo, para lo pertinente a la evaluación de calidad en medio *in situ* y su aplicabilidad en efluentes industriales, se evidenció una disminución de varios parámetros estipulados para descargas de efluentes en el ANEXO 1 del Acuerdo Ministerial 097-A (Tabla 16).

Tabla 18. Análisis comparativo con los límites máximos permisibles de una Laguna de Oxidación mediante tratamiento alternativo de biomasa

Parámetro	Unidades	Comparativa	
		Laguna de Oxidación	Límite máximo permisible
Potencial de Hidrógeno	pH	7,48	6-9
Turbidez	NTU	218	-
Concentración de Pb	mg/L	0,0025	0,2
Concentración de Cr	mg/L	0,0020	0,5
Temperatura	°C	29,5	< 35

Bastidas y Sagui, 2022

5. Discusión

Mediante el análisis de los parámetros fisicoquímicos del área de estudio se determinó que la Laguna de Oxidación posee un pH, Turbidez y conductividad eléctrica se encuentran dentro del rango establecido por el Acuerdo Ministerial 097-A, Anexo 1, de igual manera con respecto a la concentración de Cromo (VI) y Plomo se comprobó que a pesar de que no exceden los límites máximos permitidos, existe la presencia de los metales antes mencionados en cantidades traza.

En cuanto a las características del mesocarpio de *C. sinensis* y *C. limon*, se identificó que en concordancia con lo descrito por Verdugo (2017), al provenir de la familia de los cítricos, ambas biomasas presentaron un pH que osciló entre 4-5, lo cual suele considerarse un pH óptimo para la remoción de cromo y plomo dado a su influencia en el proceso de bioadsorción. Con respecto a la cantidad de la biomasa obtenida, se evidencio una diferencia entre el volumen final, siendo *C. limon* la biomasa que registro una menor pérdida de peso en comparación con su peso inicial lo que sugiere un mayor rendimiento en la producción del bioadsorbente, es decir, que para la producción del bioadsorbente de *C. sinensis* la cantidad de materia prima requerida es mayor como se dio en el tratamiento realizado por Garces (2012), sin embargo, esto puede diferir de acuerdo con la temperatura, tipo y tiempo de secado que se aplique previo a su trituración.

En lo referente a los ensayos de adsorción in vitro, se comprobó que el mesocarpio de *C. sinensis* tiene mayor afinidad con Pb al obtenerse una remoción del 89.4%, lo que sostiene el argumento expuesto por Tejada, Herrera, y Núñez, (2016) sobre la capacidad de *C. sinensis* para la remoción de iones de plomo en solución acuosa, ya que suele ser eficiente aun sin modificación química concordando con Salas y Sarcco, (2017), cuyo resultado para el tratamiento con el

bioadsorbente natural alcanzó un valor superior el 80%; también por Vizcaíno y Fuentes, (2015); Lima, Souza, y Cunha, (2020), que sobrepasaron el 90%.

No obstante, no se descarta que la modificación de la biomasa puede potenciar la captación de los metales como lo ha evidenciado Bonilla, Tejada, y Moreyra, (2017) y Verdugo, (2017), que registraron una eficiencia de remoción de plomo de hasta el 95.7% y 99.2%, respectivamente.

Mientras que, la eficiencia de la remoción de cromo del ensayo fue 68.8% lo que resulta mayor en comparación con Verdugo, (2017), a pesar de que este valor referente se obtuvo de un adsorbente modificado químicamente. Cabe mencionar que, Jisha, Lubna, y Habeeba, (2017), afirman que el porcentaje de remoción de cromo depende del tiempo de agitación y dosificación del bioadsorbente, por lo que de acuerdo con dichos ensayos realizados con dosificaciones superiores a 1g la adsorción del Cr (VI) pudo alcanzar valores por encima del 90%.

En cambio, en el tratamiento con *C. limon* la remoción para plomo fue ligeramente menor en comparación con *C. sinensis*, pero se resalta una diferencia del $\pm 10\%$ para la remoción de Cr (VI) con un 78.8% mostrando que, aunque no tiene una afinidad diferenciada entre ambos metales, posee un rendimiento de adsorción simultáneo satisfactorio como lo especifica Šabanović, y otros (2020), cuyos resultados obtenidos en función de la masa tuvieron una máxima capacidad de remoción de 89.6% y 90.7% de plomo y cromo respectivamente.

La capacidad de remoción del combinado de *C. sinensis* y *C. limon* con relación 1:1, mostró una máxima adsorción de iones metálicos de Cr (VI) del 97.70% y en menor medida de iones de Pb del 85.02% en medio in vitro con un pH=4.58 siendo este óptimo para el proceso de remoción, además de no contar con interferentes al realizarse en soluciones sintéticas. Sin embargo, es congruente su utilización en

medio in situ al obtener porcentajes de remoción simultáneos superiores al 62.7% para Pb y 68.8% para Cr (VI) desempeñado en un pH=6.98, que se considera no apropiado para el rendimiento total del bioadsorbente, el cual ascendió a un pH=7.48 produciendo una ligera alcalinidad en la muestra de agua residual tratada.

Además, cabe resaltar que la muestra real de la Laguna de oxidación de Las Orquídeas presentó una reducción de turbidez del 41% lo que, según Contreras, y otros, (2015), está relacionado a la pectina contenida en el mesocarpio de ambas biomasas siendo esta la característica funcional que proporciona la capacidad de coagulación; por lo que, se han documentando reducciones de hasta el 50% de turbidez en procesos de clarificación en ensayos de laboratorio.

6. Conclusiones

La evaluación del mesocarpio de *Citrus sinensis* y *Citrus limon* determinó que los porcentajes de remoción en los tres ensayos realizados cumplieron con el rendimiento esperado, con una afinidad para Pb y Cr (VI), respectivamente.

Los parámetros fisicoquímicos analizados en las muestras recolectadas de la Laguna de Oxidación antes del tratamiento, indicaron la presencia de metales pesados (Pb y Cr), los cuales se encuentran dentro de los límites máximos permisibles acorde al Acuerdo Ministerial 097-A.

El rendimiento de las biomasas y su combinado en medio in situ presentó una ligera reducción en la capacidad de remoción de plomo y cromo $\pm 26.3\%$ y $\pm 29.7\%$ respectivamente, en comparación con los resultados obtenidos en medio in vitro. Sin embargo, su rendimiento se siguió considerando satisfactorio.

También se evidenció una clarificación de la muestra in situ debido a las propiedades químicas de la biomasa y, a su vez, de un aumento del pH sin alterar la calidad del agua al resultar en una ligera alcalinidad.

En base a los análisis realizados en una muestra obtenida en la Laguna de Oxidación con la dosis óptima correspondiente, la hipótesis es aceptada con una disminución significativa y positiva en porcentajes de adsorción, demostrando el potencial como bioadsorbentes en el tratamiento de efluentes industriales.

7. Recomendación

Se considera que las variables climatológicas son parámetros influyentes, pero no significativos en la elaboración de ensayos para bioadsorbentes en efluentes industriales, por lo cual, es importante considerarlos como información adicional en el proceso de muestreo para su respectivo análisis en laboratorio.

Al realizar el secado del mesocarpio de *Citrus sinensis* y *Citrus limon* se recomienda que el proceso se lleve a cabo mediante el uso de la luz solar o efectuarse a una temperatura de 60°C en el horno.

Promover la realización de experimentos continuos que consideren la capacidad de remoción en función con la dosificación de la biomasa, siendo estos superiores a las dosis empleadas en el presente trabajo experimental.

Se recomienda potenciar la producción de biomasas como adsorbentes naturales para el tratamiento de aguas residuales ampliando así el uso de residuos orgánicos, como los cítricos, generados por su aprovechamiento comercial.

8. Bibliografía

- Aguilar, M., & Flores, C. (2018). *Evaluación de la cáscara de naranja (citrus cinensis) como material adsorbente natural de ion metálico Cu(II) (Tesis de maestría)*. Obtenido de <http://repositorio.unsa.edu.pe/handle/UNSA/7105>
- Aguirre, D. (2017). *Determinación de la capacidad de bioadsorción en la cáscara de naranja para la remoción de cadmio en aguas residuales de dos fábricas de textiles en el Cantón Pelileo Provincia de Tungurahua (Tesis de maestría)*. Obtenido de <http://dspace.esPOCH.edu.ec/handle/123456789/7856>
- Arreaga, L. (2017). *La producción y exportación de las principales frutas no tradicionales y su importancia en la exportaciones totales del Ecuador, periodo 2012-2016 (Tesis de maestría)*. Obtenido de <http://repositorio.ug.edu.ec/handle/redug/23040>
- Atkins, P. (1991). *Fisicoquímica*. Editorial Addison Wesley Iberoamericana.
- ATSDR. (2016). *Resumen de Salud Pública: Cromo (Chromium)*. Obtenido de Agencia para Sustancias Tóxicas y Registro de Actividades: https://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs7.html
- Barrera, C. (2014). *Aplicaciones electroquímicas al tratamiento de aguas residuales*. Reverté Ediciones, S.A.
- Behzad, S., & Keikhosro, K. (2018). Citrus processing wastes: Environmental impacts, recent advances, and future perspectives in total valorization. *Conservation and Recycling*, 129, 153-167.
- Bonilla, H., Tejada, C., & Moreyra, J. (2017). *Obtención de isothermas de absorción del Plomo (II) del efluente minero Río Anticona — Cerro de Pasco utilizando*

- el carbón activado de cáscara de naranja*. Tacna: Fondo Editorial. Universidad Nacional Jorge Basadre Grohmann.
- Brierley, J., Brierley, C., Decker, R., & Goyak, G. (1987). *Treatment of microorganisms with alkaline solution to enhance metal uptake properties*. U.S. Patent 4.
- Bustamante, E. (2011). *Adsorción de metales pesados en residuos de café modificados químicamente*. Universidad Autónoma de Nuevo León.
- Cajas, M. B. (2012). *Aprovechamiento de residuos orgánicos domésticos para la producción de Vermicompost, a partir*. Obtenido de <http://repositorio.ucsg.edu.ec/bitstream/3317/968/1/T-UCSG-PRE-TEC-AGRO-7.pdf>
- Cardona, A. F., Cabañas, D. D., & Zepeda, A. (2013). Evaluación del poder biosorbente de cáscara de naranja para la eliminación de metales pesados, Pb (II) y Zn (II). *Rev. Académica Ingeniería (UADY)*, pp. 1-9.
- Cardona, A., Cabañas, D., & Zepeda, A. (2013). Evaluación del poder biosorbente de cáscara de naranja para la eliminación de metales pesados, Pb (II) y Zn (II). *Ingeniería*, 1-9.
- Castellan, G. (1987). *Fisicoquímica. Segunda Edición*. Editorial Addison Wesley Iberoamericana.
- Chojnacka, K. (2006). *The application of multielemental analysis in the elaboration of technology of mineral feed additives based on Lemna minor biomass*. *Talanta*. doi:doi.org/10.1016/j.talanta.2006.05.063
- Comisión Nacional del Agua. (2019). *Operación y Mantenimiento de Plantas de Tratamiento de Aguas Residuales Municipales: Lagunas de Estabilización*. México: Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales.

- Constitución de la República del Ecuador. (2008). *Constitución de la República del Ecuador. Registro Oficial 449*. Quito.
- Contreras, K., Aguas, Y., Salcedo, J., Olivero, R., & Mendoza, P. (2015). El Nopal (*Opuntia ficus indica*) como coagulante natural complementario en la clarificación de agua. *Producción + Limpia*, 10(1), 40-50.
- Córdova, M., & Zambrano, E. (2020 de 2020). *Concentración de plomo en agua y sedimentos en el humedal la Segua, provincia de Manabí*. Obtenido de Escuela Superior Politécnica Agropecuaria de Manabí Manuel Félix López: <http://repositorio.espam.edu.ec/bitstream/42000/1317/1/TTMA01D.pdf>
- Dávila, T. L., & Sierra, A. T. (2018). *Revisión de alternativas sostenibles para el aprovechamiento del orujo de naranja*. doi:doi.org/10.23850/24220582.1393
- Dirección de Inteligencia Comercial e Inversiones. (2013). *Análisis sectorial de frutas no tradicionales*. Obtenido de Pro-Ecuador: https://www.proecuador.gob.ec/wpcontent/uploads/2013/11/PROEC_AS20
- Espinoza, J. F., & Marshall, R. E. (Diciembre de 2016). *Evaluación del poder biosorbente de las cáscaras de cítricos "Limón y Toronja" para eliminación de metales pesados; Plomo (Pb) y Mercurio (Hg) en aguas residuales sintéticas*. Obtenido de Universidad de Guayaquil: <http://repositorio.ug.edu.ec/handle/redug/18100>
- Foo, K., & Hameed, B. (2011). Preparation, characterization and evaluation of adsorptive properties of orange peel based activated carbon via microwave induced K₂CO₃ activation. *Bioresource Technology*, 104, 679-686.
- Garcés, L., & Coavas, S. (2012). *Evaluación de la capacidad de adsorción en la cáscara de naranja (Citrus sinensis) modificada con quitosano para la remoción de Cr (VI) en aguas residuales (Tesis de maestría)*. Obtenido de

<https://repositorio.unicartagena.edu.co/bitstream/handle/11227/140/tesis%20Garces-Coavas.pdf>

Grunauer, C. (2009). *Influencia del secado sobre la captación de agua de Pectina extraída a partir del Citrus x Aurantifolia Swingle*. Obtenido de <http://www.dspace.espol.edu.ec/xmlui/handle/123456789/31725>

HACH Company. (2000). *Manual de análisis de agua. Segunda edición en español*. Hach Company. Obtenido de Procedimientos fotométricos. Procedimientos de titulación. Procedimientos microbiológicos. .

Heredia, A. (2008). *Naranja: Estudio agroindustrial en el Ecuador: competitividad de la cadena de valor y perspectivas de mercado*. Quito: Ministerio Industrias y Competitividad (MIC).

Hernández, R., Fernández, & Baptista, P. (2010). *Metodología de la Investigación. Quinta edición*. México: Mc Graw Hill.

Izquierdo, M. (2010). *Eliminación de metales pesados en aguas mediante bioadsorción, evaluación de materiales y modelación del proceso (Tesis de maestría)*. Obtenido de <http://hdl.handle.net/10550/23403>

Jisha, T., Lubna, C., & Habeeba, V. (2017). *Removal of Cr (VI) using orange peel as an adsorbent*. IJARIE. Obtenido de http://ijariie.com/AdminUploadPdf/REMOVAL_OF_Cr__VI__USING_ORANGE_PEEL_AS_AN_ADSORBENT_ijariie5995.pdf

Leal, M. (2015). *Tecnologías convencionales de tratamiento de agua y sus limitaciones*. Plataforma Solar de Almería. Obtenido de https://www.psa.es/es/projects/solarsafewater/documents/libro/04_Capitulo_04.pdf

- Ley Orgánica de Recursos Hídricos Usos y Aprovechamiento del agua. (2014). *Ley Orgánica de Recursos Hídricos Usos y Aprovechamiento del agua*. Quito, Ecuador.
- Lima, J. M., Souza, H. D., & Cunha, J. R. (2020). Use of orange peel (*citrus sinensis*) in the bioabsorption of potentially toxic metals from water resources through ICP-OES. *Ciência E Natura*, 42, e16.
- MAAE. (2015). *Acuerdo Ministerial 097-A*. Quito, Ecuador: Ministerio del Ambiente, Agua y Transición Ecológica (MAAE).
- Machado, L. W. (2015). *Tratamiento biológico de residuos semisólidos y efluentes líquidos de la industria del procesado del limón (Tesis doctoral)*. Obtenido de https://riubu.ubu.es/bitstream/handle/10259/4613/Machado_L%C3%B3pez.pdf
- Mack, B., Wilhelmi, B., Duncan, J., & Burgess, J. (2007). Biosorption Of Precious Metals. *Biotechnology Advances*, 25(3), 264-271.
- Marín, R. (2015). *Características físicas, químicas y biológicas de las aguas*. ACADEMIA. Accelerating the world's research.
- Mckay, G., & Ho, Y. (2000). The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. *Water Research*, 34(3), 735-742. doi:doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00232-8
- Montalvo, W. (2018). *Diagnóstico de la Tecnología local de la Producción de Naranja (citrus sinensis L) en Caluma provincia de Bolívar (Tesis de maestría)*. Obtenido de <http://repositorio.ug.edu.ec/handle/redug/29043>
- Morales, F. D., & Ruiz, T. K. (2018). *Determinación de la capacidad de remoción de Cadmio, Plomo y Níquel por hongos de la podredumbre blanca*

- inmovilizados* (Tesis de maestría). Obtenido de <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.35853.56803>
- Muñoz, J. C. (2007). *Biosorción de plomo (II) por cáscara de naranja "Citrus cinensis" pretratada* (Tesis de maestría). Obtenido de <https://hdl.handle.net/20.500.12672/391>
- NTE INEN 2169. (2013). *AGUA. CALIDAD DEL AGUA. MUESTREO. MANEJO Y CONSERVACIÓN DE MUESTRAS*. Quito, Ecuador: NORMA TÉCNICA ECUATORIANA.
- NTE INEN 2226. (2013). *Agua. Calidad del Agua. Muestreo. Diseño de los programas de muestreo*. Quito, Ecuador: NORMA TÉCNICA ECUATORIANA.
- OEFA. (2014). *Fiscalización Ambiental en Aguas*. Organismo de Evaluación y Fiscalización Ambiental.
- OMS. (2019). *Intoxicación por plomo y salud*. Obtenido de Organización Mundial de la Salud: <https://www.who.int/es/news-room/fact-sheets/detail/lead-poisoning-and-health>
- Pabón, S. E., Benítez, R., Sarria-Villa, A., R., Gallo, & A, J. (2020). Contaminación del agua por metales pesados, métodos de análisis y tecnologías de remoción. Una revisión. *Entre Ciencia e Ingeniería*, 14(27), 9-18.
- Patiño-Saldivar, L., Hernández, J., Ardila, A., Salazar-Hernández, M., Talavera, A., & Hernández-Soto, R. (2021). Cr (III) Removal Capacity in Aqueous Solution in Relation to the Functional Groups Present in the Orange Peel (*Citrus sinensis*). *Applied Sciences*, 11, 6346.
- Peñuela, G., & Morató, J. (2017). *Manual de tecnologías sostenibles en tratamientos de aguas*. Red ALFA TECSPAR.

- Quiroz, E. (2009). *Utilización de residuos de cáscara de naranja para la preparación de un desengrasante doméstico e industrial (Tesis de maestría)*. Obtenido de <http://repositorio.uisek.edu.ec/handle/123456789/407>
- Ramos, R., Sepúlveda, R., & Villalobos, F. (2003). *El agua en el medio ambiente. Muestreo y análisis*. Plaza y Valdéz S.A.
- Reyes, Y., Vergara, I., Torres, O., Díaz, M., & González, E. (2016). Contaminación por metales pesados: Implicaciones en Salud, Ambiente y Seguridad Alimentaria. *Ingeniería, Investigación y Desarrollo*, 16(2), 66-77.
- Rodriguez, T., Botelho, D., & Cleto, E. (2013). Treatment of industrial effluents of recalcitrant nature using ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. *Facultad De Ingeniería Universidad De Antioquia*, 46, 24-38.
- Romero, A. (2014). *Bioadsorción de Pb y Cr mediante la utilización de cáscara de naranja (Citrus sinensis) molida (Tesis de maestría)* . Obtenido de <http://repositorio.utmachala.edu.ec/handle/48000/1897>
- Šabanović, E., Memić, M., Sulejmanović, J., & Selović, A. (2020). Simultaneous adsorption of heavy metals from water by novel lemon-peel based biomaterial. *Polish Journal of Chemical Technology*, 22(1), 46-53.
- Sagubay, L. (2016). *Evaluación de las lagunas de estabilización de las orquideas de la ciudad de Guayaquil (Tesis de maestría)*. Obtenido de <http://repositorio.ug.edu.ec/handle/redug/11967>
- Salas, P., & Sarcco, L. (2017). *Eliminación de Plomo (II) y Hierro (II), por bioadsorción con cáscara de naranja (Citrus sinensis) en residuos líquidos procedentes del laboratorio químico de Southern Perú (Tesis de maestría)*. Obtenido de <http://repositorio.unsa.edu.pe/handle/UNSA/4618>

- Seki, H., & Suzuki, A. (2002). Kinetic study of metal biosorption to a brown alga, *Kjellmaniella crassifolia*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 246(2), 259-262. doi:doi.org/10.1006/jcis.2001.8090
- Sierra, A. (2014). *La Naranja Reina del Invierno*. Obtenido de <http://hemeroteca.cofco.org/ficheros/Naranja2.pdf>
- Siles, A., Vargas, F., Gutiérrez, M., Chica, A., & Martín, M. (2016). Integral valorization of waste orange peel using combustion, biomethanisation and cocomposting technologies. *Bioresource Technology*, 211, 173-182.
- SINAGAP. (2015). *Precios de productos, mercado y camales, ferias en línea*. Obtenido de Sistema de información de agricultura, ganadería, acuicultura y pesca: <http://sinagap.agricultura.gob.ec/mercados-bodegascamales-ferias/21personalizada/85-mercados-bodegas-camales-ferias>
- Stechina, D., Pauletti, i., Lesa, C., Maffioly, R., Bogdanoff, N., & Iribarren, O. (2012). Concentración de extracto pectínico de limón aplicando ultrafiltración. *Scientia Agropecuaria*, 3(3), 193-199.
- Tejada, C., Gallo, J., Mascote, J., Villabona, Á., & Acevedo, D. (2017). Adsorción competitiva de plomo y níquel sobre cáscara de ñame y bagazo de palma en sistema continuo. *Biotecnología en el Sector Agropecuario y Agroindustria*, 16(1), 54.
- Tejada, C., Herrera, A., & Núñez, J. (2015). Adsorción competitiva de Ni (II) y Pb (II) sobre materiales residuales lignocelulósicos. *Revista Investigaciones Andina*, 17(31), 1358-1360.
- Tejada, C., Herrera, A., & Núñez, J. (2016). Remoción de plomo por biomasas residuales de (*Citrus sinensis*) y zuro de maíz (*Zea mays*). *Rev. U.D.C.A Act. & Div. Cien*, 19(1), 174.

- Tejada, C., Villabona, A., & Ruiz, E. (2014). Study for removal of Pb (II), Ni (II) and Cr (VI) in solutions using support chemically modified. *Prospect*, 12(2).
- Torres, M. F., Sebastián, J., Cordero, D., Peláez, J. L., & Fuentes, M. A. (2020). *CARTOGRAFÍA DE LOS RESIDUOS SÓLIDOS EN ECUADOR*. Obtenido de Universidad Andina Simón Bolívar, Sede Ecuador: <https://www.no-burn.org/wp-content/uploads/Cartograf%C3%ADa-residuos-s%C3%B3lidos-Ecuador-2020.pdf>
- Verdugo, J. (2017). Bioadsorción de iones de plomo y cromo procedentes de aguas residuales utilizando la cáscara de la mandarina (*Citrus reticulata* var. Clementina). *Tesis de maestría*. Obtenido de <https://dspace.ups.edu.ec/handle/123456789/14249>
- Villabona, Á., Garcés, L., & Tejada, C. (2015). *Adsorption of heavy metals in waste water using biological materials*. TecnoLógicas.
- Villanueva, C. (2000). *Biosorción de Cobre (II) por biomasa pretratada de cáscaras de Citrus Sinensis (naranja), Citrus limonium (limon) y Opuntia Ficus (palmeta de nopal) (Tesis de maestría)*. Obtenido de <https://cybertesis.unmsm.edu.pe/handle/20.500.12672/2112>
- Vizcaíno, L., & Fuentes, N. (2015). Biosorción de Cd, Pb y Zn por biomasa pretratada de algas rojas, cáscara de naranja y tuna. *Ciencia e Ingeniería Neogranadina*, 25(1), 55.
- Volesky, B. (Junio de 1999). *Biosorption for the Next Century*. Obtenido de Chemical Engineering Department: <http://biosorption.mcgill.ca/publication/BVspain/BVspain.htm>

Weber, W., McGinley, P., & Katz, L. (1991). Sorption phenomena in subsurface systems: Concepts, models and effects on contaminant fate and transport. *Water Research*, 25(5), 499-528.

9. Anexos

Anexo 1. Ubicación espacial del área de estudio



Figura 11. Ubicación de la Laguna de oxidación Bastidas y Saguay, 2022

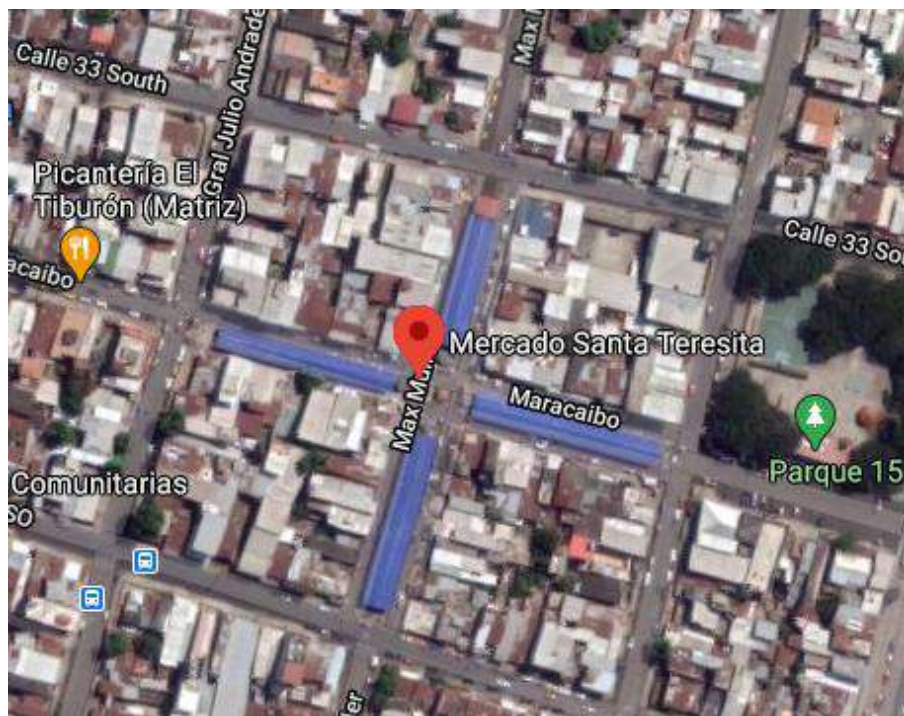


Figura 12. Ubicación del Mercado Santa Teresita Bastidas y Saguay, 2022

Anexo 2. Norma técnica Ecuatoriana. Agua. Calidad del Agua. Muestreo.

Manejo y Conservación de muestras.

Parámetros	Tipo de recipiente	Volumen típico y técnica de envasado	Técnica de preservación	Tiempo máximo recomendado de preservación	Comentarios	Método de Ensayo NTE INEN
Plomo	Plástico o Vidrio	100 mL	Acidificar a	1 mes	6 meses	
Cromo	lavado con ácido	100 mL	entre pH 1 a 2 con HNO ₃	1 mes	6 meses	

NTE INEN 2169, 2013

Anexo 3. Taxonomía de las biomasas

Tabla 19. Taxonomía de la naranja (*Citrus sinensis*)

Taxonomía	
Reino:	Plantae
División:	Magnoliophyta
Clase:	Magnoliopsida
Subclase:	Rosidae
Orden:	Sapindales
Familia:	Rutaceae
Género:	<i>Citrus</i>
Especie:	<i>C. sinensis</i>

Sierra, 2014

Tabla 20. Taxonomía del Limón (*Citrus Limon*)

Taxonomía	
Reino:	Plantae
División:	Magnoliophyta
Clase:	Magnoliopsida
Subclase:	Rosidae
Orden:	Sapindales
Familia:	Rutaceae
Subfamilia:	Citroideae
Tribu:	Citreae
Género:	<i>Citrus</i>
Especie:	<i>Citrus x limon</i>

Sierra, 2014

Anexo 4. Informe del análisis de agua de la Laguna de Oxidación

Guayaquil, 2022-03-21

DATOS DE LA MUESTRA					
Punto e identificación de la Muestra:		AGUA RESIDUAL EN LA LAGUNA DE OXIDACIÓN DE LAS ORQUIDEAS			
Fecha/Hora Lugar de Toma de Muestra:		2022/03/07 / 15:25 / GUAYAQUIL			
Fecha/Hora Recepción Muestras:		2022/03/07 / 16:22			
Matriz de la muestra:		Agua Residual			

DATOS DE MUESTREO					
PARÁMETRO	RESULTADO	UNIDADES	U K=2	MÉTODO	ANALIZADO POR
Potencial de Hidrógeno, in situ	6,97	Unidades de pH	0,27	PEE-GQM-FQ-41	2022/03/07 OY
Temperatura Insitu	29,5	oC	4,2	PEE-GQM-FQ-02	2022/03/07 OY

FISICOQUÍMICOS

PARÁMETRO	RESULTADO	UNIDADES	U K=2	MÉTODO	ANALIZADO POR
Conductividad Eléctrica	722,0	us/cm	42,2	PEE-GQM-FQ-13	2022/03/09 SP

AGREGADOS/COMPONENTES FÍSICOS

PARÁMETRO	RESULTADO	UNIDADES	U K=2	MÉTODO	ANALIZADO POR
Turbidez (3)	255,00	NTU	---	PEE-GQM-FQ-25	2022/03/08 SP

METALES

PARÁMETRO	RESULTADO	UNIDADES	U K=2	MÉTODO	ANALIZADO POR
Cromo (3)	<0,0064	mg/l	---	PEE-GQM-FQ-33	2022/03/15 JV
Plomo (3)	0,0067	mg/l	---	PEE-GQM-FQ-33	2022/03/15 JV

SIMBOLOGÍA:

---- No. Aplica

<LD Menor al Límite Detectable

N.E. No efectuado

S.M. Standard Methods

U K=2 Incertidumbre Nivel de Confianza 95,45%

E.P.A. Environmental Protection Agency

P.E.E. Procedimiento específico de ensayo de GQM

G.R. Grados de Restricción

L.M.P. Límite Máximo Permisible

V.L.P. Valor Límite Permisible

V.M.R. Valor Máximo Referencial

C.C. Criterios de Calidad

V.M. Valor Máximo

V.M.P. Valor Máximo Permisible

Figura 13. Parámetros fisicoquímicos del agua de la laguna de oxidación Grupo Químico Marcos, 2022



Figura 14. Memoria fotográfica del muestreo Grupo Químico Marcos, 2022

Anexo 5. Pretratamiento y análisis de las biomásas





Figura 15. Análisis de la biomasa pretratada en el laboratorio de la Universidad Agraria del Ecuador
Bastidas y Saguay, 2022

Anexo 6. Ensayos in vitro del potencial de bioadsorción de las biomásas



Locación / puesto / muestra	Parámetro	Resultado	Unidad	Referencia	Evaluación
T1	PLOMO	1.3751	mg/L		
	CROMO	1.670	mg Cr6+/L		
T2	PLOMO	1.4149	mg/L		
	CROMO	1.610	mg Cr6+/L		
T3	PLOMO	0.5504	mg/L		
	CROMO	0.722	mg Cr6+/L		
T4	PLOMO	0.5297	mg/L		
	CROMO	1.560	mg Cr6+/L		
T5	PLOMO	0.6415	mg/L		
	CROMO	1.060	mg Cr6+/L		
T6	PLOMO	0.7489	mg/L		
	CROMO	0.102	mg Cr6+/L		

Figura 16. Análisis de concentración de plomo y cromo por tratamientos en ELICROM CÍA LTDA.





Figura 17. Análisis de soluciones sintéticas en el laboratorio de la Universidad Agraria del Ecuador Bastidas y Saguay, 2022

Anexo 7. Ensayo in situ de potencial de bioadsorción del combinado



Locación / puesto / muestra	Parámetro	Resultado	Unidad	Referencia	Evaluación
Laguna de oxidación	PLOMO	0.0025	mg/L		
	CROMO	0.002	mg Cr6+/L		

Figura 18. Análisis de concentración de plomo y cromo en muestra de agua residual por ELICROM CÍA LTDA

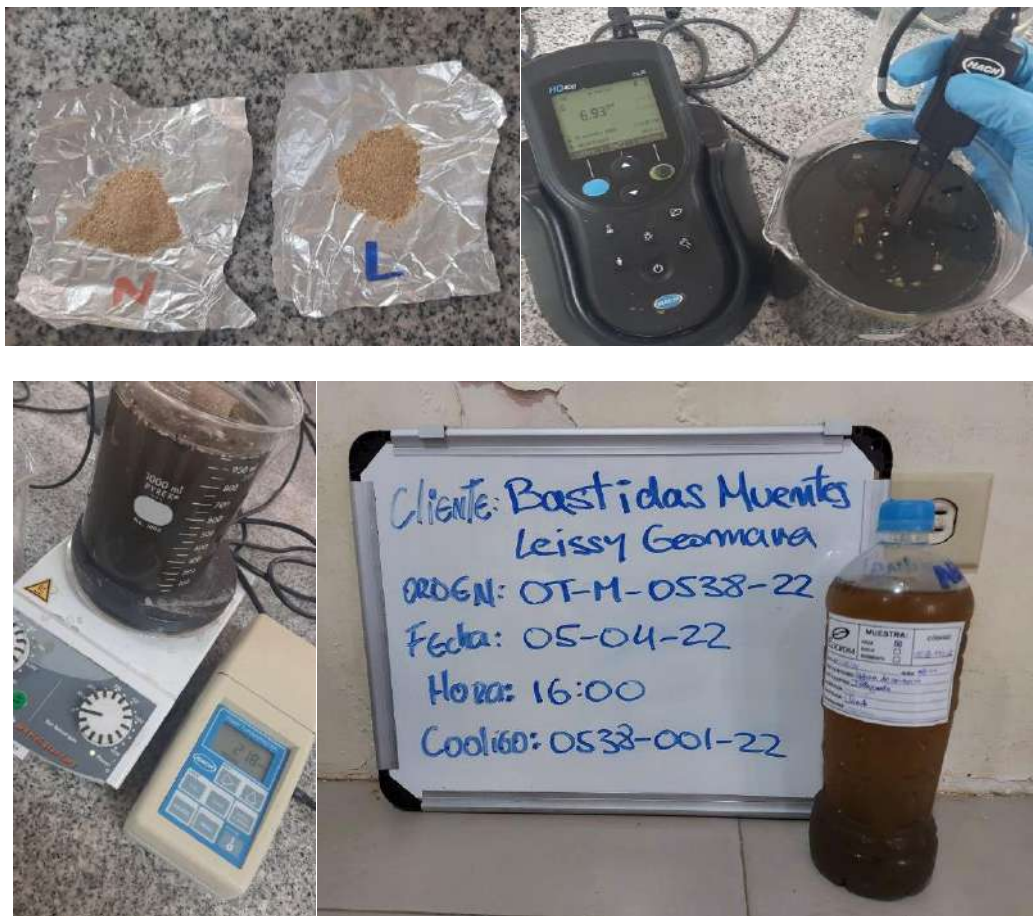


Figura 19. Análisis de pH y turbidez en medio in situ con la dosis óptima Bastidas y Saguay, 2022

Anexo 8. Calibración de pH-metro



Figura 20. pH-metro y soluciones buffer para calibración
Bastidas y Saguay, 2022

Anexo 9. Calibración de espectrofotómetro de adsorción atómica

SpectrAA Report.

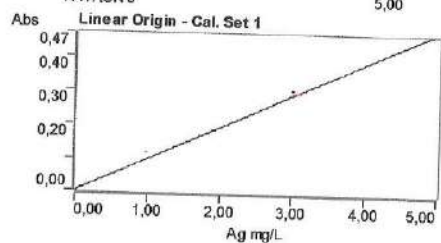
11:38 05/07/2021

Page 1 of 1

Analyst
 Date Started 14:18 08/07/2019 GMT: 19:18 08/07/2019
 Worksheet Curva de Calibración - Ag - 1
 Comment
 Methods Ag
 Computer name AVECILLAS
 Serial Number:

Method: Ag (Flame)

Sample ID	Conc mg/L	Mean Abs
CERO CAL	0,00	0,0004
PATRÓN 1	1,00	0,1146
PATRÓN 2	3,00	0,2986
PATRÓN 3	5,00	0,4681




Curve Fit = Linear Origin
 Characteristic Conc = 0,05 mg/L
 r = 0,9976
 Calculated Conc = 0,00 1,20 3,12 4,89
 Residuals = 0,00 -0,20 -0,12 0,11

Abs = 0,09575 x C

3.00ppm R1	3,04	0,2910
3.00ppm R2	2,92	0,3102


Anexo 10. Certificación de soluciones estándar de Pb y Cr (1000 ppm)

125 Market Street New Haven, CT 06513 USA	 AccuStandard®	Tel (203)786-5290 Fax (203)786-5287 www.AccuStandard.com
---	--	--


CERTIFICATE OF ANALYSIS

AccuTrace™ Reference Standard

Catalog No: AA29N-1 Description: Lead AA Standard Element: Lead (Pb) SRM: 3128 Lot: 221025033 Matrix: 2-5% Nitric acid Hazards: Refer to SDS for complete safety information	Date Certified: Feb 10, 2021 Expiration: Feb 10, 2026 Sample Size: 100 mL Components: 1 Storage Condition: Ambient (>5 °C)
---	---



Signal Word: Danger




ANAB Accredited
AR-1463 AT-1339

Component	SRM #	Prepared Concentration (µg/mL)
Pb Lead	3128	1000

The gravimetric uncertainty for this product is ±0.24%. The CRM uncertainty is ±2.4%.
 In order to verify the concentration(s), the final solution was checked by plasma emission spectroscopy (ICP) against material traceable to the above listed NIST SRM(s).
 This standard was prepared using ACS grade or better starting materials, high purity acids and ASTM Type I 18 megohm deionized water.
 All glassware used in preparation is Class A.
 All weights are traceable through NIST, Test No. 684/269871-17
 Shake bottle prior to use and do not pipette directly out of the bottle. Use only cleaned Class A volumetric glassware. Keep bottle tightly capped.

Page 1 of 1


 Certified By: _____
 Meigan O'Leary, Inorganic QC Manager

For use in routine laboratory analysis.

AccuStandard is accredited to ISO 17034, ISO/IEC 17025 and certified to ISO 9001:2015

QR-ORG/INO-201 Rev. 7/20

Certificate of Analysis

1 Reagent Lane
 Fair Lawn, NJ 07410
 201.796.7100 tel
 201.796.1329 fax

Thermo Fisher Scientific's Quality System has been found to conform to Quality Management System
 Standard ISO9001:2015 by SAI Global Certificate Number CERT - 0120632

This is to certify that units of the lot number below were tested and found to comply with the specifications of the grade listed. Certain data have been supplied by third parties. Thermo Fisher Scientific expressly disclaims all warranties, expressed or implied, including the implied warranties of merchantability and fitness for a particular purpose. Products are for research use or further manufacturing. Not for direct administration to humans or animals. It is the responsibility of the final formulator and end user to determine suitability based upon the intended use of the end product. Products are tested to meet the analytical requirements of the noted grade. The following information is the actual analytical results obtained.

Catalog Number	SC192	Quality Test / Release Date	11/08/2020
Lot Number	202744	Expiration Date	Nov/2023
Description	CHROMIUM REFERENCE STD. SOLN., 1ML = 1MG Cr		
Country of Origin	United States		

N/A			
Result Name	Units	Specifications	Test Value
APPEARANCE		REPORT	Clear, Light Orange liquid
CONCENTRATION	ppm	Inclusive Between 990 - 1010	1002
TRACEABLE TO NIST	POTASSIUM DICHROMATE	= 136f	136f

Julian Burton

Julian Burton - Quality Control Manager - Fair Lawn

Note: The data listed is valid for all package sizes of this lot of this product, expressed as an extension of this catalog number listed above.
 If there are any questions with this certificate, please call at (800) 227-6701.
 *Based on suggested storage condition.