

ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL

FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL Y AMBIENTAL

**“EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN DE CAFEÍNA UTILIZANDO
CÁSCARAS DE NARANJA Y PLÁTANO MODIFICADAS CON
MAGNETITA PARA SU REMOCIÓN DE AGUAS RESIDUALES
SINTÉTICAS”**

**TRABAJO DE TITULACIÓN PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL
TÍTULO DE INGENIERO AMBIENTAL**

GÉNESIS MELISSA CABRERA SILVA

genesis.cabrera@epn.edu.ec

DIRECTOR: ING. CRISTINA ELIZABETH ALMEIDA NARANJO M.Sc.

cristina.almeida@epn.edu.ec

CODIRECTOR: ING. MARÍA BELÉN ALDÁS SANDOVAL M.Sc.

maria.aldas@epn.edu.ec

Quito, abril 2020

DECLARACIÓN

Yo, Génesis Melissa Cabrera Silva declaro que el trabajo aquí descrito es de mi autoría, no ha sido previamente presentado para ningún grado o calificación profesional, y que he consultado las referencias bibliográficas y desarrollado la experimentación detallada en éste documento.

La Escuela Politécnica Nacional puede hacer uso de los derechos correspondientes a este trabajo, según lo establecido en la Ley de Propiedad Intelectual, por su Reglamento y por la normativa institucional vigente.

Génesis Melissa Cabrera Silva

CERTIFICACIÓN

Certifico que el presente trabajo fue desarrollado por Génesis Melissa Cabrera Silva, bajo mi supervisión.

ING. CRISTINA ALMEIDA M.SC.
DIRECTORA DEL PROYECTO

ING. MARÍA BELÉN ALDÁS M.SC.
CODIRECTORA DEL PROYECTO

DEDICATORIA

Este, y todos mis logros son y serán para mi familia. Mercy, Michell y Gregorio, por y para ustedes el sacrificio y la dedicación que me llevaron hoy a ser lo que tanto quise.

Para mis abuelitos Lourdes y Alberto que siempre estuvieron pendientes de mí y de mi profesión, por su amor a pesar de la distancia, ustedes son incondicionales, un ejemplo del amor más puro y sincero.

Dios me ha dado la dicha de estar rodeada de gente increíble y este logro también se lo dedico a los amigos que encontré en el camino, los que estuvieron siempre a mi lado, en cada amanecida o día difícil, también a los maestros que tuve la oportunidad de conocer y que supieron guiarme.

Finalmente, a todos aquellos que refugian en la ciencia sus ganas de cuidar del planeta.

AGRADECIMIENTOS

Cuando empecé mi carrera politécnica, no imaginé que el camino que tenía por delante estaría lleno de tantas emociones, aventuras y enseñanzas muy aparte del conocimiento como ingeniera ambiental. Mi sueño se cumplió finalmente y agradezco primero a Dios, por la vida, por la felicidad y las bendiciones que me brinda y me brindó durante estos años en la EPN, porque permitió que mi felicidad sea completa al tener a mi familia a mi lado viendo cumplir mis metas.

A mi mami Mercy, por ser simplemente una grandiosa madre, por hacer que nada nos falte jamás y enseñarnos más de lo que ella cree que nos enseña, porque lo hace con el ejemplo. Gracias mami por enseñarme a luchar por las cosas que quiero y a reconocer lo que merezco. Ojalá me alcance la vida para devolverle todo lo que ha hecho por mí y por mis hermanos, la amo.

A mis amados abuelitos: a Lourdes por ser la mejor abuelita del mundo, siempre tierna y amorosa conmigo y con mis hermanos, y a Alberto por ser un padre para nosotros, siempre cuidándonos y trabajando para vernos felices y para que nada nos falte. Usted me enseñó que la sonrisa todo lo cura, que si hay tiempos difíciles una sonrisa no lo arregla, pero si lo aliviana. Sin duda mis abuelitos son la muestra que Dios me bendice.

A mi querido Carlitos, por ser mi compañero de vida y enseñarme a siempre verle el lado positivo a la vida, a sonreír pese a todo y a amar. Gracias por estar durante este camino. Que nos alcance la vida para seguir cumpliendo más metas juntos

A mis amigas Tami y Taty por ser mis cómplices y testigos de los más divertidos días politécnicos, y de los más complicados también. Que Dios nos permita continuar siendo amigas y compartir cientos de experiencias más, de las buenas, sobre todo. Las quiero.

A Meli, Eve, Karen, y a todos los amigos que la vida politécnica me regaló, me llevo de ustedes las risas y los momentos inolvidables que quedarán por siempre en mi memoria y en mi corazón.

Finalmente, agradezco a mis maestros. A mi directora Cristina y a mi codirectora María Belén por guiarme en este camino y en la carrera, por las enseñanzas de ingeniería y de la vida. A los profesionales del LANUM y del CIAP por estar siempre dispuestos a resolver cualquier duda que se me presentaba y por la ayuda brindada durante mis ensayos.

Gracias de todo corazón.

CONTENIDO

DECLARACIÓN	ii
CERTIFICACIÓN	iii
DEDICATORIA.....	iv
AGRADECIMIENTOS	v
CONTENIDO.....	vi
ÍNDICE DE TABLAS	ix
ÍNDICE DE FIGURAS	x
RESUMEN	xii
ABSTRACT	xiv
PRESENTACIÓN	xvi
Capítulo 1	1
Introducción.....	1
1.1. Antecedentes	1
1.2. Objetivos	2
1.2.1. Objetivo general.....	2
1.2.2. Objetivos específicos	2
1.3. Alcance	3
1.4. Justificación.....	3
Capítulo 2.....	5
Marco Teórico	5
2.1 Contaminantes emergentes	5

2.1.1 Efectos en el ambiente	8
2.1.2 Cafeína	11
2.2 Biomateriales utilizados en la remoción de contaminantes.....	18
2.3 Compuestos de magnetita	23
Capítulo 3.....	26
Metodología.....	26
3.1 Acondicionamiento de las cáscaras de naranja y plátano.....	27
3.2 Obtención de la magnetita y el material compuesto.....	27
3.2.1 Síntesis de magnetita	27
3.2.2 Impregnación de magnetita a las cáscaras de naranja y plátano	28
3.3 Caracterización de los materiales	28
3.3.1 Caracterización de las cáscaras de naranja y plátano.....	28
3.3.2 Caracterización del material compuesto	30
3.4 Adsorción de cafeína	30
3.4.1 Ensayos de adsorción del contaminante	31
3.4.2 Cinética e isothermas de adsorción	33
Capítulo 4.....	36
Discusión de resultados	36
4.1 Caracterización de los materiales adsorbentes	36
4.1.1 Caracterización de las cáscaras de naranja y plátano.....	36
4.1.2 Caracterización de la magnetita	42
4.1.3 Caracterización del material compuesto	46
4.2 Estudio de los parámetros de adsorción	49
4.2.1 Determinación de la dosis del material compuesto.....	49
4.2.2 Determinación del tiempo de contacto óptimo	55

4.3 Cinética e isothermas de adsorción	59
4.3.1 Modelo cinético de adsorción de la cafeína	59
4.3.2 Isothermas de adsorción de la cafeína	61
4.4 Evaluación de costos	62
Capítulo 5	67
Conclusiones y Recomendaciones	67
Conclusiones	67
Recomendaciones	68
Referencias bibliográficas	70
ANEXOS	82
ANEXO 1 CARACTERIZACIÓN DE LA CÁSCARA DE NARANJA	83
ANEXO 2 CARACTERIZACIÓN DE LA CÁSCARA DE PLÁTANO	85
ANEXO 3 BARRIDO LONGITUDINAL DE CAFEÍNA	87
ANEXO 4 CONDICIONES DE pH Y TEMPERATURA AMBIENTAL	88
ANEXO 5 ENSAYOS PARA DETERMINACIÓN DE DOSIS ÓPTIMA.....	89
ANEXO 6 ENSAYOS PARA DETERMINACIÓN DE TIEMPO ÓPTIMO.....	92
ANEXO 7 CINÉTICA DE ADSORCIÓN	96
ANEXO 8 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN.....	100
ANEXO 9 ANÁLISIS RAMAN DE LAS CÁSCARAS	105
ANEXO 10 RENDIMIENTO DE LAS SÍNTESIS MAGNÉTICAS.....	106
ANEXO 11 EVALUACIÓN DE COSTOS	107
ANEXO 12 ANÁLISIS ESTADÍSTICO ANOVA	112

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1. Efectos de algunos PPCPs y EDCs en la salud y el ambiente	8
Tabla 2.2. Propiedades fisicoquímicas de la cafeína	12
Tabla 2.3. Rangos de concentraciones de cafeína encontradas en diversas partes de América (2002-2010)	13
Tabla 2.4. Plantas de tratamiento con procesos integrados para la eliminación de cafeína	15
Tabla 2.5. Características de la cáscara de naranja	19
Tabla 2.6. Características de la cáscara de plátano	20
Tabla 2.7. Casos de remoción con cáscara de naranja y plátano	21
Tabla 2.8. Evidencias de remoción de metales pesados con compósitos de Fe_3O_4 y residuos lignocelulósicos	25
Tabla 3.1. Métodos ASTM utilizados en la caracterización de las cáscaras	29
Tabla 3.2. Dosis analizadas para los materiales adsorbentes	32
Tabla 3.3. Modelos cinéticos aplicados	33
Tabla 4.1. Composición de las cáscaras de naranja y plátano	36
Tabla 4.2. Análisis FT-IR de las cáscaras de naranja y plátano	41
Tabla 4.3. Resumen de las frecuencias de Espectroscopías Raman informadas en diferentes estudios	43
Tabla 4.4. Áreas superficiales teóricas de cáscaras de naranja y plátano sin modificación química	51
Tabla 4.5. Parámetros del modelo cinético de pseudo segundo orden	61
Tabla 4.6. Parámetros de las isotermas de Langmuir y Freundlich para los materiales adsorbentes	62
Tabla 4.7. Materiales, reactivos, equipos y análisis utilizados	63
Tabla 4.8. Material extra	64
Tabla 4.9. Costos de tratamiento	65

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Rutas de ingreso de los CEs al ambiente acuático	6
Figura 2.2. Materiales usados en procesos de adsorción de CEs (2007-2017)	7
Figura 2.3. Sitios de muestreo del estudio de CEs desarrollado en Ecuador	14
Figura 2.4. Pared celular vegetal	21
Figura 2.5. Estructura de espinela inversa de Fe_3O_4	23
Figura 3.1. Metodología aplicada	26
Figura 3.2. Ensayos batch de los compuestos magnéticos	35
Figura 4.1 Microscopía electrónica de barrido de las a) cáscaras de naranja y b) cáscara de plátano	39
Figura 4.2. FT-IR de las cáscaras de naranja y plátano	40
Figura 4.3. Espectroscopía Raman de magnetita	42
Figura 4.4. DRX de magnetita	44
Figura 4.5 Microscopía electrónica de barrido de la magnetita	44
Figura 4.6. FT-IR de la magnetita	45
Figura 4.7. Espectroscopía Raman de a) compuesto de cáscara de naranja y b) compuesto de cáscara de plátano	46
Figura 4.8. Microscopía electrónica de barrido del a) compuesto de cáscara de naranja y b) cáscara de plátano	47
Figura 4.9. FT-IR de los compósitos magnéticos	48
Figura 4.10. Curva de calibración de cafeína	49
Figura 4.11. Dosis óptima de las cáscaras de naranja y plátano	50
Figura 4.12. Dosis óptima de magnetita	52

Figura 4.13. Dosis óptima de los compósitos magnéticos	53
Figura 4.14. Reacción de desmetilación	55
Figura 4.15. Comparación de eficiencias alcanzadas por los materiales adsorbentes	55
Figura 4.16. Efecto del tiempo de contacto entre la cafeína y las cáscaras de naranja y plátano	56
Figura 4.17. Efecto del tiempo de contacto entre la cafeína y la magnetita	57
Figura 4.18. Efecto del tiempo de contacto entre la cafeína y los compósitos	58
Figura 4.19. Efecto del tiempo de contacto entre la cafeína y todos los materiales adsorbentes	59
Figura 4.20. Efecto del tiempo de contacto en la capacidad de adsorción de los materiales	60

RESUMEN

La cafeína es uno de los productos farmacéuticos mayormente consumidos, su presencia en ecosistemas acuáticos representa un riesgo para la biota debido a sus propiedades físico-químicas y a su persistencia en el ambiente. Es hallada tanto en influentes como efluentes de las plantas de tratamiento de aguas residuales (PTAR), inclusive en el suministro de agua potable. Por este motivo se justifica la búsqueda de alternativas para su eliminación de aguas residuales, con la aplicación de tratamientos como: biodegradación, fotólisis, ósmosis inversa, ozonización, oxidación avanzada y la adsorción. La adsorción es una opción económica, de fácil implementación, alta eficiencia, reversible, y en su aplicación no intervienen ni se generan productos químicos tóxicos para el ambiente. La implementación de adsorción con nanopartículas potencia la eliminación de los contaminantes, debido a que presentan una mayor superficie de contacto en comparación con adsorbentes de mayor tamaño.

En esta investigación se analizó la capacidad adsorbente de dos residuos agrícolas y de tres materiales sintetizados de origen magnético, con el objetivo de eliminar cafeína de aguas residuales sintéticas. La síntesis de magnetita y de los compósitos magnéticos se realizó utilizando el método de coprecipitación de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a 1250 rpm, 70°C , burbujeo constante de argón, y $\text{pH}=11$ en medio básico de NaOH 8 M. Los materiales se caracterizaron analíticamente según normas ASTM y por microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopia infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR), espectroscopia Raman y difracción de rayos X (DRX), para determinar la morfología, los grupos funcionales y el contenido de los materiales que intervendrán en el proceso. La eliminación de cafeína se evaluó mediante ensayos batch en ausencia de luz, utilizando una solución de $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, a temperatura ambiente ($22.71 \pm 1.02^\circ\text{C}$), pH propio de la solución (6.98 ± 0.24) y agitación de 150 rpm. La eficiencia de los materiales en la eliminación de cafeína se cuantificó utilizando espectroscopia UV-Vis.

La eficiencia del proceso de adsorción mejoró con el uso de los compósitos debido a la desmetilación a la que fueron sometidos en medio básico (NaOH), fenómeno que aumentó el número de ligandos carboxilato en las superficies de los compósitos

permitiendo la remoción de cafeína del agua residual de manera más eficiente que con las cáscaras sin modificar y con la magnetita. Finalmente se concluyó que con dosis efectivas de 3.5 g.L^{-1} de cáscara de naranja, 9.5 g.L^{-1} de cáscara de plátano, 2.5 g.L^{-1} de compuesto de cáscara de naranja, 5.5 g.L^{-1} de compuesto de cáscara de plátano y 5 g.L^{-1} de magnetita se alcanzaron eficiencias de remoción de cafeína de 95.5%, 90.5%, 93.6%, 89.2% y 54.8%, respectivamente.

Palabras clave: contaminantes emergentes, cafeína, adsorción, cáscara de naranja, cáscara de plátano, magnetita, compósitos magnéticos.

ABSTRACT

Caffeine is one of the most consumed pharmaceutical products, its presence in aquatic ecosystems represents a risk to biota due to its physicochemical properties and its persistence in the environment. It is found in both influents and effluents of the wastewater treatment plants (WWTP), including in the supply of drinking water. For this reason, the search of alternatives for wastewater disposal is justified, with the application of treatments such as: biodegradation, photolysis, reverse osmosis, ozonation, advanced oxidation and adsorption. Adsorption is an economic option, easy to implement, high efficiency, reversible, and its application does not involve or generate toxic chemicals for the environment. The implementation of adsorption using nanoparticles enhances the removal of contaminants, because they have a larger contact surface compared to larger adsorbents.

In this research the adsorbent capacity of two agricultural residues and three synthesized materials of magnetic origin was analyzed, with the aim to remove caffeine from synthetic wastewater. The synthesis of magnetite and magnetic compounds was performed using the coprecipitation method of $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ at 1250 rpm, 70 °C, constant argon bubbling, and pH = 11 in basic medium of 8 M NaOH. Materials were analytically characterized according to ASTM standards and by scanning electron microscopy (SEM), Fourier Transformed Infrared Spectroscopy (FT-IR), Raman spectroscopy and X-Ray Diffraction (XRD) to determine the morphology, functional groups and the content of materials that will act in the process. The caffeine removal was evaluated by batch tests in the light absence, using a solution of 30 mg.L⁻¹, at room temperature (22.71 ± 1.02 ° C), pH (6.98 ± 0.24) and stirring of 150 rpm. The efficiency of the materials in the caffeine removal was quantified using UV-Vis spectroscopy.

The efficiency of the adsorption process improved using composites due to a demethylation process in basic medium (NaOH). The process increased the number of carboxylate ligands on the composite surfaces allowing the caffeine removal from the wastewater. The composites were more efficient than peels and magnetite nanoparticles. The effective doses were 3.5 g.L⁻¹ of orange peel, 9.5 g.L⁻¹ of banana peel, 2.5 g.L⁻¹ of composite of orange peel, 5.5 g.L⁻¹ of composite of banana peel

and 5 g.L⁻¹ of magnetite achieving the caffeine removal efficiencies of 95.5%, 90.5%, 93.6%, 89.2% and 54.8%, respectively.

Keywords: emerging contaminants, caffeine, adsorption, orange peel, banana peel, magnetite, magnetic composites.

PRESENTACIÓN

A continuación, se presenta el estudio de evaluación de adsorción de cafeína usando dos residuos agroindustriales y tres materiales sintéticos de origen magnético. Se consideraron cinco capítulos estructurados de la siguiente manera:

Capítulo 1: Introducción, este capítulo recopila los antecedentes, objetivos generales y específicos, el alcance y la justificación del presente trabajo de titulación.

Capítulo 2: Marco Teórico, consiste en la recopilación bibliográfica previa a los análisis de laboratorio. Se recogen datos importantes de contaminantes emergentes y sus efectos en el ambiente, haciendo énfasis en la cafeína (evidencias de la contaminación por cafeína, técnicas de remoción de la cafeína) y en su eliminación utilizando procesos de adsorción. Se describen las cáscaras y compósitos utilizados en la eliminación de contaminantes en procesos de adsorción.

Capítulo 3: Metodología aplicada, es el capítulo en el cual se recogen los procedimientos para el acondicionamiento de las cáscaras de naranja y plátano, la síntesis de magnetita y de los compósitos. Se detalla la caracterización de los materiales adsorbentes (cáscaras sin modificación y materiales magnéticos) y como se realizan los ensayos de adsorción de cafeína, el modelo cinético e isotérmico de adsorción.

Capítulo 4: Resultados y Análisis, muestra los resultados y el análisis de los ensayos de caracterización de los materiales y de los procesos de adsorción. Así como una evaluación de costos del proceso de adsorción.

Capítulo 5: Conclusiones y Recomendaciones, incluye las conclusiones y recomendaciones finales de acuerdo con los resultados obtenidos en el presente trabajo de titulación.

Capítulo 1

Introducción

1.1. Antecedentes

En los últimos años se ha incrementado la producción y el consumo de insumos farmacéuticos, de cuidado y aseo personal (Luo, et al., 2014). Como resultado de esto, ingresan nuevas sustancias químicas al ambiente ya sea de forma directa o indirecta. Es decir, mediante actividades antropogénicas (descargas, ganadería, uso de fertilizantes en la agricultura, y lixiviados) o bien por los efluentes de las PTAR (Sui, et al., 2015). Dichas sustancias, conocidas como contaminantes emergentes (CEs), se caracterizan por tener una variada gama de compuestos e ingredientes activos con alto potencial ecotoxicológico, capaces de resistir los tratamientos convencionales usados en las PTAR (Yang, Ok, Kim, Kwon, & Tsang, 2017).

Dadas las evidencias de su presencia en los ecosistemas acuáticos a escala global, los CEs han sido reconocidos como un problema ambiental (Portinho, Zanella, & Féris, 2017). Sin embargo, la mayoría de los países no toman medidas reguladoras ni de control. A pesar de esto la Unión Europea emitió en el 2015, mediante la directiva 2000/60/CE, una lista corregida con límites permisibles en la que se incluyen algunos CEs. En su mayoría difeniléteres, fluorosurfactantes, hormonas, antibióticos y pesticidas, pero aún no se consideran a todos los CEs que han sido encontrados en diferentes cuerpos de agua alrededor del mundo (Hrkal, Eckhardt, Hrabánková, Novotná, & Rozman, 2018).

Los CEs son considerados perjudiciales para el ambiente, debido a su alta tasa de transformación sumada a su introducción permanente al medio acuático (Gil, Taoufik, García, & Korili, 2018). A pesar de las bajas concentraciones (en el orden de $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ y $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$) en las que están presentes los CEs, se han evidenciado casos de toxicidad crónica, alteración endócrina y desarrollo de resistencia a patógenos en organismos acuáticos (Sotelo, Rodríguez, Álvarez, & García, 2012).

Los residuos de productos farmacéuticos son una de las principales clases de CE y la más abundante debido al fácil acceso a los productos y a las frecuentes prácticas de automedicación (Lessa, Nunes, & Fajardo, 2018). Para su eliminación se han desarrollado varias tecnologías, entre las cuales se distinguen: precipitación-coagulación, separación de membrana, intercambio iónico, cloración, ozonización, radiación UV, métodos electroquímicos, oxidación avanzada y adsorción (Sotelo, Rodríguez, Álvarez, & García, 2012). El proceso de adsorción es una opción económica, de fácil implementación, alta eficiencia, reversible, no genera subproductos y en su aplicación no intervienen productos químicos agresivos ni tóxicos (Rasheed, Bilal, Nabeel, Adeel, & Iqbal, 2019).

1.2. Objetivos

1.2.1. Objetivo general

Evaluar la adsorción de cafeína utilizando cáscaras de naranja y plátano modificadas con magnetita para su remoción de aguas residuales sintéticas.

1.2.2. Objetivos específicos

1. Caracterizar las cáscaras de naranja y plátano, la magnetita y el material compuesto mediante técnicas analíticas e instrumentales, para determinar los grupos funcionales presentes y la morfología de los materiales.
2. Determinar la influencia en la variación de los parámetros de adsorción de cafeína en los experimentos batch, para determinar las mejores condiciones de adsorción del contaminante.
3. Determinar la eficiencia de remoción generada por el material compuesto mediante el análisis de la cinética y las isothermas de adsorción para evaluar el porcentaje de contaminante removido de las aguas residuales sintéticas.

1.3. Alcance

Una vez analizada la capacidad adsorbente del material compuesto propuesto en el presente trabajo, se generará una nueva opción para la eliminación de cafeína presente en aguas residuales, mediante el uso de cáscaras de naranja y plátano modificadas con magnetita. El uso de este tipo de alternativas permitirá una revaloración y reciclaje de los residuos mencionados. Además, hará posible ofrecer una alternativa tecnológica de bajo costo y de alta eficiencia para beneficiar a la sociedad, ya que al ser implementado en PTAR o plantas de potabilización se contribuirá a la restitución de la calidad ambiental y se evitará contaminar los recursos hídricos de los que la comunidad se beneficia.

1.4. Justificación

Los CE's en el ambiente se encuentran en bajas concentraciones. Sin embargo, debido a los procesos de bioacumulación ingresan en la cadena trófica y pueden afectar a los seres humanos. Es por esta razón que los CE's se han convertido en materia de interés para la comunidad científica (Al-Khateeb, Almotiry, & Salam, 2014).

Existen varias opciones de tratamientos físicos, químicos, biológicos o electroquímicos para la remoción de los CE's, no todos los tratamientos logran removerlos o presentan desventajas en su aplicación. Por ejemplo, el sistema de lodos activados, comúnmente utilizado en las PTAR, requiere mucho tiempo y espacio, y no elimina toda la gama de los CE's (Gil, Taoufik, García, & Korili, 2018). Sin embargo, la adsorción se presenta como una alternativa flexible, en términos de diseño y aplicabilidad. Además, el material adsorbente puede ser regenerado, lo que también lo convierte en una opción de bajo costo (Gil, Taoufik, García, & Korili, 2018).

Para que un proceso de adsorción resulte eficaz, la selección del material adsorbente es fundamental, por lo que se han desarrollado varios estudios para obtener adsorbentes de alta eficiencia y de fácil acceso (Lessa, Nunes, & Fajardo, 2018). Los procesos de adsorción con nanopartículas potencian la eliminación de

los CEs, debido a que sus propiedades físicas y químicas le aportan al adsorbente una mayor superficie específica en comparación a otros adsorbentes de mayor tamaño (Liao & Cheng, 2002).

La magnetita (Fe_3O_4) es un óxido de hierro comúnmente utilizado en la remoción de iones metálicos disueltos en agua, materiales biológicos y orgánicos, debido a su bajo costo y posibilidad de tratar grandes volúmenes de agua. Además, tiene gran superficie de contacto lo que favorece la adsorción de los contaminantes (Cruz, Martínez, Jiménez, Díaz, & Calderón, 2014).

Los materiales adsorbentes sintetizados a partir de residuos orgánicos, lignocelulósicos o agroindustriales (cortezas, hojas o semillas de frutas), también se presentan como una alternativa, ya que poseen una superficie porosa que favorece la adsorción, su disponibilidad en el mercado es alta y presentan bajo o nulo costo (Mestre, et al., 2014).

Es por esta razón que en este trabajo de investigación se usarán cáscaras de naranja y plátano, residuos agroindustriales generados a nivel nacional. Según las cifras reportadas en el 2018 por el Ministerio de Agricultura y Ganadería (MAG) en su último censo, se produjeron 6'505.635 toneladas de plátano y 103.121 toneladas de naranja (MAG, 2018).

El poder adsorbente de estas cáscaras será potenciado con la impregnación de nanopartículas de magnetita, lo que permitirá aumentar la eficiencia de adsorción de los residuos en la remoción de cafeína (Noval, Ochoa, & Carriazo, 2017).

Capítulo 2

Marco Teórico

Garantizar agua de calidad para consumo se ha convertido en uno de los desafíos más importantes para la humanidad. Las descargas constantes de desechos industriales, urbanos y otros productos de la actividad antropogénica a los ecosistemas acuáticos amenazan la disponibilidad y el estado de los recursos hídricos, debido a que presentan efectos tóxicos en la biota (Robledo, et al., 2017). Con origen en la fabricación y el consumo de ciertos compuestos químicos de producción masiva, se han incorporado al ambiente microcontaminantes que se presentan en concentraciones bajas, en el orden de ng.L^{-1} ; pero cuyos efectos tóxicos son de interés para la comunidad científica (Hrkal, Eckhardt, Hrabánková, Novotná, & Rozman, 2018).

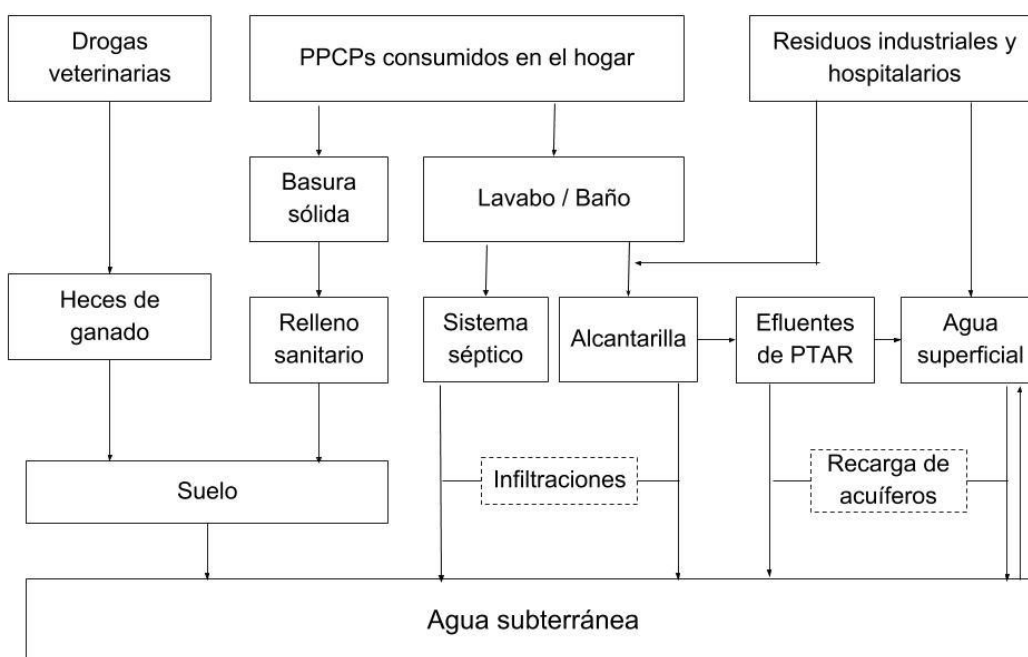
En la actualidad son varios los estudios realizados sobre CE's ya que presentan alta persistencia y baja tasa de biodegradabilidad en el ambiente. El destino ambiental de la mayoría de estas sustancias no está regulado a nivel mundial, a pesar de que se ha demostrado que su potencial ecotoxicológico pone en riesgo a la salud humana y al ambiente (Ramírez, Martínez, Quiroz, & Bandala, 2015; Lapworth, Baran, Stuart, & Ward, 2012).

2.1 Contaminantes emergentes

Los CE's se refieren a aquellos compuestos químicos de origen natural o sintético, cuya presencia en el ambiente representa un impacto potencial para la salud humana y ecológica (Cunha, et al., 2018). Son producto de las actividades antropogénicas, del desarrollo potencial de los recursos y las tecnologías. Entre los principales tipos de CE's están los productos farmacéuticos y de cuidado personal (PPCP, por sus siglas en inglés), los químicos de alteración endócrina (EDC) (Bolong, Ismail, Salim, & Matsuura, 2009), retardantes de llama, cosméticos, pesticidas, hormonas, toxinas, tintes de origen industrial, colorantes, aditivos y edulcorantes alimenticios, etc. (Rasheed, Bilal, Nabeel, Adeel, & Iqbal, 2019).

Los diferentes tipos de CE son liberados de manera masiva y continua al ecosistema acuático (Oropesa, Moreno, & Gómez, 2017). En la Figura 2.1 se identifican las rutas de ingreso al ambiente de los CE, entre las principales se encuentran las descargas de aguas residuales municipales, agrícolas e industriales. Los efluentes de las PTAR son los principales aportantes, debido a que éstas no están diseñadas para la eliminación de CE (Álvarez-Torellas, Rodríguez, Ovejero, Gómez, & García, 2015). La razón de su presencia en estos efluentes e inclusive en aguas subterráneas y superficiales es su alta resistencia a la degradación natural y fácil bioacumulación (Lin & Chen, 2016; Lessa, Nunes, & Fajardo, 2018).

Figura 2.1. Rutas de ingreso de los CE al ambiente acuático



Fuente: (Sui, et al., 2015).

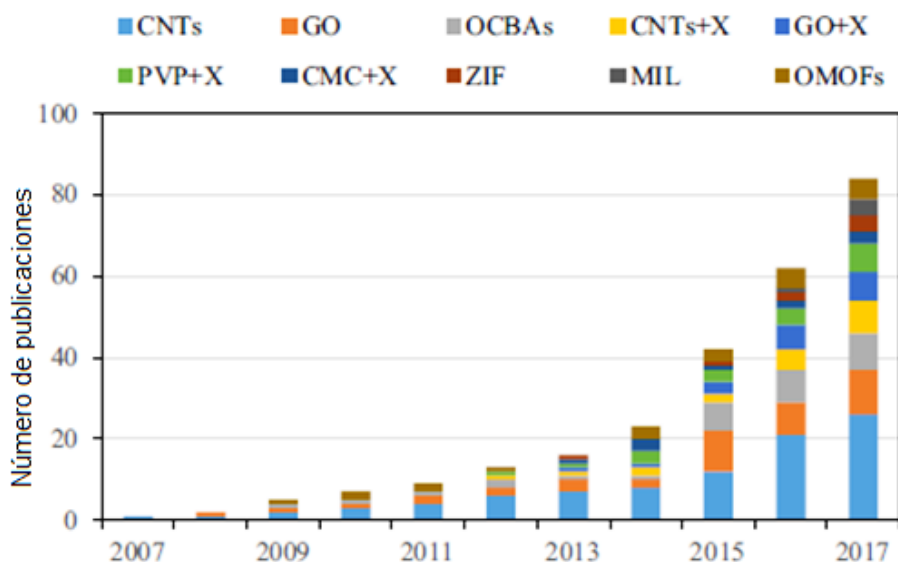
Los PPCPs son el grupo más frecuentemente encontrado en los efluentes de las PTAR, especialmente los antibióticos, esteroides, antidepresivos, antiácidos, antipiréticos, analgésicos, antiinflamatorios, estimulantes, fármacos hipolipemiantes y tranquilizantes (Al-Khateeb, Almotiry, & Salam, 2014).

Recientes investigaciones sugieren algunos tratamientos para la remoción de estos contaminantes, entre los que se pueden mencionar los métodos utilizados por Rossner, Snyder & Knappe (2009), los autores presentan al método electroquímico y a la oxidación avanzada como otras opciones para el tratamiento de CEs. Entre las desventajas del uso de los procesos de oxidación avanzada están el alto costo y la formación de subproductos, tal es el caso de los compuestos orgánicos halogenados y los bromatos (generados a partir de la oxidación en presencia de cloro y ozono).

Otro proceso comúnmente utilizado en la eliminación de CEs es la adsorción, que resulta efectiva en el tratamiento de los CEs debido a que permite alcanzar altas eficiencias de remoción, es de fácil aplicación, bajo costo y no genera subproductos (Rossner, Snyder, & Knappe, 2009).

En la Figura 2.2 se pueden evidenciar algunos materiales que han sido utilizados en la remoción de CEs en estudios desarrollados desde el 2007 al 2017.

Figura 2.2. Materiales usados en procesos de adsorción de CEs (2007-2017)



Fuente: (Zhao, et al., 2018)

Se incluyen: CNT (nanotubos de carbono), GO (óxido de grafeno), OCBA (adsorbentes a base de carbono), CMC (caboxi metil celulosa), MIL (tereftalato de Cr^{+3}), PVP (polivinilpirrolidona), ZIF (zeolita de imidazol), OMOF (estructuras metal-orgánicas); CNT + X (nanotubos de carbono + Fe), GO + X (óxido de grafeno + Zn), PVP + X (polivinilpirrolidona + Al) y CMC + X (caboxi metil celulosa + Si) (Zhao, et al., 2018).

2.1.1 Efectos en el ambiente

Los CE producen efectos adversos en la biota acuática debido a que cuando estos organismos los ingieren, se genera un proceso de bioacumulación en sus tejidos. Evidencia de esto es la presencia de metabolitos de CE, aún más perjudiciales, en aves y mamíferos marinos (Sotelo, et al., 2014). Debido a este proceso de bioacumulación, los CE afectan no solo a la biota, sino también a los seres humanos que ingieren de forma indirecta dichos contaminantes, algunos de estos efectos se resumen en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1. Efectos de algunos PPCPs y EDCs en la salud y el ambiente

CE	Uso	Efectos
Bisfenol A (BPA)	Como resina epoxi y plástico de policarbonato (presente en envases)	Tiene efectos estrogénicos en ratas. En humanos: aumentan el riesgo de padecer cáncer de mama (mujeres) e induce a la feminización (hombres).
Hidroxianisol butilado (BHA)	Antioxidante de alimentos	Precursor de células de cáncer de mama. Actúa como receptor de estrógeno de la trucha arco iris.
Ftalatos	Plastificantes, PVC (juguetes), pisos	En altas concentraciones puede causar aborto involuntario y complicaciones en el embarazo.

Tabla 2.1. Continuación

CE	Uso	Efectos
Pesticidas	Eliminación de plagas	Penconazol, fungicida que altera el estado de la tiroides, la próstata y los testículos. Epoconazol, fungicida causante de tumores en los ovarios y desequilibrio de las hormonas sexuales.
17-β estradiol y 17-α etinilestradiol	Píldoras anticonceptivas	Causan feminización en peces.
Preservantes (Parabenos)	Conservantes antimicrobiológicos usados en cosméticos, alimentos, bebidas, etc.	Disminuyen la producción de estrógenos.
Antibióticos	Medicamentos (penicilina, sulfonamidas, tetraciclinas)	Producen resistencia a patógenos bacterianos y alteraciones de la comunidad microbiana en la naturaleza.

Fuente: (Bolong, Ismail, Salim, & Matsuura, 2009)

Pese a las bajas concentraciones de los CE en los ecosistemas acuáticos, su presencia provoca alteración de las funciones endócrinas en los organismos expuestos (Reinoso, Serrano, & Orellana, 2017). Tal es el caso de *Pimephales promelas*, una especie de peces de agua dulce expuestos a metformina, un PPCP coadyuvante en el tratamiento de la diabetes ampliamente prescrito. Los peces se vieron afectados en su capacidad reproductiva por el desarrollo de gónadas intersexuales en los machos, disminución de la fecundidad en las hembras y reducción de su tamaño, tras la exposición a concentraciones de 1 a 47 µg.L⁻¹ (Niemuth & Klaper, 2015).

Hasta el 2015 se han encontrado más de 200 productos farmacéuticos en ríos, y las pruebas de toxicidad aguda para crustáceos, algas y bacterias han reportado concentraciones medias efectivas (EC_{50}) de menos de 1 mg.L^{-1} , considerando adicionalmente que estos compuestos no aparecen solos, sino más bien como una mezcla. Los efectos adversos de dichas mezclas aún son desconocidos (Rizzo, Fiorentino, Grassi, Attanasio, & Guida, 2015).

Una vez en el ambiente, los CEs presentan resistencia a la degradación natural y han sido reconocidos como tóxicos para los ecosistemas y también para la salud humana, ya que tienen la propiedad de adsorberse en los tejidos, tanto de los animales como de los humanos (hígado y riñón). Por este motivo es primordial eliminarlos de los cuerpos de agua (Lin & Chen, 2016; Sotelo, et al., 2014).

En Beijing se analizaron los afluentes de dos PTAR durante un año (febrero del 2009 hasta enero del 2010) y los resultados manifestaron la presencia de 12 PPCPs, entre ellos carbamazepina, ácido clofíbrico, diclofenaco y cafeína, con concentraciones de 463, 772, 50 y 5650 ng.L^{-1} , respectivamente, siendo la cafeína la que se presentaba en mayor concentración. Adicionalmente se informó que los niveles que fueron hallados en dicho estudio podrían tener efectos adversos de alto riesgo para bebés y personas con deficiencias enzimáticas (Sui, Huang, Deng, Chen, & Yu, 2011).

Entre los CEs comúnmente notificados está la cafeína, debido a que es uno de los productos farmacéuticos mayormente consumidos y se usa en alimentos, medicamentos y bebidas (Lin & Chen, 2016; Sotelo, et al., 2014). Sus efectos sugieren un bajo riesgo ecotoxicológico; no obstante, si se consideran los efectos subletales y crónicos, los organismos acuáticos resultan ser los mayormente afectados. Al estar expuestos a bajas concentraciones de manera continua, se han notificado en ellos sobrecrecimiento, alteraciones morfológicas, genotoxicidad, entre otros efectos (Elorriaga, Marino, Carriquiriborde, & Ronco, 2012). Tal es el caso de los rotíferos, cuya reproducción fue inhibida al ser expuestos a una concentración de cafeína de 104 mg.L^{-1} , y a concentraciones mayores de 3.5 mg.L^{-1} del subproducto de cafeína (formado por la cloración en el tratamiento convencional de aguas residuales), 8-clorocafeína (Zarelli, et al., 2014).

2.1.2 Cafeína

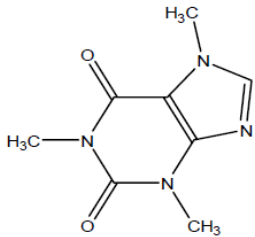
La cafeína (1,3,7-trimetilxantina) es un alcaloide que pertenece a la familia de las xantinas que se encuentra en los granos del café, cacao, nuez de cola, bayas de guaraná y hojas de té (Dafouz & Valcárcel, 2017). Está presente en productos farmacéuticos para el resfriado, analgésicos, cosméticos, alimentos, bebidas y estimulantes de consumo masivo. Es la sustancia más consumida en el mundo (100 millones de kg al año), por lo que se descarga continuamente en las aguas residuales (Portinho, Zanella, & Féris, 2017; Zarelli, et al., 2014).

Las concentraciones de cafeína encontradas en el ecosistema acuático van en aumento debido al consumo masivo de la misma (Álvarez-Torellas, Sotelo, Rodríguez, & Ovejero, 2017). En comparación con otros PPCPs, la frecuencia de evidencia de contaminación por cafeína es mayor en aguas subterráneas y superficiales (Sui, et al., 2015). Por ésta razón se considera que la cafeína tiene origen en el sector urbano, lo que lo ubica como un indicador de contaminación antropogénica en el ambiente (Salcedo, et al., 2017).

Una vez ingerida, gran parte de la cafeína se metaboliza en el hígado, principalmente a teofilina, teobromina y 1,7-dimetilxantina (paraxantina). Estas sustancias metabólicas se incorporan al ambiente a través de la orina y las heces, por lo que han sido detectadas en los efluentes y afluentes de las PTAR. Aproximadamente el 3% del total ingerido es excretado como cafeína no metabolizada e incorporado al sistema séptico (Sotelo, et al., 2014).

Debido a las propiedades fisicoquímicas (Tabla 2.2) de la cafeína, y a su persistencia en el ecosistema acuático, este contaminante es hallado tanto en influentes como efluentes de las PTAR, inclusive en el suministro de agua potable (Lin & Chen, 2016).

Tabla 2.2. Propiedades fisicoquímicas de la cafeína

Nombre común	Cafeína
Categoría	Estimulante del sistema nervioso central
Fórmula Química	$C_8H_{10}N_4O_2$
Estructura Química	
Peso molecular ($g \cdot mol^{-1}$)	194.19
Solubilidad a 25°C ($mg \cdot L^{-1}$)	2.16×10^4
Constante de Ionización a 25°C (pK_a)	14.00
Logaritmo del coeficiente de partición octanol-agua ($LogK_{ow}$)	-0.07
Logaritmo del coeficiente de distribución octanol-agua ($LogK_{oc}$)	1.00
Constante de la Ley de Henry a 25 °C ($Pa \cdot m^3 \cdot mol^{-1}$)	3.58×10^{-11}
Punto de Fusión (°C)	234.00 - 236.50
pH	6.55 - 6.90

Elaboración: Cabrera, 2020

Fuente: (Ngeno, Orata, Baraza, Shikuku, & Kimosop, 2016; Couto, Ferreira, Guedes, Mateus, & Ribeiro, 2018; Cabrera-Lafaurie, Román, & Hernández-Maldonado, 2012)

2.1.2.1 Evidencias de la contaminación por cafeína

Dado su potencial uso antropogénico, la cafeína se está convirtiendo en uno de los contaminantes con mayor interés en la comunidad científica. Debido a esto, cada año aumentan los análisis para evidenciar las concentraciones de cafeína presentes en los cuerpos de agua del mundo (Motuzas, et al., 2018).

En un estudio realizado por Rodríguez del Rey, Granek, & Sylvester (2012) sobre los niveles de cafeína en las aguas de la costa de Oregón (EE. UU.), reportaron su mayor presencia en el área de Astoria y Warrenton con una concentración de 152 ng.L⁻¹ y adicionalmente hicieron una recopilación de valores encontrados en estudios previos en algunas locaciones de América, resumidos en la Tabla 2.3.

Tabla 2.3. Rangos de concentraciones de cafeína encontradas en diversas partes de América (2002-2010).

Locación	Cuerpo de agua	Rangos de Concentración (ng.L ⁻¹)	Año de hallazgo
North Sea	Mar	2 – 16	2002
Mar Mediterráneo	Mar	ND - 5	2003
Miami River - Biscayne Bay (Florida)	Estuario, Bahía	22 – 41 ND - 12	2002
Boston Harbor - Massachusetts Bay (Massachusetts)	Estuario, Bahía	140 – 1600, 5 - 71	2002
Jamaica Bay (New York)	Estuario	ND - 5000	2007
Halifax - Pictou - Cocagne watersheds (Canada)	Estuarios	ND - 1400	2008
Tromso Sound, Norway North Atlantic, Artic Ocean	Borde oceánico, 10 km aguas adentro del Océano	17 – 87 7 – 9	2004
Bahía de Guanabra (Río de Janeiro)	Bahía	134 – 147	2006
Sarasota Bay (Florida)	Laguna	ND – 166	2006

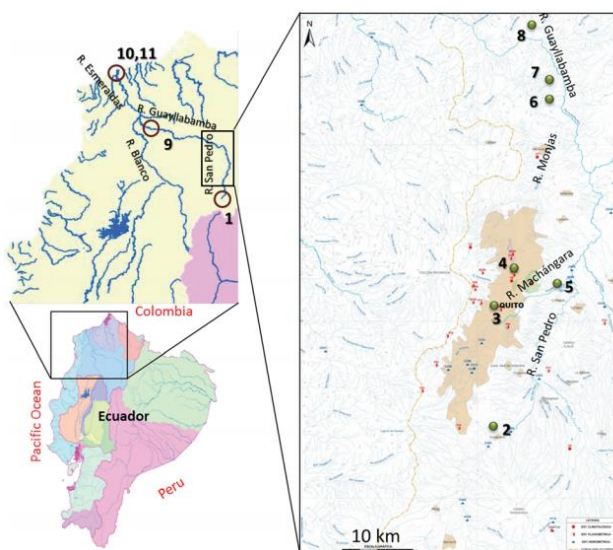
ND: No detectable

Fuente: (Rodríguez del Rey, Granek, & Sylvester, 2012)

Otros lugares como Singapur, Hawái y California evidencian contaminación por cafeína en sus aguas subterráneas. En Singapur se analizaron varias muestras de agua subterránea tomadas en la zona de captación de aguas residuales y se evidenció una concentración de cafeína de hasta $16\ 000\ \text{ng.L}^{-1}$. En las aguas subterráneas de la costa norte de Kauai en Hawái también se reportaron concentraciones de hasta $88\ \text{ng.L}^{-1}$ con los valores más altos en el verano. En un estudio más grande en California se demostró la presencia de concentraciones de cafeína de $290\ \text{ng.L}^{-1}$ en el agua subterránea sin tratar que se usaba para el suministro de agua potable (Sui, et al., 2015).

Voloshenko-Rossin, et al., (2015) analizó la cuenca del río Esmeraldas en Ecuador en búsqueda de CE. El área de estudio incluyó a los ríos San Pedro – Guayllabamba – Esmeraldas y cuatro corrientes de aguas residuales que provienen del Distrito Metropolitano de Quito, como se muestra en la Figura 2.3. El estudio manifestó la presencia de cafeína, venlafaxina, sulfametoxazol, esteroides estrógenos, O-desmetilvenlafaxina, benzoilecgonina, reportándose la mayor concentración de cafeína de $5597\ \mu\text{g.L}^{-1}$ originadas en el punto norte del río Machángara y de $4444.3\ \mu\text{g.L}^{-1}$ en el punto sur.

Figura 2.3. Sitios de muestreo del estudio de CE desarrollado en Ecuador



Fuente: (Voloshenko-Rossin, et al., 2015)

2.1.2.2 Técnicas de remoción de la cafeína

Algunos de los tratamientos usados para la eliminación de cafeína en ecosistemas acuáticos incluyen la degradación bioquímica, la fotólisis e inclusive procesos químicos como la ozonización y la oxidación avanzada. Debido a la simplicidad que presentan los catalizadores de acoplamiento y los oxidantes, la oxidación avanzada es una de las opciones más accesibles (Motuzas, et al., 2018).

Aunque la mayoría de PTAR no están diseñadas para la eliminación de cafeína, en la Tabla 2.4 se reportan varios casos en los cuales se modificaron las plantas de tratamiento con procesos adicionales para reducir su concentración, obteniéndose eficiencias de hasta un 99%, sobre todo con el uso de microorganismos.

Tabla 2.4. Plantas de tratamiento con procesos integrados para la eliminación de cafeína

Tipo de PTAR	Proceso implementado	Ubicación	Remoción (%)
Aguas residuales hospitalarias (Escala Piloto)	Biorreactor de membrana	Suiza	< 20
Aguas residuales hospitalarias (Escala Piloto)	Biorreactor de membrana + Ultrafiltración	Dinamarca	12
Aguas residuales hospitalarias	Lodos activados + Desinfección	Grecia	75
Aguas residuales municipales	Lodos activados + Filtros de arena	Grecia	89
Aguas residuales municipales	Lodos activados + UV	Taiwán	99
Aguas residuales municipales	Lodos activados + Cloración	Taiwán	>99
Aguas residuales municipales	Filtro percolador + Cloración	Taiwán	96

Fuente: (Al Qarni, Collier, O'Keeffe, & Akunna, 2016)

Por esta razón es importante reconocer que la cafeína tiene afinidad con la materia orgánica. Yang, et al., (2017) hicieron un estudio en las aguas subterráneas y de manantial del Valle de Mezquital (México). Pese a que esperaban encontrar grandes concentraciones de cafeína, debido a que ésta y su metabolito fueron detectadas en las aguas servidas, se hallaron en menor concentración en las aguas subterráneas y de manantial. Este hecho se debe a que estos cuerpos de agua se encuentran rodeados de suelos irrigados con aguas residuales cuyo contenido es alto en materia orgánica.

Adicionalmente, existen microorganismos como las *Pseudomonas*, *Alcaligenes*, *Aspergillus*, *Proteus mirabilis*, *Paenibacillus marcerans* y *Serratia* que biodegradan la cafeína hasta en un 92%, ya que la utilizan como nutriente proveedor de carbono, nitrógeno y energía (Thangaraj, Sharan, & Suneetha, 2013). Otros microorganismos que yacen en las PTAR también tienen esta capacidad, reduciendo las concentraciones de cafeína hasta en un 97% (Voloshenko-Rossin, et al., 2015).

Algunos autores han trabajado con otras técnicas diferentes a la biodegradación, como la ósmosis inversa, filtración de membrana y la adsorción. Esta última técnica ha sido ampliamente desarrollada con varios materiales como carbones activados comerciales y sintetizados, zeolitas, minerales, etc. Mediante la aplicación de los procesos de adsorción en la eliminación de contaminantes se obtienen altas eficiencias de remoción, no se generan subproductos tóxicos, la disponibilidad de materiales adsorbentes comerciales y sinterizados facilita la aplicación de este proceso por su bajo costo y se posibilita su aplicación con diferentes tipos de contaminantes. Por lo que lo convierten en uno de los procesos más usados para eliminar CEs (Ptaszkowska-Koniarz, Goscianska, & Pietrzak, 2018).

2.1.2.2.1 Adsorción

La adsorción es un proceso en el cual intervienen un adsorbente, en fase sólida, y un solvente o también llamado adsorbato en fase líquida, el cual contiene las especies que serán sorbidas (Cardona, Cabañas, & Zepeda, 2013). La adsorción

hace posible la atracción entre las moléculas del fluido y las de la superficie del sólido. Generalmente como adsorbentes se utilizan sólidos que tienen gran superficie de contacto y alta porosidad (Garcés & Coava, 2012).

Las técnicas de adsorción son comúnmente utilizadas en la remoción de colorantes iónicos, contaminantes orgánicos e inorgánicos, metales pesados e inclusive materiales radioactivos (Caviedes, Muñoz, Rodríguez, Perdomo, & Sandoval, 2015).

El mecanismo de la adsorción depende de varios factores, como los grupos funcionales en que constituyen la biomasa, el tipo, origen y concentración inicial del contaminante, la matriz alrededor de las especies adsorbentes. Además, la temperatura, el pH y la dosis de adsorbente son factores determinantes (Eggs, Salvarezza, Azario, Fernández, & García, 2012).

Dado que el rendimiento de una remoción por adsorción depende directamente de la calidad y la rentabilidad del adsorbente, en la última década se ha visto una mejora continua en el desarrollo de adsorbentes en forma de carbón activado, zeolitas, minerales de arcilla, quitosán, residuos lignocelulósicos, minerales inorgánicos naturales, polímeros funcionalizados, etc. (Gupta & Nayak, 2012).

Uno de los compuestos mayormente usados y comercializados para su aplicación como material adsorbente es el carbón activado; pero su costo puede ser un limitante. Por tal razón se han desarrollado cientos de nuevos carbones modificados que requieren una menor inversión, ya que su síntesis se la realiza a partir de residuos agrícolas que son mucho más económicos. Además, están disponibles en grandes cantidades, son renovables, tienen alto contenido de carbono y bajo porcentaje de materia inorgánica (Portinho, Zanella, & Féris, 2017). Las investigaciones con estos nuevos materiales van desde remoción de compuestos orgánicos hasta metales pesados, obteniéndose altas eficiencias (Beltrame, et al., 2018).

2.2 Biomateriales utilizados en la remoción de contaminantes

En los procesos de adsorción se pueden utilizar varios materiales, entre éstos están los residuos agroindustriales como cáscaras, hojas y semillas de frutas. Algunos biomateriales utilizados en procesos de adsorción incluyen cortezas y hojas de coníferas, cáscaras de arroz, nuez, cacahuete, cáscara de naranja, cáscara de plátano, cáscaras de toronja, algas, hongos, nopal, huesos de aceituna, cáscaras de huevo, residuos de té, etc. (Cardona, Cabañas, & Zepeda, 2013).

Recientes investigaciones realizadas con distintos tipos de biomasa residual manifiestan la capacidad adsorbente de la misma en la remoción de iones de metales pesados de aguas residuales, ejemplos de estos biosorbentes son la corteza del árbol del pirul, cáscaras de tamarindo, cáscaras de limón, hoja de maíz, cáscaras de maní, desechos de tallo de uva, cáscaras de coco, cáscaras de yuca, cáscaras y semillas de manzana, cáscara de pistacho, entre otros (Tejada, Villabona, & Garcés, 2015).

La naranja (*Citrus sinensis*) es una fruta que conforma la familia de las Rutáceas y al género citrus. Se cultiva en regiones del mundo con clima tropical, subtropical y mediterráneo. En el 2018 se produjeron 103.121 toneladas de naranja en Ecuador (MAG, 2018). Su árbol es pequeño, sensible a temperaturas bajas y requiere grandes cantidades de luz y agua para florecer y madurar (Criollo, 2018).

La cáscara de naranja representa del 23 al 40% en peso de la fruta (Cerón-Salazar & Cardona-Alzate, 2011) y ha sido utilizada en varios trabajos de investigación en la eliminación de contaminantes, debido a las características que se describen en la Tabla 2.5, y a su composición bioquímica.

Tabla 2.5. Características de la cáscara de naranja

Parámetro	Contenido (%)	Referencia
pH	3.93 ± 0.03	Cerón-Salazar & Cardona-Alzate, 2011.
Contenido de Humedad	68.68	Castro, 2016.
	69.40	Tejeda, Marimón, & Medina, 2014.
	65.00	Criollo, 2018.
Material Volátil	60.00 (Mat. Seca)	Criollo, 2018.
Cenizas	3.29 ± 0.19	Cerón-Salazar & Cardona-Alzate, 2011.
	1.26	Tejeda, Marimón, & Medina, 2014.
	1.60	Criollo, 2018.
Extractivos (E-T)	1.55 ± 0.17	Cerón-Salazar & Cardona-Alzate, 2011.
	4.00	Criollo, 2018.
Lignina	7.60	Tejeda, Marimón, & Medina, 2014.
	7.50	Marin, Soler-Rivas, Benavente-García, Castillo, & Pérez-Álvarez, 2007.
	8.40	Boluda-Aguilar & López-Gómez, 2013.
Hemicelulosa	10.40	Tejeda, Marimón, & Medina, 2014.
	11.00	Marin, Soler-Rivas, Benavente-García, Castillo, & Pérez-Álvarez, 2007.
Celulosa	23.50	Tejeda, Marimón, & Medina, 2014.
	37.10	Marin, Soler-Rivas, Benavente-García, Castillo, & Pérez-Álvarez, 2007.
	22.00	Boluda-Aguilar & López-Gómez, 2013.
Pectina	10.98%	Tejada, Quiñones, Tejeda, & Marimón, 2015.
	42.5	Pathak, Mandavgane, & Kulkarni, 2017.

Elaboración: Cabrera, 2020.

El plátano (*Musa paradisiaca*), es uno de los productos agroindustriales mayormente producidos en el mundo, únicamente en Ecuador se produjeron 6'505.635 toneladas de plátano en el 2018 (MAG, 2018). Es de vital importancia en el ámbito socioeconómico desde el punto de vista de generación de plazas de empleo y sobre todo en temas de seguridad alimentaria (Quiceno, Giraldo, & Villamizar, 2014). Se cultiva en regiones de clima tropical y subtropical y su árbol precedente es, generalmente, alto y robusto, llegando a alcanzar los 8 metros de

altura. Cada tallo produce 1 o 2 racimos de plátano verde que al madurar se conocen como bananas, guineos o plátanos (Anwar, et al., 2010).

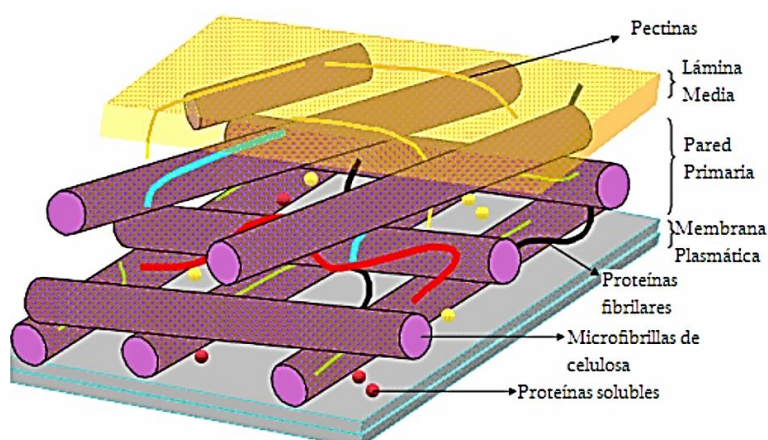
La cáscara del plátano es un residuo de origen lignocelulósico que representa aproximadamente el 40% del peso total de la fruta, su composición incluye celulosa, hemicelulosa, pectina, lignina y otros elementos (Tabla 2.6) (Monsalve, Medina, & Ruiz, 2006).

Tabla 2.6. Características de la cáscara de plátano

Parámetro	Contenido (%)
Humedad	89.10
Cenizas	11.37
Lignina	14.00
Hemicelulosa	14.80
Celulosa	13.20
Pectina	2.84
	15.90

Fuente: (Monsalve, Medina, & Ruiz, 2006; Tejada, Quiñones, Tejada, & Marimón, 2015; Pathak, Mandavgane, & Kulkarni, 2017).

Las cáscaras de naranja y de plátano, constituyen dos opciones de materiales adsorbentes debido a su alta porosidad, abundancia tanto en la naturaleza como en el mercado local (Sharma, Kaur, Sharma, & Sahore, 2011), estabilidad química, alta reactividad de la superficie, bajo costo, simplicidad de producción y mínima necesidad de procesamiento (Kanna, Wongnawa, Buddee, Dilokkhunakul, & Pinpithak, 2010; Sriprang, Wongnawa, & Sirichote, 2014). Su eficiencia en los procesos de adsorción se debe a la composición bioquímica que presentan, principalmente a los grupos funcionales (hidroxilo y carboxilo) que forman parte de los polisacáridos de la pared celular (ilustrada en la Figura 2.4) (Schiewer & Balaria, 2009).

Figura 2.4. Pared celular vegetal

Fuente: (Iglesias Méndez, 2008)

Estos grupos funcionales (identificados en su contenido de celulosa, hemicelulosa, lignina y pectina), tienen la capacidad de unirse a cationes divalentes (Gupta & Nayak, 2012; Schiewer & Balaria, 2009). Es por eso que estas cáscaras han sido utilizadas, mayormente, en la remoción de iones de metales pesados. Algunos ejemplos se reportan en la Tabla 2.7.

Tabla 2.7. Casos de remoción con cáscara de naranja y plátano

Cáscara utilizada	Contaminante removido	Remoción (%)	Fuente
Naranja (modificada con HNO ₃)	Pb ⁺²	90	Schiewer & Balaria, 2009
Plátano (modificado con acrilonitrilo)	Cr ⁺⁶	96	Ali, Saeed, & Mabood, 2016
Naranja	Pb ⁺²	98	Tejada, Herrera, & Nuñez, 2015
	Ni ⁺²	85	

Tabla 2.7. Continuación

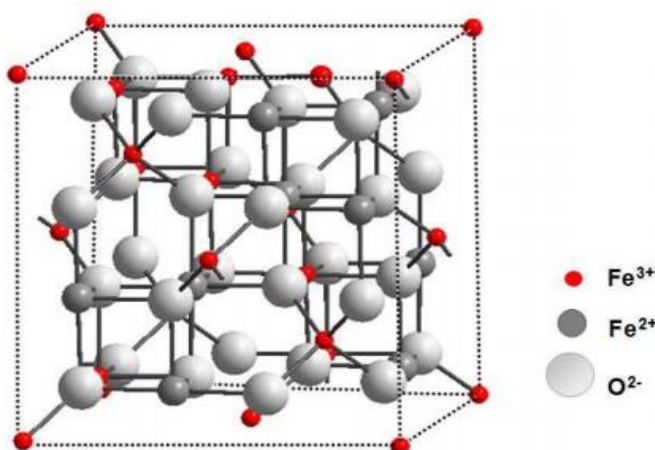
Cáscara utilizada	Contaminante removido	Remoción (%)	Fuente
Plátano Granadilla Naranja (modificadas con NaOH y Ca(CH ₃ COO) ₂)	Zn ⁺²	92.57 88.21 97.13	Castro, 2016
Naranja (modificada con CaCl ₂)	Pb ⁺² Zn ⁺²	99.5	Cardona, Cabañas, & Zepeda, 2013
Plátano (carbón)	Cd ⁺²	60.92	Napitupulu, Al-Gifary, & Walanda, 2019
Naranja (modificada con CaCl ₂)	Cd ⁺² Cu ⁺² Pb ⁺²	85 93.3 96.3	Lasheen, Ammar, & Ibrahim, 2012
Plátano	Pb ⁺² Cr ⁺⁶	80 51.2	Castro B., 2015
Naranja (modificada con NaOH y CaCl ₂)	Cu ⁺² Zn ⁺² Pb ⁺²	93.7 86.6 99.4	Feng & Guo, 2012
Plátano	Cd ⁺² Cr ⁺³ Zn ⁺²	44 55 32	Al-Qahtani, 2016
Plátano	Pb ⁺² Cd ⁺²	85.3 89.2	Anwar, et al., 2010
Naranja	Cr ⁺⁶	66.6	Tejada, Quiñones, Tejada, & Marimón, 2015

Elaboración: Cabrera, 2020

2.3 Compuestos de magnetita

La magnetita, con fórmula química Fe_3O_4 , es una forma de óxido mixto de hierro, tiene un 27.60% de oxígeno y un 72.46% de hierro, representada por una forma de espinela inversa, como se visualiza en la Figura 2.5. Puede ser sintetizada y se encuentra igualmente en estado natural, constituyendo parte de rocas ígneas, formando mineral titanífero y relacionado con rocas metamórficas cristalinas, arenas negras de playa, hojas finas y dendritas entre hojas de mica. Los mayores depósitos naturales de este elemento se encuentran al norte de Suecia, Noruega, Rumania, Rusia, Siberia y África del Sur (Noval, Ochoa, & Carriazo, 2017).

Figura 2.5. Estructura de espinela inversa de Fe_3O_4



Fuente: (Noval, Ochoa, & Carriazo, 2017)

Son también características químicas de la magnetita su color negro, brillo metálico, densidad de 5.20 g.cm^{-3} y su ferrimagnetismo, ya que esto involucra un tamaño de partícula en el orden de nanómetros, esta característica está relacionada con el hecho de que las partículas nanométricas tienen mayor cantidad de sitios activos accesibles en comparación con las micropartículas. Otras ventajas de la magnetita son su fácil síntesis, estabilidad en reacciones, baja toxicidad, entre otras (Noval, Ochoa, & Carriazo, 2017).

Las aplicaciones de la magnetita van desde la industria, la medicina y recientemente y en crecimiento, en el área ambiental como mecanismo de mejora en procesos de adsorción de contaminantes presentes en aguas residuales (Rodríguez, 2012). Los materiales adsorbentes que involucran a la magnetita en su estructura tienen la ventaja de incorporar un componente magnético en su composición, lo que proporciona un proceso de rebobinado controlable y permite que la separación magnética de los contaminantes sea más eficiente. La magnetita puede dispersarse en un medio poroso permitiendo su difusión en la superficie de las partículas, por estos motivos los compósitos con magnetita representan una opción eficiente, de baja toxicidad y bajo costo (Phutthawong & Pattarawarapan, 2013). Las nanopartículas magnéticas de Fe_3O_4 proporcionan mayor área de superficie específica al compuesto adsorbente, por ello son ampliamente usadas en la eliminación de contaminantes (Cheng, et al., 2012).

Debido a las ventajas que presenta el uso de nanopartículas de magnetita en procesos de eliminación de contaminantes del agua, se han desarrollado varias técnicas de síntesis de Fe_3O_4 , tales como: sol-gel, spray pirólisis o el método de coprecipitación. Algunos parámetros ampliamente analizados en la síntesis han sido la temperatura de reacción, la concentración inicial de los reactivos involucrados, tiempos de reacción, velocidad de agitación, pH de la solución, tipo de surfactante, entre otros (Picasso, Vega, Uzuriaga, & Pieer Ruiz, 2012).

Los compósitos magnéticos han sido potencialmente usados en varios estudios con metales pesados obteniéndose eficiencias aproximadas del 90%, en la Tabla 2.8 se muestran algunos casos. Zheng, et al., (2018) reportaron un caso de estudio particular donde se remueve diclofenaco, un CE, con el uso de partículas de magnetita, obteniéndose una eficiencia de remoción del 80%, los mecanismos involucrados en el proceso de adsorción fueron la interacción electrostática, la interacción del enlace H y la interacción π - π .

Tabla 2.8. Evidencias de remoción de metales pesados con compósitos de Fe_3O_4 y residuos lignocelulósicos.

Adsorbente	Metal pesado	Concentración (mg.L⁻¹)	Dosis (g.L⁻¹)	Remoción (%)	Fuente
Cáscara de naranja + Fe_3O_4	Cd	16.00	0.20	82.00	Gupta & Nayak, 2012
Residuo de té + Fe_3O_4	Ni II	100.00	0.60	94.00	Panneerselvam, et al., 2011
Laurel + Fe_3O_4	Zn	50.00	7.00	98.95	Asimbaya, 2016
Canelo + Fe_3O_4				98.80	
Eucalipto + Fe_3O_4				97.61	

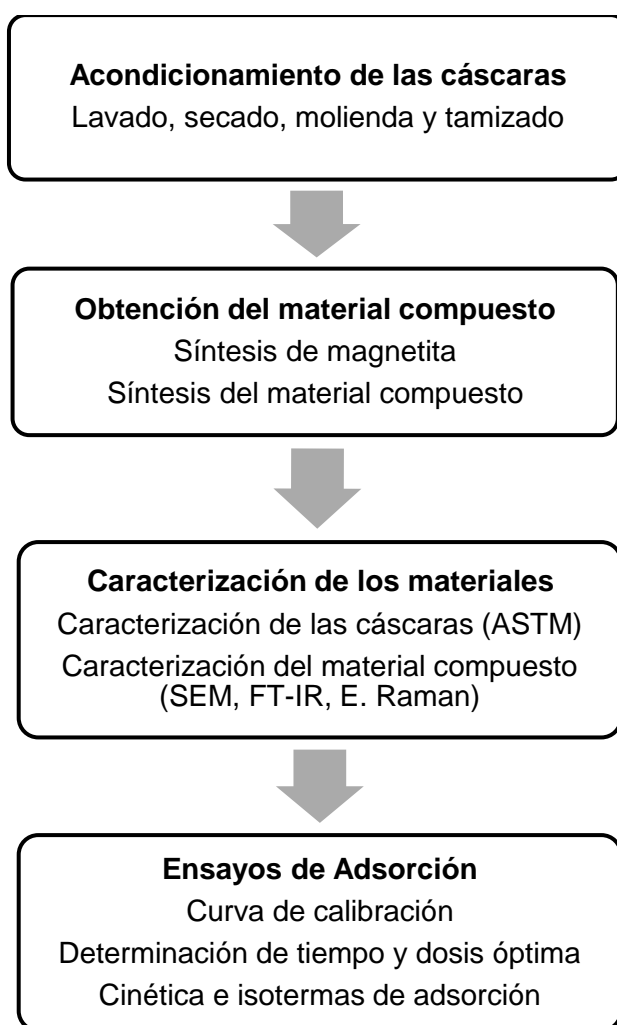
Elaboración: Cabrera, 2020

Capítulo 3

Metodología

Para el desarrollo de este trabajo de investigación se siguieron los pasos que se resumen en la Figura 3.1, mismos que serán detallados en este capítulo.

Figura 3.1. Metodología aplicada



Elaboración: Cabrera, 2020.

3.1 Acondicionamiento de las cáscaras de naranja y plátano

Las cáscaras de naranja recolectadas para este proyecto de investigación provinieron de un negocio de bebidas ubicado en Solanda (sur de Quito), mientras que las cáscaras de plátano fueron producto de una donación de la microempresa “La Galleta”.

Las cáscaras utilizadas para el proceso de adsorción de cafeína fueron acondicionadas según la metodología propuesta por Castro (2016). Inicialmente se cortaron las cáscaras en cuadrados de 2 cm² aproximadamente. A continuación, las cáscaras se lavaron con agua potable y posteriormente con agua destilada por tres ocasiones.

Posteriormente, se secó las cáscaras en una estufa marca Venticell a 60 °C por 24 horas. Se las trituró en un molino de cuchillas marca Thomas, con malla de 0.50 mm. Finalmente, se tamizó las cáscaras para obtener un material entre 125 a 149 µm. Se guardó en fundas con cierre hermético. Se realizó el mismo procedimiento para ambas cáscaras.

3.2 Obtención de la magnetita y el material compuesto

La magnetita y el material compuesto (o compósito) usados en esta investigación fueron sintetizados por el método de coprecipitación de sales de hierro implementado por autores como Asimbaya (2016) y Panneerselvam, Norhashimah, & AikTan (2011).

3.2.1 Síntesis de magnetita

El método usado para la síntesis de las nanopartículas de magnetita se basó en la coprecipitación de las sales de hierro FeCl₃·6 H₂O y FeSO₄·7 H₂O. Inicialmente se preparó una disolución de 7.56 g de cloruro férrico hexahidratado y 5.00 g de sulfato ferroso heptahidratado en 100 mL de agua destilada. A continuación, se procedió a agitar la disolución resultante a una velocidad de 1250 rpm hasta llegar a una temperatura de 70 °C manteniendo un burbujeo constante de argón.

Una vez que la solución alcanzó 70 °C, se añadió hidróxido de sodio 8 M hasta alcanzar un pH de 11 y posteriormente se dejó reaccionar la solución resultante durante 30 minutos. La solución se enfrió a temperatura ambiente, de inmediato se separó magnéticamente (con ayuda de un imán) y finalmente se secó en la estufa por 12 horas a 80 °C.

La reacción de síntesis de magnetita se muestra en la Ecuación 3.1.

Ecuación 3.1. Síntesis de magnetita



3.2.2 Impregnación de magnetita a las cáscaras de naranja y plátano

Para la impregnación de magnetita se inició con el procedimiento usado para la síntesis de Fe_3O_4 (detallada en el ítem 3.2.1). Inmediatamente después de la reacción básica con el NaOH, se adicionó a la solución de magnetita 5.00 g de las cáscaras previamente acondicionadas (naranja o plátano), conservándose la agitación constante y una temperatura de 70 °C durante 30 minutos. Posteriormente, se dejó enfriar la solución resultante a temperatura ambiente y se separó el precipitado magnéticamente. A continuación, se realizó un lavado doble con agua destilada para eliminar los productos químicos que no reaccionaron y finalmente, el compuesto se secó en la estufa a 80 °C por 12 horas.

3.3 Caracterización de los materiales

Para la caracterización de las cáscaras de naranja y plátano se consideró la metodología descrita a continuación:

3.3.1 Caracterización de las cáscaras de naranja y plátano

Para la caracterización de las cáscaras usadas en esta investigación se aplicaron los procedimientos de la norma técnica internacional ASTM, recopilados en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Métodos ASTM utilizados en la caracterización de las cáscaras

Norma ASTM	Uso	Características de la muestra
D 1102-84	Determinación del contenido de ceniza	2 g del material de 425 μm aproximadamente
E 872-82	Determinación del contenido de material volátil	1 g de muestra seca (tamaño de partícula < 1 mm)
D 1107-96	Determinación del contenido de extractivos (etanol-tolueno)	2 g del material seco de 250 a 425 μm
D 1110-84	Determinación del contenido de extractivos en agua	2 g del material seco de 250 a 425 μm
D 1106-96	Determinación del contenido de lignina	1 g del material resultante de la extracción de aceites con etanol-tolueno (425 μm)
D 4442-92	Determinación del contenido de humedad	1 g de muestra
D 1109-84	Determinación del contenido de hemicelulosa	2 g de muestra seca de 250-425 μm
D 4972-13	Determinación del pH	10 g de muestra seca con tamaño de partícula menor a 2 mm

Elaboración: Cabrera, 2020.

Además, se utilizaron técnicas instrumentales de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR, por sus siglas en inglés), espectroscopía Raman y microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés).

En el análisis FTIR se observa los espectros vibracionales. Permite la identificación de los grupos funcionales que forman un compuesto mediante la incidencia de la luz infrarroja sobre la muestra (Piqué & Vázquez, 2012). Las imágenes del presente estudio se obtuvieron en un equipo marca JASCO FT/IR-6800 empleando ATR con

cristal de diamante, a una resolución de 4 μm , con 25 barridos en el rango de 4000 a 400 cm^{-1} .

La espectroscopía Raman es una técnica fotónica de alta resolución, es usada para proporcionar información química y estructural de un material, lo que permite su fácil identificación (Gordón, 2017). En el presente estudio se usó un equipo Horiba Scientific, modelo Lab Ram Evolution, con láser con longitud de onda de 532 nm, potencia de 50 mW, fracción de potencia 5%, tamaño de agujero de 180 μm y tasa de 2.4.

La microscopía electrónica de barrido es una de las técnicas más versátiles disponibles para el análisis de la morfología microestructural y la caracterización de la composición química de un material, inclusive de tamaño nanométrico (Zhou, Apkarian, Wang, & Joy, 2006). Las microscopías del presente estudio se determinaron mediante un microscopio electrónico de barrido marca ASPEX PSEM eXpress™, con 15 kV de voltaje de aceleración y distancia de trabajo (WD) de 20.4 mm.

3.3.2 Caracterización del material compuesto

Para caracterizar los compósitos sintetizados se utilizaron técnicas instrumentales de FTIR, espectroscopía Raman, SEM, y difracción de rayos X.

La difracción de rayos X es una técnica no destructiva frecuentemente utilizada para la verificación e identificación de materiales cristalinos (Betancourth, Gómez, Mosquera, & Tirando-Mejía, 2010). Este análisis se desarrolló a las partículas de magnetita en un difractómetro de rayos X marca Panalytical, modelo Empyrean con una fuente de $\text{CuK}\alpha$ a 45 kV y 40 mA, rango del ángulo 2θ de 5 a 90°.

3.4 Adsorción de cafeína

Inicialmente se realizó un barrido de longitud de onda de adsorción de cafeína en el espectrofotómetro UV-VIS marca SPECORD® 210 PLUS, para determinar la longitud de onda de trabajo (Anexo 3). Mediante este procedimiento se determinó que la longitud de onda máxima de la cafeína fue 287 nm.

Posteriormente se procedió a la construcción de la curva de calibración del contaminante, se utilizó soluciones de cafeína de concentraciones de 1, 3, 5, 10, 20, 30, 40 y 50 mg.L⁻¹.

A partir de estudios referenciales donde se trabajaron con concentraciones de cafeína de 10 mg.L⁻¹ (Motuzas, et al., 2018), 20 mg.L⁻¹ (Al-Khateeb, Almotiry, & Salam, 2014) y 50 mg.L⁻¹ (Marques, et al., 2012; Sotelo, et al., 2014) y considerando la sensibilidad del espectrofotómetro UV-VIS, se determinó una concentración de trabajo de 30 mg.L⁻¹ para el presente estudio. Con esta concentración se efectuaron los ensayos de determinación de dosis y tiempo de contacto óptimos.

3.4.1 Ensayos de adsorción del contaminante

Los procedimientos para obtener los parámetros para los ensayos de adsorción se eligieron bajo el criterio de Tapia et al. (2017). Los ensayos se realizaron para las cáscaras de naranja, cáscaras de plátano, magnetita, compuesto de naranja-magnetita y compuesto de plátano-magnetita en una plancha de agitación marca Thermo Scientific Cimarec.

a) Determinación de la dosis óptima

Los ensayos de adsorción para determinación de la dosis requerida de material adsorbente fueron realizados mediante ensayos batch, en ausencia de luz, a temperatura ambiente (22.71 ± 1.02 °C), pH propio de la solución (6.98 ± 0.24) y agitación magnética a 150 rpm.

Inicialmente se preparó una solución de cafeína de 30 mg.L⁻¹, que luego se dispuso en vasos de precipitación cubiertos de papel aluminio para impedir la acción de la luz en el proceso de adsorción. En los vasos de precipitación oscuros se colocó 50 mL de solución de cafeína y una dosis de material adsorbente entre 0.5 y 10.0 g.L⁻¹, dependiendo del material adsorbente (como se muestra en la Tabla 3.2).

En otro vaso de precipitación se colocó 50 mL de agua destilada, con la misma dosis de material adsorbente que se determinó como blanco. Las soluciones se agitaron magnéticamente a 150 rpm durante 3 horas, reportándose los datos de temperatura ambiental y pH al inicio y al final del ensayo (Anexo 4).

Tabla 3.2. Dosis analizadas para los materiales adsorbentes

Material adsorbente	Rango de dosis analizado (g.L⁻¹)
Cáscara de naranja	0.5 – 4.0
Cáscara de plátano	0.5 – 10.0
Magnetita	0.5 – 5.0
Compósito de cáscara de naranja	0.5 – 3.0
Compósito de cáscara de plátano	0.5 – 6.0

Elaboración: Cabrera, 2020.

Las muestras se filtraron dos veces, la primera con papel filtro de 1 mm de diámetro de poro para retirar el material más grueso, y la segunda con filtros de celulosa marca Merck Millipore de porosidad de 0.20 μm para eliminar sólidos finos. Una vez filtradas las muestras, se dispusieron en frascos de vidrio color ámbar hasta su posterior cuantificación.

Las mediciones espectrofotométricas se desarrollaron en un espectrofotómetro UV-VIS de marca SPECORD® 210 PLUS. Los ensayos de determinación de dosis de material adsorbente se realizaron por duplicado.

b) Determinación del tiempo de contacto

Una vez determinada la dosis óptima para cada material adsorbente, se realizaron los ensayos para la determinación del tiempo de contacto conservando las mismas condiciones del proceso anterior. Es decir, un volumen de 50 mL de cafeína de 30 mg.L^{-1} de concentración, ausencia de luz, agitación magnética a 150 rpm, temperatura ambiente y el pH de la solución. Se realizaron ocho ensayos, con sus respectivos duplicados y blancos, para cada material adsorbente con tiempos de reacción de 5, 10, 15, 30, 45, 60, 120 y 180 minutos.

A continuación, las mezclas resultantes se filtraron y almacenaron bajo el mismo criterio del procedimiento anterior. Finalmente, se determinó la concentración mediante el espectrofotómetro UV-Vis.

3.4.2 Cinética e isotermas de adsorción

CINÉTICA DE ADSORCIÓN

Para la determinación del modelo cinético de adsorción de cafeína, se utilizaron los datos experimentales del tiempo de contacto, bajo las condiciones de operación definidas anteriormente.

En el presente estudio se analizaron los modelos cinéticos de pseudo primer orden (Ecuación de Lagergren) y de pseudo segundo orden (Ecuación de Ho y McKay), ya que ambos suponen reacciones de adsorción de tipo química. Las ecuaciones se describen en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3. Modelos cinéticos aplicados

Modelo cinético	Definición, ecuación y parámetros.
Pseudo primer orden	<p>Este modelo supone que a cada partícula / ion de contaminante se le asigna un sitio de adsorción del material adsorbente.</p> <p><i>Ecuación de Lagergren:</i></p> $\ln(q_e - q) = \ln q_e - k_1 * t$ <p>q_t= Cantidad adsorbida en un tiempo t, (mg.g⁻¹) q_e= Cantidad adsorbida en el equilibrio, (mg.g⁻¹) k_1= Constante cinética de primer orden, (min⁻¹)</p>
Pseudo segundo orden	<p>Este representa la quimisorción o adsorción química debida a la formación de enlaces químicos entre adsorbente y adsorbato en una monocapa en la superficie</p> <p><i>Ecuación de Ho y McKay:</i></p> $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 * q_e^2} + \frac{1}{q_e}$ <p>q_t= Cantidad adsorbida en un tiempo t, (mg.g⁻¹) q_e= Cantidad adsorbida en el equilibrio, (mg.g⁻¹) k_2= Constante cinética de segundo orden, (g.mg⁻¹.min⁻¹)</p>

Fuente: (Pinzón-Bedoya & Vera, 2009)

ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

Para la construcción de las isotermas de adsorción se trabajó con soluciones de cafeína de concentraciones de 10, 20, 30, 40 y 50 mg.L⁻¹, bajo las condiciones de operación definidas anteriormente.

A continuación, se filtraron las muestras de los ensayos (igual que en los procedimientos anteriores), fueron almacenadas y cuantificadas mediante el espectrofotómetro UV-Vis. Finalmente, para determinar el modelo de adsorción que se ajustó a los ensayos desarrollados, se utilizaron los modelos de las isotermas de Langmuir y Freundlich, cuyas ecuaciones linealizadas son las siguientes (Medina, et al., 2011):

Ecuación 3.2. Isoterma de Langmuir **Ecuación 3.3.** Isoterma de Freundlich

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q * b} + \frac{1}{Q} * C_e$$

$$\log q_e = \frac{1}{n} * \log C_e + \log K_F$$

Donde:

q_e = cantidad de soluto adsorbido por peso unitario de material adsorbente (mg.g⁻¹),

C_e = concentración en el equilibrio de la solución analizada (mg.L⁻¹)

Q = cantidad necesaria del soluto para formar una monocapa por peso unitario de adsorbente (mg.g⁻¹)

b = constante empírica de la Ecuación de Langmuir (L.mg⁻¹)

K_F es la constante (mg.g⁻¹), y

$\frac{1}{n}$ el coeficiente de la ecuación de Freundlich

Los ensayos de adsorción de los compósitos se desarrollaron en una prueba de jarras marca OVAN, con aspas modificadas de teflón como se muestra en la Figura 3.2, conservando las mismas condiciones consideradas en los ensayos desarrollados para los compuestos no magnéticos.

Figura 3.2. Ensayos batch de los compuestos magnéticos



Elaboración: Cabrera, 2020.

Capítulo 4

Discusión de resultados

4.1 Caracterización de los materiales adsorbentes

4.1.1 Caracterización de las cáscaras de naranja y plátano

La composición de las cáscaras de naranja y plátano se presenta en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Composición de las cáscaras de naranja y plátano

Parámetro	Cáscara de naranja	Cáscara de plátano
pH	5.22 ± 0.03	6.25 ± 0.00
Humedad (%)	65.00 ± 0.42	86.23 ± 0.28
Material Volátil (%)	77.10 ± 0.08	69.75 ± 0.13
Cenizas (%)	8.24 ± 0.07	6.44 ± 0.34
Extractivos (E-T) (%)	18.40 ± 2.64	8.77 ± 1.69
Extractivos (Agua) (%)	5.91 ± 0.54	4.69 ± 0.56
Extractivos Totales (%)	24.31 ± 3.18	13.46 ± 2.25
Lignina (%)	23.06 ± 0.48	16.62 ± 1.13
Hemicelulosa (%)	15.36 ± 0.31	15.92 ± 0.14
Celulosa (%)	33.26 ± 3.01	50.00 ± 0.98

Elaboración: Cabrera, 2020.

El contenido de humedad es mayor para la cáscara de plátano (86.23%), con una diferencia de 21.22% sobre el contenido que presenta la cáscara de naranja

(65.00%). Tejeda, Marimón, & Medina, (2014) y Monsalve, Medina, & Ruiz, (2006) obtuvieron valores similares de contenido de humedad de estas cáscaras, y lo relacionan con la saturación de agua que tienen las cáscaras en su superficie. Ambos resultados fueron corroborados por una termobalanza, donde se obtuvieron valores de porcentaje de humedad de 64.48% y 85.29% para la cáscara de naranja y plátano, respectivamente.

Las dos cáscaras presentan altos contenidos de material volátil, debido a su naturaleza orgánica. El contenido es mayor en la cáscara de naranja (77.10%), que en la cáscara de plátano (69.75%). Kamsonlian, et al., (2011) obtuvieron valores más altos de material volátil (89.12% y 87.34%, respectivamente), y relacionaron la presencia de altos valores de material volátil con el contenido de lípidos, proteínas y carbohidratos, lo que les confiere a las cáscaras de naranja y plátano buenas propiedades adsorbentes.

El contenido de extractivos totales (aceites, grasas y proteínas) es mayor en la cáscara de naranja (24.31%), el 18.40% corresponde al contenido de aceites y grasas valorado por extractivos en una solución de etanol-tolueno, mientras que el 5.91% representa el contenido de sustancias solubles en agua (proteínas). Para la cáscara de plátano el contenido de extractivos totales es 13.46%, el 8.77% representa el contenido de aceites y grasas, y el 4.69% el contenido de proteínas. El uso de materiales adsorbentes con estas características sugiere una remoción eficiente de la cafeína del medio acuoso debido a los enlaces que estos compuestos forman con los contaminantes (Sánchez Orozco, et al., 2014).

La cáscara de naranja contiene mayor cantidad de cenizas (8.24%) que la cáscara de plátano (6.44%), las cenizas representan el material inorgánico fuente de minerales y micronutrientes. Los minerales tienen menor capacidad adsorbente en comparación a los compuestos orgánicos, con estos resultados la capacidad adsorbente de las cáscaras no se ve afectada (Pathak, Mandavgane, & Kulkarni, 2017).

El contenido de lignina es mayor en la cáscara de naranja (23.06%) en comparación con la cáscara de plátano (16.62%). Los adsorbentes a base de residuos agrícolas

son abundantes en polisacáridos (celulosa y hemicelulosas) y lignina (Tarannum & Khan, 2020).

La hemicelulosa es un polisacárido que forma parte de la estructura de la pared celular, su contenido se ve reflejado en los grupos carboxílicos presentes en la biomasa (Asimbaya, 2016). Se obtuvieron valores similares de contenido de hemicelulosa para ambas cáscaras (15.36% y 15.92% para la cáscara de naranja y plátano, respectivamente). Estos valores se asemejan a los obtenidos por Sánchez Orozco, et al., (2014) y Monsalve, Medina, & Ruiz, (2006), quienes obtuvieron valores de hemicelulosa de 14.46% y 14.80%, para las cáscaras de naranja y plátano, respectivamente.

El contenido de celulosa es mayor para la cáscara de plátano, con un valor de 50.00% sobre los 33.26% de celulosa de la cáscara de naranja. En cáscaras de frutas, los valores de celulosa son altos debido a que forma parte de su estructura (pared celular) (Thirumavalavan et al., 2010).

La lignina, hemicelulosa y celulosa indican la presencia de grupos carboxilo e hidroxilo en la composición de la biomasa. El alto contenido de polímeros, celulosa y hemicelulosa sugiere que las cáscaras de naranja y de plátano se presentan como bioadsorbentes eficaces para contaminantes orgánicos (Pathak, Mandavgane, & Kulkarni, 2017).

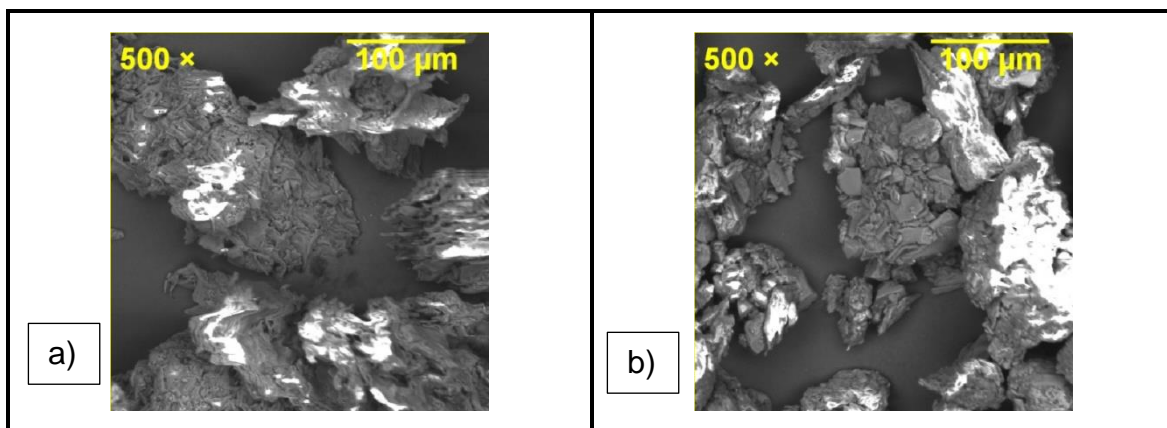
El pH de la cáscara de plátano es mayor (6.25) al de la cáscara de naranja (5.22).

Caracterización instrumental de las cáscaras de naranja y plátano.

En la Figura 4.1a se observa la morfología de las partículas de cáscara de naranja (125 – 149 μm), caracterizada por poseer una superficie porosa y heterogénea. La morfología de las partículas de cáscara de plátano (125 – 149 μm), se presenta en la Figura 4.1b, pese a que también muestra heterogeneidad, presenta menos porosidad que la cáscara de naranja. Ambas cáscaras son favorables para la adsorción debido a la porosidad que presentan y a su superficie amorfa propia de

los materiales orgánicos con altos contenidos de celulosa (Annadurai, Juang, & Lee, 2002; Gupta & Nayak, 2012).

Figura 4.1 Microscopía electrónica de barrido de a) cáscara de naranja y b) cáscara de plátano



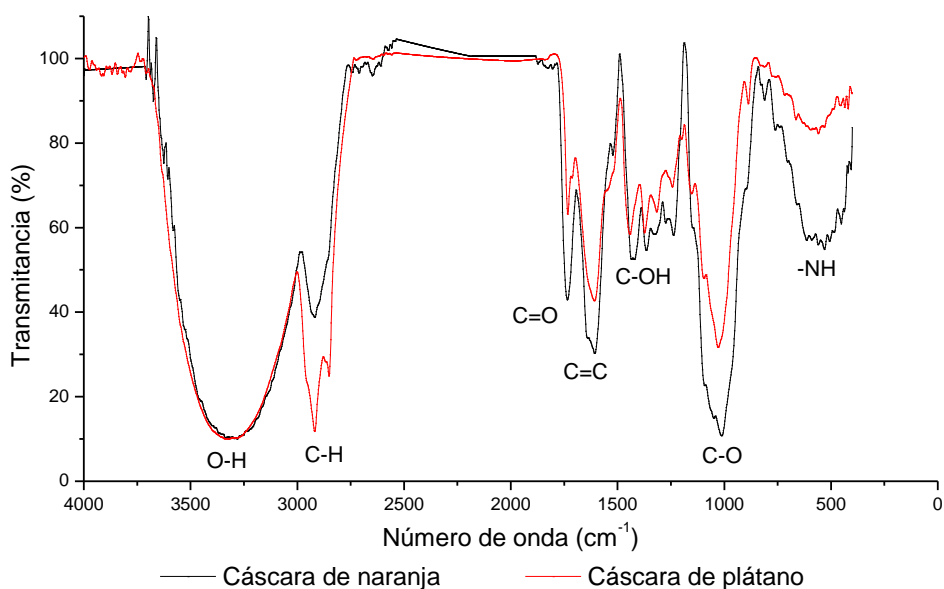
Elaboración: Cabrera, 2020.

Los espectros FT-IR permiten determinar los grupos funcionales que componen a las cáscaras de naranja y plátano. En la Figura 4.2. se observan picos anchos en ambos espectros, lo que indica la compleja naturaleza de estos materiales y su tendencia a ser excelentes biosorbentes (Pinzón & Cardona, 2008; Dahiru, Uba Zango, & Alhaji Haruna, 2018).

Ambos materiales contienen intensos picos a 3281.29 y 3321.78 cm^{-1} (cáscara de naranja y plátano, respectivamente), distintivos de la presencia del grupo hidroxilo (Tejada, Herrera, & Nuñez, 2015). Las bandas cercanas a 2917.77 cm^{-1} (cáscara de naranja), 2918.73 y 2851.24 cm^{-1} (cáscara de plátano) son particulares de las vibraciones C-H del estiramiento metilo, metileno y grupos metoxi (CH_3 , CH_2 y O-CH_3), componente principal de la lignina y pectina. Los picos a 1734.66 cm^{-1} y 1733.69 cm^{-1} (cáscara de naranja y plátano, respectivamente) son característicos del estiramiento del grupo carbonilo C=O que representa la presencia de aldehídos, cetonas y al grupo éster carbonil. Los picos a 1607.38 cm^{-1} y 1608.34 cm^{-1} (cáscara

de naranja y plátano, respectivamente) representan el estiramiento del enlace C=C y puede significar la presencia de benceno, anillos aromáticos o aminoácidos.

Figura 4.2. FT-IR de las cáscaras de naranja y plátano



Elaboración: Cabrera, 2020.

A 1422.24 cm^{-1} y 1442.49 cm^{-1} (cáscara de naranja y plátano, respectivamente) se observa la presencia de grupos alifáticos, aromáticos, vibraciones de metilo, metileno y grupos metoxi (C-OH) resultantes de la vibración del anillo aromático de la lignina. La intensa banda a 1012.45 cm^{-1} y 1028.84 cm^{-1} (cáscara de naranja y plátano, respectivamente) representa al grupo C-O de alcoholes, fenoles y ácidos carboxílicos y caracteriza la banda de hemicelulosa, celulosa y lignina (Garcés & Coava, 2012; Robles Gutierrez, Tovar, & Godínez, 2018).

Finalmente, la banda en la región de 530.32 y 559.26 cm^{-1} (cáscara de naranja y plátano, respectivamente) se atribuyó a la presencia de grupos amino (Castro, et al., 2011; Alaa El-Din, Amer, Malsh, & Hussein, 2017; Dahiru, Uba Zango, & Alhaji Haruna, 2018).

Los grupos funcionales identificados para ambos espectros pertenecen al contenido de lignina, hemicelulosa, proteínas, grasas y pectina que tienen las cáscaras de naranja y plátano, mismos que hacen posible la remoción de los contaminantes creando enlaces entre el adsorbato y el adsorbente (Pathak, et al., 2017)

La Tabla 4.2. muestra las bandas y los grupos funcionales obtenidos en otros trabajos comparativos entre la cáscara de naranja y la de plátano. Además, se observa la similitud con los resultados de este estudio.

Tabla 4.2. Análisis FT-IR de las cáscaras de naranja y plátano

Números de onda (cm ⁻¹) referenciales		Análisis
Cáscara de naranja	Cáscara de plátano	
3352.82	3441.01	Alcoholes: enlace de hidrógeno (-OH), estiramiento OH.
2919.84	2891.30	Ácidos carboxílicos (-OH)
1739.86 1691.92	1735.93	Aldehídos (C=O), cetona conjugada (C=O)
1603.88	1627.92 1531.92	Alquenos, grupos aromáticos, aminoácidos (C=C). Grupo amino secundario
1460.89	1433.11	Flexión simétrica del metilo (CH ₃)
1398.99	1367.53	Alcoholes, éteres y ésteres (C-O)
1265.82	1232.51	Curva en el plano OH, fenol o alcohol terciario
1051.75	1037.70	Alcohol primario, estiramiento C-O, amina primaria, estiramiento CN.
636.94	715.59	Alcohol, curva fuera del plano OH

Elaboración: Cabrera, 2020.

Fuente: (Pathak, Mandavgane, & Kulkarni, 2017; Sánchez Orozco, et al., 2014).

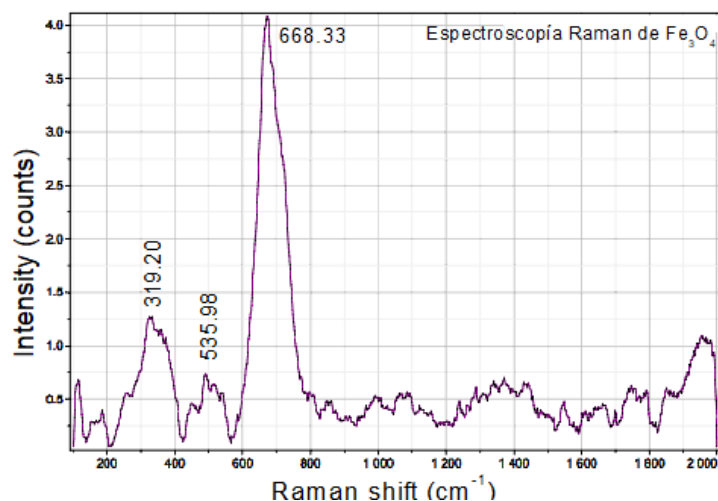
4.1.2 Caracterización de la magnetita

En el Anexo 10 se encuentran los rendimientos de las reacciones de síntesis de magnetita e impregnación de los compósitos. Adicionalmente se detallan las cantidades de material obtenido y el porcentaje de magnetita y cáscara en cada compósito.

En la Figura 4.3 se muestra la espectroscopía Raman de la magnetita sintetizada en el presente estudio. Los picos de máxima intensidad reportados son: 319.20, 535.98 y 668.33 cm^{-1} . En la Tabla 4.3, se reportan los picos obtenidos en espectroscopías Raman para magnetita en estudios previos. Los picos reportados en las imágenes Raman realizadas a la magnetita del presente estudio presentan características magnéticas de baja intensidad (Shebanova & Lazor, 2003).

Sin embargo, existen picos adicionales en las bandas 295, 496 y 605 cm^{-1} , pertenecientes a otro óxido ferroso (hematita) procedente de la oxidación de la magnetita a temperatura ambiente (Faria & Lopes, 2007; Jubb & Allen, 2010).

Figura 4.3. Espectroscopía Raman de magnetita



Elaboración: Cabrera, 2020.

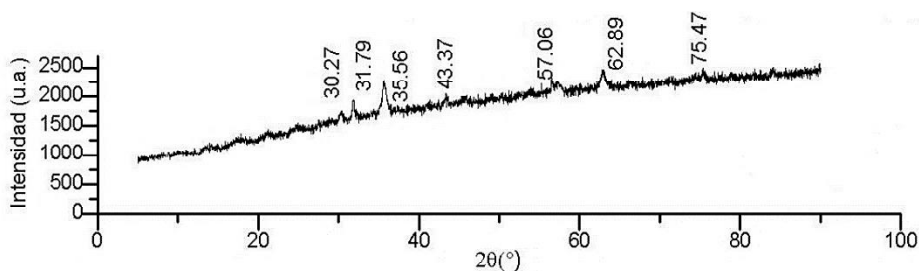
Tabla 4.3. Frecuencias recopiladas de espectroscopías Raman

Estudios referenciales	Raman Shift (cm ⁻¹)						
Verble et al.		680	560		420	320	300
Boucherit et al.		670	550				
Hart et al.		676	550	472	420	320	298
Dunnwald & Otto	1322	676	550	470	418	319	298
Ohtsuka et al.		665	540				
Thierry et al.		670	550				
de Faria et al.		662.7	533.6			301.6	
Gasparov et al.		670	540			308	
Degiorgi et al.		672	542	410	318		160
Graves et al.		706	570	490	336	226	
Li and Huan		665	540		311		
Bersani et al.		666	541		311		
Gupta et al.		669	540	410	300		

Fuente: (Shebanova & Lazor, 2003)

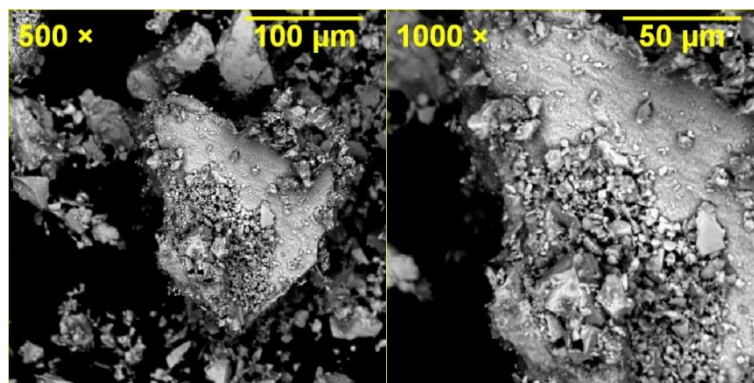
De manera adicional, se realizó un análisis DRX (Difracción de Rayos X) (Figura 4.4) con el objetivo de identificar el material sintetizado y se evidenció la presencia de seis picos correspondientes a magnetita a $2\theta = 30.27^\circ$, 35.56° , 43.37° , 57.06° , 62.89° y 75.47° en el plano 220, 311, 400, 511, 440 y 622, respectivamente (Xu, et al., 2007; Atta, Al-Lohedan, & Al-Hussain, 2014).

El pico correspondiente a $2\theta = 31.79^\circ$ evidencia la formación de otro óxido ferroso (Fe_2O_3) diferente a la magnetita (Sulistyaningsih, Santosa, Siswanta, & Rusdiarso, 2017), lo que comprueba que el material obtenido es una mezcla de magnetita y hematita, semejante a lo establecido mediante espectroscopía Raman.

Figura 4.4. DRX de magnetita

Elaboración: Cabrera, 2020.

La morfología de las partículas de magnetita se muestra en la Figura 4.5 y se observa aglomerados de formas irregulares y de varios tamaños. La magnetita se usa por lo general, en un tamaño de partícula de orden nanométrico, de este modo ha sido probada en estudios donde se han obtenido altas eficiencias de eliminación de contaminantes presentes en medios acuosos (Cheng, et al., 2012).

Figura 4.5 Microscopía electrónica de barrido de magnetita.

Elaboración: Cabrera, 2020.

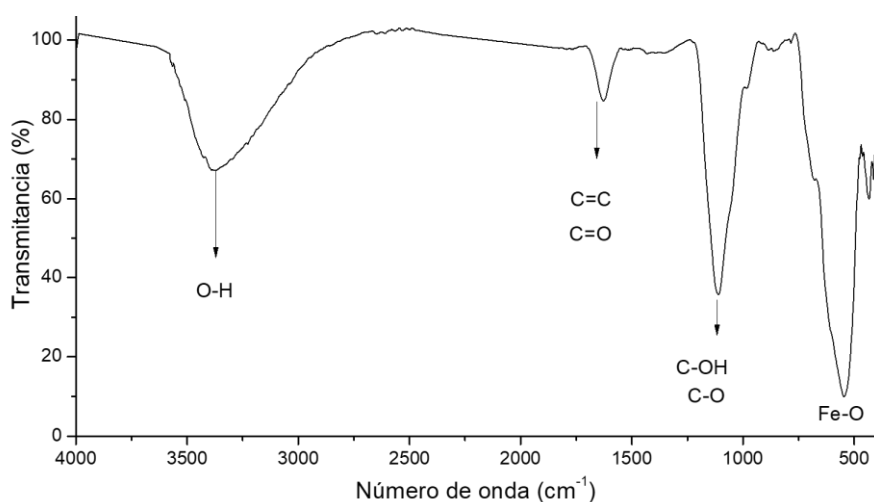
La magnetita presenta irregularidad, sin embargo, las características morfológicas de las cáscaras de naranja y plátano son evidentemente diferentes a la de las partículas de magnetita. Sus partículas tienden a la aglomeración, y lo hacen con el objetivo de reducir su energía superficial con el uso de atracciones magnéticas

dipolo-dipolo (Alvear, Galeas, Guerrero, & Debut, 2017; Zhang, Sun, Kohler, & Zhang, 2004).

Tejada, et al., (2015), sostienen que mientras menor sea el tamaño de una partícula, mayor es su capacidad adsorbente debido a que dispone de más sitios activos para retener el contaminante. Por lo que se esperaría que las partículas de magnetita y los compósitos magnéticos prumuevan la eliminación de cafeína mediante el aumento de sitios activos disponibles. Sin embargo, la magnetita sintetizada en el presente estudio no tiene una distribución uniforme de partículas, y no se encuentran en orden nanométrico. Por lo tanto, estas tienden a aglomerarse, ocupando sitios disponibles para la remoción de cafeína del agua residual sintética.

Al analizar los grupos funcionales de la magnetita en la Figura 4.6 se encontraron bandas alrededor de 3371.92 cm^{-1} , propias de grupos hidroxilo. La imagen espectral también evidenció picos alrededor de 1624.73 cm^{-1} característicos de la vibración de estiramiento de los grupos funcionales carboxilato y de grupos amida. A 1110.80 cm^{-1} presentó la vibración de estiramiento de C-OH y C-O. El pico intenso a 547.69 cm^{-1} se relaciona con la vibración de estiramiento de Fe-O (óxidos de hierro) evidenciando la presencia de partículas magnéticas (Cheng, et al., 2012; Mata-Pérez, Martínez, Guerrero, & Ortega-Zarzosa, 2015).

Figura 4.6. FT-IR de la magnetita.

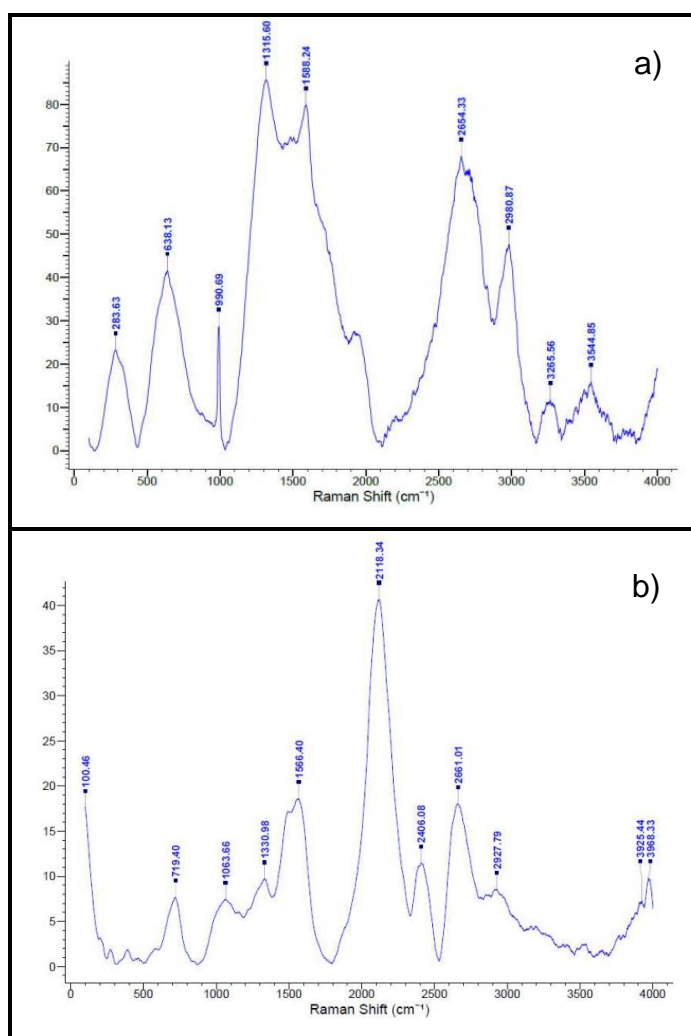


Elaboración: Cabrera, 2020.

4.1.3 Caracterización del material compuesto

En la Figura 4.7. se muestran las espectroscopías Raman de los compósitos magnéticos. Según la Tabla 4.3, los picos reportados por los compósitos sintetizados presentan características magnéticas. Los picos adicionales se atribuyen a las cáscaras en su estado natural (Anexo 9), a la complejidad de la imagen espectral debido a su naturaleza orgánica y al ruido espectral.

Figura 4.7. Espectroscopía Raman de a) compuesto de cáscara de naranja y b) compuesto de cáscara de plátano.



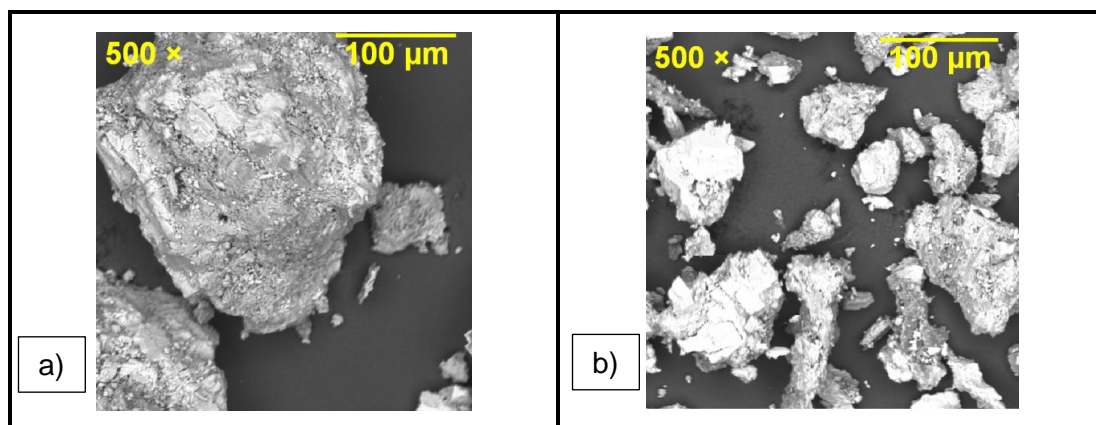
Elaboración: Cabrera, 2020.

Los análisis Raman de los compósitos magnéticos, mostrados en la Figura 4.7, evidenciaron que existen picos a lo largo de toda la banda espectral, pertenecientes tanto a la cáscara en su estado natural, a magnetita y a hematita. Los picos ubicados a 638.13 cm^{-1} (Figura 4.7a) y a 719.40 cm^{-1} (Figura 4.7b) son exclusivos de la formación de magnetita en los compósitos de cáscara de naranja y cáscara de plátano, respectivamente (Shebanova & Lazor, 2003).

No obstante, existen picos adicionales correspondientes a la oxidación de la magnetita, tal es el caso de 238.63 cm^{-1} (Figura 4.7a) y 100.46 cm^{-1} (Figura 4.7b), bandas muy parecidas a las reportadas como hematita por de Faria & Lopes, (2007). Por lo que se asume que los compósitos magnéticos, constituyen una mezcla de partículas de magnetita y hematita.

En la Figura 4.8 se observa que los compósitos poseen una textura granulosa y una forma irregular más porosa y amorfa (Cheng, et al., 2012).

Figura 4.8. Microscopía electrónica de barrido del a) compósito de cáscara de naranja y b) compósito de cáscara de plátano

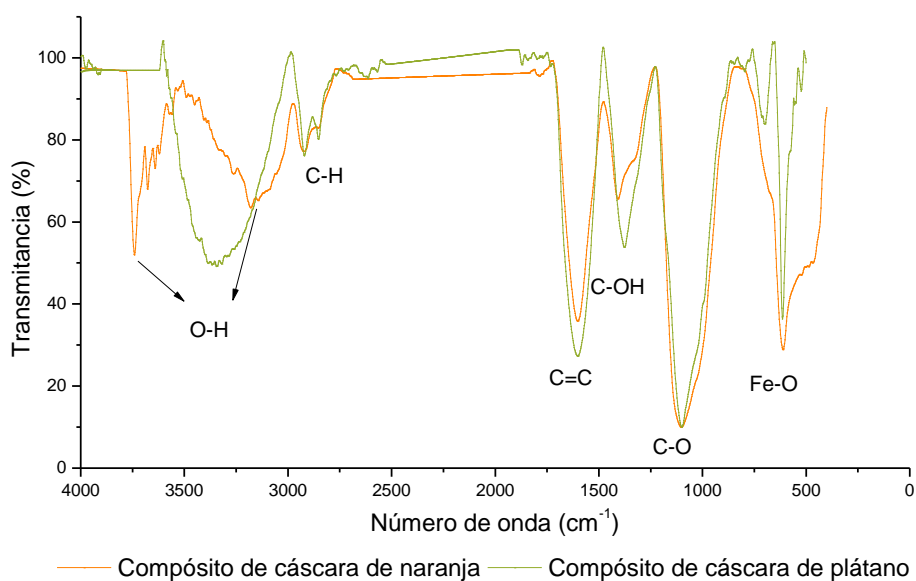


Elaboración: Cabrera, 2020.

En la Figura 4.9 se muestran las imágenes FT-IR para los compósitos magnéticos. Los picos infrarrojos evidencian la unión de la magnetita a la superficie de las cáscaras.

La imagen espectral para ambos compósitos muestra que se mantienen los picos de los grupos funcionales de las cáscaras en su estado natural. Sin embargo, los grupos hidroxilo (O-H) y C-H han reducido su intensidad debido a las reacciones generadas en el proceso de impregnación magnética. El pico del estiramiento del grupo carbonilo C=O, que representa la presencia de aldehídos, cetonas y al grupo éster carbonil, ya no consta en las imágenes espectrales. Los picos a 611.32 cm^{-1} y 552.51 cm^{-1} (compósito de cáscara de naranja y compósito de cáscara de plátano, respectivamente) evidencian la presencia de óxidos de hierro Fe-O en los compósito (Panneerselvam et al., 2011; Gupta & Nayak, 2012; Madrakian, Afkhami, & Ahmadi, 2012; Castro, 2016; Mata-Pérez, Martínez, Guerrero, & Ortega-Zarzosa, 2015).

Figura 4.9. FT-IR de los compósitos



Elaboración: Cabrera, 2020.

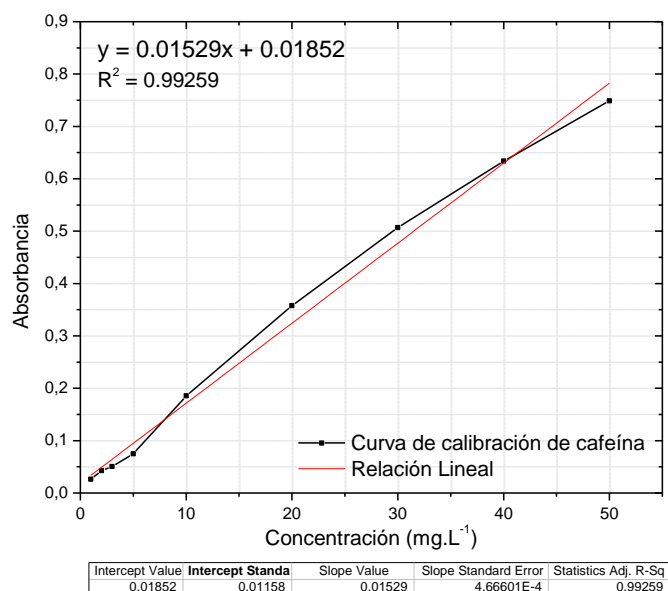
Después de los procesos de impregnación para ambas cáscaras, el grupo carbonilo C=O (distintivo de las bandas de lignina) no se evidenció en las imágenes espectrales, debido a que la lignina es soluble en soluciones básicas y la síntesis

de la magnetita procede de una reacción álcali con NaOH 8 M (Chávez-Sifontes & Domine, 2013).

4.2 Estudio de los parámetros de adsorción

En la Figura 4.10 se presenta la curva de calibración de cafeína realizada en el espectrofotómetro UV-Vis.

Figura 4.10. Curva de calibración de cafeína



Elaboración: Cabrera, 2020.

4.2.1 Determinación de la dosis del material compuesto

Dosis óptima de cáscaras de naranja y plátano

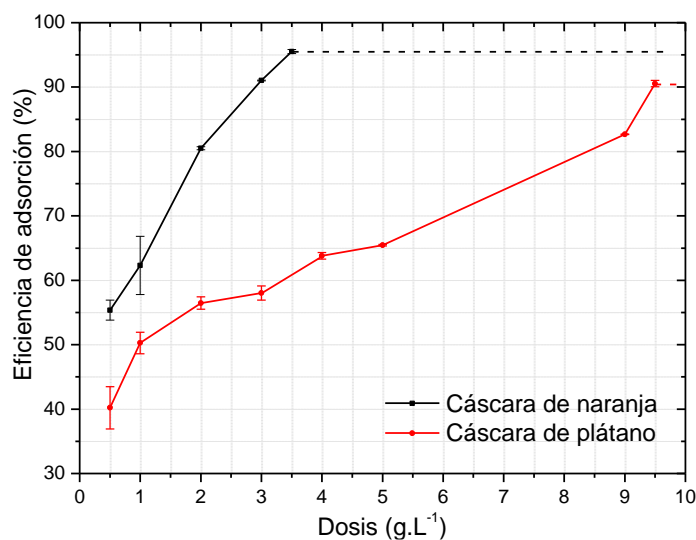
En la Figura 4.11. se muestra el comportamiento del proceso de adsorción ante diferentes dosis aplicadas de cáscara de naranja y cáscara de plátano.

En su forma natural, las cáscaras de naranja y plátano alcanzaron eficiencias de remoción de cafeína de 95.52% y 90.53%, respectivamente. Con tres horas de tiempo de contacto, la cáscara de naranja resultó ser el material más eficiente y con

menos dosis óptima (3.5 g.L^{-1}), en comparación con la dosis requerida por la cáscara de plátano (9.5 g.L^{-1}), que equivale a aproximadamente el triple de la dosis de la cáscara de naranja.

Los límites de detección del espectrofotómetro UV-Vis arrojaron valores negativos de absorbancia para dosis mayores a 3.5 y 9.5 g.L^{-1} tanto para la cáscara de naranja y plátano, respectivamente.

Figura 4.11. Dosis óptima de las cáscaras de naranja y plátano



Elaboración: Cabrera, 2020.

Como se mencionó en el apartado 4.1, ambas cáscaras tienen en su composición altos contenidos de lignina (23.06% y 16.62%, respectivamente), componente al que se le atribuyen procesos de adsorción eficientes (Tarannum & Khan, 2020). La presencia de un contenido de lignina mayor en la cáscara de naranja sugiere que se formaron enlaces entre los grupos funcionales hidroxilo y carboxilo (Figura 4.2) y la cafeína, proceso por el cual se removió el contaminante con una mejor eficiencia (95.52%) y con aproximadamente 1/3 de la dosis requerida por la cáscara de plátano.

Las imágenes espectrales infrarrojas (Figura 4.2) arrojan los mismos grupos funcionales para ambas cáscaras y todos son favorables para los procesos de adsorción (Thirumavalavan et al., 2010). Sin embargo, existe una diferencia en la transmitancia (%) o intensidad de los picos reportados para la cáscara de naranja, mayores a los de la cáscara de plátano. Los grupos C=O (grupo carbonilo), C=C (alquenos, aromáticos o aminoácidos) y C-O (alcoholes) de la cáscara de naranja (de transmitancia 45%, 30% y 10%, respectivamente) tienen mayor intensidad que los de la cáscara de plátano (de transmitancia 63%, 42% y 31%, respectivamente). Notablemente el elemento con mayor diferencia de transmitancia es el grupo de alcoholes y ácidos carboxílicos (C-O), que se presenta con mayor intensidad de banda en la cáscara de naranja.

Al observar las microscopías electrónicas de barrido (Figura 4.1) de ambas cáscaras, muestran morfologías porosas y amorfas muy favorables para la remoción de cafeína mediante procesos de adsorción. No obstante, la cáscara de naranja es la que presenta una superficie más favorable para la adsorción física debido a que, en comparación con la cáscara de plátano visiblemente tiene mayor porosidad. Esta característica favorece los procesos de adsorción debido al área superficial que dispone para el contaminante. Por este motivo, de manera complementaria, se estudió bibliográficamente el área superficial de las cáscaras cuyos datos se recopilaron en la Tabla 4.4, y de los cuales se observa que, para todos los estudios referenciales, la cáscara de naranja presenta una mayor área superficial.

Tabla 4.4. Áreas superficiales teóricas de cáscaras de naranja y plátano sin modificación química

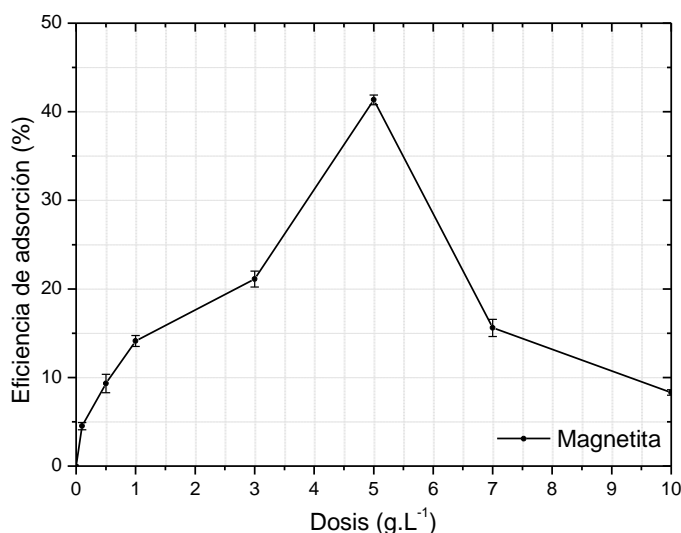
Tamaño de partícula (µm)	Área superficial (m ² .g ⁻¹)		Referencias
	Cáscara de naranja	Cáscara de plátano	
100 – 900	1.03	0.65	Pathak, et al., 2017
890 – 970	2.34	1.86	Kamsonlian, et al., 2011
5000	23.5	20.6	Annadurai, et al., 2002
840	1.99	1.27	Thirumavalavan, et al., 2010

Elaboración: Cabrera, 2020.

Dosis óptima de magnetita

En la Figura 4.12. se observa que la magnetita alcanzó una eficiencia máxima de remoción de cafeína del 41.34% con una dosis de 5 g.L⁻¹ tras 3 horas de ensayos batch.

Figura 4.12. Dosis óptima de magnetita



Elaboración: Cabrera, 2020.

Generalmente, las nanopartículas de magnetita han sido utilizadas para la remoción de iones metálicos con altas eficiencias. Sin embargo, para CEs ha sido usada en pocos estudios como Zheng, et al., (2018) que alcanzaron un 80% de adsorción de diclofenaco, usando 0.2 g.L⁻¹ de un compuesto magnético formado por un material metal-orgánico (MOF) de tipo MOF-100(Fe) y magnetita, sintetizado por el método solvotérmico. Los procesos que hicieron posible la remoción del diclofenaco usando dicho compuesto magnético fueron la interacción electrostática, la interacción del enlace H (puentes de hidrógeno) y la interacción π - π . Por lo que se atribuye la remoción de cafeína del agua residual (del presente estudio) a estos procesos.

Sin embargo, debido a los aglomerados formados durante la síntesis de Fe₃O₄, visibles en las microscopías electrónicas de barrido (Figura 4.5), disminuyeron los sitios activos del material adsorbente. La distribución no homogénea del tamaño de

partícula de la magnetita también promovió la formación de aglomerados, perjudicando el proceso de adsorción.

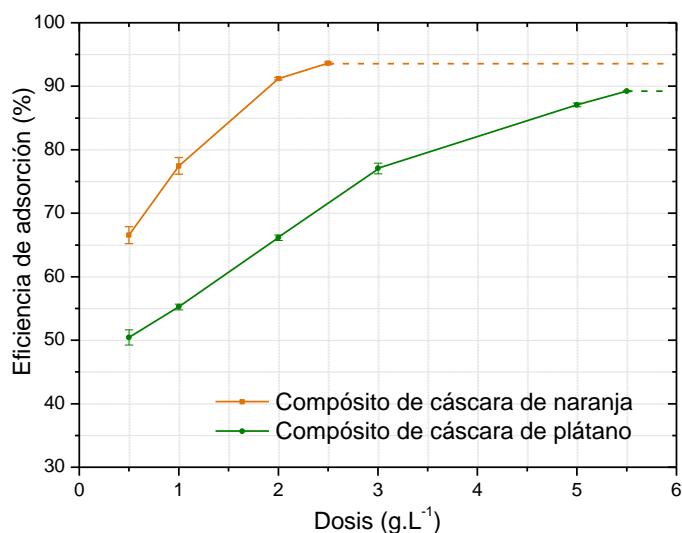
Las imágenes infrarrojas (Figura 4.6), determinaron que los grupos funcionales que hicieron posible la adsorción de cafeína con cáscaras, no se encuentran en la misma transmitancia que en la magnetita. Dicho de mejor forma, los grupos C=O, C=C y C-O se encuentran en menor intensidad en la magnetita que en las cáscaras.

Adicionalmente en la espectroscopía Raman (Figura 4.3) los picos magnéticos no tuvieron alta intensidad y se reportaron picos adicionales pertenecientes a hematita (Figura 4.3 y 4.4), una forma de oxidación de la magnetita. Razón por la cual se asume que la interacción electrostática precursora de la remoción del contaminante no fue fuerte, por lo que la eficiencia alcanzada no supera el 80% de remoción.

Dosis óptima de los compósitos

En la Figura 4.13 se observa el comportamiento de los compósitos magnéticos.

Figura 4.13. Dosis óptima de los compósitos



Elaboración: Cabrera, 2020.

En comparación a sus precursores (cáscara de naranja, cáscara de plátano y magnetita), los compósitos magnéticos mejoraron las eficiencias de remoción de cafeína. Con dosis de 2.5 g.L^{-1} de compósito de cáscara de naranja y 5.5 g.L^{-1} de compósito de cáscara de plátano, se obtuvieron eficiencias de remoción de cafeína de 93.63% y 89.21%, respectivamente, después de 3 horas de tiempo de contacto.

Los límites de detección del espectrofotómetro UV-Vis arrojaron valores negativos de absorbancia para dosis mayores a 2.5 y 5.5 g.L^{-1} tanto para el compósito de cáscara de naranja y para el compósito de cáscara de plátano, respectivamente.

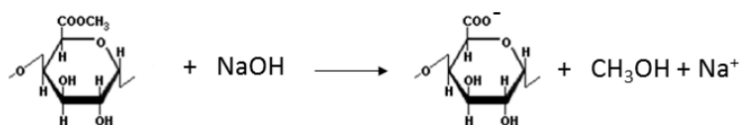
Al analizar las espectroscopías Raman de los compósitos (Figura 4.7), se observó que estos son producto de una mezcla entre magnetita y hematita. De las microscopías electrónicas de barrido (Figura 4.8) realizadas a estos materiales, se observan superficies porosas favorables a los procesos de adsorción. No obstante, presentan aglomeraciones típicas de los materiales magnéticos.

Adicionalmente, Panneerselvam, et al., (2011) tras su proceso de impregnación, mismo que fue usado en el presente estudio, reportó un aumento de $5 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ en el área superficial de sus compósitos, por lo que se puede asumir que después de la impregnación, los compósitos magnéticos del presente estudio aumentaron su área superficial.

Las imágenes infrarrojas (Figura 4.9) de los compósitos revelan que ambos materiales mantuvieron los grupos funcionales de las cáscaras precursoras después de la modificación magnética, a excepción del C=O (grupo carbonilo) y la intensidad de los grupos O-H y C-H, producto de la reacción de impregnación en medio básico (Chávez-Sifontes & Domine, 2013).

El uso de hidróxido de sodio 8 M generó la degradación de los componentes de la pared celular de las cáscaras, aumentando la cantidad de sitios activos. Además, promovió la reacción de desmetilación (Figura 4.14) del éster metílico ($-\text{COOCH}_3$) presente en la celulosa, hemicelulosa, pectina y lignina de las cáscaras aumentando la cantidad del grupo carboxilo en la superficie (Panneerselvam, et al., 2011; Feng & Guo, 2012; Silva, et al., 2018).

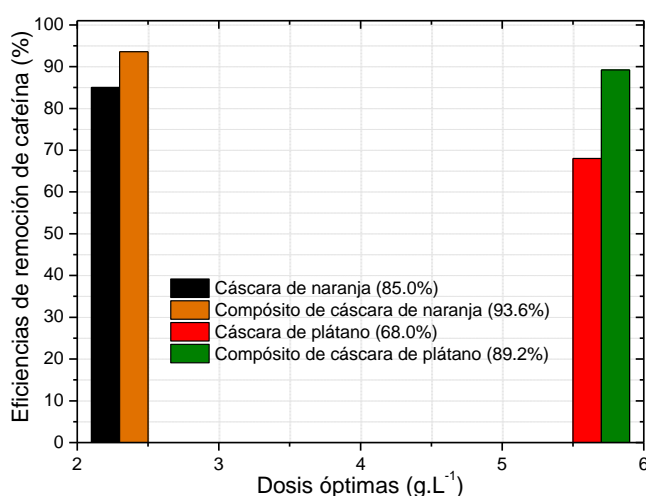
Figura 4.14. Reacción de desmetilación



Fuente: (Romero, 2013)

Según Feng, Guo, & Liang, (2010) los grupos carboxilo (COOH) son responsables de la unión del adsorbente y el adsorbato, por lo que, al aumentar el número de ligandos de carboxilato en la cáscara, mejoró la capacidad de adsorción de cafeína usando los compósitos, como se observa en la Figura 4.15.

Figura 4.15. Comparación de eficiencias alcanzadas por las cáscaras y los compósitos



Elaboración: Cabrera, 2020.

4.2.2 Determinación del tiempo de contacto óptimo

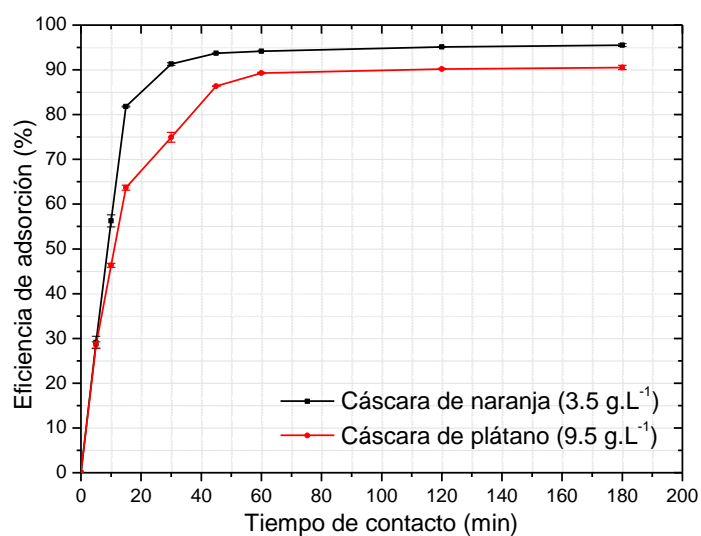
Determinación del tiempo de contacto usando cáscaras de naranja y plátano

En la Figura 4.16. se observa el efecto del tiempo de contacto de las cáscaras de naranja y plátano con una dosis óptima de 3.5 y 9.5 g.L⁻¹, respectivamente.

Ambas cáscaras alcanzaron eficiencias mayores al 50% a partir de los 10 y 15 minutos de tiempo de contacto (cáscara de naranja y cáscara de plátano, respectivamente). Ambos materiales son eficientes en la remoción de contaminantes, en su gran mayoría, iones de metales pesados, donde se ha visto comportamiento similar al llegar a eficiencias cercanas al 100% en los primeros minutos de reacción (Gupta & Nayak, 2012).

La cáscara de naranja permite una adsorción del 93.72% a los 45 minutos de tiempo de contacto, mientras que la cáscara de plátano del 89.29% a los 60 minutos de tiempo de contacto.

Figura 4.16. Efecto del tiempo de contacto entre la cafeína y las cáscaras de naranja y plátano

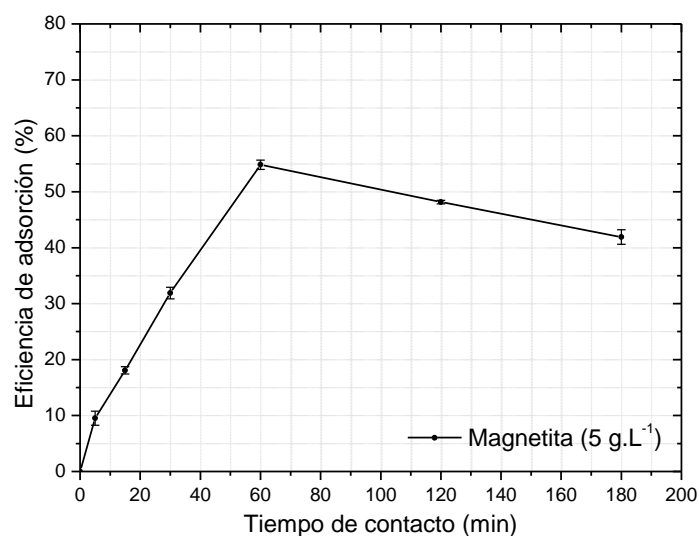


Elaboración: Cabrera, 2020.

Determinación del tiempo de contacto de la magnetita

En la Figura 4.17. se observa que con la dosis óptima establecida de 5 g.L⁻¹ se tiene una máxima eficiencia de remoción de cafeína de 54.82% con un tiempo de contacto de 60 minutos. Una vez alcanzado este punto la eficiencia del proceso decae.

Figura 4.17. Efecto del tiempo de contacto entre la cafeína y la magnetita



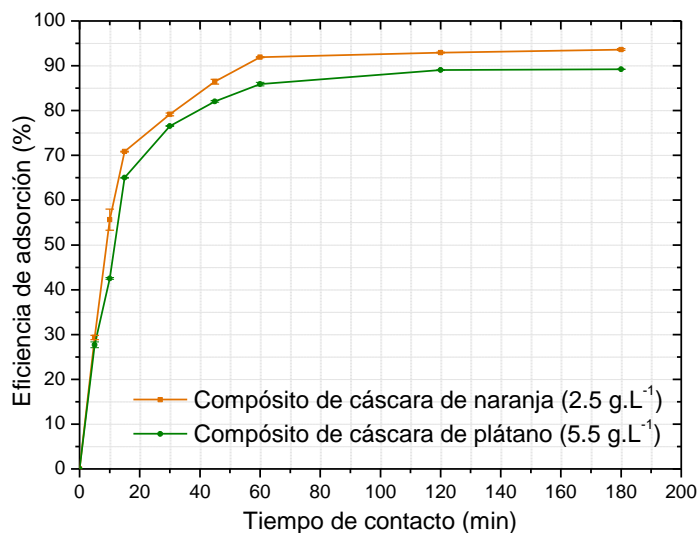
Elaboración: Cabrera, 2020

El comportamiento de la magnetita es diferente a las cáscaras y a los compósitos magnéticos. Esto se explica por la formación de aglomerados que tiende a formar la magnetita debido a que no se encuentra en un tamaño de partícula en el orden nanométrico ni posee una distribución homogénea de los tamaños de partícula. Lo que permite que la adsorción máxima de cafeína sea del 54.82% a la primera hora de tiempo de contacto (punto en el que se puede intuir la máxima interacción electrostática). Posteriormente, se asume que la fuerza de interacción electrostática entre las moléculas de cafeína y las partículas de magnetita decae hasta finalmente llegar a una eficiencia de remoción del 41.90% después de tres horas de tiempo de contacto.

Determinación del tiempo de contacto de los compósitos

La Figura 4.18. contiene el efecto del tiempo de contacto entre la solución de cafeína y los compósitos. Se presentaron eficiencias de remoción de cafeína mayores al 50% con tan solo 15 y 30 minutos de reacción para el compósito de cáscara de naranja y para el compósito de cáscara de plátano, respectivamente.

Figura 4.18. Efecto del tiempo de contacto entre la cafeína y los compósitos



Elaboración: Cabrera, 2020.

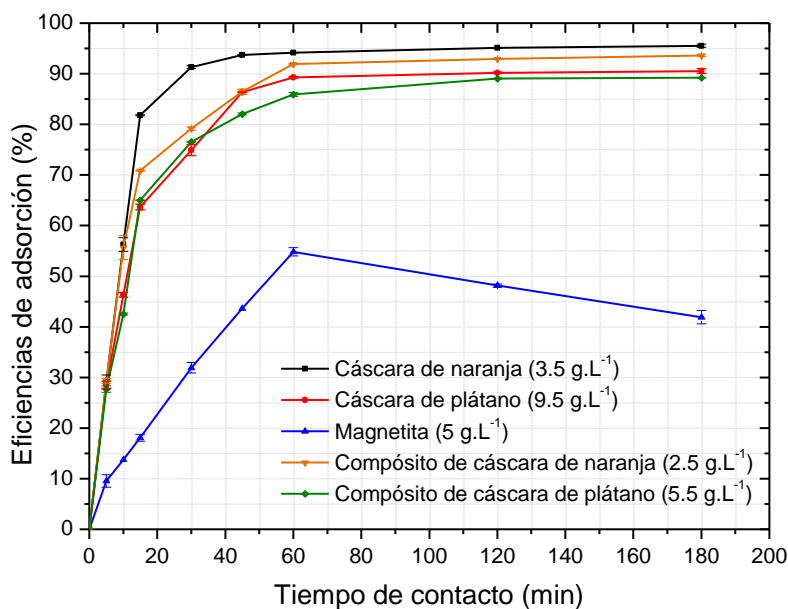
Después de 60 minutos de tiempo de contacto, ambos materiales adsorbentes ya han removido valores cercanos a la máxima cantidad de cafeína de las soluciones acuosas. El compósito de cáscara de naranja es el que presenta los mejores resultados, con una remoción de cafeína de 91.89%; mientras que el compósito de cáscara de plátano alcanzó una eficiencia de 85.90%. El tiempo de contacto para la eliminación de cafeína fue de 1 hora para los dos compósitos.

Comparación de los tiempos de contacto de los materiales adsorbentes

El material que presenta la menor eficiencia de adsorción de cafeína en un tiempo de contacto de 60 minutos es la magnetita (54.82%). Mientras que la mejor eficiencia de eliminación de cafeína (95.52%) se alcanzó con la cáscara de naranja a los 45 minutos de tiempo de contacto.

Como se observa en la Figura 4.19, todos los materiales adsorbentes alcanzaron eficiencias de remoción de cafeína mayores al 80% al haber transcurrido la primera hora de tiempo de contacto, excepto la magnetita.

Figura 4.19. Efecto del tiempo de contacto entre la cafeína y todos los materiales adsorbentes



Elaboración: Cabrera, 2020.

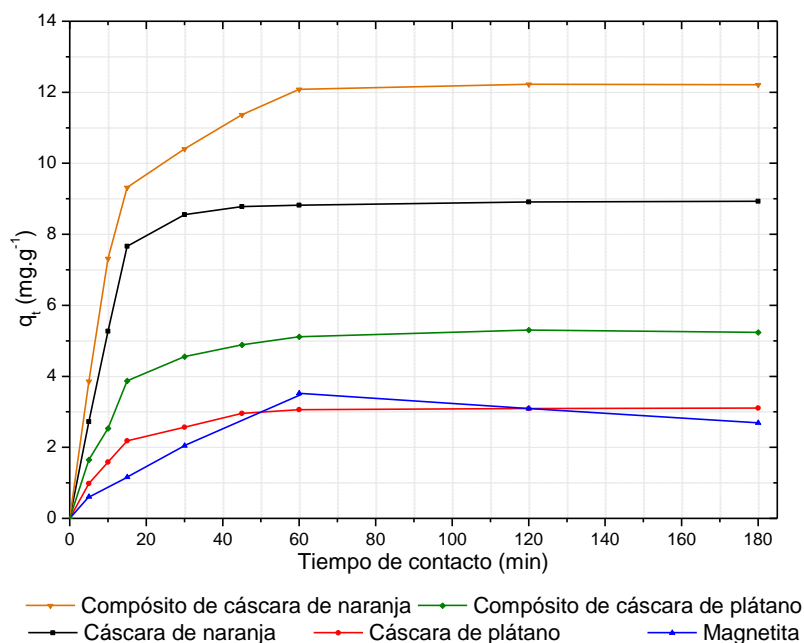
4.3 Cinética e isotermas de adsorción

Una vez determinadas las dosis óptimas de los cinco materiales adsorbentes del presente estudio, se analizó el modelo cinético e isotérmico al que se ajusta su comportamiento.

4.3.1 Modelo cinético de adsorción de la cafeína

En la Figura 4.20 se observa el efecto del tiempo de contacto en capacidad adsorbente q [mg.g^{-1}] de los materiales. Al analizar esta gráfica se tiene que el compósito de cáscara de naranja – magnetita es el adsorbente con la mayor capacidad de adsorción (12.67 mg.g^{-1}) y el material con la menor capacidad adsorbente (3.25 mg.g^{-1}) es la cáscara de plátano, debido a que usó una dosis casi tres veces mayor respecto al compósito de cáscara de naranja (9.5 g.L^{-1}).

Figura 4.20. Efecto del tiempo de contacto en la capacidad de adsorción de los materiales.



Elaboración: Cabrera, 2020.

En la Tabla 4.5, se resumen los parámetros de los modelos cinéticos para todos los materiales adsorbentes. Al aplicarse los dos modelos cinéticos previamente planteados, se observó que todos los materiales, excepto la magnetita, se ajustan al modelo cinético de pseudo segundo orden. Este modelo describe una adsorción química como mecanismo de remoción de la cafeína del agua residual sintética. En el proceso, se forman enlaces químicos entre el adsorbato y el adsorbente en una monocapa en la superficie. La magnetita se ajusta de mejor manera al modelo cinético de pseudo primer orden, mismo que describe una adsorción de tipo física en la que se supone que a cada partícula del contaminante le corresponde un sitio activo de adsorción del material adsorbente (Pinzón-Bedoya & Vera, 2009; Tejada, Villabona, & Ruiz, 2015).

Tabla 4.5. Parámetros del modelo cinético

Material adsorbente	Pseudo-primero orden			Pseudo-segundo orden		
	Q _e	K ₁	R ²	Q _e	K ₂	R ²
	(mg.g ⁻¹)	(1.min ⁻¹)		(mg.g ⁻¹)	(g/mg.min ⁻¹)	
Cáscara de naranja	7.093	0.199	0.959	9.217	0.025	0.997
Cáscara de plátano	3.276	0.174	0.982	3.246	0.047	0.997
Magnetita	17.747	0.451	0.824	4.352	0.010	0.678
Compósito de cáscara de naranja	11.669	0.167	0.951	12.674	0.014	0.997
Compósito de cáscara de plátano	4.510	0.132	0.984	5.485	0.028	0.996

Elaboración: Cabrera, 2020.

4.3.2 Isotermas de adsorción de la cafeína

Los materiales adsorbentes presentan las características descritas en la Tabla 4.6 y en el Anexo 8. El material que presenta mayor capacidad adsorbente es el compósito de cáscara de naranja - magnetita, debido a que su $q_{m\acute{a}x}$ equivale a 25.51 mg.g⁻¹, mientras que el material con la menor capacidad de adsorción es la magnetita (5.16 mg.g⁻¹).

Al analizar los parámetros de las isotermas de Freundlich y Langmuir para los cinco materiales adsorbentes, se observó que todos tienen un factor de correlación mayor con el modelo isotérmico de Langmuir, excepto la magnetita. El modelo isotérmico de Langmuir representa una adsorción en monocapa sobre un material adsorbente de superficie tipo homogénea. Esto también implica que la superficie del adsorbente es energéticamente homogénea por lo que la cantidad de cafeína adsorbida es la misma para cada sitio activo. El modelo isotérmico de Freundlich representa una adsorción en multicapa desarrollada sobre superficies heterogéneas dándose una interacción entre las moléculas adsorbidas. Este modelo considera una energía de

distribución uniforme, que supone que la energía de los centros de adsorción decrece exponencialmente (Asimbaya, 2016; Tejada, Villabona, & Ruiz, 2015).

Tabla 4.6. Parámetros de las isotermas de Langmuir y Freundlich para los materiales adsorbentes

Material adsorbente	Langmuir			Freundlich		
	q_m (mg.g^{-1})	K_L (L.mg^{-1})	R^2	K_F ($(\text{mg.g}^{-1})^{1-1/n}$)	n	R^2
Cáscara de naranja	14.388	1.188	0.987	6.925	2.240	0.951
Cáscara de plátano	7.013	0.285	0.961	1.542	1.584	0.953
Magnetita	5.160	0.042	0.860	3.151	1.509	0.917
Compósito de cáscara de naranja	25.510	0.417	0.999	7.202	1.721	0.983
Compósito de cáscara de plátano	11.601	0.240	0.991	2.319	1.635	0.982

Elaboración: Cabrera, 2020.

4.4 Evaluación de costos

Como se menciona en el apartado 3.1, las cáscaras de naranja recolectadas para este proyecto de investigación fueron obtenidas de un sitio de bebidas ubicado al sur de Quito, mientras que las cáscaras de plátano fueron producto de una donación.

Los equipos, reactivos (detallados en la Tabla 4.7) e instalaciones utilizados fueron todos propiedad de los laboratorios:

- LANUM (Laboratorio de Nuevos Materiales),
- CIAP (Centro de Investigaciones aplicadas a Polímeros),
- Laboratorio de Operaciones Unitarias de la Facultad de Ingeniería Química y Agroindustria,

- LDIA (Laboratorio Docente de Ingeniería Ambiental).

Por ésta razón el único valor asumido fue el perteneciente al material extra, que se detalla en la Tabla 4.8, donde también se incluye la procedencia de todos los materiales, equipos y reactivos usados en el desarrollo del presente proyecto de titulación, incluidas las etapas de acondicionamiento de los materiales, caracterización físico - química, caracterización instrumental, síntesis de materiales magnéticos y los ensayos batch de adsorción.

Tabla 4.7. Materiales, reactivos, equipos y análisis utilizados.

Material / Reactivo / Equipo	Unidad	Procedencia	Etapas en la que se usó
Vasos de precipitación	15	Laboratorio de Nuevos Materiales de la Facultad de Ingeniería Mecánica	Adsorción
Balones aforados	11		Adsorción
Crisoles	6		Caracterización
Filtros de celulosa	12 filtros		Adsorción
Ácido sulfúrico (72%)	60 mL		Caracterización
NaOH	500 mL		Caracterización
Ácido acético (10%)	200 mL		Caracterización
Metanol	40 mL		Caracterización
Sol. De Etanol-Tolueno	800 mL		Caracterización
Estándar de cafeína	10 gr		Adsorción
$\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	30.24 gr		Síntesis de Fe_3O_4 y compósitos
$\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	20 gr		Síntesis de Fe_3O_4 y compósitos
Juego de tamices	4		Síntesis de Fe_3O_4 y compósitos
pHmetro	1		Caracterización, síntesis de Fe_3O_4 y compósitos y adsorción
Balanza	1		Caracterización y síntesis

Tabla 4.7. Continuación

Material / Reactivo / Equipo	Unidad	Procedencia	Etapas en la que se usó
Plancha de calentamiento	1	Laboratorio de Nuevos Materiales de la Facultad de Ingeniería Mecánica	Caracterización y síntesis
Mufla	1		Caracterización
Estufa	1		Acondicionamiento, caracterización y síntesis
Multipancho de agitación	1		Adsorción
Bomba de succión	1		Adsorción y caracterización
Equipo de succión	1		Adsorción y caracterización
SEM	5		Caracterización
Espectroscopía Raman	5		Caracterización
Molino de cuchillas	1		Laboratorio de Operaciones Unitarias de la FIQA
Equipo Soxhlet	1	Caracterización	
Espectrofotómetro Uv-VIS	1	CIAP	Adsorción
Balanza	1		Adsorción
FT-IR	5		Caracterización

Elaboración: Cabrera, 2020

Tabla 4.8. Material extra

Material extra	Unidad	Costo por unidad (\$)	Costo total (\$)	Etapas en la que se usó
Papel Filtro (rollo)	4	1.15	4.60	Adsorción
Papel Aluminio (rollo)	2	1.50	3.00	Adsorción
Fundas ziplock (caja)	1	1.75	1.75	Acondicionamiento

Elaboración: Cabrera, 2020.

Para analizar la factibilidad de los resultados obtenidos en el presente estudio, se tomará como ejemplo un volumen de agua residual de 1 m³, una concentración de cafeína de 30 mg.L⁻¹ (concentración usada en el presente estudio) y la capacidad adsorbente de los materiales (14.39, 7.01, 5.17, 25.51 y 11.60 mg.g⁻¹, para la cáscara de naranja, cáscara de plátano, magnetita, compuesto de cáscara de naranja y compuesto de cáscara de plátano, respectivamente).

En el Anexo 11 se detallan los costos que se resumen en la Tabla 4.9, en la cual se adiciona una comparación con un carbón activado comercial usado en la adsorción de cafeína, con una capacidad adsorbente de 88 mg.g⁻¹ (Gil, Taoufik, García, & Korili, 2018).

Tabla 4.9. Costos de tratamiento

Material	Masa requerida (kg.m⁻³)	Costo de materia prima (usd.m⁻³)	Costo acondicionamiento / síntesis (usd.m⁻³)	Costo de tratamiento (usd.m⁻³)	Costo total (usd.m⁻³)
Cáscara de naranja	2.09	0.00	30.85	20.73	51.57
Cáscara de plátano	4.28	0.00	31.51	20.73	52.24
Fe ₃ O ₄	5.81	6918.66	64.03	20.73	7003.42
Compósito de cáscara de naranja	1.18	684.35	44.41	20.73	749.48
Compósito de cáscara de plátano	2.59	1576.78	44.79	20.73	1642.30
Carbón activado	0.34	52.74	0.00	20.73	73.46

Elaboración: Cabrera, 2020.

Debido a la disponibilidad de las frutas, los tratamientos más económicos son en los que se usan las cáscaras (residuos agroindustriales). El costo de tratamiento más alto es el que usa magnetita debido a la capacidad de adsorción de este

material, y a su elevado costo por gramo (1.19 USD/gramo) (Garcés & Morillo, 2019).

Al hacer la comparación, se tiene que es factible utilizar las cáscaras para eliminar cafeína de 1 m³ de agua residual, porque el tratamiento es más económico con estos materiales en comparación con el carbón activado comercial, siendo el más económico el tratamiento con cáscara de naranja (51.57 USD/m³).

Capítulo 5

Conclusiones y Recomendaciones

Conclusiones

1. Se removió eficientemente cafeína del agua residual sintética usando como materiales adsorbentes a dos residuos agroindustriales (cáscaras de naranja y plátano de tamaño de partícula de 125 a 149 μm), y tres materiales magnéticos sintetizados (magnetita, compuesto de cáscara de naranja y compuesto de cáscara de plátano), alcanzando eficiencias de remoción mayores al 89%, excepto la alcanzada por la magnetita (54.8%).
2. La caracterización analítica permitió conocer la composición físico-química de las cáscaras, determinando la importancia del contenido de lignina (23.06% y 16.62% para la cáscara de naranja y plátano, respectivamente), hemicelulosa (15.36% y 15.92% para la cáscara de naranja y plátano, respectivamente) y celulosa (33.26% y 50.00% para la cáscara de naranja y plátano, respectivamente) en las cáscaras, componentes a los que se les atribuyen procesos de adsorción altamente eficientes.
3. La caracterización instrumental de los materiales adsorbentes permitió identificar en ellos una morfología porosa e irregular favorable para los procesos de adsorción usando microscopía electrónica de barrido y grupos funcionales (O-H, C-H, C=C, C=O, C-OH) capaces de promover enlaces entre el material adsorbente y la cafeína, por medio de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier. También se pudo reconocer la presencia de óxidos de hierro en los materiales de origen magnético usando espectroscopía Raman y difracción de rayos X.
4. Usando dosis de 3.5 g.L^{-1} de cáscara de naranja, 9.5 g.L^{-1} de cáscara de plátano, 2.5 g.L^{-1} de compuesto de cáscara de naranja, 5.5 g.L^{-1} de compuesto de cáscara de plátano y 5.0 g.L^{-1} de magnetita se alcanzaron eficiencias de remoción de cafeína de 95.5%, 90.5%, 93.6%, 89.2% y 54.8%, respectivamente con 60 minutos de tiempo de contacto, a excepción de la

cáscara de naranja que alcanzó concentraciones cercanas al equilibrio a los 45 minutos de tiempo de contacto.

5. La eficiencia del proceso de adsorción aumentó con el uso de los compósitos producto de la modificación química con hidróxido de sodio, lo que aumentó el número de ligandos carboxilato en las superficies de los compósitos permitiendo la remoción de cafeína del agua residual.
6. El modelo cinético que rige el comportamiento de las cáscaras y sus compósitos es el de pseudo segundo orden, el cual describe una adsorción química mediante la formación de enlaces entre el adsorbato y el adsorbente, en una monocapa en la superficie. La magnetita se ajustó de mejor manera al modelo cinético de pseudo primer orden, que caracteriza los procesos de adsorción física.
7. El modelo isotérmico que describe a las cáscaras y sus compósitos es el de Langmuir debido a la adsorción en monocapa generada entre las moléculas de cafeína y la superficie de tipo homogénea de los materiales adsorbentes, sin embargo, el modelo isotérmico de Freundlich describe de mejor manera el comportamiento de la magnetita, mismo que se caracteriza por un proceso de adsorción en multicapa sobre superficies heterogéneas.

Recomendaciones

1. Se recomienda trabajar con las concentraciones de cafeína que se han encontrado en los diferentes cuerpos de agua del mundo, sobre todo los hallados en Ecuador, y con equipos capaces de detectarlas, para de ese modo analizar la factibilidad de los materiales adsorbentes utilizados.
2. Se recomienda hacer un análisis de la distribución de tamaños a los materiales sintetizados e impregnados (magnetita, compósito de cáscara de naranja y compósito de cáscara de plátano) con el objetivo de homogenizar los tamaños de las partículas disponibles y disminuir la tendencia a los aglomerados característicos de los materiales magnéticos para de este modo disponer de más sitios activos favorables al proceso de adsorción.

3. Se recomienda tamizar los materiales adsorbentes magnéticos, de modo que se trabaje únicamente con materiales en el orden de tamaño de partícula nanométrico.

Referencias bibliográficas

- Ajmal, M., Ali Khan, R., Ahmad, R., & Ahmad, J. (2000). Adsorption studies on Citrus reticulata fruit peel of orange: removal and recovery of Ni(II) from electroplating wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 79, 117-131.
- Al Qarni, H., Collier, P., O'Keeffe, J., & Akunna, J. (2016). Investigating the removal of some pharmaceutical compounds in hospital wastewater treatment plants operating in Saudi Arabia. *Environmental Science and Pollution Research*, 23:13003–13014. doi:10.1007/s11356-016-6389-7
- Alaa El-Din, G., Amer, A., Malsh, G., & Hussein, M. (2017). Study on the use of banana peels for oil spill removal. *Alexandria Engineering Journal*, 1-8. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.aej.2017.05.020
- Ali, A., Saeed, K., & Mabood, F. (2016). Removal of chromium (VI) from aqueous medium using chemically modified banana peels as efficient low-cost adsorbent. *Alexandria Engineering Journal*, 55, 2933–2942. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.aej.2016.05.011
- Al-Khateeb, L. A., Almotiry, S., & Salam, M. A. (2014). Adsorption of pharmaceutical pollutants onto graphene nanoplatelets. *Chemical Engineering Journal*, 248, 191-199. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2014.03.023
- Al-Qahtani, K. (2016). Water Purification using different Waste Fruit Cortex for Heavy Metals Removal. *Al-Qahtani, K. M. (2016). Water purification using different waste fruit cortex* *Journal of Taibah University for Science*, 10(5), 700-708. doi:10.1016/j.jtusci.2015.09.001
- Álvarez-Torellas, S., Rodríguez, A., Ovejero, G., Gómez, J., & García, J. (2015). Removal of caffeine from pharmaceutical wastewater by adsorption: influence of NOM, textural and chemical properties of the adsorbent. *Environmental Technology*. doi:10.1080/09593330.2015.1122666
- Álvarez-Torellas, S., Sotelo, J., Rodríguez, A., & Ovejero, G. (2017). Influence of the natural organic matter in the removal of caffeine from water by fixed-bed column adsorption. *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, 14:833–840. doi:10.1007/s13762-016-1189-7
- Alvear, D., Galeas, S., Guerrero, V., & Debut, A. (2017). Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Magnetita. *Revista Politécnica*, Vol. 39, No. 2.
- Annadurai, G., Juang, R., & Lee, D. (2002). Adsorption of heavy metals from water using banana and orange peels. *Water Science and Technology*, Vol 47, No. 1, pp 185–190.
- Anwar, J., Shafique, U., uz Zaman, W., Salman, M., Dar, A., & Anwar, S. (2010). Removal of Pb(II) and Cd(II) from water by adsorption on peels of banana.

Bioresource Technology, 101, 1752–1755.
doi:10.1016/j.biortech.2009.10.021

- Asimbaya, G. (2016). Proyecto previo a la obtención de Título de Ingeniero Químico. *Obtención de Materiales compuestos con propiedades magnéticas para la remoción de Zn a partir de residuos lignocelulósicos*. Quito, Ecuador.
- Atta, A., Al-Lohedan, H., & Al-Hussain, S. (2014). Synthesis of Stabilized Myrrh-Capped Hydrocolloidal Magnetite Nanoparticles. *Molecules*, 19(8), 11263-11278. doi:10.3390/molecules190811263
- Beltrame, K. K., Cazetta, A. L., de Souza, P. S., Spessato, L., Silva, T. L., & Almeida, V. C. (2018). Adsorption of caffeine on mesoporous activated carbon fibers prepared from pineapple plant leaves. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 147, 64–71. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.08.034
- Betancourth, D., Gómez, J., Mosquera, J., & Tirando-Mejía, L. (2010). X-ray Diffraction Analysis on Rocks from Emerald Mining Region. *Scientia et Technica*, Año XVI, No. 44, 257-260.
- Bolong, N., Ismail, A., Salim, M., & Matsuura, T. (2009). A review of the effects of emerging contaminants in wastewater. *Desalination* 239, 229–246. doi:10.1016/j.desal.2008.03.020
- Boluda-Aguilar, M., & López-Gómez, A. (2013). Production of bioethanol by fermentation of lemon (*Citrus limón* L.) peel wastes pretreated with steam explosion. *Industrial crops and products.*, 41, 188-97.
- Cabrera-Lafaurie, W., Román, F., & Hernández-Maldonado, A. (2012). Transition metal modified and partially calcined inorganic–organic pillared clays for the adsorption of salicylic acid, clofibrac acid, carbamazepine, and caffeine from water. *Journal of Colloid and Interface Science*, 386, 381–391. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2012.07.037
- Calle A., S. (2011). *Determinación analítica de la cafeína en diferentes productos comerciales*. Barcelona: Vol. III, Cap. 6, pp. 17-21. Escola Universitària d'Enginyeria Tècnica Industrial de Barcelona.
- 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.
- Casado Agrelo, J. (2015). Proyecto de Titulación para la obtención de título de Doctor en Química: NUEVAS ESTRATEGIAS ANALÍTICAS ENFOCADAS A ESTUDIOS DE DETERMINACIÓN Y DISTRIBUCIÓN DE CONTAMINANTES EMERGENTES AZÓLICOS EN EL MEDIO AMBIENTE. *Universidad de Santiago de Compostela (Instituto de Investigación y Análisis Alimentario)*.
- Castro. (2016). *Proyecto previo a la obtención de Título de Ingeniero Químico. ESTUDIO DE LA REMOCIÓN DE ZINC MEDIANTE LA UTILIZACIÓN DE*

CÁSCARAS DE BANANO, GRANADILLA Y NARANJA POR PROCESOS EN LOTES. Quito-Ecuador: Escuela Politécnica Nacional.

- Castro, B. (2015). USO DE LA CÁSCARA DE BANANO (*Musa paradisiaca*) MADURO DESHIDRATADA (SECA) COMO PROCESO DE BIOADSORCIÓN PARA LA RETENCIÓN DE METALES PESADOS, PLOMO Y CROMO EN AGUAS CONTAMINADAS. *TRABAJO DE TITULACIÓN PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE MAGISTER EN IMPACTOS AMBIENTALES*, Guayaquil-Ecuador.
- Castro, R. S., Caetano, L., Ferreira, G., Padilha, P. M., Saeki, M. J., Zara, L. F., . . . Castro, G. R. (2011). Banana Peel Applied to the Solid Phase Extraction of Copper and Lead from River Water: Preconcentration of Metal Ions with a Fruit Waste. *Industrial & Engineering Chemistry Research.*, 50, 3446–3451. doi:dx.doi.org/10.1021/ie101499e
- Caviedes, D., Muñoz, R., Rodríguez, D., Perdomo, A., & Sandoval, I. (2015). Tratamientos para la Remoción de Metales Pesados Comúnmente presentes en Aguas residuales industriales: Una revisión. *Revista Ingeniería y Región*, 73-90.
- Cerón-Salazar, I., & Cardona-Alzate, C. (2011). Integral evaluation process for obtaining pectin and essential oil from orange peel. *Ingeniería y Ciencia*, Vol. 7, Num. 13, 65-86.
- Chávez-Sifontes, M., & Domine, M. E. (2013). LIGNINA, ESTRUCTURA Y APLICACIONES: MÉTODOS DE DESPOLIMERIZACIÓN PARA LA OBTENCIÓN DE DERIVADOS AROMÁTICOS DE INTERÉS INDUSTRIAL. *Avances en Ciencias e Ingeniería*, Vol. 4, Núm. 4, pp. 15-46.
- Cheng, Z., Gao, Z., Ma, W., Sun, Q., Wang, B., & Wang, X. (2012). Preparation of magnetic Fe₃O₄ particles modified sawdust as the adsorbent to remove strontium ions. *Chemical Engineering Journal*, 209, 451–457. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2012.07.078
- Couto, N., Ferreira, A., Guedes, P., Mateus, E., & Ribeiro, A. (2018). Remediation potential of caffeine, oxybenzone, and triclosan by the salt marsh plants *Spartina maritima* and *Halimione portulacoides*. *Environmental Science and Pollution Research*, 25:35928–35935. doi:https://doi.org/10.1007/s11356-018-3042-7
- Criollo, G. (2018). *Trabajo previo a la obtención de título de Ingeniero Químico: EXTRACCIÓN DE CELULOSA DE CÁSCARA DE NARANJA, ESTUDIO DEL MÉTODO Y APLICACIONES.* Riobamba - Ecuador: ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DE CHIMBORAZO.
- Cruz, E., Martínez, R., Jiménez, J., Díaz, S., & Calderón, F. (2014). Síntesis y Caracterización de nanopartículas de Magnetita para la remoción de Cu⁺² de aguas residuales. *Revista Cubana de Física.*, Vol. 31. No. 1E.
- Cunha, M., Lima, E., Cimirro, N., Thue, P., Dias, S., Gelesky, M., . . . Pavan, F. A. (2018). Conversion of *Eragrostis plana* Nees leaves to activated carbon by

- microwave-assisted pyrolysis for the removal of organic emerging contaminants from aqueous solutions. *Environmental Science and Pollution Research*, 25:23315–23327.
- Dafouz, R., & Valcárcel, R. (2017). Cafeína como contaminante ambiental. *Revista de Toxicología*, 34: 136-142.
- Dahiru, M., Uba Zango, Z., & Alhaji Haruna, M. (2018). Cationic Dyes Removal Using Low-Cost Banana Peel Biosorbent. *American Journal of Materials Science*, 8(2): 32-38. doi:10.5923/j.materials.20180802.02
- Das, S. (2014). Characterization of activated carbon of coconut Shell, rice husk and karanja oil cake. (Tesis de grado, Ingeniería Química). *National Institute of Technology, Rourkela, India*.
- de Faria, D., & Lopes, F. (2007). Heated goethite and natural hematite: Can Raman spectroscopy be used to differentiate them. *Vibrational Spectroscopy*, 45(2), pp. 117-121. doi:10.1016/j.vibspec.2007.07.003
- Dhillon, G., Kaur, S., Pulicharla, R., Kaur-Brar, S., Cledón, M., Verma, M., & Surampalli, R. (2015). Triclosan: Current Status, Occurrence, Environmental Risks and Bioaccumulation Potential. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 12, 5657-5684. doi:10.3390/ijerph120505657
- Eggs, N., Salvarezza, S., Azario, R., Fernández, N., & García, M. (2012). ADSORPTION OF HEXAVALENT CHROMIUM IN THE CHEMICALLY MODIFIED RICE HUSK. *Avances en Ciencias e Ingeniería.*, 3(3), 141-151. Obtenido de http://www.exeedu.com/publishing.cl/av_cienc_ing/
- Elorriaga, Y., Marino, D., Carriquiriborde, P., & Ronco, A. (2012). Contaminantes emergentes: Productos farmacéuticos en el medio ambiente. *Séptimo Congreso del Medio Ambiente AUGM*.
- Feng, N.-C., & Guo, X.-Y. (2012). Characterization of adsorptive capacity and mechanisms on adsorption of copper, lead and zinc by modified orange peel. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 22: 1224-1231. doi:10.1016/S1003-6326(11)61309-5
- Feng, N.-c., Guo, X.-y., & Liang, S. (2010). Enhanced Cu(II) adsorption by orange peel modified with sodium hydroxide. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, (20), 146-152. doi:10.1016/s1003-6326(10)60030-1
- Garcés, L., & Coava, 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. Cartagena de Indias: Universidad de Cartagenas.
- Garcés, N., & Morillo, B. (2019). Proyecto previo a la obtención del Título de Ingeniero Ambiental "ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE CINCO MEDIANTE EL USO DEL COMPÓSITO MAGNETITA/ÓXIDO DE GRAFENO PARA SU REMOCIÓN EN AGUAS SINTÉTICAS". Escuela Politécnica Nacional, Quito-Ecuador.

- Gil, A., Taoufik, N., García, A., & Korili, S. (2018). Comparative removal of emerging contaminants from aqueous solution by adsorption on an activated carbon. *Environmental Technology*,. doi:10.1080/09593330.2018.1464066
- Gordón, F. (2017). APLICABILIDAD DEL COMPÓSITO GOETHITA/ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO PARA REMOVER METALES PESADOS DE AGUAS CONTAMINADAS. Escuela Politécnica Nacional. Quito-Ecuador.
- Gupta, V., & Nayak, A. (2012). Cadmium removal and recovery from aqueous solutions by novel adsorbents prepared from orange peel and Fe₂O₃ nanoparticles. *Chemical Engineering Journal*, 180, 81– 90.
- Hrkal, Z., Eckhardt, P., Hrabánková, A., Novotná, E., & Rozman, D. (2018). PPCP Monitoring in Drinking Water Supply Systems: The Example of Káraný Waterworks in Central Bohemia. *Water*, 10, 1852. doi:10.3390/w10121852
- Huang, Z., Gong, B., Huang, C.-P., Pan, S.-Y., Wu, P., Dang, Z., & Chiang, P.-C. (2019). Performance evaluation of integrated adsorption-nanofiltration system for emerging compounds removal: Exemplified by caffeine, diclofenac and octylphenol. *Journal of Environmental Management*, 231, 121-128. doi:https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.09.092
- Iglesias Méndez, N. (2008). Actividades glicosidasas sobre el xiloglucano de la pared celular de *Arabidopsis thaliana*. *Proyecto previo a la obtención de título de Doctora en Biología del Departamento de Fisiología Vegetal, Facultad de Biología de Santiago de Compostela*.
- Jubb, A., & Allen, H. (2010). Vibrational Spectroscopic Characterization of Hematite, Maghemite, and Magnetite Thin Films Produced by Vapor Deposition. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2(10), pp. 2804-2812. doi:10.1021/am1004943
- Kamsonlian, S., Suresh, S., Majumder, C., & Chand, S. (2011). CHARACTERIZATION OF BANANA AND ORANGE PEELS: BIOSORPTION MECHANISM. *International Journal of Science Technology & Management*, Vol. 2, Issue 4, 1-7.
- Kanna, M., Wongnawa, S., Buddee, S., Dilokkhunakul, K., & Pinpithak, P. (2010). Amorphous titanium dioxide: a recyclable dye remover for water treatment. *Journal of sol-gel science and technology*, 53(2), 162-170.
- Lapworth, D., Baran, N., Stuart, M., & Ward, R. (2012). Emerging organic contaminants in groundwater: A review of sources, fate and occurrence. *Environmental Pollution*, 163, 287-303. doi:10.1016/j.envpol.2011.12.034
- Lasheen, M., Ammar, N., & Ibrahim, H. (2012). Adsorption/desorption of Cd(II), Cu(II) and Pb(II) using chemically modified orange peel: Equilibrium and kinetic studies. *Solid State Sciences*, 14: 202-210. doi:10.1016/j.solidstatesciences.2011.11.029
- Lessa, E. F., Nunes, M. L., & Fajardo, A. R. (2018). Chitosan/waste coffee-grounds composite: An efficient and eco-friendly adsorbent for removal of

- pharmaceutical contaminants from water. *Carbohydrate Polymers*. doi:<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.02.018>
- Li, X., Tang, Y., Cao, X., Lu, D., Luo, F., & Shao, W. (2008). Preparation and evaluation of orange peel cellulose adsorbents for effective removal of cadmium, zinc, cobalt and nickel. Vol. 317. 512-521.
- Liao, M.-H., & Cheng, D.-H. (2002). Preparation and characterization of a novel magnetic nano-adsorbent. *Journal of Materials Chemistry*, 12. 3654–3659. doi:10.1039/b207158d
- Lin, K.-Y. A., & Chen, B.-C. (2016). Efficient elimination of caffeine from water using Oxone activated by a magnetic and recyclable cobalt/carbon nanocomposite derived from ZIF-67. *Dalton Transactions*. doi:10.1039/C5DT04277A
- Luo, Y., Guo, W., Ngo, H., Nghiem, L., Hai, F. I., Zhang, J., . . . Wang, X. C. (2014). A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. *Science of the Total Environment*, 473–474, 619–641. doi:<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.12.065>
- Madrakian, T., Afkhami, A., & Ahmadi, M. (2012). Adsorption and kinetic studies of seven different organic dyes onto magnetite nanoparticles loaded tea waste and removal of them from wastewater samples. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 99, 102-109. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2012.09.025>
- MAG. (2018). *Cifras Agropecuarias*. Retrieved from <http://sipa.agricultura.gob.ec/index.php/cifras-agroproductivas>
- Marin, F., Soler-Rivas, C., Benavente-García, O., Castillo, J., & Pérez-Álvarez, J. (2007). By-products from different citrus processes as a source of customized functional fibres. *Food Chemistry*, 100, pp. 736-41.
- Marques, R., Sampaio, M., Carrapiço, P., Silva, C., Morales-Torres, S., Dražić, G., . . . Silva, A. (2012). Photocatalytic degradation of caffeine: Developing solutions for emerging pollutants. *Catalysis Today*. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2012.10.008>
- Mata-Pérez, F., Martínez, J., Guerrero, A., & Ortega-Zarzosa, G. (2015). New Way to Produce Magnetite Nanoparticles at Low Temperature. *Advanced Chemical Engineering Research*, Vol. 4, No. 1, 48-55. doi:10.12783/acer.2015.0401.04
- Mestre, A. S., Pires, R. A., Aroso, I., Fernandes, E. M., Pinto, M. L., Reis, R. L., . . . Carvalho, A. P. (2014). Activated carbons prepared from industrial pre-treated cork: Sustainable adsorbents for pharmaceutical compounds removal. *Chemical Engineering Journal*, 253, 408-417. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2014.05.051>
- Mohammadi-Aghdam, S., Valinezhad-Saghezi, B., Mortazavi, Y., & Masoumeh Qhoreishi, S. (2018). Modified Fe₃O₄/HAp Magnetically Nanoparticles as the

- Carrier for Ibuprofen: Adsorption and Release Study. *Drug Res.* doi:<https://doi.org/10.1055/a-0647-1765>
- Monsalve, J., Medina, V., & Ruiz, A. (2006). ETHANOL PRODUCTION OF BANANA SHELL AND CASSAVA STARCH. *Dyna*, Año 73, Nro. 150 ,pp. 21-27.
- Motuzas, J., Drobek, M., Martens, D. L., Vallicari, C., Julbe, A., & Diniz da Costa, J. (2018). Environmental mineralization of caffeine micro-pollutant by Fe-MFI zeolites. *Environmental Science and Pollution Research*, 25:3628–3635. doi:<https://doi.org/10.1007/s11356-017-0530-0>
- Napitupulu, M., Al-Gifary, M., & Walanda, D. (2019). ADSORPTION OF Cd(II) BY CARBON PREPARED FROM PEELS AND STEMS OF KEPOK BANANA (MUSA PARADISIACA FORMATYPICA). *CELLULOSE CHEMISTRY AND TECHNOLOGY*, 53 (3-4). 387-394.
- Ngeno, E. C., Orata, F., Baraza, L. D., Shikuku, V. O., & Kimosop, S. J. (2016). Adsorption of Caffeine and Ciprofloxacin onto Pyrolytically Derived Water Hyacinth Biochar: Isothermal, Kinetic and Thermodynamic Studies. *J. Chem. Chem. Eng.*, 10, 185-194. doi:doi: 10.17265/1934-7375/2016.04.006
- Niemuth, N., & Klaper, R. (2015). Emerging wastewater contaminant metformin causes intersex and reduced fecundity in fish. *Chemosphere*, 135. 38-45. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.03.060>
- Noval, V., Ochoa, C., & Carriazo, J. (2017). Magnetita (Fe₃O₄): Una estructura inorgánica con múltiples aplicaciones en catálisis heterogénea. *Fisicoquímica y Química Inorgánica*, 42-59.
- Oropesa, A., Moreno, J., & Gómez, L. (2017). Lesiones hispatológicas en peces originadas por la exposición a contaminantes emergentes: recopilando y analizando datos. *Revista de Toxicología*, Vol. 34, Núm. 2, 99-108.
- Osorio, C., Matos, I., da Fonseca, I., Arroyo, P., da Silva, E., & Simões, M. (2015). Effect of Solution pH and Influence of Water Hardness on Caffeine Adsorption onto Activated Carbons. *THE CANADIAN JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING*, 68-77, Vol. 93. doi:10.1002/cjce.22104
- Panneerselvam, P., Norhashimah, M., & AikTan, K. (2011). Magnetic nanoparticle (Fe₃O₄) impregnated onto tea waste for the removal of nickel(II) from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 186, 160–168. doi:doi:10.1016/j.jhazmat.2010.10.102
- Pathak, P. D., Mandavgane, S. A., & Kulkarni, B. D. (2017). Fruit peel waste: characterization and its potential uses. *CURRENT SCIENCE* , Vol. 113, No. 3, 444-454.
- Pholosi, A., Ofomaja, A., & Naidoo, E. (2013). Effect of chemical extractan son the biosorptive properties of pine cone poder: Influence on lead (II) removal mechanism. *Journal of Saudi Chemical Society*, 17, 77-86.

- Phutthawong, N., & Pattarawarapan, M. (2013). Facile synthesis of magnetic molecularly imprinted polymers for caffeine via ultrasound-assisted precipitation polymerization. *Polym. Bull.*, 70:691–705. doi:10.1007/s00289-012-0836-5
- Picasso, G., Vega, J., Uzuriaga, R., & Pieer Ruiz, G. (2012). PREPARACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA POR LOS MÉTODOS SOLGEL Y PRECIPITACIÓN: ESTUDIO DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA Y ESTRUCTURA. *Revista de la Sociedad Química del Perú.*, Vol. 78, Num. 3, 170-182.
- Pinzón, M., & Cardona, A. (2008). Caracterización de la cáscara de naranja para su uso como material bioadsorbente. *Revista Bistua*, 2-24.
- Pinzón-Bedoya, M., & Vera, L. (2009). KINETIC MODELING BIOSORPTION OF Cr(III) USING ORANGE SHELL. *Dyna*, Nro. 160, pp.95-106.
- Piqué, T. M., & Vázquez, A. (2012). USO DE ESPECTROSCOPIA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) EN EL ESTUDIO DE LA HIDRATACIÓN DEL CEMENTO. *Concreto y Cemento. Investigación y Desarrollo.*, Vol. 3, Núm. 2, 62-71.
- Portinho, R., Zanella, O., & Féris, L. A. (2017). Grape stalk application for caffeine removal through adsorption. *Journal of Environmental Management*, 202, 178-187. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.07.033
- Ptaszkowska-Koniarz, M., Goscińska, J., & Pietrzak, R. (2018). Synthesis of carbon xerogels modified with amine groups and copper for efficient adsorption of caffeine. *Chemical Engineering Journal*. doi:https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.03.132
- Quiceno, M. C., Giraldo, G. A., & Villamizar, R. H. (2014). Caracterización fisicoquímica del plátano (*Musa paradisiaca* sp. AAB, Simmonds) para la industrialización. *UGCiencia*, 20, 48-54.
- Ramírez, I., Martínez, P., Quiroz, M., & Bandala, E. (2015). Efectos de los estrógenos como contaminantes emergentes en la salud y el ambiente. *Tecnologías y ciencias del agua.*, vol VI, Num 5. 31-42.
- Ramírez-López, E., Corona-Hernández, J., Dendooven, L., Rangel, P., & Thalasso, F. (2003). Characterization of five agricultural by-products as potential biofilter carriers. *Bioresource Technology*, 88, 259-263. doi:10.1016/S0960-8524(02)00315-2
- Rasheed, T., Bilal, M., Nabeel, F., Adeel, M., & Iqbal, H. M. (2019). Environmentally-related contaminants of high concern: Potential sources and analytical modalities for detection, quantification, and treatment. *Environment International*, 122, 52-66. doi:https://doi.org/10.1016/j.envint.2018.11.038
- Reinoso, J., Serrano, C., & Orellana, D. (2017). Contaminantes emergentes y su impacto en la salud. *Revista de la Facultad de Ciencias Médicas de la Universidad de Cuenca*, Vol. 35 (2). 55-59.

- Rizzo, L., Fiorentino, A., Grassi, M., Attanasio, D., & Guida, M. (2015). Advanced treatment of urban wastewater by sand filtration and graphene adsorption for wastewater reuse: Effect on a mixture of pharmaceuticals and toxicity. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3, 122-128. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2014.11.011>
- Robledo, V., Velázquez, M., Montañez, J., Pimentel, J., Vallejo, A., López, M., & Venegas, J. (2017). HIDROQUÍMICA Y CONTAMINANTES EMERGENTES EN AGUAS RESIDUALES URBANO INDUSTRIALES DE MORELIA, MICHOACÁN, MÉXICO. *Revista Internacional de Contaminación ambiental*, 33 (2) 221-235. doi:10.20937/RICA.2017.33.02.04
- Robles Gutierrez, I., Tovar, A., & Godínez, L. (2018). Sustainable Sorbent Materials Obtained from Orange Peel as an Alternative for Water Treatment. In T. Yonar, *Wastewater and Water Quality* (pp. Chapter 11, pp. 201-218.). IntechOpen. doi:<http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.76137>
- Rodríguez del Rey, Z., Granek, E., & Sylvester, S. (2012). Occurrence and concentration of caffeine in Oregon coastal waters. *Marine Pollution Bulletin*, 64, 1417–1424. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2012.04.015>
- Rodríguez, A. (2012). Estudio de la Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Magnetita por Métodos Electroquímicos. *Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica*, 22-28.
- Romero, L. (2013). PREPARACIÓN Y USO DE CÁSCARAS DE NARANJA COMO BIOSORBENTE PARA LA REMOCION DE COMPUESTOS ORGÁNICOS. *Centro de Investigación y desarrollo tecnológico en electroquímica S.C.*
- Rossner, A., Snyder, S. A., & Knappe, D. R. (2009). Removal of emerging contaminants of concern by alternative adsorbents. *Water Research*, 43, 3787 – 3796. doi:10.1016/j.watres.2009.06.009
- Salcedo, M., Delso, E., Mendivil, U., Martín, L., Fernández, B., & Abad, M. (2017). Eliminación de cafeína en aguas mediante procesos convencionales y procesos avanzados de oxidación. *Revista Salud Ambiental*, 132-200.
- Sánchez Orozco, R., Balderas Hernández, P., Roa Morales, G., Ureña Núñez, F., Orozco Villafuerte, J., Lugo Lugo, V., . . . Cajero Vázquez, P. (2014). Characterization of Lignocellulosic Fruit Waste as an Alternative Feedstock for Bioethanol Production. *BioResources*, 9(2), 1873-1885.
- Schiewer, S., & Balaria, A. (2009). Biosorption of Pb²⁺ by original and protonated citrus peels: Equilibrium, kinetics, and mechanism. *Chemical Engineering Journal*, 146. 211-219. doi:10.1016/j.cej.2008.05.034
- Sharma, P., Kaur, H., Sharma, M., & Sahore, V. (2011). A review on applicability of naturally available adsorbents for the removal of hazardous dyes from aqueous waste. *Environmental monitoring and assessment*, 183(1-4), 151-195.

- Shebanova, O. N., & Lazor, P. (2003). Raman spectroscopic study of magnetite (FeFe₂O₄): a new assignment for the vibrational spectrum. *Journal of Solid State Chemistry*, 174, 424–430. doi:doi:10.1016/S0022-4596(03)00294-9
- Silva, J., Morante, L., Moreno, C., Cuizano, N., Navarro, A., & Llanos, B. (2018). Mejora de las propiedades adsorptivas de biomateriales mediante modificaciones químicas en la eliminación de antibióticos. *Revista de la Sociedad Química del Perú*, 84(2), 183-196.
- Sotelo, J. L., Ovejero, G., Rodríguez, A., Álvarez, S., Galán, J., & García, J. (2014). Competitive adsorption studies of caffeine and diclofenac aqueous solutions by activated carbon. *Chemical Engineering Journal*, 240, 443–453. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2013.11.094
- Sotelo, J., Rodríguez, A., Álvarez, S., & García, J. (2012). Removal of caffeine and diclofenac on activated carbon in fixed bed column. *Chemical Engineering Research and Design*, 90, 967–974. doi:doi:10.1016/j.cherd.2011.10.012
- Sriprang, P., Wongnawa, S., & Sirichote, O. (2014). Amorphous titanium dioxide as an adsorbent for dye polluted water and its recyclability. *Journal of sol-gel science and technology*, 71(1), 86-95.
- Sui, Q., Cao, X., Lu, S., Zhao, W., Qiu, Z., & Yu, G. (2015). Occurrence, sources and fate of pharmaceuticals and personal care products in the groundwater: A review. *Emerging Contaminants*, 1, 14-24. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.emcon.2015.07.001
- Sui, Q., Huang, J., Deng, S., Chen, W., & Yu, G. (2011). Seasonal Variation in the Occurrence and Removal of Pharmaceuticals and Personal Care Products in Different Biological Wastewater Treatment Processes. *Environmental Science & Technology*, 45, 3341–3348. doi:dx.doi.org/10.1021/es200248d
- Sulistyaningsih, T., Santosa, S., Siswanta, D., & Rusdiarso, B. (2017). Synthesis and Characterization of Magnetites Obtained from Mechanically and Sonochemically Assisted Co-precipitation and Reverse Co-precipitation Methods. *International Journal Of Materials, Mechanics And Manufacturing*, 5(1), 16-19. doi:10.18178/ijmmm.2017.5.1.280
- Tapia, P., Pavez, O., Santander, M., & Sepúlveda, B. (2017). REMOCIÓN DE IONES COBRE CON SORBENTES ORGÁNICOS. *HOLOS*, Vol. 8, 42-55. doi:10.15628/holos.2017.6661
- Tarannum, N., & Khan, R. (2020). Cost-Effective Green Materials for the Removal of Pesticides from Aqueous Medium. En M. Naushad, & E. Lichtfouse, *Green Materials for Wastewater Treatment* (págs. 99-130). Springer International Publishing. doi:https://doi.org/10.1007/978-3-030-17724-9_5
- Tejada, C., Herrera, A., & Nuñez, J. (2015). Adsorción competitiva de Ni (II) y Pb (II) sobre materiales residuales lignocelulósicos. *Investigaciones Andina*, Vol. 17, Num. 31, 1355-1367.

- Tejada, C., Quiñones, E., Tejada, L., & Marimón, W. (2015). Absorción de Cromo Hexavalente en soluciones acuosas por cascaras de naranja (*Citrus sinensis*). *Producción + Limpia*, Vol. 10, No. 1, 9-21.
- Tejada, C., Villabona, A., & Garcés, L. (2015). Adsorción de metales pesados en aguas residuales usando materiales de origen biológico. *Revista Tecnológicas*, Vol. 18, No. 34, 109-123.
- Tejada, C., Villabona, A., & Ruiz, E. (2015). Cinética de adsorción de Cr (VI) usando biomasa residual modificadas químicamente en sistemas por lotes y continuo. *Revista ION*, 28(1): 29-41.
- Tejada, L., Marimón, W., & Medina, M. (2014). Evaluation of the potential of fruit peels in obtaining bioethanol. *Hechos Microbiol.*, 5(1); 4-9.
- Thangaraj, N., Sharan, S., & Suneetha, V. (2013). Role of *Proteus mirabilis* in Caffeine Degradation – A Preliminary Bioinformatics Study. *Research Journal of Recent Sciences*, Vol. 2, 33-40.
- Thirumavalavan, M., Lai, Y.-L., Lin, L.-C., & Lee, J.-F. (2010). Cellulose-Based Native and Surface Modified Fruit Peels for the Adsorption of Heavy Metal Ions from Aqueous Solution: Langmuir Adsorption Isotherms. *Journal of Chemical & Engineering Data*, Vol. 55, No. 3, 1186-1192. doi:10.1021/jc900585t
- Voloshenko-Rossin, A., Gasser, G., Cohen, K., Gun, J., Cumbal-Flores, L., Parra-Morales, W., . . . Lev, O. (2015). Emerging pollutants in the Esmeraldas watershed in Ecuador: discharge and attenuation of emerging organic pollutants along the San Pedro–Guayllabamba–Esmeraldas rivers. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 17, 41-53. doi:10.1039/c4em00394b
- Xu, J., Yang, H., Fu, W., Du, K., Sui, Y., Chen, J., . . . Zou, G. (2007). Preparation and magnetic properties of magnetite nanoparticles by sol gel method. *Journal Of Magnetism And Magnetic Materials*, 309(2), 307-311. doi:10.1016/j.jmmm.2006.07.037
- Yang, Y., Ok, Y. S., Kim, K.-H., Kwon, E. E., & Tsang, Y. F. (2017). Occurrences and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in drinking water and water/sewage treatment plants: A review. *Science of the Total Environment*, 596–597, 303–320. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.04.102
- Zarelli, A., DellaGreca, M., Iesce, M., Lavorgna, M., Temussi, F., Schiavone, L., & Isidori, M. (2014). Ecotoxicological evaluation of caffeine and its derivatives from a simulated chlorination step. *Science of The Total Environment*, 470, 453-458.
- Zhang, Y., Sun, C., Kohler, N., & Zhang, M. (2004). Self-Assembled Coatings on Individual Monodisperse Magnetite Nanoparticles for Efficient Intracellular Uptake. *Biomedical Microdevices*, 6:1, 33-40. doi:10.1023/b:bmmd.0000013363.77466.63

- Zhao, L., Deng, J., Sun, P., Liu, J., Ji, Y., Nakada, N., . . . Yang, Y. (2018). Nanomaterials for treating emerging contaminants in water by adsorption and photocatalysis: Systematic review and bibliometric analysis. *Science of the Total Environment*, 627, 1253–1263. doi:<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.02.006>
- Zheng, X., Wang, J., Xue, X., Liu, W., Kong, Y., Cheng, R., & Yuan, D. (2018). Facile synthesis of Fe₃O₄@MOF-100(Fe) magnetic microspheres for the adsorption of diclofenac sodium in aqueous solution. *Environmental Science and Pollution Research*, 25:31705–31717. doi:<https://doi.org/10.1007/s11356-018-3134-4>
- Zhou, W., Apkarian, R. P., Wang, Z. L., & Joy, D. (2006). *Fundamentals of Scanning Electron Microscopy (SEM)*. New York.: Springer. doi:https://doi.org/10.1007/978-0-387-39620-0_1

ANEXOS

ANEXO 1 CARACTERIZACIÓN DE LA CÁSCARA DE NARANJA

En las siguientes tablas se observan los resultados de los análisis de caracterización físico-química realizados a la cáscara de naranja mediante normas ASTM:

Tabla A1.1. Contenido de humedad de la cáscara de naranja

Muestra	Peso húmedo [g]	Peso seco [g]	Humedad [%]	Promedio [%]	Desviación estándar
1	10.1590	6.1457	65.303	65.004	0.422
2	10.2216	6.2060	64.705		

Paralelo a la determinación gravimétrica de humedad, se analizó mediante el uso de una termobalanza OHAUS MB 45 y el resultado fue de 64.48%.



Tabla A1.2. pH de la cáscara de naranja.

Muestra	Medición de pH	Promedio	Desviación estándar
1	5.194	5.2185	0.0346
2	5.243		

Tabla A1.3. Material volátil de la cáscara de naranja.

Muestra	Peso inicial [g]	Material volátil [g]	Material volátil [%]	Promedio [%]	Desviación estándar
1	1.0005	0.7708	77.041	77.100	0.083
2	1.0004	0.7719	77.159		

Tabla A1.4. Cenizas de la cáscara de naranja.

Muestra	Peso inicial [g]	Peso seco [g]	Cenizas [g]	Cenizas [%]	Promedio [%]	Desviación estándar
1	2.003	1.8506	1.8396	8.284	8.236	0.069
2	2.0074	1.8542	1.8712	8.187		

Tabla A1.5. Hemicelulosa de la cáscara de naranja.

Muestra	Peso inicial [g]	Hemicelulosa [g]	Hemicelulosa [%]	Promedio [%]	Desviación estándar
1	2.0037	0.3034	15.142	15.363	0.312
2	2.0008	0.3118	15.584		

Tabla A1.6. Extractivos en E-T de la cáscara de naranja.

Muestra	Peso inicial [g]	Peso de extractivos [g]	Extractivos ET [%]	Promedio [%]	Desviación estándar
1	2.0473	0.3386	16.539	18.404	2.6373
2	2.011	0.4076	20.269		

Tabla A1.7. Extractivos en agua de la cáscara de naranja.

Muestra	Peso inicial [g]	Peso de extractivos [g]	Extractivos en agua [%]	Promedio [%]	Desviación estándar
1	5.0415	1.5734737	5.527	5.909	0.5403
2	5.4198	1.6965	6.291		

Tabla A1.8. Lignina de la cáscara de naranja.

Muestra	Peso inicial [g]	Peso de lignina [g]	Lignina [%]	Promedio [%]	Desviación estándar
1	1.0022	0.2345	23.399	23.062	0.4753
2	1.0006	0.2274	22.726		

ANEXO 2 CARACTERIZACIÓN DE LA CÁSCARA DE PLÁTANO

En las siguientes tablas se observan los resultados de los análisis de caracterización físico-química realizados a la cáscara de plátano mediante normas ASTM:

Tabla A2.1. Humedad de la cáscara de plátano.

Muestra	Peso húmedo [g]	Peso seco [g]	Humedad [%]	Promedio [%]	Desviación estándar
1	9.6967	5.2013	86.428	86.227	0.284
2	10.4502	5.6176	86.026		

Paralelo a la determinación gravimétrica de humedad, se analizó mediante el uso de una termobalanza OHAUS MB 45 y el resultado fue de 85.29%.



Tabla A2.2. pH de la cáscara de plátano.

Muestra	Medición de pH	Promedio	Desviación estándar
1	6,253	6,2545	0.0021
2	6.256		

Tabla A2.3. Material volátil de la cáscara de plátano.

Muestra	Peso inicial [g]	Material volátil [g]	Material volátil [%]	Promedio [%]	Desviación estándar
1	1.0087	0,7027	69,664	69,754	0,128
2	1,0081	0,7041	69,844		

Tabla A2.4. Cenizas de la cáscara de plátano.

Muestra	Peso inicial [g]	Peso seco [g]	Cenizas [g]	Cenizas [%]	Promedio [%]	Desviación estándar
1	2.0022	1.9011	1.5141	6.677	6.438	0.338
2	2.0015	1.9019	1.6068	6.199		

Tabla A2.5. Hemicelulosa de la cáscara de plátano

Muestra	Peso inicial [g]	Hemicelulosa [g]	Hemicelulosa [%]	Promedio [%]	Desviación estándar
1	2.001	0.3166	15.822	15.920	0.138
2	2.001	0.3205	16.017		

Tabla A2.6. Extractivos en E-T de la cáscara de plátano

Muestra	Peso inicial [g]	Peso de extractivos [g]	Extractivos ET [%]	Promedio [%]	Desviación estándar
1	2.0965	0.2089	9.964	8.766	1.6946
2	2.0006	0.1514	7.568		

Tabla A2.7. Extractivos en agua de la cáscara de plátano

Muestra	Peso inicial [g]	Peso de extractivos [g]	Extractivos en agua [%]	Promedio [%]	Desviación estándar
1	5.6094	5.0898	5.090	4.694	0.5604
2	5.384	4.2974	4.297		

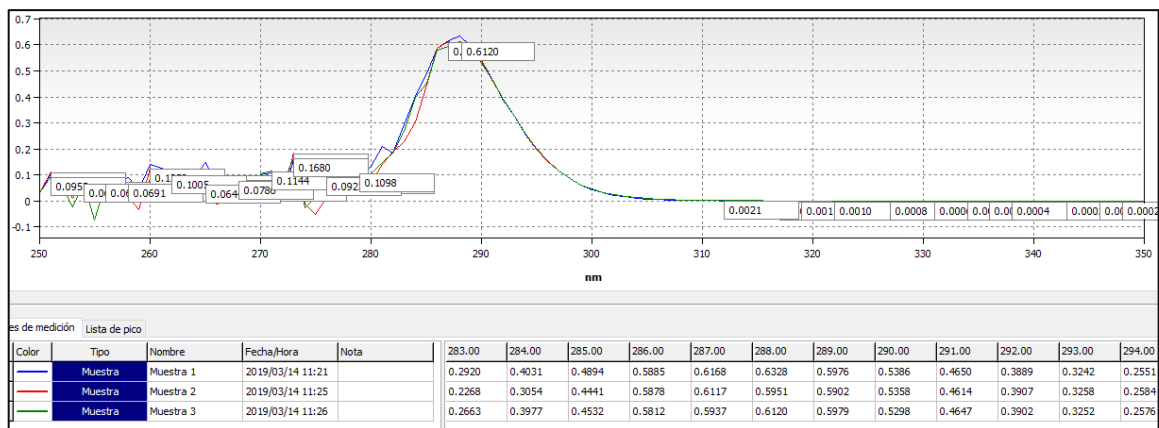
Tabla A2.8. Lignina de la cáscara de plátano

Muestra	Peso inicial [g]	Peso de lignina [g]	Lignina [%]	Promedio [%]	Desviación estándar
1	1.002	0.1585	15.818	16.620	1.1331
2	1.0011	0.1744	17.421		

ANEXO 3 BARRIDO LONGITUDINAL DE CAFEÍNA

El análisis para determinar la máxima longitud de onda de la cafeína se realizó en el espectrofotómetro Uv-Vis de marca SPECORD 210, con una solución de cafeína de 90 mg.L⁻¹.

Figura. Barrido espectral de cafeína



Elaboración: Cabrera, 2020.

El punto donde la solución de cafeína obtuvo el valor más alto de absorbancia ocurrió en 286, 287 y 288 nm.

ANEXO 4 CONDICIONES DE pH Y TEMPERATURA AMBIENTAL

Ensayo	Fecha	Temperatura [°C]	Promedio [°C]	Desviación estándar	pH	Promedio	Desviación estándar
Cáscara de naranja (CN)	29/3/2019	21.2	22.88	1.14	6	6.39	0.42
		23			7		
	2/4/2019	22.9			6		
		24.9			6.5		
	4/4/2019	23.5			7		
		23.9			6		
	9/4/2019	21.6			6.5		
		22.2			6		
		22.7			6.5		
	Cáscara de plátano (CP)	29/3/2019			21.2		
23			6.5				
2/4/2019		22.9	6				
		24.9	6				
10/4/2019		21.7	6.5				
		22.3	6.5				
		23.2	6.5				
15/4/2019		22	6.5				
		22.2	6.5				
16/4/2019		22.1	6.5				
17/4/2019	22.1	6.5					
Fe ₃ O ₄	20/5/2019	23.4	22.37	0.93	7.05	7.12	0.07
	21/5/2019	22.1			7.13		
	22/5/2019	21.6			7.18		
CN-Fe ₃ O ₄	30/5/2019	23	23	/	7.39	7.39	/
CP-Fe ₃ O ₄	31/5/2019	22.8	22.8	/	7.63	7.63	/

Elaboración: Cabrera, 2020.

ANEXO 5 ENSAYOS PARA DETERMINACIÓN DE DOSIS ÓPTIMA

Tabla A5.1. CÁSCARA DE NARANJA

Dosis [g.L ⁻¹]	Absorbancia	Concentración [mg.L ⁻¹]	Porcentaje de Adsorción [%]	Desviación estándar	Promedio [%]
0.5	0.2739	16.693	56.476	1.567	55.368
	0.2869	17.542	54.260		
1	0.2326	13.993	59.118	4.510	62.307
	0.1992	11.810	65.496		
2	0.1215	6.732	80.332	0.230	80.495
	0.1198	6.621	80.657		
3	0.0653	3.059	91.064	0.054	91.025
	0.0657	3.085	90.987		
3.5	0.0431	1.608	95.303	0.311	95.522
	0.0408	1.458	95.742		
4	-0.0383	-3.712	110.846	2.4169	112.555
	-0.0562	-4.882	114.264		

Elaboración: Cabrera, 2020.

Tabla A5.2. CÁSCARA DE PLÁTANO

Dosis [g.L ⁻¹]	Absorbancia	Concentración [mg.L ⁻¹]	Porcentaje de Adsorción [%]	Desviación estándar	Promedio [%]
0.5	0.3904	24.307	42.528	3.278	40.210
	0.4204	26.268	37.892		
1	0.3327	20.536	51.445	1.661	50.270
	0.3479	21.529	49.096		
2	0.2601	15.791	57.140	0.953	56.466
	0.2677	16.288	55.792		
3	0.2508	15.183	58.790	1.104	58.010
	0.2596	15.758	57.229		
4	0.2246	13.471	63.438	0.502	63.793
	0.2206	13.209	64.148		
5	0.2008	11.915	65.545	0.120	65.460
	0.2017	11.974	65.375		

Tabla A5.2.Continuación

Dosis [g.L ⁻¹]	Absorbancia	Concentración [mg.L ⁻¹]	Porcentaje de Adsorción [%]	Desviación estándar	Promedio [%]
9	0.1031	5.529	82.703	0.043	82.672
	0.1034	5.549	82.642		
9.5	0.0631	2.915	90.881	0.492	90.534
	0.0665	3.137	90.186		
10	-0.0003	-1.229	103.844	0.1157	103.926
	-0.0011	-1.281	104.007		

Elaboración: Cabrera, 2020.

Tabla A5.3. MAGNETITA

Dosis [g.L ⁻¹]	Absorbancia	Concentración [mg.L ⁻¹]	Porcentaje de Adsorción [%]	Desviación estándar	Promedio [%]
0	0,5329	33.621	0.000	0.000	0.000
	0.5329	33.621	0.000		
0.1	0.5082	32.007	4.802	0.412	4.510
	0.5112	32.203	4.219		
0.5	0.4812	30.242	10.051	1.031	9.322
	0.4887	30.732	8.593		
1	0.4625	29.020	13.686	0.619	14.123
	0.4580	28.725	14.561		
3	0.4211	26.314	21.734	0.880	21.112
	0.4275	26.732	20.490		
5	0.3222	19.850	40.960	0.536	41.339
	0.3183	19.595	41.719		
7	0.4562	28.608	14.911	0.976	15.601
	0.4491	28.144	16.291		
10	0.4913	30.902	8.087	0.316	8.311
	0.4890	30.752	8.534		

Elaboración: Cabrera, 2020.

Tabla A5.4. COMPÓSITO CÁSCARA DE NARANJA – MAGNETITA

Dosis [g.L ⁻¹]	Absorbancia	Concentración [mg.L ⁻¹]	Porcentaje de Adsorción [%]	Desviación estándar	Promedio [%]
0.5	0.2009	11.9216	67.481	1.336	66.536
	0.2115	12.6144	65.591		
1	0.1398	7.9281	78.374	1.311	77.447
	0.1502	8.6078	76.520		
2	0.0671	3.1765	91.335	0.202	91.193
	0.0687	3.2810	91.050		
2.5	0.0551	2.3922	93.475	0.214	93.626
	0.0534	2.2810	93.778		
3	-0.0021	-1.3464	103.673	0.782	104.226
	-0.0083	-1.7516	104.779		

Elaboración: Cabrera, 2020.

Tabla A5.5. COMPÓSITO CÁSCARA DE PLÁTANO – MAGNETITA

Dosis [g.L ⁻¹]	Absorbancia	Concentración [mg.L ⁻¹]	Porcentaje de Adsorción [%]	Desviación estándar	Promedio [%]
0.5	0.2916	17.8497	51.310	1.210	50.455
	0.3012	18.4771	49.599		
1	0.2676	16.2810	55.589	0.454	55.268
	0.2712	16.5163	54.947		
2	0.2101	12.5229	65.841	0.441	66.153
	0.2066	12.2941	66.465		
3	0.1437	8.1830	77.679	0.845	77.081
	0.1504	8.6209	76.484		
5	0.0898	4.6601	87.2883	0.290	87.083
	0.0921	4.8105	86.8782		
5.5	0.0787	3.9346	89.2672	0.076	89.214
	0.0793	3.9739	89.1603		
6	-0.0121	-2.000	105.456	0.542	105.072
	-0.0078	-1.719	104.689		

Elaboración: Cabrera, 2020.

ANEXO 6 ENSAYOS PARA DETERMINACIÓN DE TIEMPO ÓPTIMO

Tabla A6.1. CÁSCARA DE NARANJA.

Tiempo [min]	Absorbancia	Concentración [mg.L ⁻¹]	Porcentaje de Adsorción [%]	Desviación estándar	Promedio [%]
0	0.5203	32.797	0.000	0.000	0.000
	0.5203	32.797	0.000		
5	0.3694	22.935	30.072	1.381	29.095
	0.3792	23.575	28.119		
10	0.2331	14.026	57.234	1.367	56.267
	0.2428	14.660	55.301		
15	0.1102	5.993	81.726	0.113	81.806
	0.1094	5.941	81.885		
30	0.0612	2.791	91.491	0.282	91.291
	0.0632	2.922	91.092		
45	0.0502	2.072	93.683	0.056	93.723
	0.0498	2.046	93.762		
60	0.0478	1.915	94.161	0.014	94.151
	0.0479	1.922	94.141		
120	0.0428	1.588	95.157	0.070	95.108
	0.0433	1.621	95.058		
180	0.0431	1.608	95.303	0.311	95.522
	0.0408	1.458	95.742		

Elaboración: Cabrera, 2020.

Tabla A6.2. CÁSCARA DE PLÁTANO.

Tiempo [min]	Absorbancia	Concentración [mg.L ⁻¹]	Porcentaje de Adsorción [%]	Desviación estándar	Promedio [%]
0	0.5168	32.569	0.000	0.000	0.000
	0.5168	32.569	0.000		
5	0.372	23.105	29.059	0.724	28.547
	0.3771	23.438	28.035		

Tabla A6.2. Continuación

Tiempo [min]	Absorbancia	Concentración [mg.L ⁻¹]	Porcentaje de Adsorción [%]	Desviación estándar	Promedio [%]
10	0.2845	17.386	46.619	0.440	46.307
	0.2876	17.588	45.996		
15	0.2015	11.961	63.275	0.553	63.666
	0.1976	11.706	64.058		
30	0.1474	8.425	74.132	1.107	74.915
	0.1396	7.915	75.697		
45	0.0856	4.386	86.534	0.255	86.354
	0.0874	4.503	86.173		
60	0.0714	3.458	89.384	0.128	89.294
	0.0723	3.516	89.203		
120	0.0669	3.163	90.287	0.128	90.197
	0.0678	3.222	90.106		
180	0.0631	2.915	90.881	0.492	90.534
	0.0665	3.137	90.186		

Elaboración: Cabrera, 2020.

Tabla A6.3. MAGNETITA

Tiempo de contacto [min]	Absorbancia	Concentración [mg.L ⁻¹]	Adsorción [%]	Desviación estándar	Promedio [%]
0	0.5098	32.111	0.000	0.000	0.000
	0.5098	32.111	0.000		
5	0.4673	29.333	8.651	1.252	9.536
	0.4586	28.765	10.421		
15	0.4233	26.458	17.606	0.662	18.074
	0.4187	26.157	18.543		
30	0.3567	22.105	31.162	1.036	31.895
	0.3495	21.634	32.628		
60	0.2433	14.693	54.244	0.820	54.824
	0.2376	14.320	55.404		

Tabla A6.3. Continuación.

Tiempo de contacto [min]	Absorbancia	Concentración [mg.L ⁻¹]	Adsorción [%]	Desviación estándar	Promedio [%]
120	0.2722	16.582	48.361	0.302	48.148
	0.2743	16.719	47.934		
180	0.3085	18.954	40.973	1.310	41.899
	0.2994	18.359	42.825		

Elaboración: Cabrera, 2020.

Tabla A6.4. COMPÓSITO CÁSCARA DE NARANJA – MAGNETITA

Tiempo [min]	Absorbancia	Concentración [mg.L ⁻¹]	Porcentaje de Adsorción [%]	Desviación estándar	Promedio [%]
0	0.5215	32.876	0.000	0.000	0.000
	0.5215	32.876	0.000		
5	0.3755	23.333	29.026	0.478	29.364
	0.3721	23.111	29.702		
10	0.2332	14.033	57.316	2.376	55.636
	0.2501	15.137	53.956		
15	0.1654	9.601	70.795	0.084	70.855
	0.1648	9.562	70.915		
30	0.1223	6.784	79.364	0.309	79.145
	0.1245	6.928	78.926		
45	0.0885	4.575	86.083	0.520	86.451
	0.0848	4.333	86.819		
60	0.0589	2.641	91.968	0.112	91.889
	0.0597	2.693	91.809		
120	0.0536	2.294	93.022	0.098	92.952
	0.0543	2.340	92.883		
180	0.0551	2.392	93.475	0.214	93.626
	0.0534	2.281	93.778		

Elaboración: Cabrera, 2020.

Tabla A6.5. COMPÓSITO CÁSCARA DE PLÁTANO – MAGNETITA

Tiempo [min]	Absorbancia	Concentración [mg.L⁻¹]	Porcentaje de Adsorción [%]	Desviación estándar	Promedio [%]
0	0.5196	32.752	0.000	0	0.000
	0.5196	32.752	0.000		
5	0.3785	23.529	28.158	0.649	27.699
	0.3831	23.830	27.240		
10	0.3072	18.869	42.387	0.198	42.526
	0.3058	18.778	42.666		
15	0.1942	11.484	64.937	0.085	64.997
	0.1936	11.444	65.057		
30	0.1357	7.660	76.611	0.085	76.552
	0.1363	7.699	76.492		
45	0.1078	5.837	82.179	0.183	82.049
	0.1091	5.922	81.920		
60	0.0878	4.529	86.170	0.381	85.901
	0.0905	4.706	85.632		
120	0.0731	3.569	89.104	0.099	89.034
	0.0738	3.614	88.964		
180	0.0787	3.93464	89.267	0.076	89.214
	0.0793	3.97386	89.160		

Elaboración: Cabrera, 2020.

ANEXO 7 CINÉTICA DE ADSORCIÓN

Tabla A7.1. CÁSCARA DE NARANJA

Tiempo de contacto [min]	Concentración final [mg.L ⁻¹]	q _e [mg.g ⁻¹]	q _t [mg.g ⁻¹]	q _e -q _t [mg.L ⁻¹]	ln(q _e -q _t)	t/q _t [min.g/mg]
0	32.797	8.889	0.000	8.889	2.185	0.000
5	23.255		2.726	6.163	1.819	1.834
10	14.343		5.273	3.617	1.286	1.897
15	5.967		7.666	1.223	0.202	1.957
30	2.856		8.555	0.335	-1.095	3.507
45	2.059		8.782	0.107	-2.237	5.124
60	1.918		8.822	0.067	-2.709	6.801
120	1.605		8.912	-0.023	/	13.465
180	1.533		8.933	-0.044	/	20.151

Elaboración: Cabrera, 2020.

Tabla A7.2. CÁSCARA DE PLÁTANO

Tiempo de contacto [min]	Concentración final [mg.L ⁻¹]	q _e [mg.g ⁻¹]	q _t [mg.g ⁻¹]	q _e -q _t [mg.L ⁻¹]	ln(q _e -q _t)	t/q _t [min.g/mg]
0	32.569	3.088	0.000	3.088	1.127	0.000
5	23.271		0.979	2.109	0.746	5.109
10	17.487		1.588	1.500	0.406	6.299
15	11.833		2.183	0.905	-0.100	6.872
30	8.170		2.568	0.519	-0.655	11.681
45	4.444		2.960	0.127	-2.061	15.200
60	3.487		3.061	0.026	-3.631	19.600
120	3.193		3.092	-0.004	#NUM!	38.807
180	3.026		3.110	-0.022	#NUM!	57.882

Elaboración: Cabrera, 2020.

Tabla A7.3. MAGNETITA

Tiempo de contacto [min]	Concentración final [mg.L ⁻¹]	q _e [mg.g ⁻¹]	q _t [mg.g ⁻¹]	q _e -q _t [mg.L ⁻¹]	ln(q _e -q _t)	t/q _t [min.g/mg]
0	32.111	3.521	0.000	3.521	1.259	0.000
5	29.049		0.612	2.909	1.068	8.165
15	26.307		1.161	2.360	0.859	12.923
30	21.869		2.048	1.473	0.387	14.646
60	14.507		3.521	0.000	-10.714	17.041
120	16.650		3.092	0.429	-0.847	38.808
180	18.657		2.691	0.830	-0.186	66.894

Elaboración: Cabrera, 2020.

Tabla A7.4. COMPÓSITO CÁSCARA DE NARANJA – MAGNETITA

Tiempo de contacto [min]	Concentración final [mg.L ⁻¹]	q _e [mg.g ⁻¹]	q _t [mg.g ⁻¹]	q _e -q _t [mg.L ⁻¹]	ln(q _e -q _t)	t/q _t [min.g/mg]
0	32.876	12.174	0.000	12.174	2.499	0.000
5	23.222		3.862	8.313	2.118	1.295
10	14.585		7.316	4.858	1.581	1.367
15	9.582		9.318	2.857	1.050	1.610
30	6.856		10.408	1.766	0.569	2.882
45	4.454		11.369	0.806	-0.216	3.958
60	2.667		12.084	0.091	-2.401	4.965
120	2.317		12.224	-0.049	/	9.817
180	2.337		12.216	-0.041	/	14.735

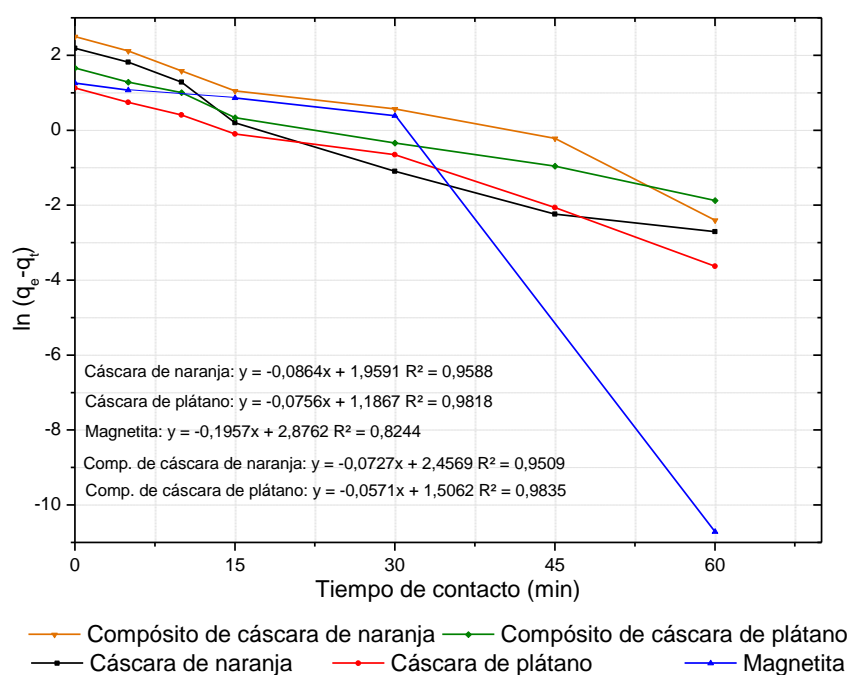
Elaboración: Cabrera, 2020.

Tabla A7.5. COMPÓSITO CÁSCARA DE PLÁTANO – MAGNETITA

Tiempo de contacto [min]	Concentración final [mg.L ⁻¹]	q _e [mg.g ⁻¹]	q _t [mg.g ⁻¹]	q _e -q _t [mg.L ⁻¹]	ln(q _e -q _t)	t/q _t [min.g/mg]
0	32.752	5.269	0.000	5.269	1.662	0.000
5	23.680		1.650	3.619	1.286	3.031
10	18.824		2.532	2.736	1.007	3.949
15	11.464		3.871	1.398	0.335	3.875
30	7.680		4.559	0.710	-0.342	6.581
45	5.879		4.886	0.383	-0.960	9.210
60	4.618		5.115	0.154	-1.873	11.729
120	3.592		5.302	-0.033	/	22.633
180	3.954		5.236	0.033	-3.412	34.378

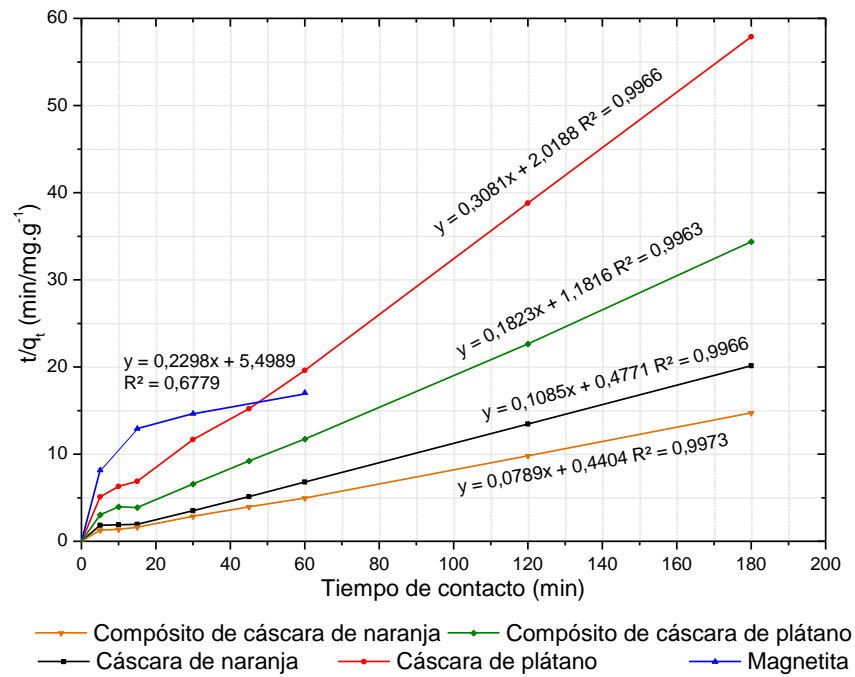
Elaboración: Cabrera, 2020.

Figura. Ecuaciones linealizadas de pseudo primer orden



Elaboración: Cabrera, 2020

Figura. Ecuaciones linealizadas de pseudo segundo orden.



Elaboración: Cabrera, 2020

ANEXO 8 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

Tabla A8.1. CÁSCARA DE NARANJA

Antes de la adsorción			Después de adsorción			
Concentración teórica [mg.L ⁻¹]	Absorbancia	Concentración real [mg.L ⁻¹]	Absorbancia	Concentración final [mg.L ⁻¹]	Absorbancia	Concentración final [mg.L ⁻¹]
10	0.1939	11.46	0.0219	0.22	0.0224	0.25
20	0.3787	23.54	0.0281	0.63	0.0275	0.59
30	0.5021	31.61	0.0398	1.39	0.0403	1.42
40	0.6419	40.75	0.0669	3.16	0.0679	3.23
50	0.7425	47.32	0.0789	3.95	0.0771	3.83

Conc. inicial real de cafeína [mg.L ⁻¹]	Ce (mg.L ⁻¹)	q= (Co - Ce)*V/m	FREUNDLICH		LANGMUIR	
			Ln q	Ln Ce	Ce	Ce/q
11.46	0.239	3.207	1.165	-1.433	0.239	0.074
23.54	0.608	6.553	1.880	-0.498	0.608	0.093
31.61	1.408	8.628	2.155	0.343	1.408	0.163
40.75	3.196	10.728	2.373	1.162	3.196	0.298
47.32	3.889	12.409	2.518	1.358	3.889	0.313

Elaboración: Cabrera, 2020.

Tabla A8.2. CÁSCARA DE PLÁTANO

Antes de la adsorción			Después de adsorción			
Concentración teórica [mg.L ⁻¹]	Absorbancia	Concentración real [mg.L ⁻¹]	Absorbancia	Concentración final [mg.L ⁻¹]	Absorbancia	Concentración final [mg.L ⁻¹]
10	0.1939	11.46	0.0294	0.71	0.0303	0.77
20	0.3787	23.54	0.0411	1.48	0.0399	1.40
30	0.5021	31.61	0.0623	2.86	0.0649	3.03
40	0.6419	40.75	0.0822	4.16	0.0811	4.09
50	0.7425	47.32	0.1043	5.61	0.1105	6.01

Tabla A8.2. Continuación

Conc. inicial real de cafeína [mg.L ⁻¹]	Ce (mg.L ⁻¹)	q= (Co - Ce)*V/m	FREUNDLICH		LANGMUIR	
			Ln q	Ln Ce	Ce	Ce/q
11.46	0.742	1.129	0.121	-0.299	0.742	0.657
23.54	1.438	2.327	0.844	0.363	1.438	0.618
31.61	2.948	3.017	1.104	1.081	2.948	0.977
40.75	4.127	3.854	1.349	1.418	4.127	1.071
47.32	5.810	4.369	1.475	1.760	5.810	1.330

Elaboración: Cabrera, 2020.

Tabla A8.3. MAGNETITA

Antes de la adsorción			Después de adsorción			
Concentración teórica [mg.L ⁻¹]	Absorbancia	Concentración real [mg.L ⁻¹]	Absorbancia	Concentración final [mg.L ⁻¹]	Absorbancia	Concentración final [mg.L ⁻¹]
10	0.206	12.25	0.1248	6.95	0.1272	7.10
20	0.4061	25.33	0.2434	14.70	0.2487	15.05
30	0.5007	31.52	0.3114	19.14	0.3089	18.98
40	0.6813	43.32	0.4446	27.85	0.4495	28.17
50	0.761	48.53	0.543	34.28	0.549	34.67

Conc. inicial real de cafeína [mg.L ⁻¹]	Ce (mg.L ⁻¹)	q= (Co - Ce)*V/m	FREUNDLICH		LANGMUIR	
			Ln q	Ln Ce	Ce	Ce/q
12.25	7.026	1.046	0.045	1.950	7.026	6.719
25.333	14.873	2.092	0.738	2.700	14.873	7.109
31.516	19.062	2.491	0.913	2.948	19.062	7.653
43.320	28.010	3.062	1.119	3.333	28.010	9.147
48.529	34.477	2.810	1.033	3.540	34.477	12.267

Elaboración: Cabrera, 2020.

Tabla A8.4. COMPÓSITO CÁSCARA DE NARANJA - MAGNETITA

Antes de la adsorción			Después de adsorción			
Concentración teórica [mg.L ⁻¹]	Absorbancia	Concentración real [mg.L ⁻¹]	Absorbancia	Concentración final [mg.L ⁻¹]	Absorbancia	Concentración final [mg.L ⁻¹]
10	0.206	12.25	0.0275	0.59	0.0259	0.48
20	0.4061	25.33	0.0389	1.33	0.0412	1.48
30	0.5007	31.52	0.0523	2.21	0.0501	2.07
40	0.6813	43.32	0.0745	3.66	0.0811	4.09
50	0.761	48.53	0.0941	4.94	0.0984	5.22

Conc. inicial real de cafeína [mg.L ⁻¹]	Ce (mg.L ⁻¹)	q= (Co - Ce)*V/m	FREUNDLICH		LANGMUIR	
			Ln q	Ln Ce	Ce	Ce/q
12.25	0.536	4.688	1.545	-0.624	0.536	0.114
25.33	1.408	9.570	2.259	0.343	1.408	0.147
31.52	2.137	11.752	2.464	0.760	2.137	0.182
43.32	3.876	15.778	2.759	1.355	3.876	0.246
48.53	5.082	17.379	2.855	1.626	5.082	0.292

Elaboración: Cabrera, 2020.

Tabla A8.5. COMPÓSITO CÁSCARA DE PLÁTANO – MAGNETITA.

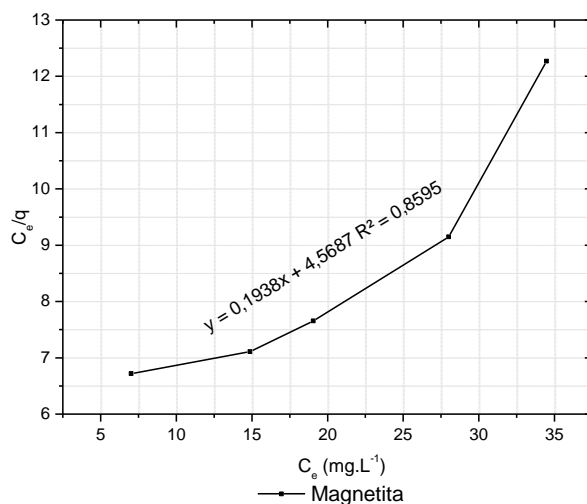
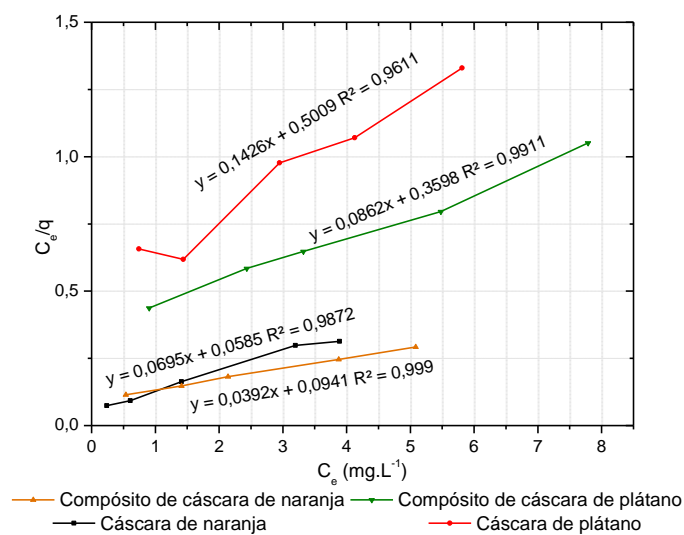
Antes de la adsorción			Después de adsorción			
Concentración teórica [mg.L ⁻¹]	Absorbancia	Concentración real [mg.L ⁻¹]	Absorbancia	Concentración final [mg.L ⁻¹]	Absorbancia	Concentración final [mg.L ⁻¹]
10	0.206	12.25	0.0345	1.05	0.0301	0.76
20	0.4061	25.33	0.0572	2.53	0.0543	2.34
30	0.5007	31.52	0.0693	3.32	0.0693	3.32
40	0.6813	43.32	0.1048	5.64	0.0998	5.31
50	0.761	48.53	0.1364	7.71	0.1389	7.87

Tabla A8.5. Continuación

Conc. inicial real de cafeína [mg.L ⁻¹]	C _e (mg.L ⁻¹)	q= (C ₀ - C _e)*V/m	FREUNDLICH		LANGMUIR	
			Ln q	Ln C _e	C _e	C _e /q
12.25	0.902	2.0642	0.7247	-0.103	0.902	0.437
25.33	2.435	4.1634	1.4263	0.890	2.435	0.585
31.52	3.320	5.1266	1.6344	1.200	3.320	0.648
43.32	5.477	6.8806	1.9287	1.701	5.477	0.796
48.53	7.788	7.4076	2.0025	2.053	7.788	1.051

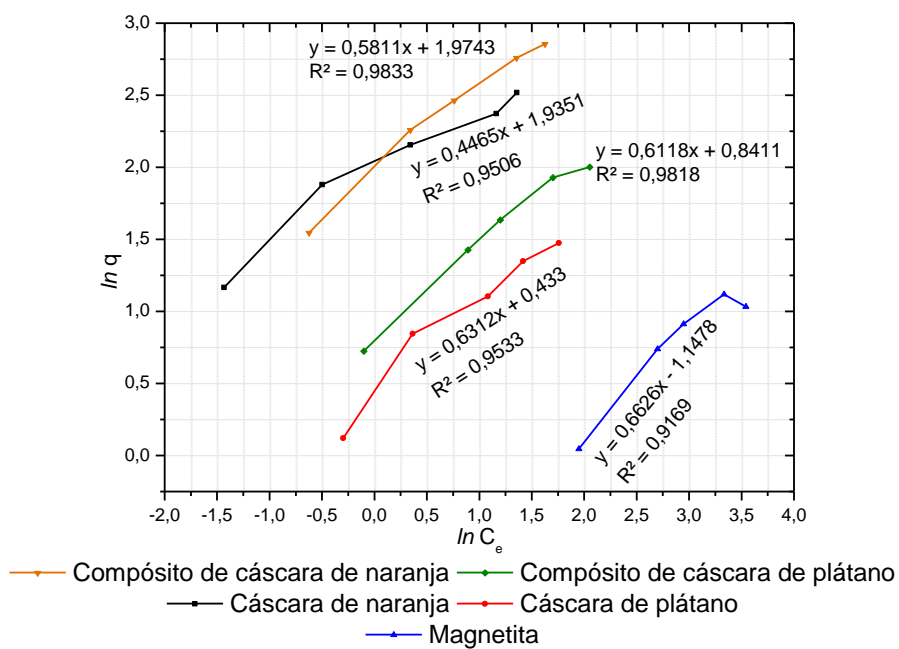
Elaboración: Cabrera, 2020.

Figura. Ecuaciones linealizadas de Langmuir



Elaboración: Cabrera, 2020.

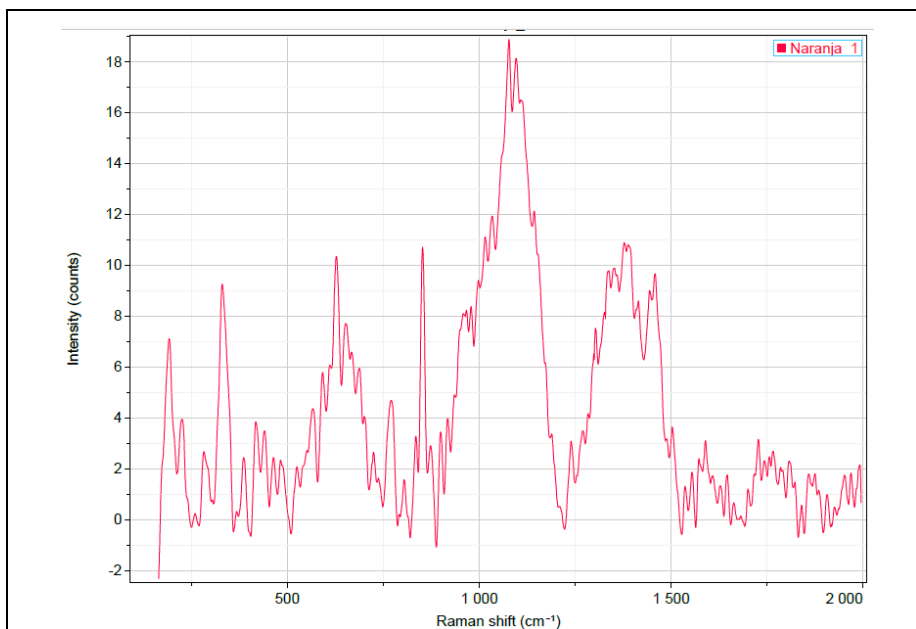
Figura. Ecuaciones linealizadas de Freundlich



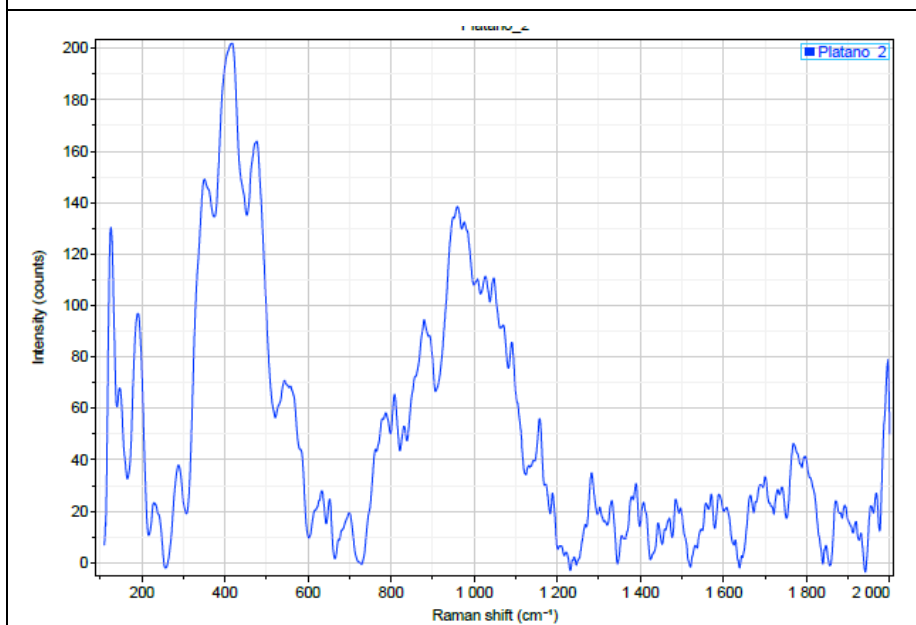
Elaboración: Cabrera, 2020.

ANEXO 9 ANÁLISIS RAMAN DE LAS CÁSCARAS

A continuación, se muestran los análisis de Espectroscopía Raman realizados a las cáscaras de naranja y plátano en su forma natural.



(a) E. Raman de la cáscara de naranja



(b) E. Raman de la cáscara de plátano

Elaboración: Cabrera, 2020.

ANEXO 10 RENDIMIENTO DE LAS SÍNTESIS MAGNÉTICAS

Insumos	Fe ₃ O ₄	Compósito de cáscara de naranja	Compósito de cáscara de plátano
FeSO ₄ · 7 H ₂ O [g]	5.00	2.50	2.50
FeCl ₃ · 6 H ₂ O [g]	7.56	3.78	3.78
Cáscara de naranja [g]	/	5.00	/
Cáscara de plátano [g]	/	/	5.00
Masa sintetizada [g]	4.55	9.79	10.25
Porcentaje de magnetita [%]	100.00	48.90	51.24
Porcentaje de cáscara [%]	0.00	51.10	48.76
Rendimiento [%]	36.19	86.75	90.90

Elaboración: Cabrera, 2020.

ANEXO 11 EVALUACIÓN DE COSTOS

Para obtener un ahorro energético se tomó en cuenta un secado al sol de las cáscaras, en el proceso de acondicionamiento.

Tabla A11.1. ACONDICIONAMIENTO: CÁSCARA DE NARANJA

Mano de obra	Concepto	Cantidad [h]	Costo total [usd]
	Operación		12

Insumos	Concepto	Cantidad comercial [L]	PVP comercial [usd]	Cantidad requerida [L]	Costo total [usd]
	Agua potable	1000.00	0.43	2.00	0.00
	Agua destilada	3.80	2.20	1.00	0.58

Energía	Concepto	Potencia [kW]	Tiempo de uso [h]	Potencia* Tiempo de uso [KWh]	Costo unitario [usd]	Costo total [usd]
	Estufa	0.00	24.00	0.00	0.09	0.00
	Molino de cuchillas	0.25	3.00	0.74	0.09	0.07
	Tamizadora	0.75	3.00	2.25	0.09	0.20
Total						30.85

Elaboración: Cabrera, 2020.

Tabla A11.2. ACONDICIONAMIENTO: CÁSCARA DE PLÁTANO

Mano de obra	Concepto	Cantidad [h]	Costo total [usd]
	Operación	12	30

Insumos	Concepto	Cantidad comercial [L]	PVP comercial [usd]	Cantidad requerida [L]	Costo total [usd]
	Agua potable	1000.00	0.43	4.00	0.00
	Agua destilada	3.80	2.20	2.00	1.16

Energía	Concepto	Potencia [kW]	Tiempo de uso [h]	Potencia* Tiempo de uso [KWh]	Costo unitario [usd]	Costo total [usd]
	Estufa	0.00	24.00	0.00	0.00	0.00
	Molino de cuchillas	0.25	4.00	0.99	0.09	0.09
	Tamizadora	0.75	4.00	3.00	0.09	0.27
Total						31.51

Elaboración: Cabrera, 2020.

Tabla A11.3. SÍNTESIS: MAGNETITA

Mano de obra	Concepto	Cantidad [h]	Costo total [usd]
	Operación	24	60

Tabla A11.3. Continuación

Energía	Concepto	Potencia [kW]	Tiempo de uso [h]	Potencia* Tiempo de uso [KWh]	Costo unitario [usd]	Costo total [usd]
	Estufa	3.70	12.00	44.40	0.09	3.95
	Plancha de agitación	0.90	1.00	0.90	0.09	0.08
Total						64.03

Elaboración: Cabrera, 2020.

Para evaluar los costos de síntesis de los compósitos se utilizó la información de composición en porcentaje de magnetita en cada compósito.

Tabla A11.4. PORCENTAJE DE MAGNETITA EN CADA COMPÓSITO

Compósito	Porcentaje de magnetita [%]	Porcentaje de cáscara [%]	Magnetita [kg]	Cáscara [kg]
Compósito de cáscara de naranja	48.90	51.10	0.58	0.60
Compósito de cáscara de plátano	51.24	48.76	1.33	1.26

Elaboración: Cabrera, 2020.

Tabla A11.5. SÍNTESIS: COMPÓSITO DE CÁSCARA DE NARANJA

Mano de obra	Concepto	Cantidad [h]	Costo total [usd]
	Operación		16

Tabla A11.5. Continuación

Insumos	Concepto	Cantidad comercial [L]	PVP comercial [usd]	Cantidad requerida [L]	Costo total [usd]
	Agua potable	1000.00	0.43	1.00	0.00
	Agua destilada	3.80	2.20	0.50	0.29

Energía	Concepto	Potencia [kW]	Tiempo de uso [h]	Potencia*Tie mpo de uso [KWh]	Costo unitario [usd]	Costo total [usd]
	Molino de cuchillas	0.25	1.00	0.25	0.09	0.02
	Tamizadora	0.75	1.00	0.75	0.09	0.07
	Plancha de agitación	0.90	1.00	0.90	0.09	0.08
	Estufa	3.70	12.00	44.40	0.09	3.95
	Total					

Elaboración: Cabrera, 2020.

Tabla A11.6. SÍNTESIS: COMPÓSITO DE CÁSCARA DE PLÁTANO

Mano de obra	Concepto	Cantidad [h]	Costo total [usd]
	Operación	16	40

Insumos	Concepto	Cantidad comercial [L]	PVP comercial [usd]	Cantidad requerida [L]	Costo total [usd]
	Agua potable	1000.00	0.43	2.00	0.00
	Agua destilada	3.80	2.20	1.00	0.58

Tabla A11.6. Continuación

Energía	Concepto	Potencia [kW]	Tiempo de uso [h]	Potencia*Tiempo de uso [KWh]	Costo unitario [usd]	Costo total [usd]
	Molino de cuchillas	0.25	2.00	0.50	0.09	0.04
	Tamizadora	0.75	2.00	1.50	0.09	0.13
	Plancha de agitación	0.90	1.00	0.90	0.09	0.08
	Estufa	3.70	12.00	44.40	0.09	3.95
Total						44.79

Elaboración: Cabrera, 2020.

El costo de tratamiento se realizó tomando en cuenta un reactor que funcione como plancha de agitación, con una capacidad de tratamiento de $0.125 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$.

Tabla A11.7. COSTOS DE TRATAMIENTO

Mano de obra	Concepto	Cantidad [h]	Costo total [usd]
	Operación	8	20

Energía	Concepto	Potencia [kW]	Tiempo de uso [h]	Potencia*Tiempo de uso [KWh]	Costo unitario [usd]	Costo total [usd]
	Reactor *	0.9	8	7.2	0.089	0.65
	Bomba	0.19	5	0.95	0.089	0.085
Total						20.73

Elaboración: Cabrera, 2020.

ANEXO 12 ANÁLISIS ESTADÍSTICO ANOVA

Comparación en parejas de Tukey para la determinación de la dosis óptima de cáscara de naranja.

Comparaciones en parejas de Tukey

Agrupar información utilizando el método de Tukey y una confianza de 95%

Factor	N	Media	Agrupación
3,5	2	95,522	A
3	2	91,0254	A
2	2	80,495	B
1	2	62,31	C
0,5	2	55,37	C

Las medias que no comparten una letra son significativamente diferentes.

Pruebas simultáneas de Tukey para diferencias de las medias

Diferencia de niveles	Diferencia de las medias	EE de diferencia	IC de 95%	Valor T	Valor p ajustado
1 - 0,5	6,94	2,14	(-1,65; 15,53)	3,24	0,106
2 - 0,5	25,13	2,14	(16,54; 33,71)	11,73	0,000
3 - 0,5	35,66	2,14	(27,07; 44,25)	16,65	0,000
3,5 - 0,5	40,15	2,14	(31,57; 48,74)	18,74	0,000
2 - 1	18,19	2,14	(9,60; 26,78)	8,49	0,002
3 - 1	28,72	2,14	(20,13; 37,31)	13,41	0,000
3,5 - 1	33,22	2,14	(24,63; 41,80)	15,51	0,000
3 - 2	10,53	2,14	(1,94; 19,12)	4,92	0,023
3,5 - 2	15,03	2,14	(6,44; 23,62)	7,02	0,005
3,5 - 3	4,50	2,14	(-4,09; 13,09)	2,10	0,344

Nivel de confianza individual = 98,98%

Comparación en parejas de Tukey para la determinación de la dosis óptima de cáscara de plátano.

Comparaciones en parejas de Tukey

Agrupar información utilizando el método de Tukey y una confianza de 95%

Factor	N	Media	Agrupación
9,5	2	90,534	A
9	2	82,6723	B
5	2	65,4602	C
4	2	63,793	C
3	2	58,010	D
2	2	56,466	D
1	2	50,27	E
0,5	2	40,21	F

Las medias que no comparten una letra son significativamente diferentes.

Pruebas simultáneas de Tukey para diferencias de las medias

Diferencia de niveles	Diferencia de las medias		EE de diferencia	Valor p	
	de las medias	diferencia		IC de 95%	Valor T ajustado
1 - 0,5	10,06	1,42	(4,44; 15,69)	7,08	0,002
2 - 0,5	16,26	1,42	(10,63; 21,88)	11,44	0,000
3 - 0,5	17,80	1,42	(12,17; 23,42)	12,53	0,000
4 - 0,5	23,58	1,42	(17,96; 29,21)	16,60	0,000
5 - 0,5	25,25	1,42	(19,63; 30,87)	17,78	0,000
9 - 0,5	42,46	1,42	(36,84; 48,09)	29,89	0,000
9,5 - 0,5	50,32	1,42	(44,70; 55,95)	35,43	0,000
2 - 1	6,20	1,42	(0,57; 11,82)	4,36	0,030
3 - 1	7,74	1,42	(2,11; 13,36)	5,45	0,008
4 - 1	13,52	1,42	(7,90; 19,15)	9,52	0,000
5 - 1	15,19	1,42	(9,56; 20,81)	10,69	0,000
9 - 1	32,40	1,42	(26,78; 38,03)	22,81	0,000
9,5 - 1	40,26	1,42	(34,64; 45,89)	28,34	0,000
3 - 2	1,54	1,42	(-4,08; 7,17)	1,09	0,943
4 - 2	7,33	1,42	(1,70; 12,95)	5,16	0,012
5 - 2	8,99	1,42	(3,37; 14,62)	6,33	0,003
9 - 2	26,21	1,42	(20,58; 31,83)	18,45	0,000
9,5 - 2	34,07	1,42	(28,44; 39,69)	23,98	0,000
4 - 3	5,78	1,42	(0,16; 11,41)	4,07	0,043
5 - 3	7,45	1,42	(1,83; 13,08)	5,25	0,010
9 - 3	24,66	1,42	(19,04; 30,29)	17,36	0,000
9,5 - 3	32,52	1,42	(26,90; 38,15)	22,90	0,000
5 - 4	1,67	1,42	(-3,96; 7,29)	1,17	0,919
9 - 4	18,88	1,42	(13,25; 24,50)	13,29	0,000
9,5 - 4	26,74	1,42	(21,12; 32,37)	18,83	0,000
9 - 5	17,21	1,42	(11,59; 22,84)	12,12	0,000
9,5 - 5	25,07	1,42	(19,45; 30,70)	17,65	0,000
9,5 - 9	7,86	1,42	(2,24; 13,49)	5,53	0,008

Nivel de confianza individual = 99,58%

Comparación en parejas de Tukey para la determinación de la dosis óptima de magnetita

Comparaciones en parejas de Tukey

Agrupar información utilizando el método de Tukey y una confianza de 95%

Factor N Media Agrupación

5	2 41,339	A
3	2 21,112	B
7	2 15,601	C
1	2 14,123	C
0,5	2 9,322	D
10	2 8,311	D
0,1	2 4,510	E

Las medias que no comparten una letra son significativamente diferentes.

Pruebas simultáneas de Tukey para diferencias de las medias

Diferencia de niveles	Diferencia de las medias		EE de diferencia	Valor p	
	de las medias	diferencia		IC de 95%	Valor T ajustado
0,5 - 0,1	4,811	0,730	(1,916; 7,707)	6,59	0,003
1 - 0,1	9,613	0,730	(6,718; 12,509)	13,17	0,000
3 - 0,1	16,602	0,730	(13,706; 19,497)	22,74	0,000
5 - 0,1	36,829	0,730	(33,934; 39,725)	50,46	0,000
7 - 0,1	11,091	0,730	(8,195; 13,986)	15,19	0,000
10 - 0,1	3,801	0,730	(0,905; 6,696)	5,21	0,013
1 - 0,5	4,802	0,730	(1,906; 7,697)	6,58	0,003
3 - 0,5	11,790	0,730	(8,895; 14,686)	16,15	0,000
5 - 0,5	32,018	0,730	(29,122; 34,913)	43,86	0,000
7 - 0,5	6,279	0,730	(3,384; 9,175)	8,60	0,001
10 - 0,5	-1,011	0,730	(-3,906; 1,885)	-1,38	0,795
3 - 1	6,989	0,730	(4,093; 9,884)	9,57	0,000
5 - 1	27,216	0,730	(24,321; 30,112)	37,29	0,000
7 - 1	1,477	0,730	(-1,418; 4,373)	2,02	0,474
10 - 1	-5,813	0,730	(-8,708; -2,917)	-7,96	0,001
5 - 3	20,227	0,730	(17,332; 23,123)	27,71	0,000
7 - 3	-5,511	0,730	(-8,407; -2,616)	-7,55	0,001
10 - 3	-12,801	0,730	(-15,697; -9,906)	-17,54	0,000
7 - 5	-25,739	0,730	(-28,634; -22,843)	-35,26	0,000
10 - 5	-33,029	0,730	(-35,924; -30,133)	-45,25	0,000
10 - 7	-7,290	0,730	(-10,186; -4,395)	-9,99	0,000

Nivel de confianza individual = 99,46%

Comparación en parejas de Tukey para la determinación de la dosis óptima de compósito de cáscara de naranja – magnetita

Comparaciones en parejas de Tukey

Agrupar información utilizando el método de Tukey y una confianza de 95%

Factor	N	Media	Agrupación
2,5	2	93,626	A
2	2	91,193	A
1	2	77,447	B
0,5	2	66,536	C

Las medias que no comparten una letra son significativamente diferentes.

Pruebas simultáneas de Tukey para diferencias de las medias

Diferencia de niveles	Diferencia de las medias	EE de diferencia	IC de 95%	Valor T ajustado	Valor p
1 - 0,5	10,911	0,948	(7,052; 14,770)	11,52	0,001
2 - 0,5	24,657	0,948	(20,798; 28,516)	26,02	0,000
2,5 - 0,5	27,090	0,948	(23,231; 30,950)	28,59	0,000
2 - 1	13,746	0,948	(9,887; 17,605)	14,51	0,000
2,5 - 1	16,179	0,948	(12,320; 20,039)	17,08	0,000
2,5 - 2	2,434	0,948	(-1,426; 6,293)	2,57	0,186

Nivel de confianza individual = 98,48%

Comparación en parejas de Tukey para la determinación de la dosis óptima de compósito de cáscara de plátano – magnetita

Comparaciones en parejas de Tukey

Agrupar información utilizando el método de Tukey y una confianza de 95%

Factor	N	Media	Agrupación
5,5	2	89,2138	A
5	2	87,083	A
3	2	77,081	B
2	2	66,153	C
1	2	55,268	D
0,5	2	50,455	E

Las medias que no comparten una letra son significativamente diferentes.

Pruebas simultáneas de Tukey para diferencias de las medias

Diferencia de niveles	Diferencia de las medias	EE de diferencia	IC de 95%	Valor T ajustado	Valor p
1 - 0,5	4,814	0,667	(2,159; 7,469)	7,22	0,003
2 - 0,5	15,698	0,667	(13,043; 18,353)	23,54	0,000
3 - 0,5	26,627	0,667	(23,972; 29,282)	39,93	0,000
5 - 0,5	36,629	0,667	(33,974; 39,284)	54,92	0,000
5,5 - 0,5	38,759	0,667	(36,104; 41,414)	58,12	0,000
2 - 1	10,884	0,667	(8,229; 13,539)	16,32	0,000
3 - 1	21,813	0,667	(19,158; 24,468)	32,71	0,000
5 - 1	31,815	0,667	(29,160; 34,470)	47,71	0,000
5,5 - 1	33,945	0,667	(31,290; 36,600)	50,90	0,000
3 - 2	10,929	0,667	(8,274; 13,584)	16,39	0,000
5 - 2	20,931	0,667	(18,276; 23,586)	31,38	0,000
5,5 - 2	23,061	0,667	(20,406; 25,716)	34,58	0,000
5 - 3	10,002	0,667	(7,347; 12,657)	15,00	0,000
5,5 - 3	12,132	0,667	(9,477; 14,787)	18,19	0,000
5,5 - 5	2,131	0,667	(-0,524; 4,785)	3,19	0,118

Nivel de confianza individual = 99,27%

Comparación en parejas de Tukey para la determinación de tiempo óptimo de contacto de cáscara de naranja

Comparaciones en parejas de Tukey

Agrupar información utilizando el método de Tukey y una confianza de 95%

Factor N	Media	Agrupación
180	2 95,522	A
120	2 95,1076	A
60	2 94,1511	A
45	2 93,7226	A B
30	2 91,291	B
15	2 81,8055	C
10	2 56,267	D
5	2 29,095	E

Las medias que no comparten una letra son significativamente diferentes.

Pruebas simultáneas de Tukey para diferencias de las medias

Diferencia de niveles	Diferencia de las medias	EE de diferencia	IC de 95%	Valor T	Valor p ajustado
10 - 5	27,172	0,705	(24,382; 29,962)	38,56	0,000
15 - 5	52,710	0,705	(49,920; 55,501)	74,80	0,000
30 - 5	62,196	0,705	(59,406; 64,986)	88,26	0,000
45 - 5	64,627	0,705	(61,837; 67,418)	91,72	0,000
60 - 5	65,056	0,705	(62,266; 67,846)	92,32	0,000
120 - 5	66,012	0,705	(63,222; 68,803)	93,68	0,000
180 - 5	66,427	0,705	(63,637; 69,217)	94,27	0,000
15 - 10	25,538	0,705	(22,748; 28,328)	36,24	0,000
30 - 10	35,024	0,705	(32,234; 37,814)	49,70	0,000
45 - 10	37,455	0,705	(34,665; 40,245)	53,15	0,000
60 - 10	37,884	0,705	(35,093; 40,674)	53,76	0,000
120 - 10	38,840	0,705	(36,050; 41,630)	55,12	0,000
180 - 10	39,255	0,705	(36,465; 42,045)	55,71	0,000
30 - 15	9,486	0,705	(6,696; 12,276)	13,46	0,000
45 - 15	11,917	0,705	(9,127; 14,707)	16,91	0,000
60 - 15	12,346	0,705	(9,555; 15,136)	17,52	0,000
120 - 15	13,302	0,705	(10,512; 16,092)	18,88	0,000
180 - 15	13,717	0,705	(10,926; 16,507)	19,47	0,000
45 - 30	2,431	0,705	(-0,359; 5,222)	3,45	0,096
60 - 30	2,860	0,705	(0,069; 5,650)	4,06	0,044
120 - 30	3,816	0,705	(1,026; 6,607)	5,42	0,009
180 - 30	4,231	0,705	(1,441; 7,021)	6,00	0,005
60 - 45	0,428	0,705	(-2,362; 3,219)	0,61	0,998
120 - 45	1,385	0,705	(-1,405; 4,175)	1,97	0,550
180 - 45	1,800	0,705	(-0,991; 4,590)	2,55	0,293
120 - 60	0,957	0,705	(-1,834; 3,747)	1,36	0,854
180 - 60	1,371	0,705	(-1,419; 4,161)	1,95	0,560
180 - 120	0,415	0,705	(-2,376; 3,205)	0,59	0,998

Nivel de confianza individual = 99,58%

Comparación en parejas de Tukey para la determinación de tiempo óptimo de contacto de cáscara de plátano

Comparaciones en parejas de Tukey

Agrupar información utilizando el método de Tukey y una confianza de 95%

Factor	N	Media	Agrupación
180	2	90,534	A
120	2	90,1967	A
60	2	89,2936	A
45	2	86,354	B
30	2	74,915	C
15	2	63,666	D
10	2	46,307	E
5	2	28,547	F

Las medias que no comparten una letra son significativamente diferentes.

Pruebas simultáneas de Tukey para diferencias de las medias

Diferencia de niveles	Diferencia de las medias	EE de diferencia	IC de 95%	Valor T	Valor p ajustado
10 - 5	17,760	0,569	(15,508; 20,013)	31,23	0,000
15 - 5	35,119	0,569	(32,867; 37,372)	61,74	0,000
30 - 5	46,368	0,569	(44,115; 48,620)	81,52	0,000
45 - 5	57,807	0,569	(55,554; 60,059)	101,63	0,000
60 - 5	60,747	0,569	(58,494; 62,999)	106,80	0,000
120 - 5	61,650	0,569	(59,397; 63,902)	108,39	0,000
180 - 5	61,987	0,569	(59,734; 64,239)	108,98	0,000
15 - 10	17,359	0,569	(15,107; 19,611)	30,52	0,000
30 - 10	28,607	0,569	(26,355; 30,860)	50,30	0,000
45 - 10	40,046	0,569	(37,794; 42,298)	70,41	0,000
60 - 10	42,986	0,569	(40,734; 45,238)	75,58	0,000
120 - 10	43,889	0,569	(41,637; 46,142)	77,16	0,000
180 - 10	44,226	0,569	(41,974; 46,478)	77,76	0,000
30 - 15	11,248	0,569	(8,996; 13,501)	19,78	0,000
45 - 15	22,687	0,569	(20,435; 24,939)	39,89	0,000
60 - 15	25,627	0,569	(23,375; 27,879)	45,06	0,000
120 - 15	26,530	0,569	(24,278; 28,782)	46,64	0,000
180 - 15	26,867	0,569	(24,615; 29,119)	47,24	0,000
45 - 30	11,439	0,569	(9,187; 13,691)	20,11	0,000
60 - 30	14,379	0,569	(12,127; 16,631)	25,28	0,000
120 - 30	15,282	0,569	(13,030; 17,534)	26,87	0,000
180 - 30	15,619	0,569	(13,367; 17,871)	27,46	0,000
60 - 45	2,940	0,569	(0,688; 5,192)	5,17	0,011
120 - 45	3,843	0,569	(1,591; 6,095)	6,76	0,002
180 - 45	4,180	0,569	(1,928; 6,432)	7,35	0,001
120 - 60	0,903	0,569	(-1,349; 3,155)	1,59	0,747
180 - 60	1,240	0,569	(-1,012; 3,492)	2,18	0,444
180 - 120	0,337	0,569	(-1,915; 2,589)	0,59	0,998

Nivel de confianza individual = 99,58%

Comparación en parejas de Tukey para la determinación de tiempo óptimo de contacto de magnetita

Comparaciones en parejas de Tukey

Agrupar información utilizando el método de Tukey y una confianza de 95%

Factor N Media Agrupación

60	2	54,824	A
120	2	48,148	B
180	2	41,899	C
30	2	31,895	D
15	2	18,074	E
5	2	9,536	F

Las medias que no comparten una letra son significativamente diferentes.

Pruebas simultáneas de Tukey para diferencias de las medias

Diferencia de niveles	Diferencia de las medias	EE de diferencia	IC de 95%	Valor T	Valor p ajustado
15 - 5	8,539	0,963	(4,706; 12,371)	8,87	0,001
30 - 5	22,359	0,963	(18,527; 26,191)	23,23	0,000
60 - 5	45,288	0,963	(41,456; 49,120)	47,05	0,000
120 - 5	38,612	0,963	(34,780; 42,444)	40,11	0,000
180 - 5	32,363	0,963	(28,531; 36,195)	33,62	0,000
30 - 15	13,820	0,963	(9,988; 17,653)	14,36	0,000
60 - 15	36,749	0,963	(32,917; 40,582)	38,18	0,000
120 - 15	30,073	0,963	(26,241; 33,905)	31,24	0,000
180 - 15	23,825	0,963	(19,992; 27,657)	24,75	0,000
60 - 30	22,929	0,963	(19,097; 26,761)	23,82	0,000
120 - 30	16,253	0,963	(12,421; 20,085)	16,88	0,000
180 - 30	10,004	0,963	(6,172; 13,836)	10,39	0,000
120 - 60	-6,676	0,963	(-10,508; -2,844)	-6,94	0,003
180 - 60	-12,925	0,963	(-16,757; -9,093)	-13,43	0,000
180 - 120	-6,249	0,963	(-10,081; -2,417)	-6,49	0,005

Nivel de confianza individual = 99,27%

Comparación en parejas de Tukey para la determinación de tiempo óptimo de contacto de compuesto de cáscara de naranja – magnetita

Comparaciones en parejas de Tukey

Agrupar información utilizando el método de Tukey y una confianza de 95%

Factor N Media Agrupación

180	2	93,626	A
120	2	92,9523	A
60	2	91,8887	A
45	2	86,451	B
30	2	79,145	C
15	2	70,8549	D
10	2	55,64	E
5	2	29,364	F

Las medias que no comparten una letra son significativamente diferentes.

Pruebas simultáneas de Tukey para diferencias de las medias

Diferencia de niveles	Diferencia de las medias	EE de diferencia	IC de 95%	Valor T	Valor p ajustado
10 - 5	26,272	0,888	(22,754; 29,790)	29,57	0,000
15 - 5	41,491	0,888	(37,973; 45,009)	46,70	0,000
30 - 5	49,781	0,888	(46,263; 53,299)	56,03	0,000
45 - 5	57,087	0,888	(53,570; 60,605)	64,26	0,000
60 - 5	62,525	0,888	(59,007; 66,043)	70,38	0,000
120 - 5	63,588	0,888	(60,071; 67,106)	71,57	0,000
180 - 5	64,262	0,888	(60,745; 67,780)	72,33	0,000
15 - 10	15,219	0,888	(11,701; 18,737)	17,13	0,000
30 - 10	23,509	0,888	(19,991; 27,027)	26,46	0,000
45 - 10	30,815	0,888	(27,297; 34,333)	34,69	0,000
60 - 10	36,252	0,888	(32,735; 39,770)	40,81	0,000
120 - 10	37,316	0,888	(33,798; 40,834)	42,00	0,000
180 - 10	37,990	0,888	(34,472; 41,508)	42,76	0,000
30 - 15	8,290	0,888	(4,772; 11,808)	9,33	0,000
45 - 15	15,596	0,888	(12,078; 19,114)	17,56	0,000
60 - 15	21,034	0,888	(17,516; 24,552)	23,68	0,000
120 - 15	22,097	0,888	(18,579; 25,615)	24,87	0,000
180 - 15	22,771	0,888	(19,253; 26,289)	25,63	0,000
45 - 30	7,306	0,888	(3,788; 10,824)	8,22	0,001
60 - 30	12,744	0,888	(9,226; 16,261)	14,34	0,000
120 - 30	13,807	0,888	(10,289; 17,325)	15,54	0,000
180 - 30	14,481	0,888	(10,963; 17,999)	16,30	0,000
60 - 45	5,437	0,888	(1,919; 8,955)	6,12	0,004
120 - 45	6,501	0,888	(2,983; 10,019)	7,32	0,001
180 - 45	7,175	0,888	(3,657; 10,693)	8,08	0,001
120 - 60	1,064	0,888	(-2,454; 4,582)	1,20	0,912
180 - 60	1,738	0,888	(-1,780; 5,256)	1,96	0,555
180 - 120	0,674	0,888	(-2,844; 4,192)	0,76	0,991

Nivel de confianza individual = 99,58%

Comparación en parejas de Tukey para la determinación de tiempo óptimo de contacto de compuesto de cáscara de plátano – magnetita

Comparaciones en parejas de Tukey

Agrupar información utilizando el método de Tukey y una confianza de 95%

Factor N	Media	Agrupación
180	2 89,2138	A
120	2 89,0341	A
60	2 85,901	B
45	2 82,049	C
30	2 76,5516	D
15	2 64,9970	E
10	2 42,526	F
5	2 27,699	G

Las medias que no comparten una letra son significativamente diferentes.

Pruebas simultáneas de Tukey para diferencias de las medias

Diferencia de niveles	Diferencia de las medias	EE de diferencia	IC de 95%	Valor T	Valor p ajustado
10 - 5	14,827	0,289	(13,682; 15,972)	51,27	0,000
15 - 5	37,298	0,289	(36,153; 38,443)	128,98	0,000
30 - 5	48,853	0,289	(47,707; 49,998)	168,93	0,000
45 - 5	54,350	0,289	(53,205; 55,496)	187,95	0,000
60 - 5	58,202	0,289	(57,057; 59,347)	201,27	0,000
120 - 5	61,335	0,289	(60,190; 62,480)	212,10	0,000
180 - 5	61,515	0,289	(60,370; 62,660)	212,72	0,000
15 - 10	22,471	0,289	(21,325; 23,616)	77,70	0,000
30 - 10	34,025	0,289	(32,880; 35,170)	117,66	0,000
45 - 10	39,523	0,289	(38,378; 40,668)	136,67	0,000
60 - 10	43,375	0,289	(42,229; 44,520)	149,99	0,000
120 - 10	46,508	0,289	(45,363; 47,653)	160,83	0,000
180 - 10	46,687	0,289	(45,542; 47,832)	161,45	0,000
30 - 15	11,555	0,289	(10,409; 12,700)	39,96	0,000
45 - 15	17,052	0,289	(15,907; 18,198)	58,97	0,000
60 - 15	20,904	0,289	(19,759; 22,049)	72,29	0,000
120 - 15	24,037	0,289	(22,892; 25,182)	83,12	0,000
180 - 15	24,217	0,289	(23,072; 25,362)	83,74	0,000
45 - 30	5,498	0,289	(4,353; 6,643)	19,01	0,000
60 - 30	9,349	0,289	(8,204; 10,495)	32,33	0,000
120 - 30	12,483	0,289	(11,337; 13,628)	43,17	0,000
180 - 30	12,662	0,289	(11,517; 13,807)	43,79	0,000
60 - 45	3,852	0,289	(2,706; 4,997)	13,32	0,000
120 - 45	6,985	0,289	(5,840; 8,130)	24,15	0,000
180 - 45	7,164	0,289	(6,019; 8,309)	24,77	0,000
120 - 60	3,133	0,289	(1,988; 4,278)	10,83	0,000
180 - 60	3,313	0,289	(2,168; 4,458)	11,46	0,000
180 - 120	0,180	0,289	(-0,965; 1,325)	0,62	0,997

Nivel de confianza individual = 99,58%