



industriales
etsii

**Escuela Técnica
Superior
de Ingeniería
Industrial**

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA
Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial

**Activación de residuos agroalimentarios para
su empleo como adsorbentes de nitratos en
aguas**

TRABAJO FIN DE MÁSTER

**Master en Ingeniería Ambiental y Procesos
Sostenibles**

Autor: Diana Marcela Benavides Pasachoa

Director: José Manuel Moreno Angosto

Codirector: José Antonio Fernández López

Cartagena, Julio de 2021



**Universidad
Politécnica
de Cartagena**

Tabla de contenido

1	Introducción	6
1.1	Métodos de eliminación de nitratos en agua	6
1.1.1	Osmosis inversa	6
1.1.2	Electrodialisis.....	7
1.1.3	Resinas de intercambio	8
1.1.4	Desnitrificación biológica	10
1.1.5	Reducción química	11
1.1.6	Adsorción	12
1.2	Caracterización de la biomasa residual de la industria cítrica	14
1.2.1	Cultivo de cítricos	14
1.2.2	Características y composición de los residuos.....	15
1.3	Residuos agroalimentarios y su aprovechamiento	21
1.3.1	Problemática de los residuos y enfoques de valorización	21
1.3.2	Aprovechamiento de residuos de la industria cítrica	23
2	Justificación y Objetivos.....	31
3	Materiales y Métodos.....	33
3.1	Acondicionamiento de la biomasa	33
3.2	Activación de la biomasa	35
3.2.1	Modificación química	35
3.2.2	Caracterización de la biomasa funcionalizada	37
3.3	Preparación de las soluciones de nitratos.....	37
3.4	Método de Taguchi	39
3.5	Estudio cinético	43
3.6	Estudio de isotermas de adsorción	43
4	Resultados y Discusión.....	45
4.1	Caracterización de la biomasa activada.....	45
4.2	Determinación de los parámetros óptimos para la bioadsorción de Nitratos (NO_3^-) 46	
4.3	Estudio Cinético.....	50
4.3.1	Ecuación de velocidad de pseudo primer orden	51
4.3.2	Ecuación de velocidad de pseudo segundo orden.....	52
4.3.3	Ecuación de Elovich	53
4.4	Estudio de Isotermas de Adsorción	55
4.4.1	Modelo de Langmuir.....	56

4.4.2	Modelo de Freundlich	58
4.4.3	Modelo de Temkin	59
4.4.4	Modelo de Elovich	60
4.4.5	Modelo Dubinin- Radushkevich	61
4.5	Comparación de la capacidad de adsorción de Nitratos (NO_3^-) de diferentes biomásas.....	64
5	Conclusiones	65
6	Bibliografía.....	66

Lista de Tablas

Tabla 1-1.	Principales constituyentes de diferentes residuos de cítricos	17
Tabla 1-2.	Rango o valor medio de la composición físico-química de diferentes residuos de cítricos	18
Tabla 1-3.	Análisis aproximado y definitivo de diferentes cáscaras de cítricos.....	18
Tabla 1-4.	Composición de diferentes cáscaras de cítricos	18
Tabla 1-5.	Propiedades físicas de diferentes cáscaras de cítricos	19
Tabla 1-6.	Punto de carga cero y pH superficial de diferentes cáscaras de cítricos	19
Tabla 1-7.	Cargas superficial de diferentes cáscaras de cítricos.....	20
Tabla 1-8.	Picos espectroscopía de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR) de diferentes cáscaras de cítricos.....	20
Tabla 1-9	Aplicaciones de residuos cítricos en el sector alimentario.....	26
Tabla 1-10	Aplicaciones de residuos cítricos en el sector cosmético	28
Tabla 1-11	Aplicaciones de residuos cítricos en el sector sanitario y farmacéutico.....	28
Tabla 1-12	Aplicaciones de residuos cítricos en el desarrollo de materiales ambientalmente sostenibles.....	29
Tabla 3-1.	Factores y niveles de estudio.....	40
Tabla 3-2.	Ensayos definidos por el método Taguchi.....	40
Tabla 3-3.	Ejemplo tabulación de resultados para el método Taguchi	41
Tabla 3-4.	Ejemplo de tabulación de medias de la relación señal/ ruido (S/N)	42
Tabla 3-5.	Parámetros para el estudio cinético	43
Tabla 3-6.	Parámetros para el estudio de isotermas de adsorción.....	44
Tabla 4-1.	Factores y niveles de estudio.....	46
Tabla 4-2.	Ensayos definidos por el método Taguchi.....	47
Tabla 4-3.	Resultados de los ensayos definidos por el método Taguchi	47
Tabla 4-4.	Valores de respuesta de las relaciones señal/ruido (S/N) para la capacidad de adsorción q_e (mg NO_3^- /g).....	47
Tabla 4-5.	Valores de respuesta de las medias para la capacidad de adsorción q_e (mg NO_3^- /g).....	48
Tabla 4-6.	Niveles óptimos para cada factor	49
Tabla 4-7.	Resultados para los parámetros óptimos	49
Tabla 4-8.	Resultados del estudio cinético.....	50
Tabla 4-9.	Resumen de los resultados de los modelos cinéticos estudiados	54
Tabla 4-10.	Resultados del estudio de isotermas de adsorción	55

Tabla 4-11. Resultados del estudio de isothermas de adsorción	63
Tabla 4-12. Capacidad de adsorción de nitratos (NO_3^-) por diferentes biombras funcionalizadas	64

Lista de Figuras

Figura 1-1. Esquema de un proceso típico de filtración por membrana.....	6
Figura 1-2. Esquema de un módulo de ósmosis inversa enrollado en espiral	7
Figura 1-3. Representación de un proceso de electrodiálisis	8
Figura 1-4. Resinas de intercambio iónico	9
Figura 1-5. Ciclo del nitrógeno	10
Figura 1-6. Reducción química del nitrato.....	11
Figura 1-7. Etapas de proceso de adsorción.....	12
Figura 1-8. Esquema del proceso de adsorción.....	13
Figura 1-9. Comparación de algunas tecnologías de eliminación de nitratos.	13
Figura 1-10. Frutas cítricas producidas y procesadas en el mundo.....	15
Figura 1-11. Morfología de los cítricos	16
Figura 1-12. Enfoques para la valorización de residuos agroalimentarios.....	23
Figura 1-13. Resumen de la utilización de subproductos cítricos hacia la economía circular	24
Figura 1-14. Aplicaciones de los subproductos cítricos en diversos sectores	24
Figura 1-15. La ruta global de valorización de residuos de cáscara de cítricos, según la jerarquía de residuos alimentarios	25
Figura 1-16. Esquema de la cadena de procesamiento de residuos de cítricos.....	26
Figura 3-1. Procedimiento general del acondicionamiento de la biomasa	33
Figura 3-2. Procedimiento general para la modificación de la biomasa.....	35
Figura 3-3. Procedimiento general para la preparación de soluciones de nitrato (NO_3^-)..	38
Figura 3-3. Pasos para el diseño de experimentos empleando el método de Taguchi.....	39
Figura 4-1. Microfotografías (SEM) de la cáscara de naranja funcionalizada con aminas.45	
Figura 4-2. Espectros FTIR de la cáscara de naranja sin y con modificación química	46
Figura 4-3. Gráfica de efectos principales de las relaciones señal ruido (S/N) para la capacidad de adsorción q_e ($\text{mg NO}_3^-/\text{g}$).....	48
Figura 4-4. Gráfica de efectos principales de las medias para la capacidad de adsorción q_e ($\text{mg NO}_3^-/\text{g}$).....	49
Figura 4-5. Resultados del estudio cinético para la adsorción de nitratos (NO_3^-) con cáscara de naranja funcionalizada con aminas.....	51
Figura 4-6. Ecuación de velocidad de pseudo primer orden.....	52
Figura 4-7. Ecuación de velocidad de pseudo segundo orden	53
Figura 4-8. Ecuación de velocidad de Elovich.....	54
Figura 4-9. Resultados del estudio de las isothermas de adsorción de nitratos (NO_3^-) con cáscara de naranja funcionalizada con aminas.....	56
Figura 4-10. Modelo lineal de la isoterma de Langmuir	57
Figura 4-11. Modelo lineal de la isoterma de Freundlich	58
Figura 4-12. Modelo lineal de la isoterma de Temkin	60
Figura 4-13. Modelo lineal de la isoterma de Elovich	61
Figura 4-14. Modelo lineal de la isoterma de Dubinin- Radushkevich	62

Lista de Fotografías

Fotografía 3-1 Residuo agroalimentario- Cáscara de naranja fresca	34
Fotografía 3-2 Horno.....	34
Fotografía 3-3 Residuo agroalimentario- Cáscara de naranja seca.....	34
Fotografía 3-4 Equipos empleados para triturar y tamizar.....	34
Fotografía 3-5 Montaje experimental para la modificación de la biomasa	36
Fotografía 3-6 Montaje experimental para la filtración de la biomasa modificada.....	36
Fotografía 3-7 Biomasa modificada, (a) fracción 0,2-0,5 mm, (b) fracción 0,5-0,8 mm; (c) fracción 0,8-1,0 mm	37
Fotografía 3-8 Equipo para medición de pH.....	38
Fotografía 3-8 Montaje experimental para los experimentos definidos por el método Taguchi.....	43
Fotografía 3-9 Filtro de membrana de fibra de vidrio/poliamida con tamaño de poro de 0,45 μm	44
Fotografía 3-10 Equipo para medición de nitratos LAQUAtwin-NO3-11	44

Lista de Ecuaciones

Ecuación 1-1. Reacción Intercambio Catiónico	9
Ecuación 1-2. Reacción Intercambio Aniónico	9
Ecuación 1-3.Reacción Intercambio de nitrato (NO_3^-)	10
Ecuación 1-4. Regeneración de la resina.....	10
Ecuación 3-1. Capacidad de adsorción.....	41
Ecuación 3-2. Cálculo de la tasa S/N según “el más grande, el mejor”	41
Ecuación 3-3. Cálculo de la media de la relación señal/ ruido (S/N)	42
Ecuación 4-1. Ecuación lineal de velocidad de pseudo primer orden.....	51
Ecuación 4-2. Ecuación lineal de velocidad de pseudo segundo orden	52
Ecuación 4-3. Ecuación lineal de Elovich.....	53
Ecuación 4-4. Isoterma de Langmuir linealizada.....	56
Ecuación 4-5. Isoterma de Freundlich linealizada	58
Ecuación 4-6. Isoterma de Temkin linealizada	59
Ecuación 4-7. Isoterma de Elovich linealizada	60
Ecuación 4-8. Isoterma de Dubinin- Radushkevich linealizada	61

1 Introducción

1.1 Métodos de eliminación de nitratos en agua

El nitrato (NO_3^-) es un ion estable y altamente soluble en agua, por lo cual no puede eliminarse mediante técnicas convencionales de tratamiento de agua, precisa entonces para su depuración métodos como ósmosis inversa, el intercambio iónico, la electrodiálisis y métodos químicos y biológicos que se explican brevemente a continuación.

1.1.1 Ósmosis inversa

La ósmosis inversa o hiperfiltración es utilizada para remover solutos de bajo peso molecular como las sales inorgánicas y pequeñas moléculas orgánicas como el cloruro de sodio y la glucosa respectivamente. Este proceso consiste en aplicar una presión mayor a la presión osmótica en donde hay mayor contenido de soluto, además existe una membrana semipermeable que permite la migración del agua de una solución de mayor concentración a una de menor concentración, generando así la retención del soluto en la solución de mayor concentración (Medina Roa, 2017).

La presión requerida aumenta en proporción directa a la concentración de sales, las cuales pueden presentarse de cualquier forma incluyendo nitratos de los cuales se han evidenciado tasas de eliminación superiores al 93% para los sistemas de ósmosis inversa. Además, se han determinado costos operativos y requisitos de espacio menores a los de las plantas de intercambio iónico equivalentes (Mohsenipour et al., 2014).

Como se observa en la **Figura 1-1**, el agua a tratar se bombea a alta presión a través del módulo de membrana y el agua limpia se recoge como permeado quedando el material no deseado en el líquido retenido; la concentración de material retenido aumenta con el tiempo generando así una obstrucción de la membrana por eso es importante realizar un retro lavado periódico con gas o agua a presión y así evitar esto.

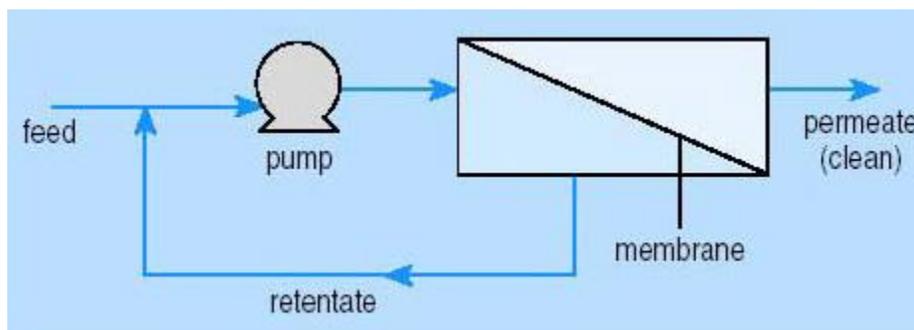


Figura 1-1. Esquema de un proceso típico de filtración por membrana

Fuente:(The Open University, 2018)

Por otra parte en la **Figura 1-2** muestra un esquema de un sistema de ósmosis inversa, precisando que para la eliminación de nitratos se requieren presiones entre 300 y 1500 psi y membranas de acetato de celulosa, poliamidas y materiales compuestos (Archna et al., 2012).

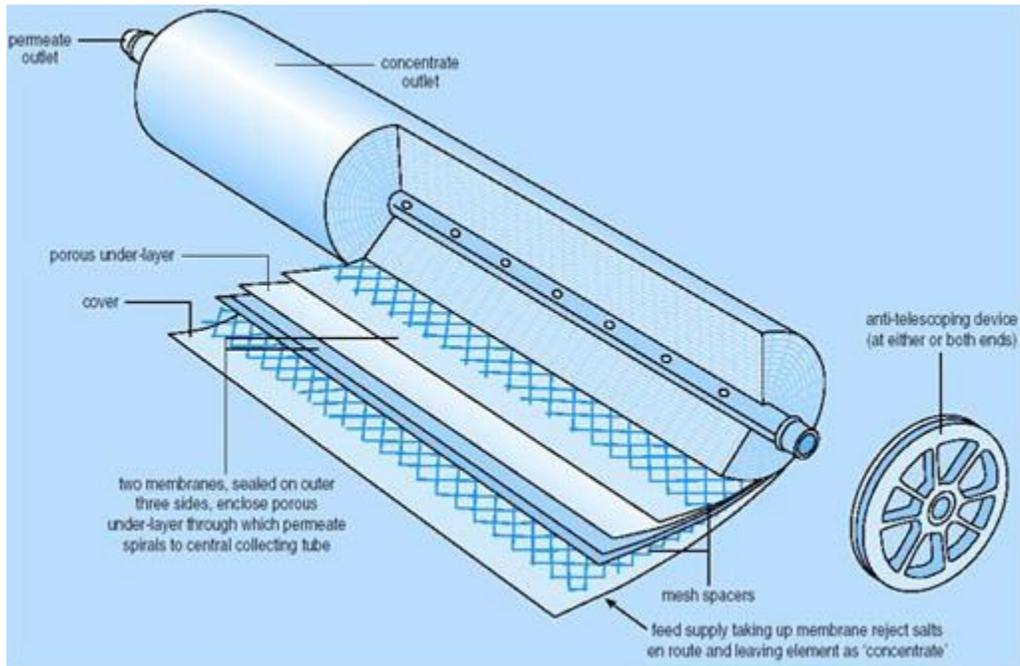


Figura 1-2. Esquema de un módulo de ósmosis inversa enrollado en espiral

Fuente:(The Open University, 2018)

1.1.2 Electrodiálisis

La electrodiálisis es un proceso utilizado en la industria con varias aplicaciones las cuales van desde los alimentos hasta el tratamiento de aguas por ser esta más económica y competitiva a diferencia de la osmosis inversa utilizada en la desalinización de aguas salobres. La electrodiálisis consta de un proceso de membrana generado por diferencia en el potencial eléctrico de una pila de membranas, en el que los compuestos cargados son eliminados de una solución (Van der Bruggen, 2015).

En el proceso de electrodiálisis se utilizan dos tipos de membranas una de intercambio aniónico y otra de intercambio catiónico, las membranas se ubican de forma alternada una catiónica y luego una aniónica y así respectivamente formando el módulo de electrodiálisis, entre cada membrana se coloca una malla que sirve de separador y genera canales de flujo por los que fluyen las soluciones mejorando así la transferencia de iones y al mismo tiempo sirve de soporte de membranas.

Además, en cada extremo de la pila de membranas se utiliza una diferencia de potencial eléctrico por medio de electrodos que será bombeado a través de la pila. Entonces, los

cationes viajan en la dirección del cátodo cargado negativamente hasta la primera membrana de intercambio catiónico ya que la siguiente membrana al ser de intercambio aniónico impide que el catión migre más allá (Medina Roa, 2017). Finalmente, los aniones migran hacia la dirección del ánodo cargado positivamente logrando así viajar a través de la primera membrana de intercambio aniónico. Un ejemplo de este proceso se presenta en la **Figura 1-3**, precisando que para la eliminación de nitratos con este método se logran eficiencias del 76% (Mohsenipour et al., 2014).

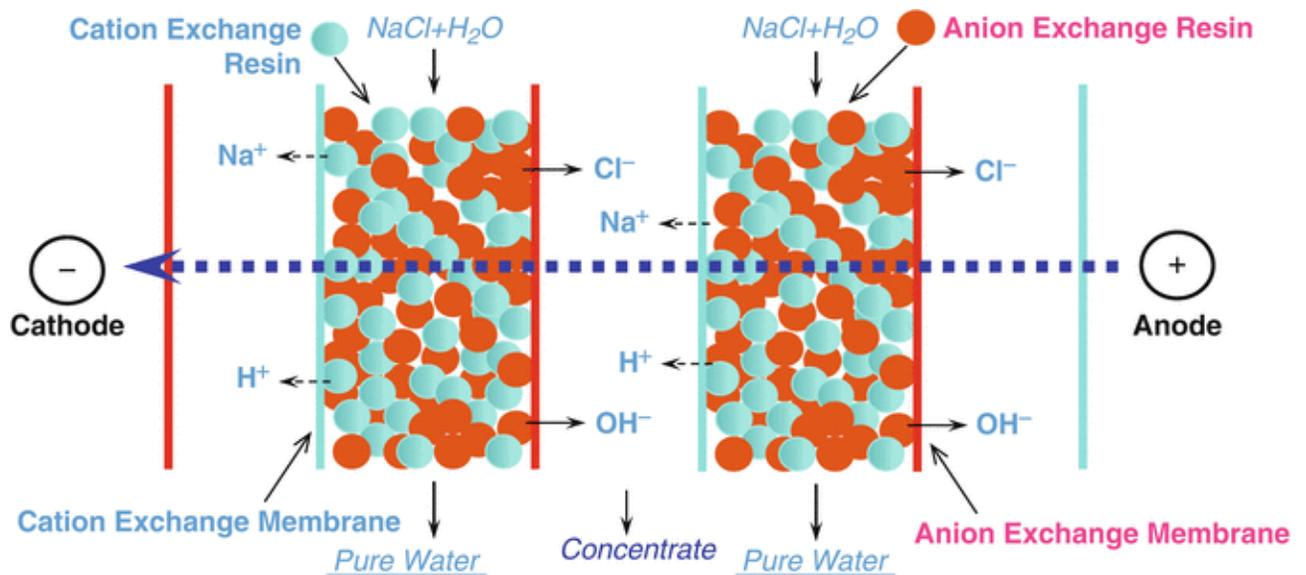


Figura 1-3. Representación de un proceso de electrodiálisis

Fuente: (Yamanaka, 2015)

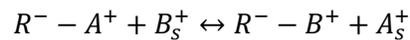
1.1.3 Resinas de intercambio

El intercambio iónico es una operación de separación de especies iónicas disueltas que se fundamenta en la transferencia de materia fluido-sólido, en el proceso la especie iónica se transfiere desde la fase líquida hacia un material intercambiador sólido, en el que sustituyen a otros iones del mismo signo eléctrico, que a su vez pasan a la fase líquida.

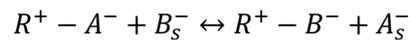
El proceso implica diferentes etapas de difusión, adsorción, atracción electrostática y equilibrio ácido-base. Además, es un proceso reversible, pues no se generan transformaciones químicas en las especies iónicas que intervienen ni en el material intercambiador, por tanto, se puede desplazar el equilibrio en sentido contrario para recuperar la forma química original del intercambiador sólido, esta posibilidad (reutilizar una y otra vez el material) hace del proceso de intercambio iónico interesante para diferentes aplicaciones, por ejemplo al buscar eliminar determinada especie iónica líquida, esta especie iónica se puede concentrar en fase sólida y por tanto lograr su separación (Ruiz, 2015).

Como existen diferentes etapas en el proceso, la eficiencia del mismo dependerá de diversos factores como la concentración de iones, la temperatura, el pH del fluido, la afinidad de la resina por un ion en particular y la difusión del ion a través de la resina.

De esta manera, se pueden presentar dos situaciones, 1. el intercambiador iónico tiene en su estructura especies con carga negativa y por tanto es capaz de retener e intercambiar iones cargados positivamente, o 2. el intercambiador iónico tiene en su estructura especies con carga positiva y por tanto es capaz de retener e intercambiar iones cargados negativamente (Ruiz, 2015). En el primer caso se lleva a cabo la reacción de intercambio catiónico que se observa en la **Ecuación 1-1** mientras que en el segundo caso se lleva a cabo la reacción de intercambio aniónico que se presenta en la **Ecuación 1-2**. Es importante aclarar que si bien en las ecuaciones se presenta el catión y anión como monovalentes estos pueden tener diferentes cargas.



Ecuación 1-1. Reacción Intercambio Catiónico



Ecuación 1-2. Reacción Intercambio Aniónico

Donde

R^- = Intercambiador catiónico

A^+ = Catión intercambiable del sólido

B_s^+ = Catión intercambiable de la disolución que pasa por el sólido

R^+ = Intercambiador aniónico

A^- = Anión intercambiable del sólido

B_s^- = Anión intercambiable de la disolución que pasa por el sólido

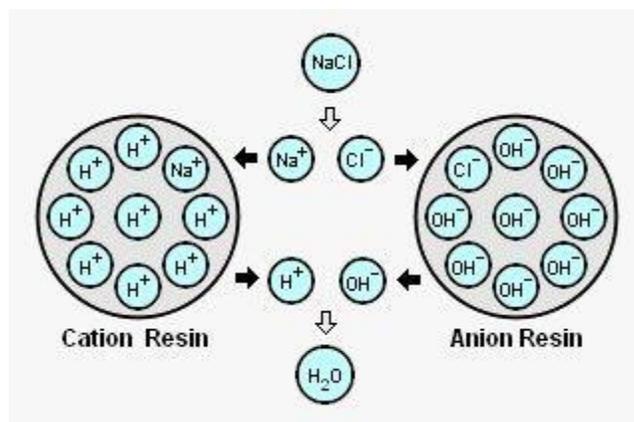
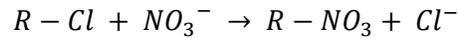


Figura 1-4. Resinas de intercambio iónico

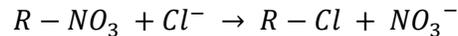
Fuente: (Yamanaka, 2015)

Específicamente para el proceso de eliminación de nitratos se emplea una resina catiónica, como se observa en la **Figura 1-4** el nitrato (NO_3^-) es reemplazado por el cloruro de la resina (Mohsenipour et al., 2014).



Ecuación 1-3. Reacción Intercambio de nitrato (NO_3^-)

Posteriormente, la resina de cloruro agotada se regenera con una solución de salmuera rica en sal (NaCl) que elimina el nitrato de la superficie de la resina y lo reemplaza con cloruro nuevamente como se observa en la **Ecuación 1-4**.



Ecuación 1-4. Regeneración de la resina

1.1.4 Desnitrificación biológica

En un proceso de eliminación de nitrógeno convencional, las aguas residuales pasan por el proceso de nitrificación y luego por el proceso de desnitrificación. La nitrificación es la oxidación biológica de amoníaco o amonio a nitrito seguida de oxidación de nitrito a nitrato; sin embargo, la desnitrificación reduce el nitrato y finalmente produce N_2 a través de una serie de productos intermedios de óxido de nitrógeno gaseoso. La desnitrificación biológica es el único proceso que se dirige directamente al nitrato y no cambia la concentración de otros iones. Por estas razones, el tratamiento biológico representa una técnica rentable para eliminar el ion nitrato del agua contaminada (Shrimali & Singh, 2001)

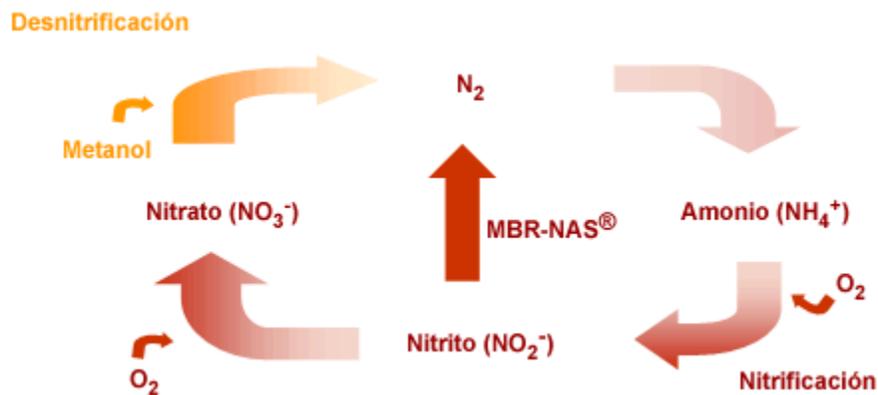


Figura 1-5. Ciclo del nitrógeno

Fuente: (Rahimi et al., 2020)

Entonces, la desnitrificación biológica se basa en el proceso heterótrofo que ocurre en la zona anóxica en el tratamiento de aguas residuales. En condiciones anóxicas (sin oxígeno molecular), las bacterias desnitrificantes son capaces de utilizar el oxígeno químicamente unido en el nitrato como aceptor de electrones terminales. En el tratamiento del agua, las bacterias primero consumen el oxígeno disuelto en el agua antes que el oxígeno en el nitrato y crean una demanda adicional de materia carbonosa. Por tanto, se debe agregar carbono orgánico al agua ya que la mayoría de los suministros de agua contienen

concentraciones relativamente bajas; el pH óptimo del proceso está en la región de 7.5. También se necesita una concentración de trazas de fosfato para ayudar al crecimiento bacteriano, y debe agregarse si no está presente en el agua. El proceso es sensible a la temperatura y las velocidades de reacción disminuyen notablemente por debajo de aproximadamente 8 ° C.

Este proceso biológico se lleva a cabo habitualmente en reactores de lecho fluidizado o de lecho fijo de flujo ascendente o descendente donde el crecimiento biológico se sustenta físicamente en un medio. La arena fina se usa comúnmente en los reactores de lecho fluidizado , mientras que un medio poroso como la arcilla expandida se usa en los reactores de lecho fijo (Brandt et al., 2017).

1.1.5 Reducción química

El proceso de reducción química intenta reducir el nitrato a amoníaco o nitrógeno (N₂), mediante la aplicación de diferentes agentes reductores como hidrogeno (H₂), ácido fórmico, entre otros. Es decir, este método sigue el mismo proceso que el de la eliminación biológica explicada anteriormente con la diferencia de que se produce además amoniaco. Ahora bien, teniendo en cuenta que el amonio es el principal producto, y se genera poco nitrógeno (N₂) se emplean catalizadores que permitan obtener máxima selectividad hacia el nitrógeno gaseoso.

Como se mencionó anteriormente, la conversión de nitrato depende en gran medida de las actividades catalíticas de los catalizadores. Se han empleado catalizadores bimetalicos que consisten comúnmente en un metal noble (Pd, Pt y Rh) y un metal de transición promotor (Cu, Ni, Fe, Sn e In). Siendo los catalizadores cargados con Pd-Cu ampliamente recomendados debido a su alta tasa de reducción de nitratos y selectividad de nitrógeno (N₂) (Song et al., 2020).

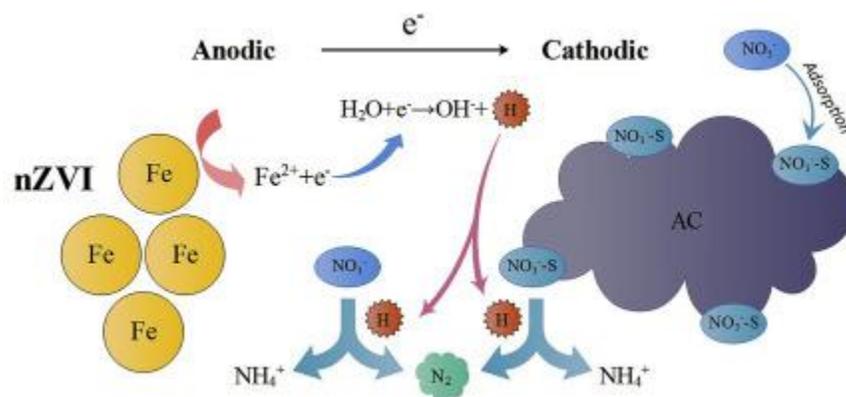


Figura 1-6. Reducción química del nitrato

Fuente: (Song et al., 2020)

Se suelen emplear metales de valencia cero debido a su tendencia a la donación de electrones pueden degradar varias sustancias químicas, incluidos los aniones, mediante reducción. Por ejemplo, se describió un proceso químico en el que se utilizó polvo de aluminio (malla 350) para reducir el nitrato (100 mg/L) en amoníaco, nitrógeno y nitrito eficientemente (Shrimali & Singh, 2001).

1.1.6 Adsorción

La adsorción, es un fenómeno de superficie por el cual los adsorbatos presentes en un fluido (líquido o gas), son atraídos hacia una superficie sólida (adsorbente) que se caracteriza por tener sitios activos que son capaces de interactuar con solutos y forma uniones a través de enlaces físicos o químicos relacionado con sus propiedades específicas (Loebenstein, 1962). La selectividad del adsorbente, entre el adsorbato o soluto y el fluido portador, hace posible la separación de ciertos componentes presentes en el fluido. En forma similar, la operación inversa, llamada desorción, supone la transferencia de una o varias especies adsorbidas en partículas sólidas a una fase fluida (líquido o gas), según la finalidad de la aplicación puede requerir cuatro etapas:



Figura 1-7. Etapas de proceso de adsorción

Primero ocurre el contacto del adsorbente con el fluido de alimentación que contiene el soluto a separar. Luego, se genera una unión del solutos presentes en la fase fluida, con la superficie del adsorbente. Posteriormente, se da la separación del fluido de alimentación utilizando un medio que no provoque la desorción del soluto de interés. Finalmente, se da la recuperación del soluto utilizando un fluido que favorezca su desorción.

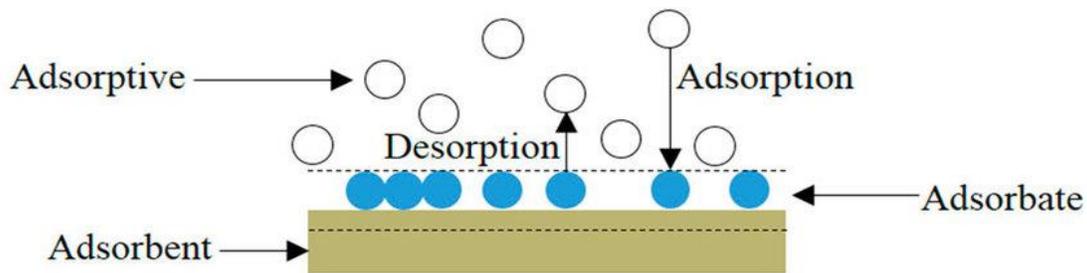


Figura 1-8. Esquema del proceso de adsorción

Fuente: (Ameri et al., 2020)

En las últimas aplicaciones de adsorción se han utilizado adsorbentes preparados a partir de diferentes materiales de desecho (por ejemplo, desechos agrícolas) para eliminar los contaminantes del agua, con un rendimiento dual definitivo en la gestión de los flujos de desechos y la purificación del agua (Fatima et al., 2021), sin olvidar que también se pueden emplear carbón activado, zeolitas, arcillas, entre otros. Siendo este uno de los métodos más importantes para la eliminación de nitratos (NO_3^-) de aguas, ya que es eficiente, su aplicación es práctica, rentable, operativa, es ecológico y sus costos son relativamente bajo (Alsewaileh et al., 2019).

Finalmente, en la **Figura 1-9** se presenta una comparación de las técnicas mencionadas anteriormente.

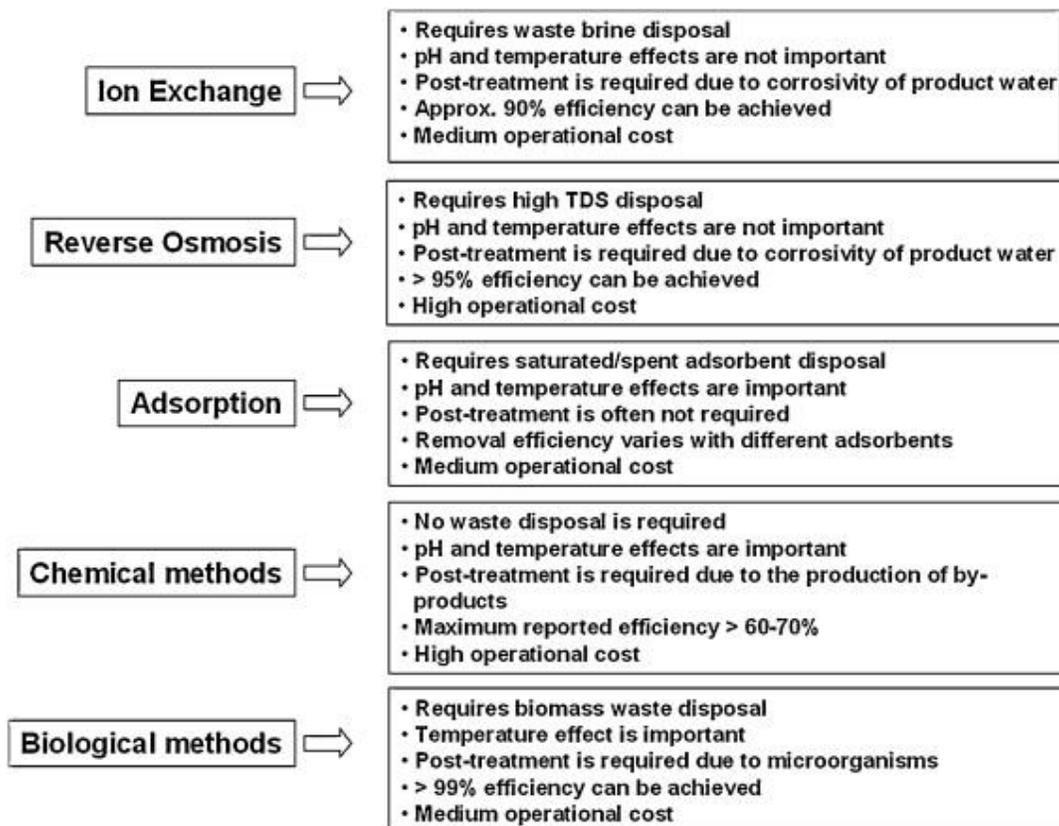


Figura 1-9. Comparación de algunas tecnologías de eliminación de nitratos.

Fuente: (Ameri et al., 2020)

1.2 Caracterización de la biomasa residual de la industria cítrica

1.2.1 Cultivo de cítricos

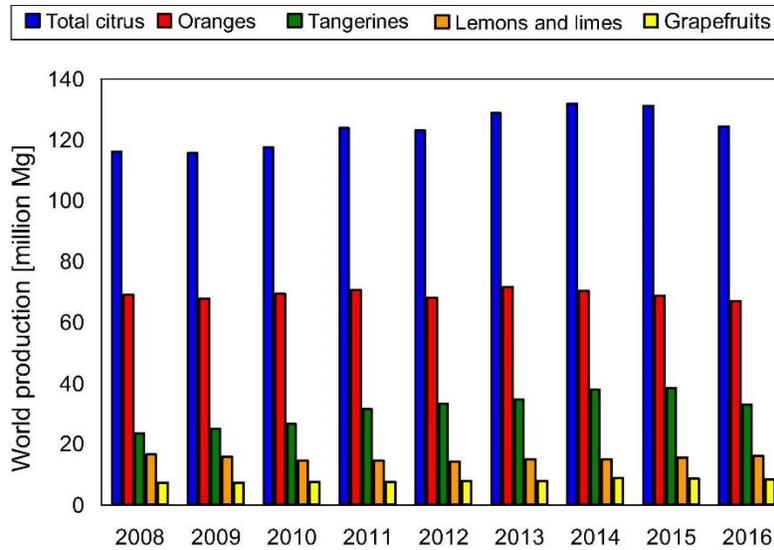
Los cítricos son el cultivo más grande del mundo, con una producción de alrededor de 150 millones de toneladas por año, si bien son cultivados en al menos 135 países, la mayor parte es producida en Asia (44%), Europa (20 %) y Sudamérica (18%) (Li et al., 2021, (Teigiserova et al., 2021). Específicamente Brasil, China, India, México, España y EE. UU. producen más de dos tercios de los cítricos del mundo (Zema et al., 2018).

Los cítricos pertenecen a la familia Rutaceae, que incluye 40 especies, de las cuales las más son naranjas, mandarinas, pomelos, limones, limones dulces, tangelos y kumquats. (Nateghpour et al., 2021), representando casi el 98% de los cultivos industrializados y siendo la naranja el cultivo más importante con el 82% del total cultivado (Wang et al., 2015).

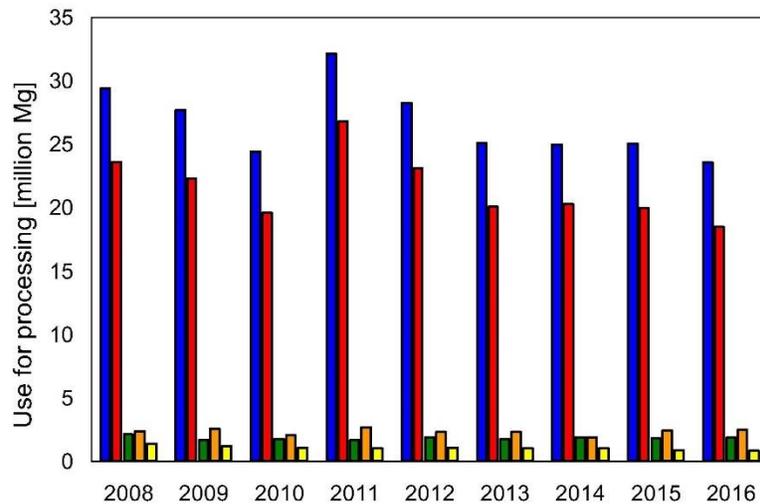
Los cítricos tienen diversas aplicaciones en la industria de alimentos, cosméticos y perfumes gracias a su sabor y aroma (Nateghpour et al., 2021). En la industria de alimentos aproximadamente el 26% de los cítricos se utilizan para hacer jugo, durante el procesamiento de frutas cítricas, las cáscaras son el subproducto principal y una carga potencial para el medio ambiente sin un tratamiento adicional (Wang et al., 2015). Entre el 50-60% de la masa de la fruta permanece después del procesamiento (cáscara, semillas y residuos de la membrana), estimando que anualmente los desechos de cítricos creados por las industrias de procesamiento de alimentos superan los 54 millones de toneladas en todo el mundo (Teigiserova et al., 2021).

En la **Figura 1-10** se presenta la producción mundial de cítricos y la cantidad de cítricos que fue usada industrialmente en toneladas (Mg) entre 2008 y 2016.

Ahora bien, la caracterización química de los cítricos muestra que alrededor del 87% de los cítricos es agua, mientras que el 13% restante se compone de varios componentes (10% minerales, 5% aceites esenciales, 3% grasas, 9% proteínas, 11% fibras, 16% ácidos cítricos, 21% de pectinas, 10% de glucósidos y 15% de pentosanos) (Zema et al., 2018). Entonces, los frutos cítricos y sus extractos son una rica fuente de minerales esenciales y compuestos fitoquímicos, como carotenoides, flavonoides, alcaloides, cumarinas, aceites esenciales, compuestos fenólicos, ácido ascórbico y pectina (Nateghpour et al., 2021), además son fuentes de vitamina C, fibra dietética, potasio, ácido fólico, calcio, tiamina, niacina, vitamina B6, fósforo, magnesio, cobre, riboflavina y ácido pantoténico (Kundu et al., 2021).



(a)



(b)

Figura 1-10. Frutas cítricas producidas y procesadas en el mundo

Fuente: (Zema et al., 2018)

1.2.2 Características y composición de los residuos

Como se mencionó anteriormente, el procesamiento de cítricos es una de las principales actividades económicas en el mundo, por lo cual se generan grandes cantidades de residuos entre los que se pueden encontrar: cascara, semillas y pulpas. En la **Figura 1-11**, se presentan la morfología general de los cítricos y posteriormente se detalla sobre los residuos generados en esta industria.

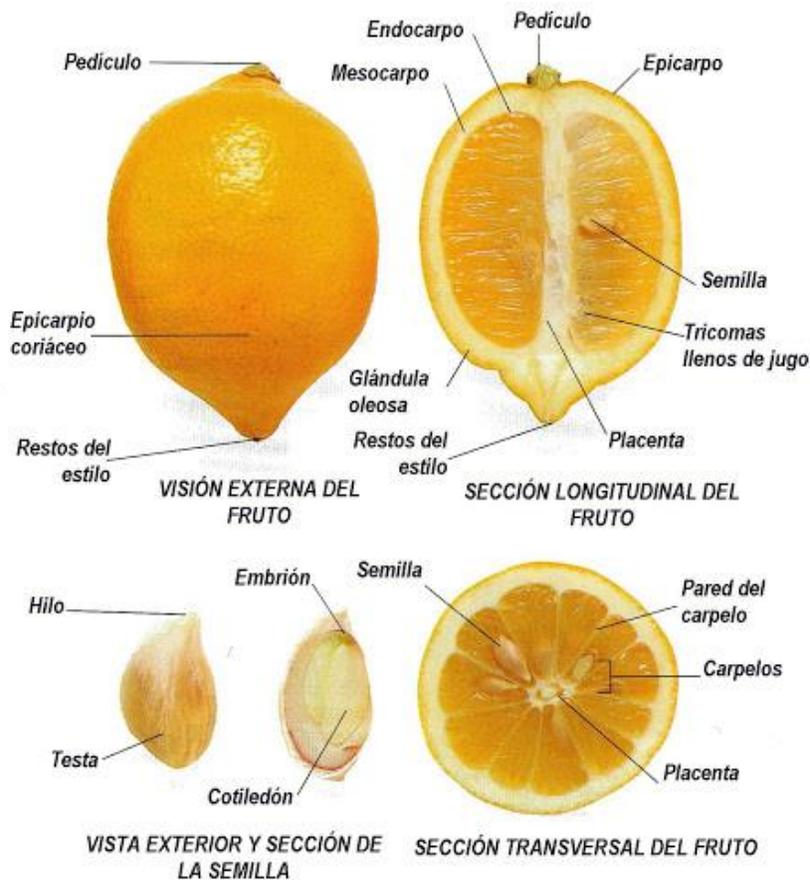


Figura 1-11. Morfología de los cítricos

Fuente: (García Brejio, 2003)

1.2.2.1 Cáscara de cítricos

Las cáscaras de los cítricos se componen de una capa blanca interior llamada albedo o mesocarpo y una piel exterior colorida llamada flavedo o epicarpio. Los aceites esenciales se encuentran principalmente en la parte de flavedo y están ausentes o presentes en cantidades mínimas en el albedo. Del total de sólidos de la fruta, la cáscara representa aproximadamente el 21% de la lima, 25-30% de la mandarina, 29-32% del limón, 40-46% del pomelo y hasta 42-52% de la naranja, mientras que la proporción de albedo y flavedo dependen de cada cítrico (Teigiserova et al., 2021).

Además, es una fuente de pectina, melaza y limoneno, generalmente la cáscara se seca se mezcla con pulpa seca y se vende como alimento para animales. Por otra parte, la cáscara de los cítricos contiene muchos compuestos biológicamente activos, como flavonoides, ácidos fenólicos, cumarinas, limonoides, terpenoides y carotenoides. Algunos de estos compuestos, como los ácidos fenólicos, flavonoides, cumarinas y carotenoides, tienen las concentraciones más altas en la cáscara de los cítricos que las otras partes de la fruta. La cantidad de estos compuestos bioactivos depende de la genética de la especie, así como de las condiciones climáticas. (Nateghpour et al., 2021).

1.2.2.2 Semillas

Las semillas representan entre el 2% y el 7% del peso total del cítrico. Son fáciles de separar durante el proceso de exprimido y el tratamiento adecuado puede reducir el grave problema de su eliminación. Además, las semillas de cítricos son una fuente potencial de proteínas, limonoides y compuestos fenólicos (eiotropina, hesperidina), lo que aumenta su posible reutilización. También son una fuente interesante de aceite, que oscila entre el 20% y el 40% en peso. La literatura muestra que la composición de ácidos grasos del aceite de semilla contiene ácidos grasos insaturados (ácido linolénico, ácido palmítico, ácido oleico y ácido esteárico), por lo que se considera un aceite saludable. En las últimas décadas, las semillas de cítricos se han utilizado comercialmente para producir aceite y harina, que también se utilizan para fabricar jabón, aceite comestible y biodiesel. Finalmente se podrían emplear en el desarrollo de alimentos funcionales gracias a los compuestos limonoides y compuestos fenólicos que contienen (Panwar et al., 2021).

1.2.2.3 Orujo

El orujo es un residuo sólido que contiene pulpa y semillas obtenidas después del prensado o procesamiento de frutos cítricos. Este tipo de residuo se caracteriza por su alto contenido de humedad y azúcares solubles, por lo que es fácilmente fermentado y degradado por microorganismos, entonces se requiere un manejo adecuado para reducir su impacto en el medio ambiente. Por otro lado, tienen un alto valor energético, bajo contenido en lignina y máxima digestibilidad, por lo que son muy utilizados como pienso. Además, también son una buena fuente de polifenoles (naringina, rutina, diosmina, hesperidina, naringina, neoerigina, ácido ferúlico), melaza, fibra dietética, pectina y aceites esenciales, extraíbles a escala industrial (Panwar et al., 2021).

Ahora bien, en la **Tabla 1-1**, se presentan ejemplos de los constituyentes de diferentes residuos de cítricos, además de sus composiciones físico- químicas que se aprecian en la **Tabla 1-2**.

Tabla 1-1. Principales constituyentes de diferentes residuos de cítricos

Variedad de cítricos	Peso fresco (%)	Cáscara (%) *	Segmento de membranas y sacos de jugo (%) *	Semillas (%)	Otros constituyentes (%)
Naranja	55,5	65,4	31,8	2,2	0,6
Mandarina	69,2	75,5	22,6	0,0	1,9
Mandarín	64,3	58,2	32,6	9,2	0,0
Toronja	62,2	65,1	33,3	1,6	0,0
Limón	62,1	69,6	25,0	5,3	0,1

*Sobre el peso en materia seca.

Fuente: (Zema et al., 2018)

Tabla 1-2. Rango o valor medio de la composición físico-química de diferentes residuos de cítricos

Parámetro	Unidad de medida	Residuos de cítricos secos	Residuos de cítricos húmedos	Residuos de cítricos ensilados
pH	-	-	3,9-4,3	3,0-3,1
Contenido de agua	%	10,0-14,2	72,5-87,0	78,0-88,7
Sólidos volátiles	%*	94,5-94,1	93,8-96,7	94,5-96,5
Proteína	%*	3,3-8,5	6,53-8,3	7,3-10,9
Grasa	%*	1,7-3,7	0,9-3,3	9,7
Fibra	%*	7,3-13,9	10,6-42,1	N/A
Fibra detergente neutra	%*	19,3-24,2	N/A	22,8
Fibra detergente ácido	%*	16,0-22,2	N/A	17,0-22,0
Almidón	%*	2,3	<1,0-2,9	N/A
Azúcar	%*	24,1-40,0	15,0-46,6	N/A

*Sobre el peso en materia seca.

Fuente: (Zema et al., 2018)

De igual forma de la **Tabla 1-3** a la **Tabla 1-8** se presentan diferentes análisis realizados puntualmente a la cáscara de residuos de naranja, lima y limón.

Tabla 1-3. Análisis aproximado y definitivo de diferentes cáscaras de cítricos

Biomasa	Análisis aproximado				Análisis definitivo				
	Húmeda (%)	Cenizas (%)	Materia volátil (%)	Carbono fijo (%)	N (%)	C (%)	H%	S%	O% (Por diferencia)
Naranja	7,91	5,25	86,70	0,14	1,15	38,91	6,19	0,11	53,64
Lima	7,58	4,32	86,54	1,56	0,64	38,51	6,20	0,10	54,55
Limón	6,1	5,40	87,16	1,34	1,27	40,33	5,96	0,19	52,52

Fuente: (Mandavgane et al., 2017)

Tabla 1-4. Composición de diferentes cáscaras de cítricos

	Naranja	Lima	Limón
Celulosa	9,21	20,8	23,1
Hemicelulosa	10,50	17,2	8,09
Lignina	0,84	8,9	7,6
Azúcares totales (sacarosa, glucosa, fructosa)	16,90	21,6	6,5

	Naranja	Lima	Limón
Proteína	6,50	-	7,0
Pectina	42,50	14,2	13,0
Ceniza	3,50	3,0	2,5

Los valores corresponden a base seca, además otros extractos como polifenoles, grasas completan la composición.

Fuente: (Mandavgane et al., 2017)

Como se observa el porcentaje de humedad (6% -10%) es bajo, lo que indica que estos residuos pueden almacenarse durante un período más largo (se reduce la formación de moho); las cenizas representan entre el 5% y 6% (material sólido incombustible) siendo fuente de varios minerales y micronutrientes para el suelo. Por otra parte, por la naturaleza orgánica se tienen altos porcentajes de volátiles (85% -87%), además entre la materia orgánica se encuentran principalmente lípidos, proteínas y carbohidratos.

También tienen una buena cantidad de oxígeno (52% - 54,55%), atribuido a la presencia de carbohidratos y fibra. De igual forma el alto contenido de polímeros, celulosa y hemicelulosa los hacen potenciales bioadsorbente de contaminantes. Mientras que la presencia de carbono (38% -40%) e hidrógeno (5,80% -6,20%) los hace potencial materia prima para producción de gas de síntesis o hidrógeno.

Tabla 1-5. Propiedades físicas de diferentes cáscaras de cítricos

Biomasa	Densidad bulk (g/cc)	Densidad de partícula (g/cc)	Porosidad (%)	Capacidad de absorción de agua (ml/g)
Naranja	0,53	0,89	41,13	5,4
Lima	0,38	1,06	63,91	6,7
Limón	0,49	0,98	48,97	5,9

Fuente: (Mandavgane et al., 2017)

Como se observa en la **Tabla 1-5**, las diferencias en las densidades aparentes de las cáscaras se deben principalmente a diferencias en el tamaño de las partículas, la forma de las partículas o ambas. En cuanto al volumen de aire atrapado aumenta con la porosidad, mientras que la alta capacidad de absorción de agua se debe al alto contenido de fibra y al gran número de grupos hidrófilos. Por otra parte, la baja densidad de las cáscaras hace que su procesamiento, transporte, almacenamiento y cocción sea complicado.

Tabla 1-6. Punto de carga cero y pH superficial de diferentes cáscaras de cítricos

Biomasa	Punto de carga cero		pH superficie
	Agua destilada duplicada	0,1 N KNO ₃	
Naranja	4,1	3,88	3,61
Lima	3,85	3,99	3,72
Limón	3,66	3,21	3,69

Fuente: (Mandavgane et al., 2017)

De igual forma, un parámetro muy útil en los estudios de adsorción es el punto de carga cero, pues da una idea de la ionización y las interacciones entre la superficie adsorbente y el adsorbato. Los grupos presentes en la superficie pueden aceptar o donar un protón adicional de la solución dependiendo del pH de la solución, entonces la superficie se carga positivamente aceptando protones de la solución ácida o, por el contrario, se carga negativamente debido a la pérdida de protones en una solución básica. Es importante mencionar, que se favorece la adsorción de cationes si el pH es mayor al punto de carga cero, mientras que la adsorción de aniones se ve favorecida si el pH es menor al punto de carga cero. Además, la adsorción específica de cationes cambia a valores más bajos, mientras que la adsorción específica de aniones cambia a valores más altos de punto de carga cero.

Como se aprecia en la **Tabla 1-6** el pH de la superficie y el punto de carga cero de estos cítricos se encuentra en el rango de 3 a 4, lo que indica que la superficie de estas cáscaras contiene más grupos ácidos que grupos básicos. Por tanto, serán adecuadas para la adsorción de especies catiónicas.

Continuando con las características de los residuos, con el estudio de las cargas presentes en la superficie se determina si la piel es de naturaleza ácida o básica. En la **Tabla 1-7**, se presenta la relación entre los sitios ácidos y básicos, observando que en todos los casos (B/A) es menor a 1, entonces la superficie tiene más cargas positivas (ácida) y por tanto favorece la adsorción de aniones. Además, presentan superficies porosas y rugosas.

Tabla 1-7. Cargas superficial de diferentes cáscaras de cítricos

Biomasa	Sitios disponibles (mmol/ g)			Sitios básicos / sitios ácidos (B/A)
	Ácido	Básico	Total	
Naranja	4,05	0,75	4,80	0,19
Lima	3,65	1,25	4,90	0,34
Limón	3,95	1,00	4,95	0,25

Fuente: (Mandavgane et al., 2017)

Finalmente, en la **Tabla 1-8** se presenta un análisis de espectroscopia de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR) que confirman ampliamente la presencia de fenol, ácido carboxílico, alcohol, alcanos, haluro de alquilo, aminas, aminoácidos, aromáticos en las cáscaras de cítricos.

Tabla 1-8. Picos espectroscopía de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR) de diferentes cáscaras de cítricos

Naranja	Picos obtenidos		Análisis
	Lima	Limón	
3352,82	3351,80	3342,98	Alcoholes - H- enlazado (-OH), estiramiento OH "polimérico" normal
2919,84	2917,76	2918,94	Ácidos carboxílicos (-OH)

Naranja	Picos obtenidos		Análisis
	Lima	Limón	
1739,86	1741,78	1736,1	C = O (aldehído)
1691,92	1683,87	-	C = O (conjugado con cetona)
1603,88	1604,83	1603,10	C = C (alqueno, aromático, aminoácidos)
1531,92	1533,87	-	Grupo de amina secundaria
1460,89	1460,84	1451,11	Flexión simétrica de CH ₃
1398,99	1400,11	-	C – O (alcoholes, éteres, ésteres)
1265,82	1263,78	1243,95	Primario o secundario, doblado en plano OH, fenol o alcohol terciario, doblado OH)
1051,75	1054,66	1074,99	Alcohol primario, estiramiento C – O, amina primaria, estiramiento CN
636,94	609,91	639,12	Alcohol, OH curva fuera del plano

Fuente: (Mandavgane et al., 2017)

1.3 Residuos agroalimentarios y su aprovechamiento

1.3.1 Problemática de los residuos y enfoques de valorización

“Los residuos industriales, y en particular los procedentes de la actividad agroindustrial, son un problema tanto ambiental como económico, ya que las mismas empresas tienen que asumir costes de disposición de éstos para una adecuada gestión tal como indica la normativa actual de residuos, la Ley 22/2011” (Moreno, 2016). Ahora bien, los residuos biológicos son una de las principales causas de contaminación debido a su disposición en vertederos y la emisión de gases de efecto invernadero durante su descomposición, contaminando el suelo, generando olores y contribuyendo a la propagación de vectores (Gaur et al., 2020).

Entre los residuos biológicos se encuentran los desechos de frutas que generalmente se eliminan en vertederos, se convierten en abono, se usan como pienso, se incineran o solidifican; procesos que pueden involucrar una alta demanda de energía o generar daño al medio ambiente, por lo cual es fundamental reducir los residuos y utilizarlos como una fuente alternativa de energía renovable (Lin et al., 2021). Según diferentes investigaciones, los residuos agroalimentarios son potenciales materias primas para diversas aplicaciones, por lo cual se pretende desarrollar productos de alto valor como cosméticos, combustibles, medicamentos, aceites esenciales, pectina, piensos, carbones activados, adsorbentes de contaminantes, combustibles, energía, entre otros (Deba-Rementería et al., 2021, (Ortiz et al., 2020).

Entonces, por las crecientes presiones ambientales derivadas de la eliminación de residuos y la escasez de recursos naturales surge la necesidad de una adaptación hacia la economía circular, la cual pretende lograr la valorización, minimización y reciclaje de residuos. Hablando puntualmente en la Unión Europea, se estima que la agricultura genera alrededor de 700 millones de toneladas de residuos al año y se han logrado avances sustanciales en convertir los recursos y promover formas sostenibles de gestionarlos. Por ejemplo, se cuenta con el plan de acción de la Unión Europea “Cerrar el ciclo” donde se establecen objetivos, entre otros, para reciclar el 65% de los residuos municipales para 2035 (Gebremikael et al., 2020).

De igual manera, la legislación relativa a los desechos orgánicos y la demanda de bioquímicos y combustibles renovables está impulsando a la industria a convertirse en virtud de la sostenibilidad, la rentabilidad y satisfacer las demandas de los consumidores. Se considera que la utilización competente de los desechos agroindustriales es fundamental para una estrategia de bioeconomía eficaz (Nateghpour et al., 2021). También es fundamental para dar cumplimiento a los objetivos de desarrollo sostenible 7- Energía asequible y no contaminante, 9 - Industria, innovación e infraestructura, 10- Producción y consumo responsable y 13 - Acción por el clima de la agenda 2030 impulsada por las Naciones Unidas (Martínez & Isabel, 2021).

En este punto, se precisa que existe una gran cantidad de literatura sobre la gestión de residuos agroindustriales, ya que existen numerosas formas de recuperar los residuos integrándolos en una nueva cadena productiva que cierra el ciclo como se presenta en la **Figura 1-12** (Ortiz et al., 2020). Así mismo, la idea de utilizar los desechos de la fruta, especialmente las cáscaras, comenzó a ganar popularidad después de estudios del fácil procesamiento y mejores actividades biológicas que las de otras partes de las frutas, así al tiempo que se disminuye la amenaza de contaminación (evitando el manejo de residuos sólidos) se logra valorizar económicamente estos residuos (Gaur et al., 2020).



Figura 1-12. Enfoques para la valorización de residuos agroalimentarios

Fuente: (Martínez & Isabel, 2021)

Finalmente, esto se logra a través de una biorrefinería, donde se emplean procesos fisicoquímicos y bioquímicos que incorporan tecnologías sostenibles y de bajo impacto ambiental para refinar la biomasa en un contexto comercial para la producción de *commodities* de alto valor agregado, biocombustibles, biopolímeros, bioquímicos, materiales y alimentos. Es importante mencionar que a la fecha ya se han utilizado varios tipos de residuos, por ejemplo, trigo, maíz, pan, caña de azúcar, residuos de cítricos, entre otros como materia prima para la producción de productos valiosos comercializables (Patsalou et al., 2020).

1.3.2 Aprovechamiento de residuos de la industria cítrica

Como se mencionó anteriormente, en el contexto de la conversión de biomasa, los residuos agroindustriales son una materia prima potencial para ser mejorada, esto se logra mediante un sistema de biorrefinería, donde se fracciona la biomasa para obtener una serie de productos de valor agregado y vectores energéticos capaces de satisfacer de manera sustentable las necesidades de diferentes sectores productivos, buscando alcanzar la sostenibilidad global mediante la evaluación y optimización de los aspectos económicos, ambientales y sociales. (Mariana et al., 2021).

Ahora bien, entre los residuos agroindustriales más importantes, los desechos de la industria cítrica, se han perfilado como una fuente potencial de compuestos valiosos y comercializables gracias a sus propiedades físicas y químicas son buenas fuentes de compuestos naturales bioactivos como se observa en la **Figura 1-13** y sus posibles aplicaciones en la **Figura 1-14** (Gaur et al., 2020, Nateghpour et al., 2021). Además, es importante tener en cuenta que, al valorizarlos mediante esquemas de economía verde, los impactos negativos de las industrias de procesamiento de cítricos en el medio ambiente pueden reducirse resultado una economía general baja en carbono (Zema et al., 2018).

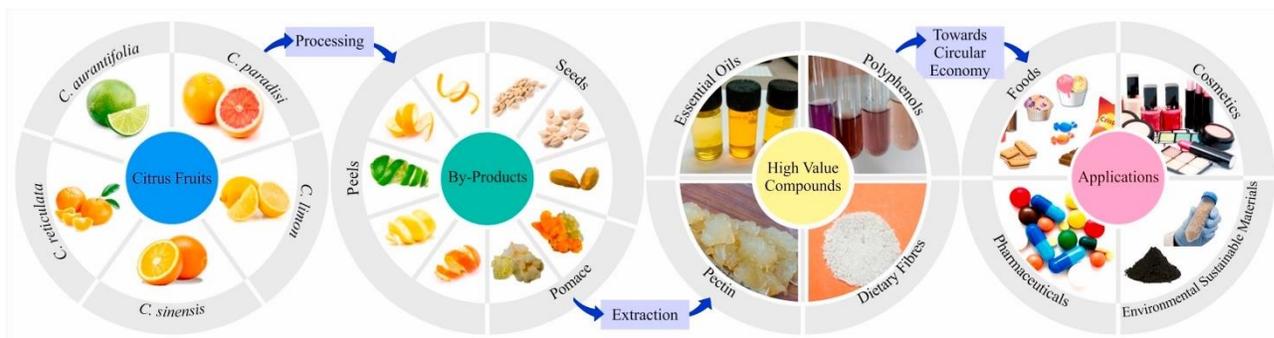


Figura 1-13. Resumen de la utilización de subproductos cítricos hacia la economía circular

Fuente: (Panwar et al., 2021)

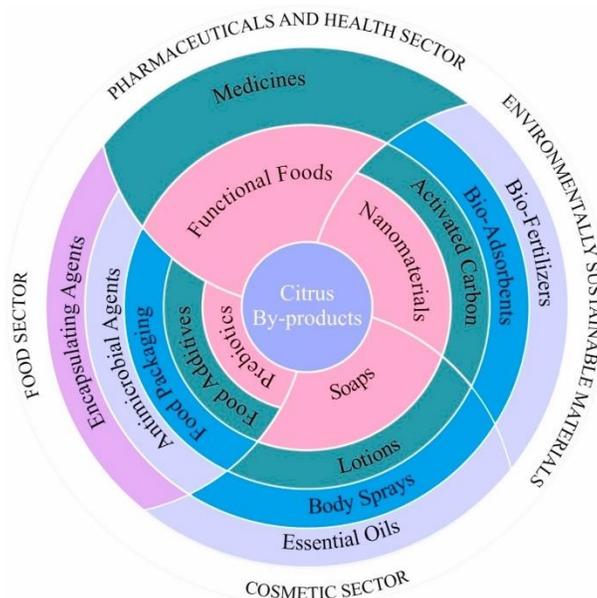


Figura 1-14. Aplicaciones de los subproductos cítricos en diversos sectores

Fuente: (Panwar et al., 2021)

Por otra parte, **Figura 1-15** y **Figura 1-16** se presentan de manera general los procesos de valorización de estos residuos. Y de la **Tabla 1-9** a la **Tabla 1-12** se detalla un poco más sobre cada uno de los sectores de aplicación mencionados previamente.

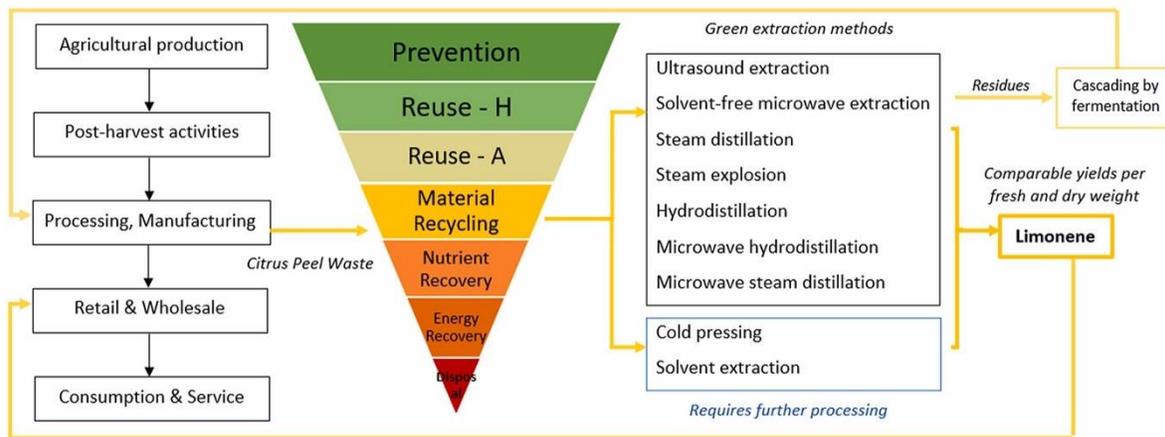


Figura 1-15. La ruta global de valorización de residuos de cáscara de cítricos, según la jerarquía de residuos alimentarios

Fuente: (Teigiserova et al., 2021)

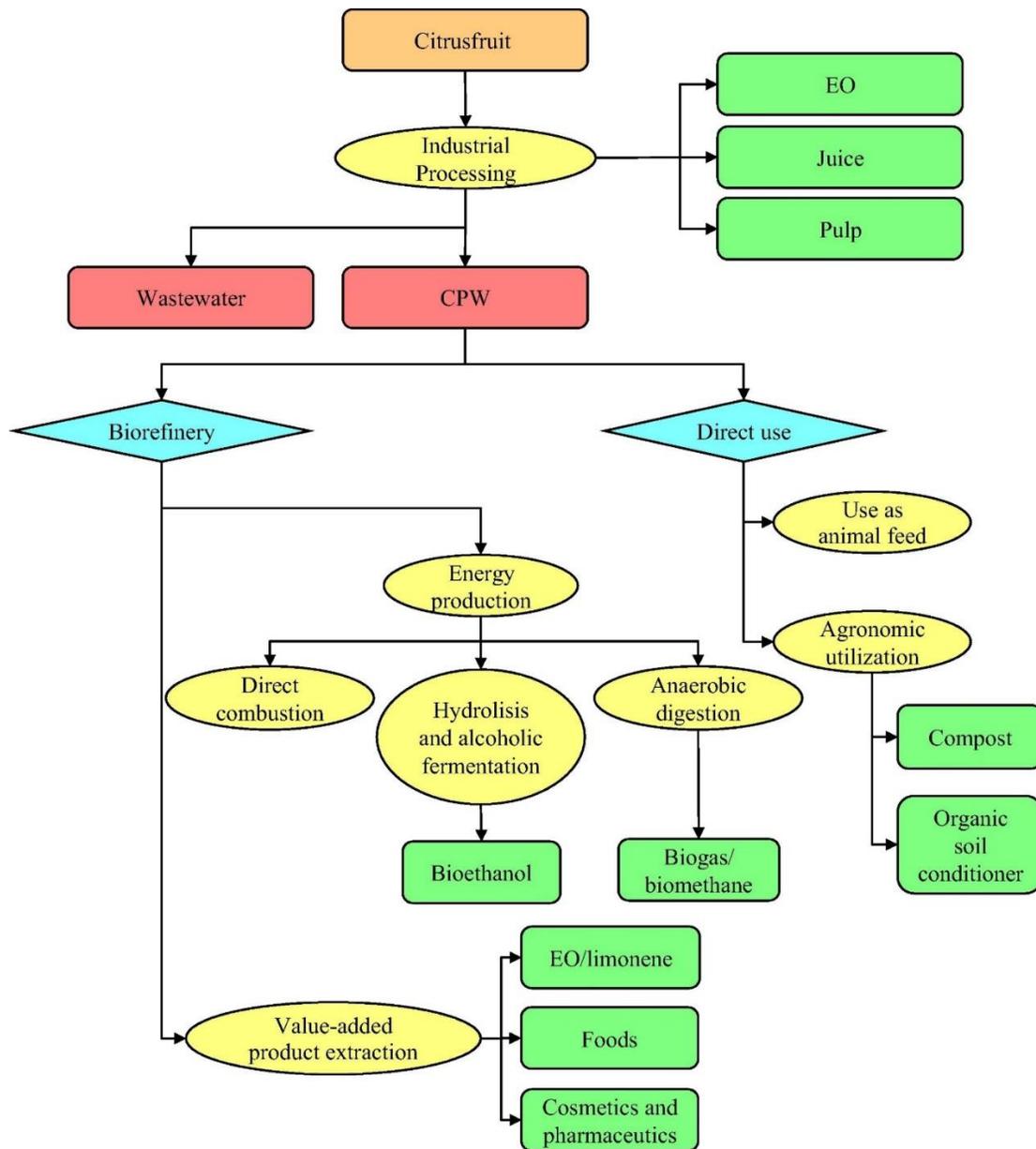


Figura 1-16. Esquema de la cadena de procesamiento de residuos de cítricos
 Fuente: (Kundu et al., 2021)

Tabla 1-9 Aplicaciones de residuos cítricos en el sector alimentario

Categoría	Residuo cítrico	Compuesto extraído	Materias primas adicionales	Producto/ actividad final
Envasado de alimentos	Cáscara de <i>C. sinensis</i>	Pectina	Plastificante de gelatina de pescado : glicerol (15% p / p)	Películas comestibles compuestas biodegradables

Categoría	Residuo cítrico	Compuesto extraído	Materias primas adicionales	Producto/ actividad final
	cáscara de limón	Pectina	Almidón de batata; Nanopartículas de dióxido de titanio (TiO ₂) Plastificante: Glicerol (30% p / v)	Nanopartículas biodegradables de pectina-almidón-TiO ₂
	Cáscara de <i>C. maxima</i>	Harina	Polifenoles del té; Plastificante: Glicerol (0,5 g)	Película de envasado compuesta comestible y bioactiva
Agentes antimicrobianos	Hoja de limón	Aceite esencial	Cepa bacteriana: <i>L. monocytogenes</i>	Actividad antimicrobiana
	Cáscara de <i>C. paradisi</i> y limón	Aceite esencial	Cepas bacterianas: <i>L. plantarum</i> ES 147, <i>L. plantarum</i> ATCC 8014, <i>L. mesenteroides</i> MS1, <i>E. coli</i>	Actividad antibacterial
	Cáscara <i>C. x Changshan-huyou</i> YB chang	Aceite esencial	Cepa bacteriana: <i>L. monocytogenes</i>	Eficacia antibacteriana y anti-biofilm
Aditivos alimentarios	Cáscara <i>C. sinensis</i>	Fibra dietética	-	Producto de panadería bajo en grasas (brioche)
	Pulpa de <i>C. sinensis</i>	Fibra dietética	Cepa probiótica de <i>Lactobacillus rhamnosus</i> HN001; Mezclar extracto de hierbas antioxidantes (aceitunas, extracto de café y té)	Salami rico en fibra probiótica
	Cáscara de <i>C. reticulata</i>	Carotenoides	-	Luteína
Prebióticos	Pulpa de cítricos	Fibra dietética	-	Prebiótico

Categoría	Residuo cítrico	Compuesto extraído	Materias primas adicionales	Producto/ actividad final
	Cáscara de <i>C. sinensis</i>	Pectina	-	Polisacáridos pécticos (POS)
Agentes encapsulantes	Subproductos cítricos	Pectina	iones de calcio (Ca^{2+}), ácido cítrico, ascórbico	Emulsión de aceite cítrico encapsulado en pectina cítrica
	Cáscara de cítricos	Pectina	-	Nanopartículas de resveratrol a base de pectina cítrica / zeína

Fuente: (Panwar et al., 2021)

Tabla 1-10 Aplicaciones de residuos cítricos en el sector cosmético

Residuo Cítrico	Compuesto/ Extracto	Aplicación
Semilla de <i>C. sinensis</i>	Aceite de semilla	Desarrollo de jabón amigable con el medio ambiente
Hojas de limón	Aceites esenciales	Tratamiento de infecciones cutáneas
Cáscara de <i>C. reticulata</i>	Aceites esenciales	Tratamiento contra el acné
Cáscara y pulpa de <i>C. hystrix</i>	Componentes terpénicos del aceite esencial (citronelal, terpinen-4-ol, linalol, limoneno, mirceno citral, α -pineno)	Perfumes, cremas, lociones, champús)
Cáscara de <i>C. sinensis</i>	Extracto etanólico de cáscara de <i>C. sinensis</i>	Actividad anti-tirosinasa y capacidad para blanquear la piel.

Fuente: (Panwar et al., 2021)

Tabla 1-11 Aplicaciones de residuos cítricos en el sector sanitario y farmacéutico

Residuo cítrico	Compuesto/ Extracto	Bioactividad	Modelo experimental
Cáscaras de <i>mandarina</i>	Extracto de cáscara de cítricos	Actividad anti-obesidad	Ratones

Residuo cítrico	Compuesto/ Extracto	Bioactividad	Modelo experimental
Cáscaras de <i>C. sinensis</i>	Extracto de cáscara de cítricos (compuestos polimetoxi flavonoides)	Actividad antiulcerosa	Ratas albinas
Cáscaras de <i>C. jabara</i>	5-hidroximetilfurfural (5-HMF)	Efecto antialérgico	Experimento <i>in vitro</i> con mastocitos derivados de la médula ósea de ratones
Cáscara de <i>C. reticulata</i>	Fracción alcaloide (sinefrina, estaquidrina)	Actividad antiasmática	Conejillo de indias
Pericarpio de <i>C. grandis</i>	Compuestos bioactivos (ácidos benzenopropoicos prenilados)	Efecto anti-neuroinflamatorio	Experimento <i>in vitro</i> sobre células BV2 microgliales murinas estimuladas con lipopolisacáridos (LPS)

Fuente: (Panwar et al., 2021)

Tabla 1-12 Aplicaciones de residuos cítricos en el desarrollo de materiales ambientalmente sostenibles

Materia prima	Producto desarrollado	Aplicación
Cáscara de <i>C. sinensis</i>	Bioadsorbente supermagnetizado a base de pectina	Eliminación de contaminantes peligrosos y antibióticos, sulfametoxazol (SMX) del agua
Cáscara de <i>C. paradisi</i>	Adsorbente de hidrogel compuesto de biocarbón / pectina / alginato (BPA)	Adsorción de Cu (II) de aguas residuales
Cáscara de <i>C. hystrix</i>	Adsorbente a base de óxido de grafeno	Adsorción de colorante catiónico, azul de metileno, de aguas residuales textiles
Cáscara de <i>C. limetta</i>	Carbón activado impregnado con FeCl ₃	Eliminación de iones de fluoruro de aguas residuales
Cáscara de <i>C. limetta</i>	Adsorbente	Adsorción de cromo hexavalente Cr (VI) de aguas residuales
Cáscara de <i>C. limetta</i>	Carbón activado	Eliminación de residuos farmacéuticos, ranitidina, de las aguas residuales
Subproducto de <i>C. reticulata</i>	Biofertilizante	Enmienda en el suelo mediante la inmovilización del cadmio (Cd) junto

Materia prima	Producto desarrollado	Aplicación
		con la mejora de las propiedades químicas y el aumento de la composición de nutrientes.
Cáscara de <i>C. paradisi</i>	Carbón activado	Adsorción de compuestos fenólicos (pirocatecol, 4-clorofenol y 2,4-diclorofenol) del agua.
Cáscara de <i>C. sinensis</i>	Carbón activado estructurado hueco	Material de electrodo de alto rendimiento para supercondensadores
Pulpa de cítricos mezclada con estiércol y ensilado de maíz	Biofertilizante en forma de biogás y digestato	Mejora del contenido de antioxidantes de los cultivos que se pueden utilizar para desarrollar productos con propiedades nutracéuticas.

Fuente: (Panwar et al., 2021)

2 Justificación y Objetivos

La producción a gran escala de aguas residuales de diversas fuentes es un resultado inevitable de la sociedad actual. Los diferentes procesos de tratamiento de aguas residuales agrícolas e industriales liberarán una gran cantidad de contaminantes diferentes en los cuerpos de agua, entre estos se encuentran los nitratos (Fatima et al., 2021, Huang et al., 2020). En otras palabras, las fuentes de este contaminante son los fertilizantes agrícolas que contienen nitrógeno, tanques sépticos, la ganadería, aguas residuales municipales, pesticidas, herbicidas, producción de explosivos (Nassar et al., 2020), también podría ser el resultado de un tratamiento inadecuado de las aguas residuales (Alsewaileh et al., 2019).

Ahora bien, la contaminación con nitratos causa graves problemas ambientales como la eutrofización, este fenómeno produce la degradación del medio acuático, genera la alteración de especies, proliferación de fitoplancton y el deterioro de la calidad del agua (anoxia en el fondo) (Abali et al., 2021), además de problemas de salud pública que varían desde vómitos, hipertensión, infecciones del tracto respiratorio, abortos espontáneos, hasta síndromes como el del bebé azul (metahemoglobinemia) el cual puede causar alteraciones en el estado mental del ser humano (Abali et al., 2021, Kalaruban et al., 2016) o la generación de cáncer al reaccionar con aminas o amidas en el cuerpo para formar nitrosamina (Dey et al., 2021). Entonces los nitratos no solo afectan negativamente a los parámetros de calidad del agua, sino que también perjudican el proceso de tratamiento del agua y deteriora la calidad del agua potable (Huang et al., 2020).

A pesar de que hay varios métodos para el tratamiento de aguas algunos de ellos son difíciles de usar para la eliminación de nitrato pues es un ion muy soluble y estable en agua, presentando limitaciones, como la necesidad de un postratamiento, baja eficiencia y altos costos de instalación. Por ejemplo, la electrodiálisis y la osmosis inversas tienen altos costos operativos, los procesos biológicos como la desnitrificación biológica requieren microorganismos específicos, que precisan determinadas condiciones difíciles de mantener y en general es un proceso lento, a su vez el tratamiento químico es ineficaz para tratar las bajas concentraciones de nitratos de las aguas residuales y, por lo tanto, requiere un gran suministro continuo de productos químicos (Huang et al., 2020) (Kalaruban et al., 2016).

En este punto, el método de adsorción es una técnica apropiada para la eliminación de nitratos teniendo en cuenta que proporciona eficiencia, operatividad, rentabilidad y costos relativamente bajos (Alsewaileh et al., 2019), (Fatima et al., 2021). Para este proceso, se están utilizando adsorbentes preparados a partir de diferentes materiales de desecho (por ejemplo, desechos agrícolas) por su abundancia (disponibilidad), sostenibilidad y sin costo alguno en varios países del mediterráneo (Nassar et al., 2020, Handwerker et al., 2021).

Otra de las ventajas de usar residuos agroindustriales como adsorbentes, es evitar la gestión inadecuada de los residuos, valorizándolos como fuentes sostenibles de bioadsorbentes y fertilizantes, entonces a la vez que se mitiga la contaminación ambiental se puede reciclar y aplicar al suelo, mejorando así su fertilidad (Fatima et al., 2021), Nassar

et al., 2020). Algunos estudios, han comprobado la capacidad de varios desechos agrícolas como la cáscara de arroz, el bagazo de caña de azúcar, la cáscara de coco, la paja de trigo y la cáscara de almendra como eliminadores de nitrato en el agua (Kalaruban et al., 2016).

En este caso utilizaremos cáscara de naranja, ya que se tiene una producción mundial de naranjas de aproximadamente 71,7 millones de toneladas métricas (Tm) al año, de las cuales 30 millones de toneladas corresponden a residuos, siendo España el sexto mayor productor de cítricos del mundo y el primero de la zona mediterránea (Zapata-Sierra & Manzano-Agugliaro, 2017, Torregrosa et al., 2009).

Por tanto, el objetivo general del estudio es realizar una modificación química de residuos agroalimentarios, en este caso de cáscara de naranja para mejorar su capacidad de bioadsorción de nitratos (NO_3^-) en efluentes.

De forma que, los objetivos específicos establecidos son:

- Acondicionar los residuos agroalimentarios mediante lavado, secado, trituración y tamizado de la cascara de naranja.
- Realizar una modificación química a la cascara de naranja mediante injerto de aminas para mejorar su capacidad de adsorción.
- Caracterizar mediante la biomasa después de la modificación química.
- Identificar la influencia de la concentración inicial de nitratos, el tamaño de partícula y la cantidad de bioadsorbente sobre la capacidad de adsorción mediante un diseño experimental de Taguchi.
- Estudiar la capacidad de retención y eliminación de nitratos (NO_3^-) de cada uno de los experimentos definidos por el modelo de Taguchi.
- Determinar los parámetros óptimos para la bioadsorción de nitratos (NO_3^-) mediante cáscara de naranja funcionalizada con aminas.
- Estudiar la cinética del proceso de bioadsorción mediante el ajuste de los datos a los principales modelos.
- Identificar la isoterma de adsorción óptima para definir y comprender los fundamentos del proceso.
- Comparar la capacidad de bioadsorción de nitratos por diferentes biomásas funcionalizadas.

3 Materiales y Métodos

En este apartado se presenta una descripción detallada de los diferentes materiales y métodos usados para cumplir los objetivos del estudio.

En resumen, el estudio tiene diferentes fases, primero se realiza un acondicionamiento de la biomasa, para luego llevar a cabo una modificación química de la cáscara de naranja con el fin de mejorar su capacidad de adsorción. La caracterización de la biomasa modificada se realiza en el Servicio de Apoyo a la Investigación Tecnológica (SAIT) de la Universidad Politécnica de Cartagena.

Posteriormente se realizan ensayos de bioadsorción definidos mediante el método Taguchi con el fin de encontrar la combinación óptima de parámetros (dosis de biomasa, granulometría de la biomasa, concentración inicial de nitratos) que permiten obtener las máximas capacidades de adsorción (q_e). Para dichos ensayos se requiere preparar previamente soluciones de nitratos (NO_3^-) con diferentes concentraciones, finalmente, una vez definidos los parámetros óptimos para el proceso de adsorción, se realiza un estudio de la cinética y de las isotermas de adsorción.

3.1 Acondicionamiento de la biomasa

Para la preparación del bioadsorbente, se requiere un proceso de acondicionamiento de la biomasa previo a la modificación química. Como se observa en la **Figura 3-1**, la cáscara de naranja se lava con agua destilada para eliminar impurezas presentes, posteriormente se seca por 24 horas en un horno a 100 °C, se tritura y finalmente se tamiza, obteniendo 3 fracciones de granulometría uniforme que posteriormente serán activadas químicamente.



Figura 3-1. Procedimiento general del acondicionamiento de la biomasa



**Fotografía 3-1 Residuo agroalimentario-
Cáscara de naranja fresca**



**Fotografía 3-3 Residuo agroalimentario-
Cáscara de naranja seca**



Fotografía 3-2 Horno



**Fotografía 3-4 Equipos empleados para
triturar y tamizar**

3.2 Activación de la biomasa

3.2.1 Modificación química

Una vez la biomasa esta acondicionada, con el fin aprovechar este residuo se pretende mejorar sus propiedades de adsorción, funcionalizando la biomasa con grupos amina según el proceso descrito por Wu et al., 2016. Como se observa en la **Figura 3-2**, se pesan 20 g de cada una de las fracciones de cáscara de naranja tamizadas (0,25-0,5 mm, 0,5-0,8 mm y 0,8- 1,0 mm); en un Erlenmeyer se mezclan con 20 ml de epiclorhidrina y 18 ml de N,N- dimetilformamida durante una hora a 95 °C, para mantener esta temperatura se emplea un baño termostático.

Posteriormente se adicionan 6 ml de dietilentiamina y se agita durante 1 hora, transcurrido este tiempo se adicionan 18 ml de trietilamina y se mezclan durante 2 horas más. Finalmente se enfría, se lava con agua destilada, se filtra y se deja secar a temperatura ambiente durante 24 horas.



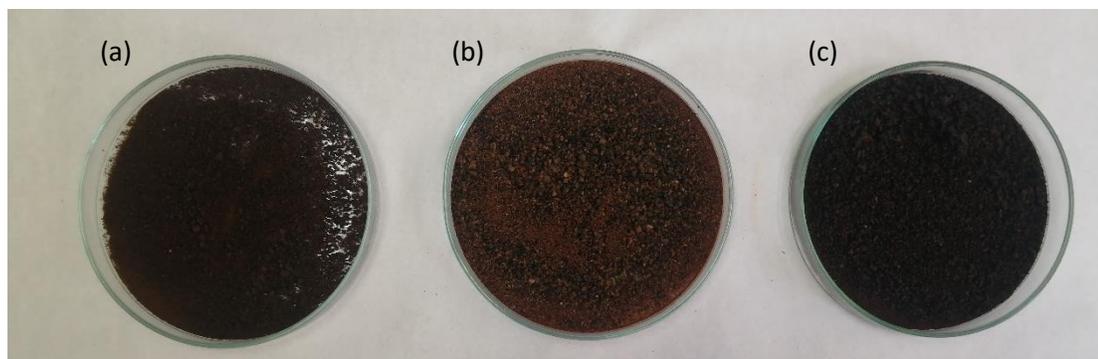
Figura 3-2. Procedimiento general para la modificación de la biomasa



Fotografía 3-5 Montaje experimental para la modificación de la biomasa



Fotografía 3-6 Montaje experimental para la filtración de la biomasa modificada



Fotografía 3-7 Biomasa modificada, (a) fracción 0,2-0,5 mm, (b) fracción 0,5-0,8 mm; (c) fracción 0,8-1,0 mm

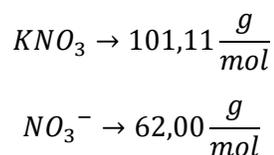
3.2.2 Caracterización de la biomasa funcionalizada

Una vez se realiza la modificación química de la biomasa, con el fin de investigar la morfología de la superficie de la cáscara de naranja se emplea la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM), con el modelo Hitachi S-3500N (Hitachi High-Tecnologies, Tokio, Japón). Además, para determinar la inclusión de los grupos funcionales (aminas) en la biomasa se emplea espectroscopía de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR) en la región $4000-400\text{ cm}^{-1}$ con un modelo Thermo Nicolet 5700 FTIR (Thermo Scientific, Waltham, MA).

3.3 Preparación de las soluciones de nitratos

Para llevar a cabo los experimentos definidos por el método Taguchi, así como los estudios de la cinética e isotermas de adsorción que se explican en las secciones posteriores, se prepararon soluciones de nitratos (NO_3^-) con diferentes concentraciones (entre 50 mg/L y 500 mg/L). En todos los casos se ajustó el pH a 7,0 añadiendo ácido clorhídrico (HCl) 0,1 M o hidróxido de sodio (NaOH) 0,1 M con una micropipeta.

El procedimiento general se presenta en la **Figura 3-3**, se parte pesando la cantidad necesaria de nitrato de potasio (KNO_3) para cada solución teniendo en cuenta la siguiente relación:



Por ejemplo, para preparar una 1 litro de solución con concentración de 400 mg/L de nitrato (NO_3^-), se pesan 0,6523 g de nitrato de potasio (KNO_3), se adicionan en un matraz aforado, se enraza, se mezcla, se mide el pH y de ser necesario se ajusta el pH como se mencionó anteriormente.

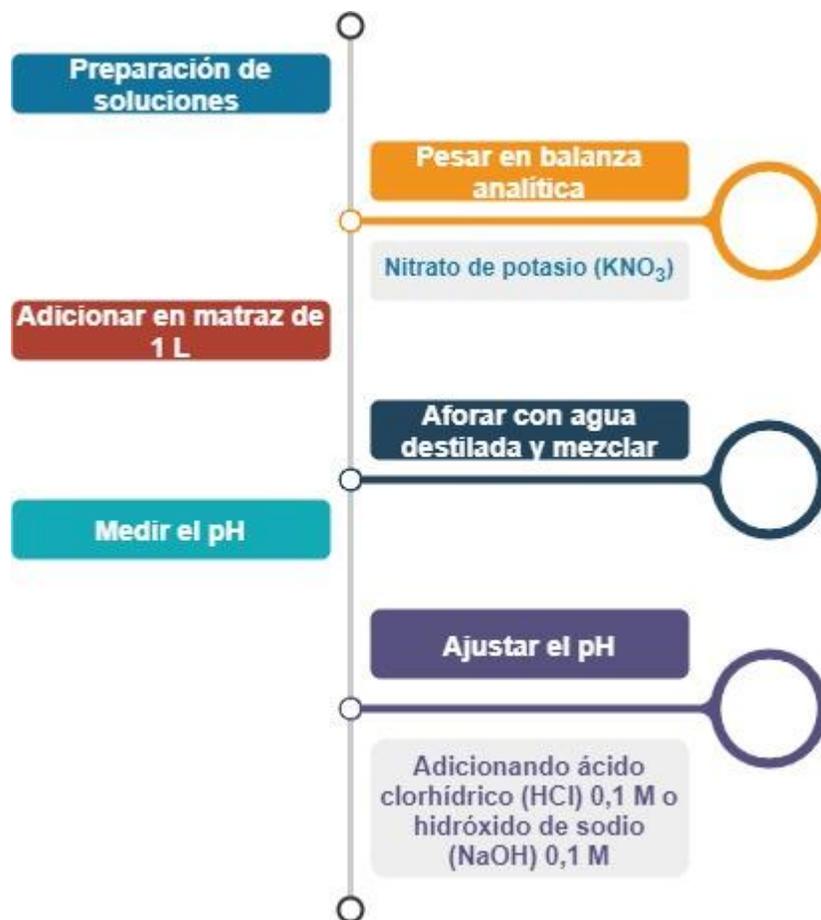


Figura 3-3. Procedimiento general para la preparación de soluciones de nitrato (NO_3^-)



Fotografía 3-8 Equipo para medición de pH

3.4 Método de Taguchi

El método Taguchi, es un método estadístico creado en 1940 por Genichi Taguchi, para mejorar la calidad de productos manufacturados, este método ha sido ampliamente empleado en ingeniería, biotecnología, diseño de experimentos entre otros (Sayyaadi, 2021). El objetivo del diseño de experimentos de Taguchi, es encontrar el conjunto de valores nominales que comprenden el punto de ajuste de diseño que es más robusto frente a todo "ruido" (es decir, variabilidad) (Parks, 2001).

En esta metodología se emplean matrices ortogonales especialmente diseñadas y optimizadas, que permiten reducir la cantidad de experimentos a partir de los cuales se puede obtener un análisis (Sayyaadi, 2021), en la **Figura 3-3** se presenta el proceso para diseñar experimentos mediante el método de Taguchi. Este método permite realizar una estimación aproximada de los resultados esperados para una combinación de parámetros definida (Jurków & Stiernstedt, 2014).



Figura 3-4. Pasos para el diseño de experimentos empleando el método de Taguchi

Fuente: (Yepes Soto & Industrial, 2015)

Por otra parte, permite predecir la influencia e importancia de cada factor estudiado mediante un análisis de varianza (ANOVA) o mediante la aplicación de la relación señal/ ruido (S/N). Esta relación señal ruido (S/N) permite encontrar los resultados óptimos para un experimento a partir del valor medio y la desviación del valor medio, es decir representa la relación entre un resultado útil (señal) y la desviación de los valores medio (ruido), entonces si la desviación es alta la relación S/N será menor (incertidumbre significativa), en otras palabras los resultados óptimos se logran cuanto mayor relación S/N se obtenga, siendo a su vez el efecto de dicho parámetro más importante (Jurków & Stiernstedt, 2014).

Ahora bien, en este estudio se pretenden evaluar 3 factores: dosis de biomasa (g/L), granulometría (mm) y concentración inicial de nitratos (NO_3^-), cada uno con 3 niveles, por tanto, se requiere usar un diseño de experimentos de Taguchi ortogonal L9 (3^3). En la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** se presentan los factores junto con los niveles de estudio y en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** se presentan los 9 experimentos definidos mediante la versión 15 del Software estadístico Minitab.

Tabla 3-1. Factores y niveles de estudio

Factor	Nivel 1	Nivel 2	Nivel 2
Dosis de Biomasa (g/L)	0,5	1	2
$[\text{NO}_3^-]$ (mg/L)	50	200	400
Granulometría (mm)	0,2-0,5	0,5-0,8	0,8-1,0

Nota: la dosis de biomasa hace referencia al factor A, la concentración de nitrato al factor B y la granulometría al factor C.

Tabla 3-2. Ensayos definidos por el método Taguchi

Ensayo	Dosis de Biomasa (g/L)	$[\text{NO}_3^-]$ (mg/L)	Granulometría (mm)
1	A1	B1	C1
2	A1	B2	C2
3	A1	B3	C3
4	A2	B1	C2
5	A2	B2	C3
6	A2	B3	C1
7	A3	B1	C3
8	A3	B2	C1
9	A3	B3	C2

Una vez determinados los experimentos, en un Erlenmeyer de 250 ml se adicionan 100 ml de solución de nitratos con las concentraciones, dosis de biomasa y granulometría definidas en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**, cada experimento se lleva a cabo durante 24 horas, a 20,4 °C de temperatura y 160 rpm. Transcurridas las 24 horas, se filtra cada muestra mediante una membrana de fibra de vidrio/ poliamida (0,45 μm) y se analiza in situ empleando el medidor de nitratos LAQUAtwin-NO3-11.

Por otra parte, para desarrollar el análisis por el método de Taguchi se define la capacidad de adsorción $q_e \left(\frac{mg}{g}\right)$ como medida de rendimiento del proceso, la cual se calcula mediante la **Ecuación 3-1**.

$$q_e \left(\frac{mg}{g}\right) = \frac{(C_0 - C_e)V}{W}$$

Ecuación 3-1. Capacidad de adsorción

Donde

$C_0 =$ Concentración inicial $\left(\frac{mg}{L}\right)$

$C_e =$ Concentración equilibrio $\left(\frac{mg}{L}\right)$

$V =$ Volumen de la disolución (L)

$W =$ Masa de adsorbente (g)

Además, como se mencionó anteriormente el método permite encontrar las condiciones óptimas de un proceso, en este caso la adsorción de nitratos (NO_3^-) mediante cáscara de naranja funcionalizada con aminas. Por tanto, se elige estudiar la variabilidad mediante la relación señal/ ruido (S/N), con la función “el más grande el mejor” como la adecuada teniendo en cuenta que nos interesa que la capacidad de adsorción (q_e) sea máxima, a continuación, en la **Ecuación 3-2** se presenta la fórmula para el cálculo.

$$\frac{S}{N} = -10 \log \left[\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{1}{y_i^2} \right]$$

Ecuación 3-2. Cálculo de la tasa S/N según “el más grande, el mejor”

Fuente: (Yepes Soto & Industrial, 2015)

Donde

$n =$ número de repeticiones de un experimento

$y_i =$ resultado del experimento i

Entonces, una vez se realizan los experimentos y se tienen las concentraciones (C_0 y C_e) se procede a realizar el cálculo de la capacidad de adsorción (q_e) y la relación señal/ruido (S/N_e) con las ecuaciones presentadas anteriormente. En la **Tabla 3-3** se ilustra un ejemplo de cómo se podrían tabular los resultados.

Tabla 3-3. Ejemplo tabulación de resultados para el método Taguchi

Experimentos realizados				Resultados			Tasa S/N
Ensayo	F1	F2	F3	C_0 (mg/L)	C_e (mg/L)	q_e (mg/g)	S/N_{qe_i}
1	A1	B1	C1	C_{o1}	C_{e1}	q_{e1}	SN_{qe1}
2	A1	B2	C2	C_{o2}	C_{e2}	q_{e2}	SN_{qe2}

Experimentos realizados				Resultados			Tasa S/N
Ensayo	F1	F2	F3	C _o (mg/L)	C _e (mg/L)	q _e (mg/g)	S/N _{qe<i>i</i>}
3	A1	B3	C3	C _{o3}	C _{e3}	q _{e3}	S/N _{qe3}
4	A2	B1	C2	C _{o4}	C _{e4}	q _{e4}	S/N _{qe4}
5	A2	B2	C3	C _{o5}	C _{e5}	q _{e5}	S/N _{qe5}
6	A2	B3	C1	C _{o6}	C _{e6}	q _{e6}	S/N _{qe6}
7	A3	B1	C3	C _{o7}	C _{e7}	q _{e7}	S/N _{qe7}
8	A3	B2	C1	C _{o8}	C _{e8}	q _{e8}	S/N _{qe8}
9	A3	B3	C2	C _{o9}	C _{e9}	q _{e9}	S/N _{qe9}

Finalmente se calcula la media para cada factor y nivel, por ejemplo, para el factor 1 (F1), se emplearían las fórmulas presentadas en la **Ecuación 3-3**. En la **Tabla 3-4** se presenta un ejemplo de cómo tabular los resultados, además en las filas se incluye un rango que se calcula como la diferencia entre el valor mayor y el menor de las medias, entre mayor diferencia se obtenga mayor será el efecto que tenga el parámetro en el proceso. Como se mencionó anteriormente el análisis estadístico de los datos se desarrolló en la versión 15 del Software Minitab.

$$S/N_{qe1,1} = \frac{SN_{qe1} + SN_{qe2} + SN_{qe3}}{3}$$

$$S/N_{qe1,2} = \frac{SN_{qe4} + SN_{qe5} + SN_{qe6}}{3}$$

$$S/N_{qe1,3} = \frac{SN_{qe7} + SN_{qe8} + SN_{qe9}}{3}$$

Ecuación 3-3. Cálculo de la media de la relación señal/ ruido (S/N)

Tabla 3-4. Ejemplo de tabulación de medias de la relación señal/ ruido (S/N)

Factor	Nivel 1	Nivel 2	Nivel 2
Dosis de Biomasa (g/L)	S/N _{qe1,1}	S/N _{qe1,2}	S/N _{qe1,3}
[NO ₃ ⁻] (mg/L)	S/N _{qe2,1}	S/N _{qe2,2}	S/N _{qe2,3}
Granulometría (mm)	S/N _{qe3,1}	S/N _{qe3,2}	S/N _{qe3,3}
Rango	Δ S/N _{qe,1}	Δ S/N _{qe,2}	Δ S/N _{qe,3}



Fotografía 3-9 Montaje experimental para los experimentos definidos por el método Taguchi

3.5 Estudio cinético

Para estudiar la cinética de la adsorción, se preparan 500 ml de solución de nitrato (NO_3^-) con concentración de 400 mg/L, se estandariza a pH 7 y se mezcla en un Erlenmeyer con la dosis de biomasa (1 g/L) y granulometría (0,5-0,8 mm) óptimas según el método de Taguchi. El experimento se lleva a cabo empleando un agitador mecánico orbital a 240 rpm por 24 horas; se toman 23 alícuotas en diferentes tiempos de la siguiente manera: cada 6 minutos durante la primer hora, después de esto se toman cada 30 minutos hasta completar las 6 primeras horas y finalmente a las 10 y 24 horas. Cada una de las muestras es filtrada mediante una membrana de fibra de vidrio/poliamida (0,45 μm) y analizada in situ empleando el medidor de nitratos LAQUAtwin-NO3-11. En la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** se presenta un resumen de los parámetros definidos para el ensayo.

Tabla 3-5. Parámetros para el estudio cinético

Parámetro	Valor
Biomasa (g/L)	1
Volumen (L)	0,5
$[\text{NO}_3^-]$ (mg/L)	400
Granulometría (mm)	0,5-0,8
Agitación (rpm)	240
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	20,4

3.6 Estudio de isotermas de adsorción

Para estudiar las isotermas de adsorción, se preparan soluciones con concentraciones de nitratos (NO_3^-) que varían entre 50 mg/L y 500 mg/L y se ajusta el pH a 7. Ahora bien, se toman alícuotas de 100 ml de solución de nitrato (NO_3^-) en un Erlenmeyer con la dosis de biomasa (1 g/L) y

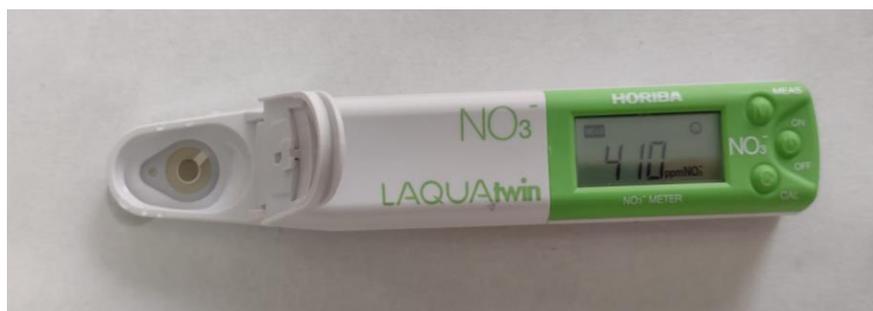
granulometría (0,5-0,8 mm) óptimas según el método de Taguchi, los demás parámetros definidos para los ensayos se resumen en la **Tabla 3-6**. El experimento se lleva a cabo empleando un agitador mecánico orbital a 160 rpm durante 24 horas, de manera que se mide la concentración inicial y final de cada una de las soluciones in situ con el medidor de nitratos LAQUAtwin-NO3-11, las cuales han sido previamente filtradas mediante una membrana de fibra de vidrio/ poliamida (0,45 μm).

Tabla 3-6. Parámetros para el estudio de isotermas de adsorción

Parámetro	Valor
Biomasa (g/L)	1
Volumen (L)	0,1
[NO ₃ ⁻] (mg/L)	50, 100, 200, 300, 400, 500
Granulometría (mm)	0,5-0,8
Agitación (rpm)	160
Temperatura (°C)	20,4



Fotografía 3-10 Filtro de membrana de fibra de vidrio/poliamida con tamaño de poro de 0,45 μm



Fotografía 3-11 Equipo para medición de nitratos LAQUAtwin-NO3-11

4 Resultados y Discusión

4.1 Caracterización de la biomasa activada

En la **Figura 4-3**, se presentan las microfotografías realizadas mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM) de la morfología y estructura de la biomasa una vez fue activada con aminas. Como se aprecia, las microfotografías muestran que la superficie de la cáscara de naranja es irregular y porosa lo cual favorecería la adsorción, además se identifica la formación de agujeros que podrían facilitar la interacción de los iones nitrato (NO_3^-) con los centros activos internos del bioadsorbente.

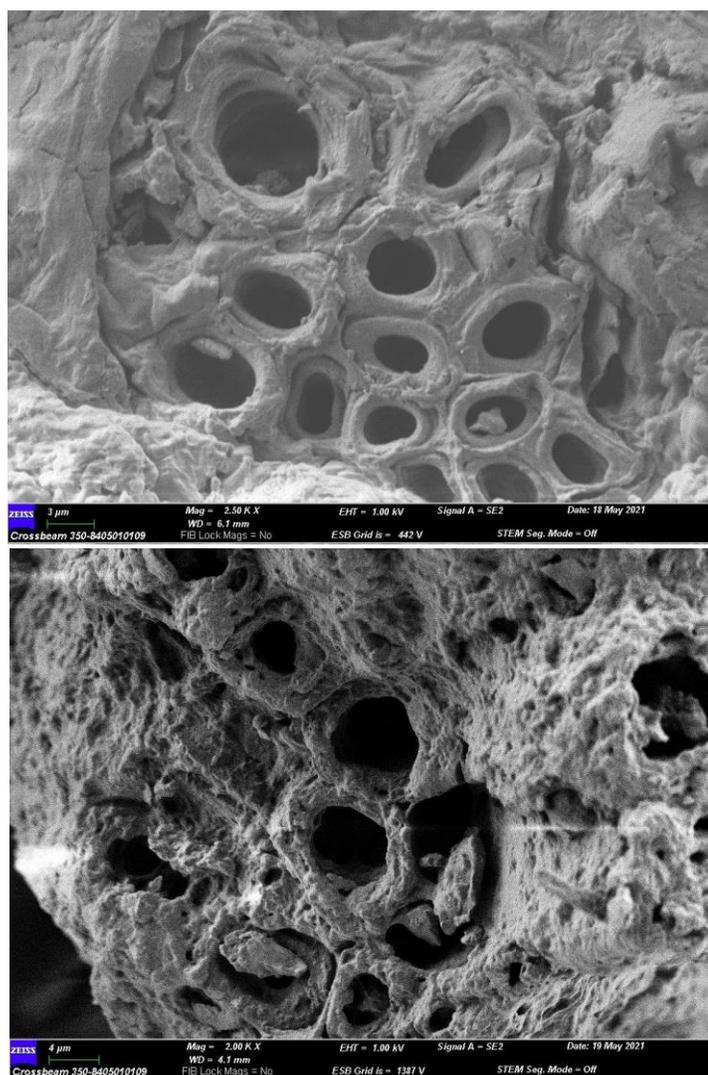


Figura 4-1. Microfotografías (SEM) de la cáscara de naranja funcionalizada con aminas.

Además, con la finalidad de observar los cambios en los grupos funcionales inducidos por la modificación química, se realiza un análisis de espectroscopía de infrarrojos por transformada de

Fourier (FTIR), como se muestra en la **Figura 4-2**. La banda de absorción alrededor de 3300 cm^{-1} podría indicar el aumento en la presencia de los grupos amina (-NH), así como la banda a 1030 cm^{-1} podría indicar un estiramiento de los enlaces C-N. Además, se aprecia, la reducción de las banda de 1600 cm^{-1} y 1300 cm^{-1} lo cual podría indicar la disminución grupos carboxilo y carbohidratos respectivamente que forman parte de la estructura de la cáscara de naranja sin tratar.

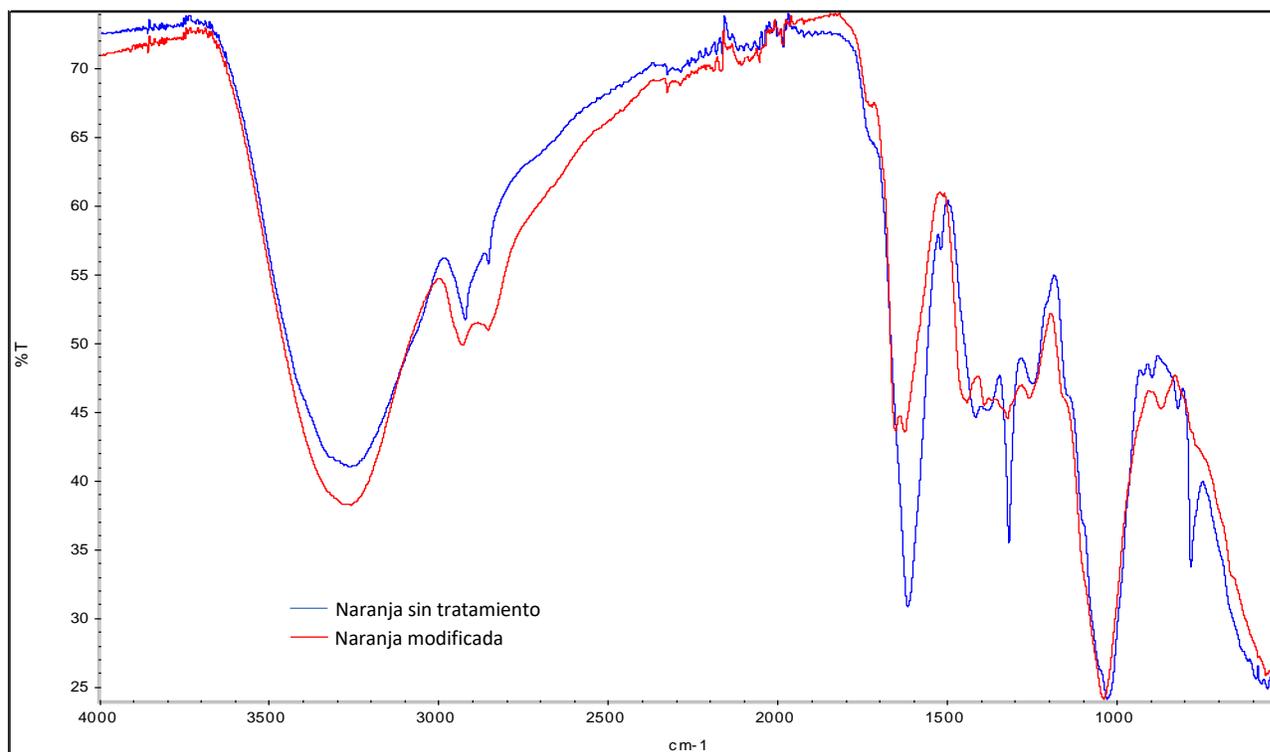


Figura 4-2. Espectros FTIR de la cáscara de naranja sin y con modificación química

4.2 Determinación de los parámetros óptimos para la bioadsorción de Nitratos (NO_3^-)

Como se presentó en la sección 3.4, se estudian los factores: dosis de biomasa (g/L), granulometría de la biomasa (mm) y concentración de nitratos (NO_3^-) cada uno con 3 niveles, los cuales se presentan en la **Tabla 4-1**. Así mismo, para la aplicación del método Taguchi, se realizaron los experimentos definidos en la **Tabla 4-2**.

Tabla 4-1. Factores y niveles de estudio

Factor	Nivel 1	Nivel 2	Nivel 2
Dosis de Biomasa (g/L)	0,5	1	2
$[\text{NO}_3^-]$ (mg/L)	50	200	400
Granulometría (mm)	0,2-0,5	0,5-0,8	0,8-1,0

Tabla 4-2. Ensayos definidos por el método Taguchi

Ensayo	Nivel 1	Nivel 2	Nivel 2
1	0,5	50	0,2-0,5
2	0,5	200	0,5-0,8
3	0,5	400	0,8-1
4	1	50	0,5-0,8
5	1	200	0,8-1
6	1	400	0,2-0,5
7	2	50	0,8-1
8	2	200	0,2-0,5
9	2	400	0,5-0,8

Ahora bien, una vez llevados a cabo los experimentos, en la **Tabla 4-3** se resumen los resultados de concentración inicial (C_o) y concentración en el equilibrio (C_e) de nitratos (NO_3^-), así como la capacidad de adsorción (q_e) que se calculó mediante la **Ecuación 3-1**.

Tabla 4-3. Resultados de los ensayos definidos por el método Taguchi

Ensayo	C_o (mg/L)	C_e (mg/L)	q_e (mg NO_3^- /g)
1	42	30	24
2	190	160	60
3	370	350	40
4	42	21	21
5	190	140	50
6	370	320	50
7	42	18	12
8	190	110	40
9	370	250	60

Con estos resultados se emplea el Software estadístico Minitab para desarrollar el método de Taguchi. A continuación, en la **Tabla 4-4** se presentan los resultados de las relaciones señal/ ruido (S/N) “el más grande, el mejor”, así mismo en la

Tabla 4-5 se resumen los resultados para las medias.

Tabla 4-4. Valores de respuesta de las relaciones señal/ruido (S/N) para la capacidad de adsorción q_e (mg NO_3^- /g)

Nivel	Dosis de Biomasa (g/L)	$[NO_3^-]$ (mg/L)	Granulometría (mm)
1	30,79	25,70	31,05
2	30,96	31,65	31,48
3	29,46	33,86	28,67
Rango	1,50	8,17	2,81

Nivel	Dosis de Biomasa (g/L)	[NO ₃ ⁻] (mg/L)	Granulometría (mm)
Clasificar	3	1	2

Tabla 4-5. Valores de respuesta de las medias para la capacidad de adsorción q_e (mg NO₃⁻/g)

Nivel	Dosis de Biomasa (g/L)	[NO ₃ ⁻] (mg/L)	Granulometría (mm)
1	35,33	20,17	37,00
2	37,33	38,33	40,67
3	35,83	50,00	30,83
Rango	2,00	29,83	9,83
Clasificar	3	1	2

Además, en la **Figura 4-3** y **Figura 4-4** se presentan gráficamente estos resultados, donde A representa la dosis de biomasa, B la concentración de nitratos (NO₃⁻) y C la granulometría.

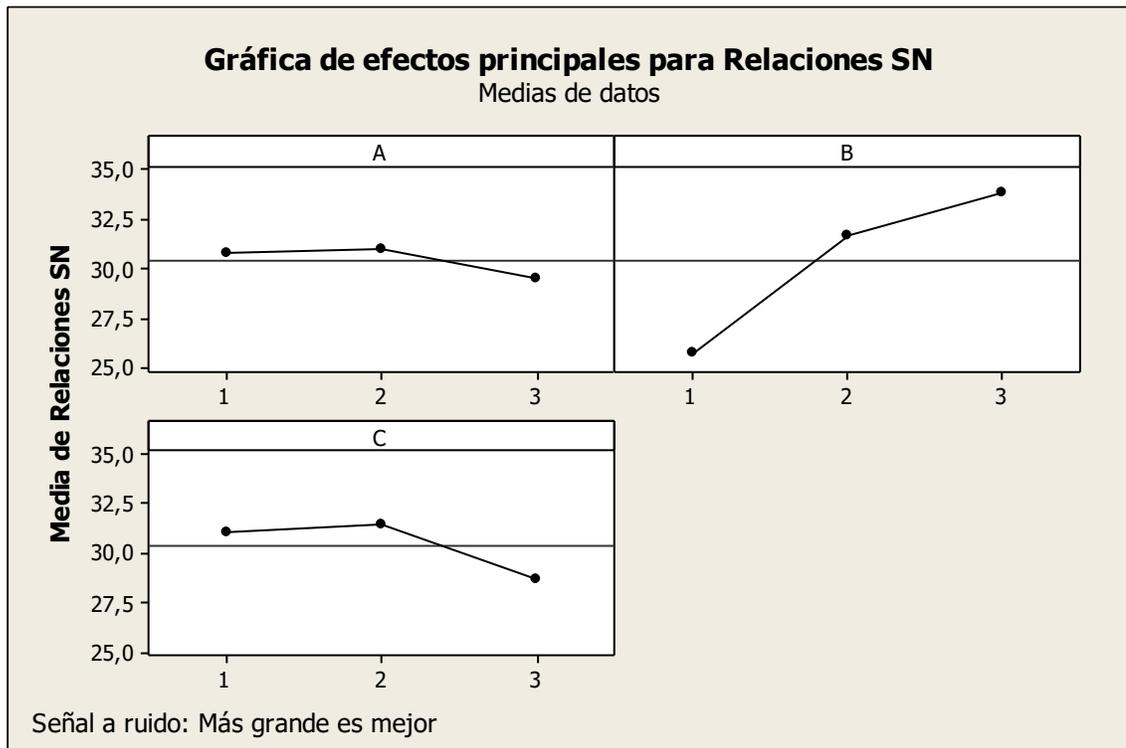


Figura 4-3. Gráfica de efectos principales de las relaciones señal ruido (S/N) para la capacidad de adsorción q_e (mg NO₃⁻/g)

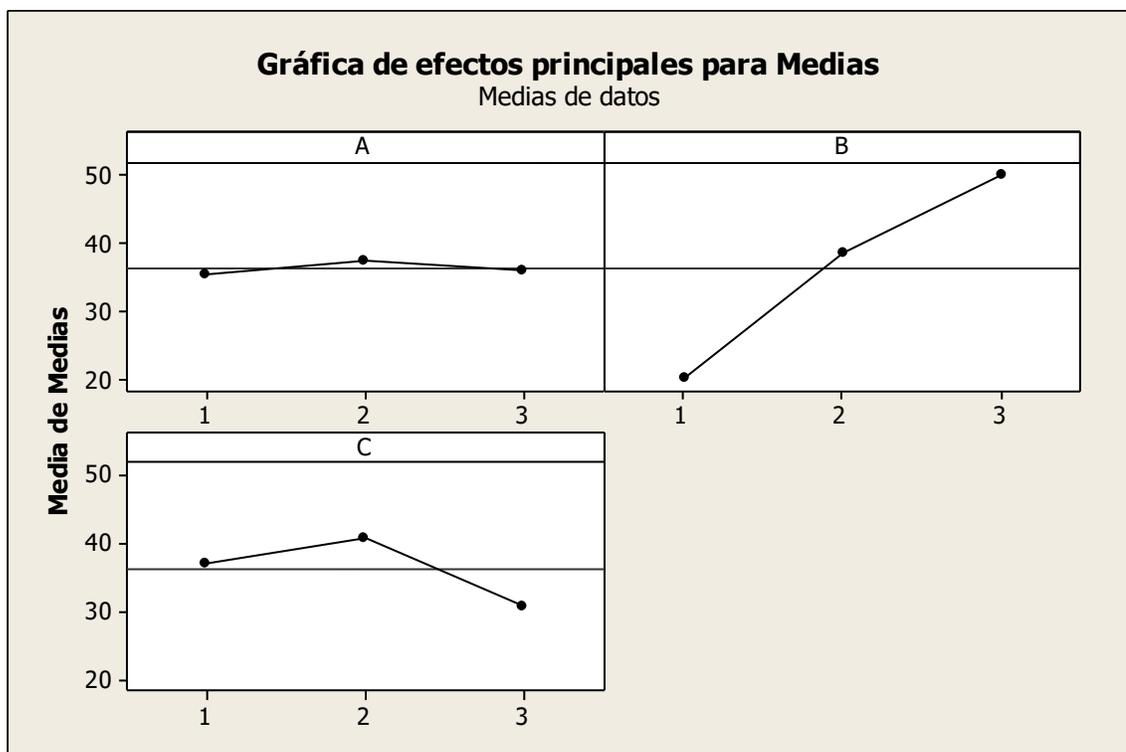


Figura 4-4. Gráfica de efectos principales de las medias para la capacidad de adsorción q_e ($\text{mg NO}_3^-/\text{g}$)

Según los resultados anteriores en la **Tabla 4-6**, se presentan en color rojo los valores óptimos para cada uno de los factores estudiados. Así mismo, se identifica que la concentración de nitratos (NO_3^-) es el parámetro que presenta mayor efecto en el proceso de adsorción al tener los mayores valores para la relación señal/ ruido (S/N), seguido de la granulometría (mm), mientras que los menores efectos son ocasionados por la dosis de biomasa (g/L).

Tabla 4-6. Niveles óptimos para cada factor

Factor	Nivel 1	Nivel 2	Nivel 2
Dosis de Biomasa (g/L)	0,5	1	2
$[\text{NO}_3^-]$ (mg/L)	50	200	400
Granulometría (mm)	0,2-0,5	0,5-0,8	0,8-1,0

Ahora bien, como en el diseño experimental inicial (**Tabla 4-2**) no se contempló el experimento óptimo, es necesario desarrollar dicho ensayo para corroborar el método. En la **Tabla 4-7**, se presentan los resultados donde se comprueba que esta combinación nos permite maximizar la capacidad de adsorción (q_e) obteniendo un valor máximo de $70 \text{ mg NO}_3^-/\text{g}$.

Tabla 4-7. Resultados para los parámetros óptimos

Ensayo	C_o (mg/L)	C_e (mg/L)	q_e ($\text{mg NO}_3^-/\text{g}$)
10	380	310	70

4.3 Estudio Cinético

El estudio cinético es importante para comprender el proceso de adsorción, pues permite distinguir las vías y mecanismos de reacción, así como los posibles mecanismos que controlan el proceso de adsorción (transferencia de masa o reacción química) (Bulut *et al.*, 2008).

Además, permite predecir la velocidad de transferencia del soluto sobre la superficie del adsorbente, que es fundamental a la hora de seleccionar y diseñar procesos a gran escala por lotes pues define el tiempo de residencia necesario para llevar efectivamente a cabo la adsorción y por tanto determina la eficacia del sistema (León *et al.*, 2016).

Como se mencionó en el apartado **3.5**, el experimento se desarrolló para las condiciones óptimas definidas por el método de Taguchi, es decir con una dosis de biomasa de 1 g/L, granulometría del adsorbente de 0,5-0,8 mm y partiendo de una solución de nitrato de 400 mg/L, cuyos resultados se presentan en la **Tabla 4-8**.

Tabla 4-8. Resultados del estudio cinético

t (h)	[NO ₃ ⁻] (mg/L)	q _t (mg NO ₃ ⁻ /g)
0,0	380	0
0,1	330	50
0,2	325	55
0,3	323	57
0,4	321	59
0,5	319	61
0,6	318	62
0,7	316	64
0,8	314	66
0,9	313	67
1,0	313	67
1,5	311	69
2,0	310	70
2,5	310	70
3,0	310	70
3,5	310	70
4,0	310	70
4,5	310	70
5,0	310	70
5,5	310	70
6,0	310	70
10,0	310	70
24,0	310	70

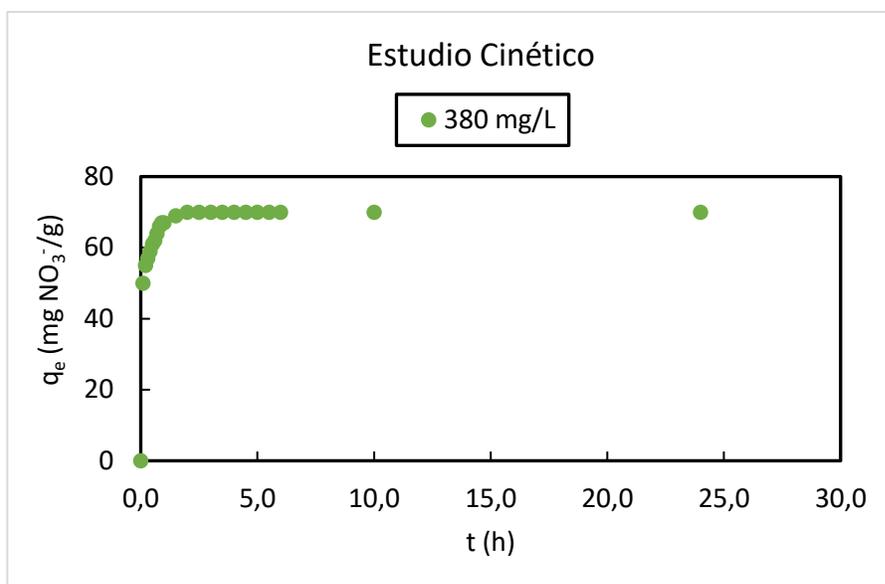


Figura 4-5. Resultados del estudio cinético para la adsorción de nitratos (NO₃⁻) con cáscara de naranja funcionalizada con aminas

Como se aprecia en los resultados, tan solo a los 6 minutos del experimento se logra una adsorción de aproximadamente 71% de la concentración que se alcanzará en el equilibrio, de igual forma, se identifica que el equilibrio se alcanza en un tiempo de 2 horas, lo que nos da idea del gran potencial de la biomasa activada con aminas en los procesos de adsorción.

Ahora bien, con el fin de comprender mejor el proceso se pretende determinar la cinética de adsorción de nitratos (NO₃⁻) mediante cáscara de naranja funcionalizada con aminas ajustando matemáticamente los datos presentados en la **Tabla 4-8** a los modelos cinéticos de adsorción-reacción, es decir a las ecuaciones de pseudo primer orden, pseudo segundo orden y al modelo cinético de Elovich, como se presenta en las secciones a continuación.

4.3.1 Ecuación de velocidad de pseudo primer orden

La ecuación de Lagergen, o de pseudo primer orden linealizada que se presenta en la **Ecuación 4-1**, considera que la tasa de adsorción es proporcional al número de sitios de adsorción disponibles (Jiang et al., 2009).

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_p 1}{2,303} t$$

Ecuación 4-1. Ecuación lineal de velocidad de pseudo primer orden

Donde:

q_e = Capacidad de adsorción en el equilibrio (mg/g)

q_t = Capacidad de adsorción a tiempo t (mg/g)

k_{p1} = Constante de velocidad de pseudo primer orden del modelo cinético $\left(\frac{1}{h}\right)$

En la **Figura 4-6** se presenta gráficamente el ajuste de los datos experimentales a esta ecuación, además posteriormente a partir de la regresión lineal se calculan las constantes.

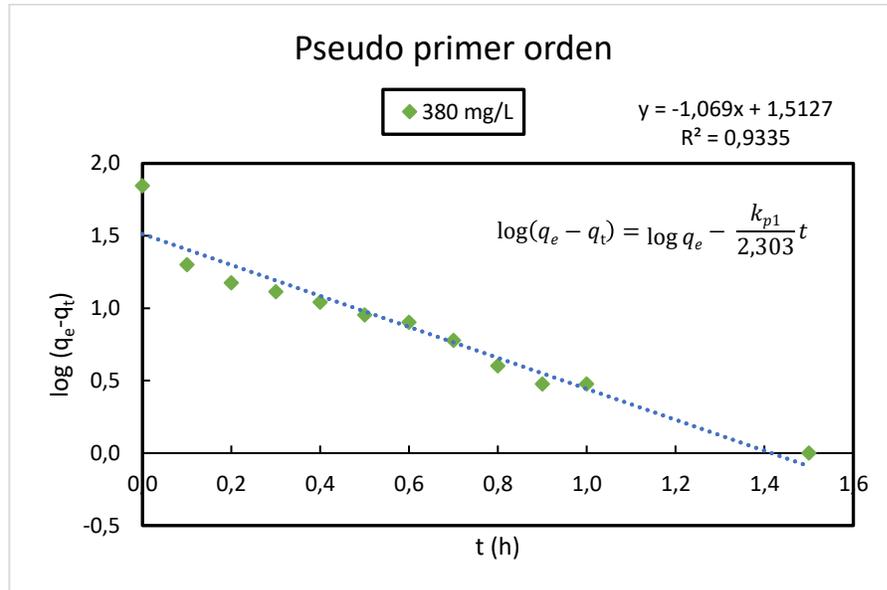


Figura 4-6. Ecuación de velocidad de pseudo primer orden

$$\frac{k_{p1}}{2,303} = 1,069 \rightarrow k_{p1} = 2,303 \cdot 1,069 = 2,4619 \text{ h}^{-1}$$

$$\log q_e = 1,5127 \rightarrow q_e = 10^{1,5127} = 32,5612 \text{ mg/g}$$

4.3.2 Ecuación de velocidad de pseudo segundo orden

La ecuación de pseudo segundo orden linealizada de Ho y Mackay presentada en la **Ecuación 4-2**, considera que la tasa de adsorción es proporcional al cuadrado de los sitios de adsorción desocupados (Acharya et al., 2009).

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{k_{p2}q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

Ecuación 4-2. Ecuación lineal de velocidad de pseudo segundo orden

Donde:

q_e = Capacidad de adsorción en el equilibrio (mg/g)

q_t = Capacidad de adsorción a tiempo t (mg/g)

k_{p2} = Constante de velocidad de pseudo segundo orden del modelo cinético $\left(\frac{g}{\text{mg} \cdot h}\right)$

En la **Figura 4-7** se presenta gráficamente el ajuste de los datos experimentales a esta ecuación, además posteriormente a partir de la regresión lineal se calculan las constantes.

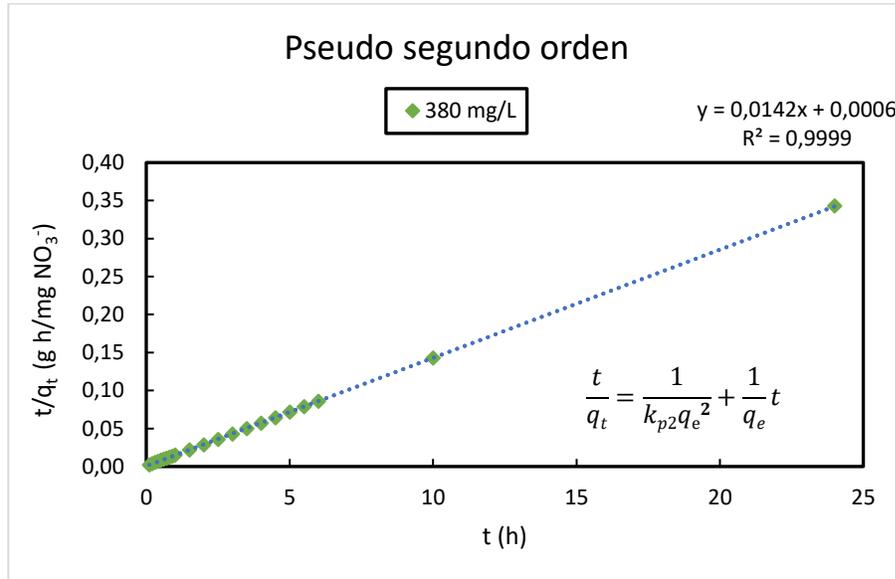


Figura 4-7. Ecuación de velocidad de pseudo segundo orden

$$\frac{1}{q_e} = 0,0142 \rightarrow q_e = \frac{1}{0,0142} = 70,4225 \text{ mg/g}$$

$$\frac{1}{k_{p2}q_e^2} = 0,0006 \rightarrow k_{p2} = \frac{1}{0,0006 * 70,4225^2} = 0,3361 \frac{\text{g}}{\text{mg} \cdot \text{h}}$$

Con estos valores es posible calcular la velocidad inicial de adsorción:

$$V_0 = k_{p2}q_e^2 = 70,4225 \cdot 0,3361 = 1666,67 \frac{\text{mg}}{\text{g} \cdot \text{h}}$$

4.3.3 Ecuación de Elovich

La ecuación de Elovich linealizada que se muestra en la **Ecuación 4-3** considera que la tasa de adsorción disminuye exponencialmente con el aumento en la cantidad de adsorción del adsorbato (Gök et al., 2008).

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

Ecuación 4-3. Ecuación lineal de Elovich

Donde

q_t = Capacidad de adsorción a tiempo t (mg/g)

α = Velocidad inicial de adsorción ($\frac{\text{mg}}{\text{g} \cdot \text{h}}$)

$$\beta = \text{Constante de desorción} \left(\frac{g}{mg} \right)$$

En la **Figura 4-8** se presenta gráficamente el ajuste de los datos experimentales a esta ecuación, además posteriormente a partir de la regresión lineal se calculan las constantes.

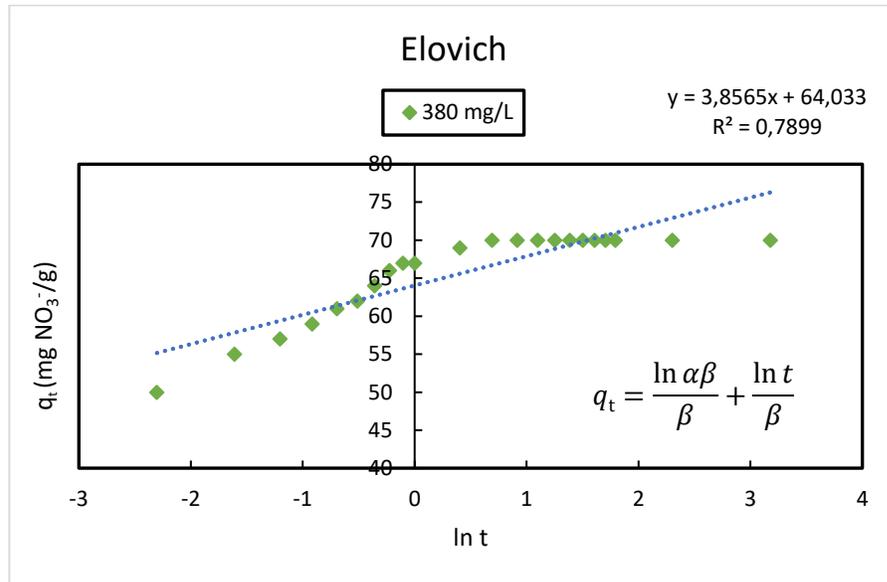


Figura 4-8. Ecuación de velocidad de Elovich

$$\frac{1}{\beta} = 3,8565 \rightarrow \beta = \frac{1}{3,8565} = 0,2593 \text{ g/mg}$$

$$\frac{\ln \alpha \beta}{\beta} = 64,033 \rightarrow \alpha = \frac{e^{0,2593 \cdot 64,033}}{0,2593} = 62687680,5 \left(\frac{mg}{g \cdot h} \right)$$

Una vez ajustados los datos experimentales a los 3 modelos y calculadas las diferentes constantes en la **Tabla 4-9** se presenta la compilación de los mismos.

Tabla 4-9. Resumen de los resultados de los modelos cinéticos estudiados

Ecuación de velocidad de pseudo primer orden		Ecuación de velocidad de pseudo segundo orden		Ecuación de Elovich	
Pendiente	1,069	Pendiente	0,0142	Pendiente	3,8565
Ordenada en el origen	1,5127	Ordenada en el origen	0,0006	Ordenada en el origen	64,033
$k_{p1}(h^{-1})$	2,4619	$k_{p2} \left(\frac{g}{mg \cdot h} \right)$	0,3361	$\alpha \left(\frac{mg}{g \cdot h} \right)$	62687681
$q_e \left(\frac{mg}{g} \right)$	32,5612	$q_e \left(\frac{mg}{g} \right)$	70,4225	$\beta \left(\frac{g}{mg} \right)$	0,2593
		$V_0 \left(\frac{mg}{g \cdot h} \right)$	1666,67		
R^2	0,9335	R^2	0,9999	R^2	0,7899

Según los resultados, se puede afirmar que la adsorción de nitratos (NO_3^-) mediante cáscara de naranja funcionalizada con aminas corresponde a una cinética de pseudo segundo orden pues además de presentar el mayor coeficiente de correlación ($R^2= 0,9999$), el valor calculado para la capacidad de adsorción (q_e) corresponde con el valor medido experimentalmente. Entonces, el proceso de adsorción es proporcional al cuadrado de los sitios de adsorción desocupados, en otras palabras se fundamenta en la adsorción de nitrato (NO_3^-) en los sitios activos disponibles, además al tratarse de una cinética de pseudo segundo orden nos da idea de que se trata de una quimisorción (Nkuigwe Fotsing et al., 2021).

4.4 Estudio de Isotermas de Adsorción

Para conocer la capacidad de la cáscara de naranja funcionalizada con aminas de adsorber nitratos (NO_3^-), se estudian las isotermas de adsorción pues permiten identificar la disposición de las moléculas adsorbidas en la fase líquida y en el adsorbente (sólido) hasta que se alcanza el estado de equilibrio a una temperatura dada, es decir permite conocer cómo interactúa el adsorbato con el adsorbente y llegar a optimizar el uso del bioadsorbente (León et al., 2016). El estudio de las isotermas nos indica el grado de separación que se puede obtener en un proceso de adsorción, así como la susceptibilidad del mismo a la concentración inicial del adsorbato (Yepes Soto & Industrial, 2015)

Como se mencionó en el apartado **3.63.5**, se prepararon 6 soluciones de nitratos (NO_3^-) con concentraciones entre 50 mg/L y 500 mg/L, el experimento se desarrolló con una dosis de biomasa de 1 g/L y granulometría de 0,5-0,8 mm consideradas las condiciones óptimas según el método de Taguchi, los resultados de los experimentos se presentan en la **Tabla 4-10** y gráficamente en la **Figura 4-9**.

Tabla 4-10. Resultados del estudio de isotermas de adsorción

C_o (mg/L)	C_e (mg/L)	q_e (mg NO_3^- /g)
55	24	31
97	52	45
200	140	60
300	230	70
400	320	80
500	410	90

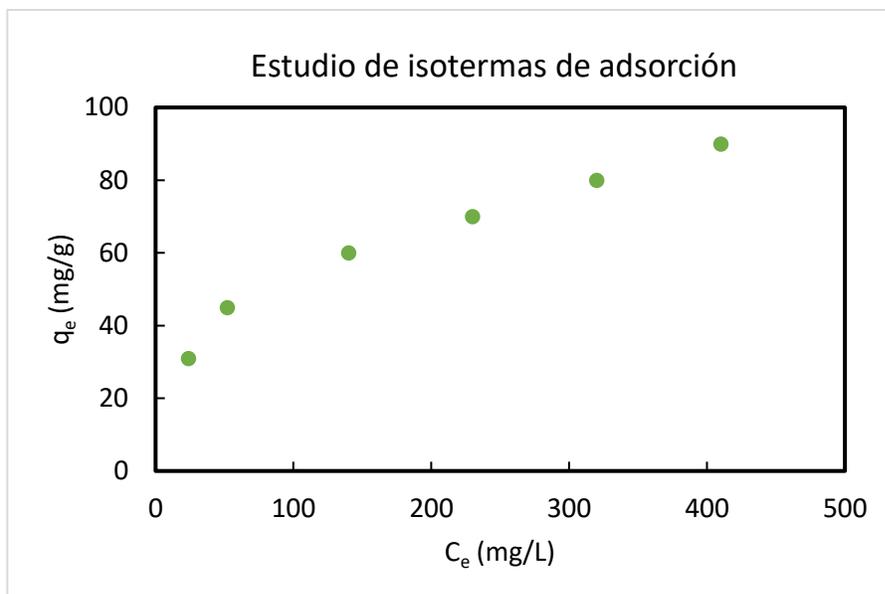


Figura 4-9. Resultados del estudio de las isoterma de adsorción de nitratos (NO_3^-) con cáscara de naranja funcionalizada con aminas

Como se aprecia en los resultados, la capacidad de adsorción (q_e) aumenta cuando aumenta la concentración inicial de nitrato (NO_3^-) lo cual podría indicar que el proceso de adsorción está controlado principalmente por la quimisorción (Wu et al., 2016).

Ahora bien, con el fin de comprender mejor el proceso se pretende determinar la isoterma que describe mejor la adsorción de nitratos (NO_3^-) mediante cáscara de naranja funcionalizada con aminas ajustando matemáticamente los datos presentados en la **Tabla 4-10** a los modelos de Langmuir, Freundlich, Elovich, Temkin y Dubinin-Radushkevich, como se presenta en las secciones a continuación.

4.4.1 Modelo de Langmuir

El modelo de isoterma de Langmuir considera que se da una adsorción monocapa sin interacciones entre las moléculas adsorbidas, sin transmigración de adsorbato en el mismo plano de superficie además que la superficie es homogénea y contiene sitios de adsorción definidos con la misma afinidad hacia el soluto (León et al., 2016). En la **Ecuación 4-4** se presenta la fórmula linealizada para esta isoterma.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} C_e + \frac{1}{K_L q_{max}}$$

Ecuación 4-4. Isoterma de Langmuir linealizada

Donde

q_e = Cantidad de soluto adsorbida por unidad de peso del adsorbente en el equilibrio $\left(\frac{mg}{g}\right)$

C_e = Concentración de soluto en la disolución en el equilibrio $\left(\frac{mg}{L}\right)$

q_{max} = Capacidad de adsorción máxima $\left(\frac{mg}{g}\right)$

K_L = Constante de Langmuir, relacionada con la energía libre de adsorción $\left(\frac{L}{mg}\right)$

En la **Figura 4-10** se presenta gráficamente el ajuste de los datos experimentales a esta ecuación, además posteriormente a partir de la regresión lineal se calculan los parámetros del modelo.

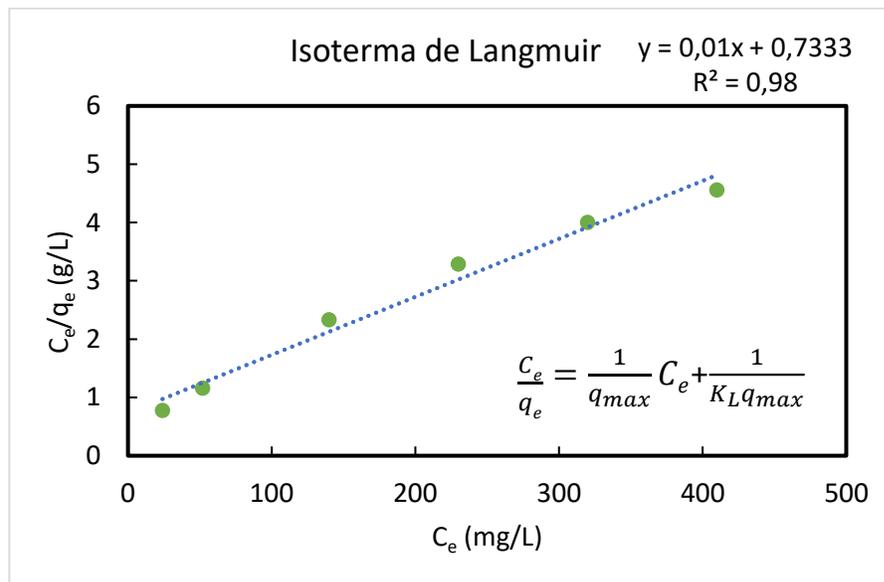


Figura 4-10. Modelo lineal de la isoterma de Langmuir

$$\frac{1}{q_{max}} = 0,01 \rightarrow q_{max} = \frac{1}{0,01} = 100 \frac{mg}{g}$$
$$\frac{1}{K_L q_{max}} = 0,7333 \rightarrow K_L = \frac{1}{0,7333 * 100} = 0,0136 \frac{L}{mg}$$

Con estos valores es posible calcular el parámetro de equilibrio adimensional R_L , donde C_0 es la concentración de nitratos más alta.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} = \frac{1}{1 + (0,0136 \cdot 500)} = 0,1279$$

Como este resultado se encuentra entre $0 < R_L < 1$ nos indica que el proceso de adsorción de nitratos (NO_3^-) mediante cáscara de naranja funcionalizada con aminas es favorable bajo las condiciones de este estudio.

4.4.2 Modelo de Freundlich

El modelo de isoterma de Freundlich se tienen en cuenta las interacciones entre las moléculas adsorbidas y se estima que la energía en los diferentes sitios de adsorción es heterogénea (varía en función de la cobertura de la superficie) (León et al., 2016). En la **Ecuación 4-5** se presenta la formula linealizada para esta isoterma.

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

Ecuación 4-5. Isotherma de Freundlich linealizada

Donde

q_e = Cantidad de soluto adsorbida por unidad de peso del adsorbente en el equilibrio $\left(\frac{mg}{g}\right)$

C_e = Concentración de soluto en la disolución en el equilibrio $\left(\frac{mg}{L}\right)$

n = Constante relacionada con la intensidad de la adsorción

K_F = Constante de Freundlich, relacionada con la capacidad de adsorción relativa del

adsorbente $\left(\left(\frac{mg}{g}\right)\left(\frac{L}{mg}\right)^{\frac{1}{n}}\right)$

En la **Figura 4-11** se presenta gráficamente el ajuste de los datos experimentales a esta ecuación, además posteriormente a partir de la regresión lineal se calculan los parámetros del modelo.

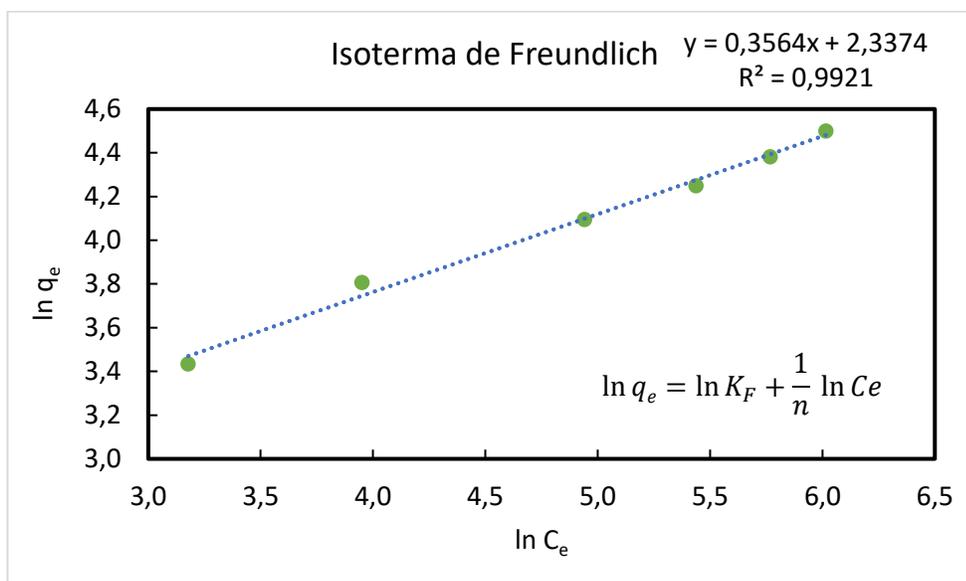


Figura 4-11. Modelo lineal de la isoterma de Freundlich

$$\frac{1}{n} = 0,3564 \rightarrow n = \frac{1}{0,3564} = 2,8058$$

$$\ln K_F = 2,3374 \rightarrow K_F = e^{2,3374} = 10,3543 \left(\frac{mg}{g}\right) \left(\frac{L}{mg}\right)^{1/n}$$

En este caso como el valor de $\frac{1}{n}$ es menor a 1, nos indica que la adsorción de nitratos (NO_3^-) mediante cáscara de naranja funcionalizada con aminas sigue un proceso de adsorción normal.

4.4.3 Modelo de Temkin

El modelo de isoterma de Temkin considera el efecto de la interacción entre el adsorbato y el adsorbente, de manera que el calor de adsorción de todas las moléculas en una capa disminuye linealmente con el espacio. Además, que se presenta una distribución uniforme de las energías de enlace, hasta alcanzar un valor de energía máxima. (TEMKIN, 1941). En la **Ecuación 4-6** se presenta la formula linealizada para esta isoterma.

$$q_e = \beta \ln \alpha + \beta \ln C_e$$

Ecuación 4-6. Isoterma de Temkin linealizada

Donde

$q_e =$ Cantidad de soluto adsorbida por unidad de peso del adsorbente en el equilibrio $\left(\frac{mg}{g}\right)$

$C_e =$ Concentración de soluto en la disolución en el equilibrio $\left(\frac{mg}{L}\right)$

$\beta =$ Constante de Temkin, relacionada con la variación de la energía de adsorción $\left(\frac{mg}{g}\right)$

$\alpha =$ Constante de interacción de equilibrio $\left(\frac{L}{mg}\right)$

En la **Figura 4-12** se presenta gráficamente el ajuste de los datos experimentales a esta ecuación, además posteriormente a partir de la regresión lineal se calculan los parámetros del modelo.

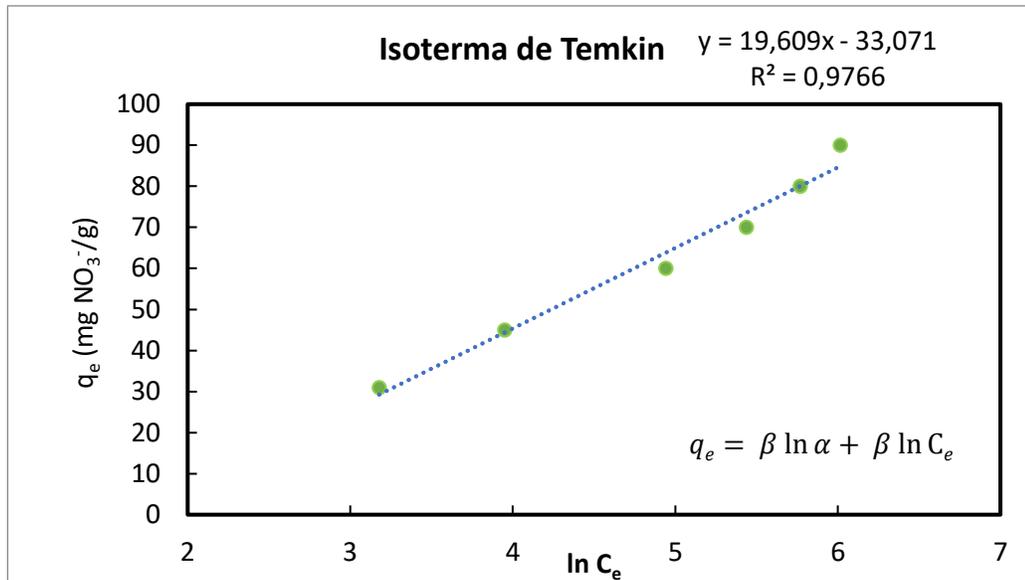


Figura 4-12. Modelo lineal de la isoterma de Temkin

$$\beta = 19,609 \frac{mg}{g}$$

$$\beta \ln \alpha = -33,071 \rightarrow \alpha = \left| e^{\frac{-33,071}{19,609}} = 0,1852 \frac{L}{mg} \right|$$

4.4.4 Modelo de Elovich

El modelo de isoterma de Elovich considera una adsorción multicapa, asumiendo que los sitios de adsorción aumentan exponencialmente con la adsorción (Elovich & Larionov, 1962). En la **Ecuación 4-7** se presenta la fórmula linealizada para esta isoterma.

$$\ln \frac{q_e}{c_e} = \ln K_E q_{mE} - \frac{q_e}{q_{mE}}$$

Ecuación 4-7. Isoterma de Elovich linealizada

Donde

q_e = Cantidad de soluto adsorbida por unidad de peso del adsorbente en el equilibrio $\left(\frac{mg}{g}\right)$

C_e = Concentración de soluto en la disolución en el equilibrio $\left(\frac{mg}{L}\right)$

q_{mE} = Capacidad máxima de adsorción de Elovich $\left(\frac{mg}{g}\right)$

K_E = Constante de equilibrio de Elovich $\left(\frac{L}{mg}\right)$

En la **Figura 4-13** se presenta gráficamente el ajuste de los datos experimentales a esta ecuación, además posteriormente a partir de la regresión lineal se calculan los parámetros del modelo.

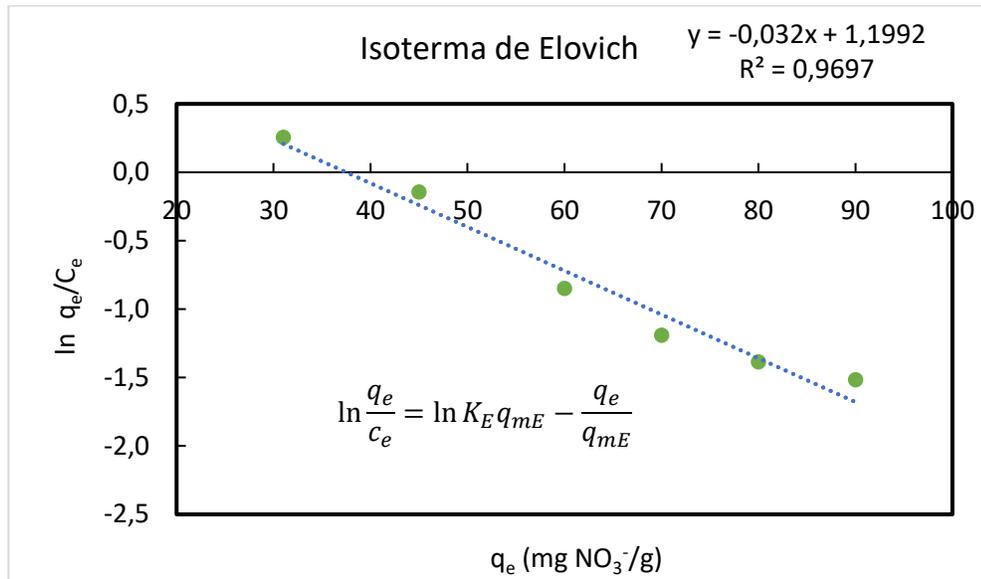


Figura 4-13. Modelo lineal de la isoterma de Elovich

$$\frac{1}{q_{mE}} = 0,032 \rightarrow q_{mE} = \frac{1}{0,032} = 31,25 \frac{mg}{g}$$

$$\ln K_E q_{mE} = 1,1992 \rightarrow K_E = \frac{e^{1,1992}}{31,25} = 0,1062 \frac{L}{mg}$$

4.4.5 Modelo Dubinin- Radushkevich

El modelo de Dubinin-Radushkevich, permite diferenciar si la adsorción se da por procesos físicos o químicos, además tiene en cuenta la porosidad del adsorbato al considerar la superficie como heterogénea con potenciales de adsorción variables (León et al., 2016). En la **Ecuación 4-8** se presenta la formula linealizada para esta isoterma.

$$\ln q_e = \ln q_{max} - K \varepsilon^2$$

Ecuación 4-8. Isoterma de Dubinin- Radushkevich linealizada

Donde

q_e = Cantidad de soluto adsorbida por unidad de peso del adsorbente en el equilibrio $\left(\frac{mg}{g}\right)$

q_{max} = Capacidad de saturación teórica $\left(\frac{mg}{g}\right)$

K = Coeficiente de actividad, relacionado con la energía de adsorción media $\left(\frac{mol^2}{J^2}\right)$

$\varepsilon = \text{Potencial de Polanyi} \left(\frac{J}{\text{mol}} \right)$ que esta relacionado con la concentración de equilibrio

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right)$$

En la **Figura 4-14** se presenta gráficamente el ajuste de los datos experimentales a esta ecuación, además posteriormente a partir de la regresión lineal se calculan los parámetros del modelo.

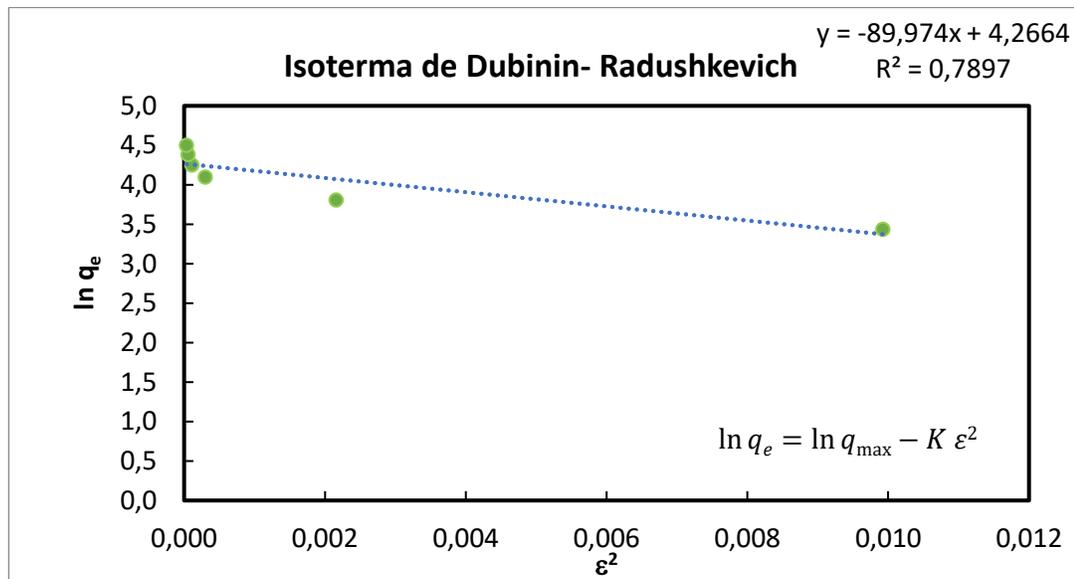


Figura 4-14. Modelo lineal de la isoterma de Dubinin- Radushkevich

$$K = 89,974 \frac{\text{mol}^2}{J^2}$$

$$\ln q_{\max} = 4,2664 \rightarrow q_{\max} = e^{4,2664} = 71,2646 \frac{\text{mg}}{\text{g}}$$

Una vez conocido el valor del coeficiente de actividad, es posible calcular la energía libre de adsorción para una molécula de adsorbato (E) que se transfiere a la superficie del adsorbente desde la solución.

$$E = 2K^{-1/2} = (2 \cdot 89,974)^{-1/2} = 0,07454 \frac{J}{\text{mol}}$$

Este valor nos indicaría que el proceso de adsorción de nitratos (NO_3^-) mediante cáscara de naranja funcionalizada con aminas sigue un proceso de adsorción físico.

Una vez ajustados los datos experimentales a las diferentes isotermas y calculadas los parámetros correspondientes en la **Tabla 4-11** se presenta la compilación de los mismos.

Tabla 4-11. Resultados del estudio de isotermas de adsorción

Isoterma de Langmuir		Isoterma de Freundlich		Isoterma de Dubinin-Radushkevich	
Pendiente	0,0100	Pendiente	0,3564	Pendiente	89,9740
Ordenada en el origen	0,7333	Ordenada en el origen	2,3374	Ordenada en el origen	4,2664
$K_L \left(\frac{L}{mg} \right)$	0,0136	$K_F \left(\left(\frac{mg}{g} \right) \left(\frac{L}{mg} \right)^{\frac{1}{n}} \right)$	10,3543	$K \left(\frac{mol^2}{J^2} \right)$	89,9740
$q_{max} \left(\frac{mg}{g} \right)$	100,0000			$q_{max} \left(\frac{mg}{g} \right)$	71,2646
R_L	0,1279	n	2,8058	$E \left(\frac{J}{mol} \right)$	0,0745
R^2	0,9800	R^2	0,9921	R^2	0,7897
Isoterma de Temkin			Isoterma de Elovich		
Pendiente	19,6090		Pendiente	0,0320	
Ordenada en el origen	33,0710		Ordenada en el origen	1,1992	
$\alpha \left(\frac{L}{mg} \right)$	0,1852		$K_E \left(\frac{L}{mg} \right)$	0,1062	
$\beta \left(\frac{mg}{g} \right)$	19,6090		$q_{mE} \left(\frac{mg}{g} \right)$	71,2646	
R^2	0,9766		R^2	0,9697	

A partir de los resultados obtenidos se aprecia que según los coeficientes de correlación (R^2) los datos se ajustan al modelo de Freundlich ($R^2 = 0,9921$), es decir la adsorción sería multicapa no ideal, así mismo como el valor de $1/n$ es menor a 1 nos indica que la cáscara de naranja funcionalizada con aminas tiene afinidad por los iones nitrato (NO_3^-), mientras que los valores de la constante de Freundlich K_F y el parámetro n nos indican que la biomasa tiene una buena capacidad y fuerte adsorción.

Ahora bien, la isoterma de Langmuir también dio un ajuste bueno ($R^2 = 0,98$), según esto se podría considerar que la adsorción es reversible teniendo en cuenta que el valor de la constante de Langmuir K_L es pequeño. De manera similar, según los resultados de la constante β de la isoterma de Temkin, la adsorción sería un proceso endotérmico y por tanto se daría principalmente fisisorción. Esto también se puede comprobar mediante los resultados de la energía libre aparente de adsorción del modelo Dubinin-Radushkevich, basándose en el bajo valor de la energía de adsorción media E , que indicaría la formación de interacciones débiles (van der Waals). Entonces según los resultados en conjunto el proceso de adsorción de nitratos (NO_3^-) mediante cascara de naranja funcionalizada con aminas puede presentar tanto fisisorción como quimisorción.

Finalmente, las capacidades de adsorción máximas calculadas de Langmuir, Dubinin-Radushkevich y Elovich (mg/g) son más altas que para otros bioadsorbentes funcionalizados (como se verá en la sección posterior) y también son mayores para algunas resinas de intercambio iónico disponibles comercialmente como Dowex 21K XLT (27,6 mg/g), NDP-2 (39,3 mg/g), Purolite A 300 (33,3 mg/g), entre otras (Kalaruban et al., 2016).

4.5 Comparación de la capacidad de adsorción de Nitratos (NO_3^-) de diferentes biomásas

Con el fin de comparar la capacidad de adsorción de nitratos (NO_3^-) mediante la cáscara de naranja funcionalizada con aminas, se consultó bibliográficamente la capacidad de otras biomásas investigadas recientemente. Como se muestra en la **Tabla 4-12**, la capacidad de adsorción de la cáscara de naranja activada con aminas (70 mg/g) es mayor que para algunas biomásas como biocarbón de bagazo de caña de azúcar, tallos de maíz, cáscara de cacao, entre otras. Corroborando el potencial uso de los residuos agroalimentarios cítricos, como la cáscara de naranja para la eliminación eficaz de nitratos (NO_3^-) en aguas.

Tabla 4-12. Capacidad de adsorción de nitratos (NO_3^-) por diferentes biomásas funcionalizadas

Nombre bioadsorbente	Funcionalización	Capacidad (mg / g)
Carbón activado granular modificado	Cloruro de [3- (metacriloilamino) propil] - trimetilamonio	26
Celulosa	epiclorhidrina	218,23 (293 K)
Caña gigante	trietilamina	118,9
Tallos de maíz	etilendiamina	65,36 (298 K)
Biocarbón de bagazo de caña de azúcar	etilendiamina	28,21
PEG / quitosano y PVA / quitosano	polietilenglicol y alcohol polivinílico	50,68–35,03
Escoria de acero modificada	hidróxido de aluminio	16,40
Tallos de maíz	dietilamina	13,60
Cáscara de cacao modificada	PEI – HCl	86,95
Cáscara de cacao modificada	APTES-HCl	31,65
Cáscara de naranja modificada	Epiclorhídrida, N,N- dimetilformamida, dietilentriamina, trietilamina	70 (293,55 K) *

*Resultados de este estudio

Fuente: (Nkuigwe Fotsing et al., 2021)

5 Conclusiones

- La caracterización de la biomasa mediante espectroscopía de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR) confirma que se logró efectivamente la funcionalización de la cáscara de naranja con aminas mediante la modificación química. Además, las micrografías (SEM) muestran la formación de agujeros sobre la superficie de la cáscara de naranja que facilitan la interacción de los centros activos con el adsorbato.
- Las condiciones óptimas para desarrollar la adsorción de nitratos (NO_3^-) según el método de Taguchi corresponden a 1 g/L de biomasa con granulometría 0,5-0,8 mm y con una concentración inicial de nitratos (NO_3^-) de 400 mg/L, a 160 rpm y 20,4 °C.
- La concentración inicial de nitratos (NO_3^-), es el parámetro que presenta mayor efecto en el proceso de adsorción al tener los mayores valores de señal/ruido para la función “el más grande, el mejor”.
- Se determinó la mayor capacidad de adsorción (q_e) de nitratos (NO_3^-) mediante cáscara de naranja funcionalizada con aminas con valor de 70 mg (NO_3^-) /g biomasa.
- Se requieren tiempos de contacto cortos (tan solo 6 minutos), para obtener una adsorción de aproximadamente el 71% de la capacidad máxima posible (q_e).
- La velocidad de adsorción de nitratos es alta, teniendo en cuenta que el equilibrio de la adsorción se logra en 2 horas.
- El proceso de adsorción de nitratos (NO_3^-) mediante cascara de naranja funcionalizada con aminas es proporcional al cuadrado de los sitios de adsorción desocupados, es decir sigue una cinética de pseudo segundo orden, lo cual se corroboró mediante el coeficiente de correlación ($R^2= 0,9999$), y la correspondencia entre el valor calculado para la capacidad de adsorción (q_e) y el medido experimentalmente.
- La capacidad de adsorción (q_e) aumenta cuando aumenta la concentración inicial de nitrato (NO_3^-) lo cual podría indicar que el proceso de adsorción está controlado principalmente por la quimisorción.
- El estudio de las isotermas de adsorción en conjunto permite definir que se podría presentar tanto fisorción como quimisorción. Los datos experimentales tienen un buen ajuste tanto a los modelos de Freundlich, Langmuir, Temkin y Elovich, siendo el mejor el de Freundlich ($R^2 = 0,9921$), por tanto, la adsorción sería multicapa. Además, que el proceso sería reversible, endotérmico, con buena capacidad y fuerte adsorción.
- La cáscara de naranja funcionalizada con aminas, resulta ser un bioadsorbente eficaz y con alto potencial para la eliminación de nitratos (NO_3^-) en efluentes de forma sencilla y económica, presentando capacidades de adsorción (q_e) mayores que algunas resinas comerciales (Dowex 21K XLT, NDP-2, Purolite A 300, etc.) y que otras biomásas funcionalizadas (biocarbón de bagazo de caña de azúcar, tallos de maíz, cáscara de cacao).

6 Bibliografía

- Abali, M., Ait ichou, A., Zaghloul, A., Sinan, F., & Zerbet, M. (2021). Removal of nitrate ions by adsorption onto micro-particles of shrimp-shells waste: Application to wastewater of infiltration-percolation process of the city of Agadir (Morocco). *Materials Today: Proceedings*, 37, 3898-3904. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.08.603>
- Acharya, J., Sahu, J. N., Sahoo, B. K., Mohanty, C. R., & Meikap, B. C. (2009). Removal of chromium(VI) from wastewater by activated carbon developed from Tamarind wood activated with zinc chloride. *Chemical Engineering Journal*, 150(1), 25-39. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.11.035>
- Alsewaileh, A. S., Usman, A. R., & Al-Wabel, M. I. (2019). Effects of pyrolysis temperature on nitrate-nitrogen (NO₃⁻-N) and bromate (BrO₃⁻) adsorption onto date palm biochar. *Journal of Environmental Management*, 237, 289-296. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.02.045>
- Ameri, A., Tamjidi, S., Dehghankhalili, F., Farhadi, A., & Saati, M. (2020). Application of algae as low cost and effective bio-adsorbent for removal of heavy metals from wastewater: A review study. *Environmental Technology Reviews*, 9, 85-110. <https://doi.org/10.1080/21622515.2020.1831619>
- Archna, A., Sharma, S., & Sobti, R. (2012). Nitrate Removal from Ground Water: A Review. *Journal of Chemistry*, 9. <https://doi.org/10.1155/2012/154616>
- Brandt, M. J., Johnson, K. M., Elphinston, A. J., & Ratnayaka, D. D. (2017). Chapter 10—Specialized and Advanced Water Treatment Processes. En M. J. Brandt, K. M. Johnson, A. J. Elphinston, & D. D. Ratnayaka (Eds.), *Twort's Water Supply (Seventh Edition)* (pp. 407-473). Butterworth-Heinemann. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100025-0.00010-7>

-
- Bulut, E., Özacar, M., & Şengil, İ. A. (2008). Adsorption of malachite green onto bentonite: Equilibrium and kinetic studies and process design. *Microporous and Mesoporous Materials*, 115(3), 234-246. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2008.01.039>
- Deba-Rementería, S., Zugazua-Ganado, M., Estrada, O., Regefalk, J., & Vázquez-Araújo, L. (2021). Characterization of salt-preserved orange peel using physico-chemical, microbiological, and sensory analyses. *LWT*, 148, 111769. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2021.111769>
- Dey, S., Haripavan, N., Basha, S. R., & Babu, G. V. (2021). Removal of ammonia and nitrates from contaminated water by using solid waste bio-adsorbents. *Current Research in Chemical Biology*, 1, 100005. <https://doi.org/10.1016/j.crchbi.2021.100005>
- Elovich, S. Yu., & Larionov, O. G. (1962). Theory of adsorption from nonelectrolyte solutions on solid adsorbents: 2. Experimental verification of the equation for the adsorption isotherm from solutions. *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR Division of Chemical Science*, 11(2), 198-203. <https://doi.org/10.1007/BF00908017>
- Fatima, I., Ahmad, M., Vithanage, M., & Iqbal, S. (2021). Abstraction of nitrates and phosphates from water by sawdust- and rice husk-derived biochars: Their potential as N- and P-loaded fertilizer for plant productivity in nutrient deficient soil. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 105073. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105073>
- García Breijó, F. J. (2003). *Hesperidios*. http://www.euita.upv.es/varios/biologia/Web_Frutos/Hesperidios.htm
- Gaur, A., Tiwari, S., Kumar, C., & Maiti, P. (2020). Bio-waste orange peel and polymer hybrid for efficient energy harvesting. *Energy Reports*, 6, 490-496. <https://doi.org/10.1016/j.egy.2020.02.020>
- Gebremikael, M. T., Ranasinghe, A., Hosseini, P. S., Laboan, B., Sonneveld, E., Pipan, M., Oni, F. E., Montemurro, F., Höfte, M., Sleutel, S., & De Neve, S. (2020). How do novel and
-

-
- conventional agri-food wastes, co-products and by-products improve soil functions and soil quality? *Waste Management*, 113, 132-144. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.05.040>
- Gök, Ö., Özcan, A., Erdem, B., & Özcan, A. S. (2008). Prediction of the kinetics, equilibrium and thermodynamic parameters of adsorption of copper(II) ions onto 8-hydroxy quinoline immobilized bentonite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 317(1), 174-185. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2007.10.009>
- Handwerker, M., Wellnitz, J., & Marzbani, H. (2021). Comparison of Hydrogen Powertrains with the Battery Powered Electric Vehicle and Investigation of Small-Scale Local Hydrogen Production Using Renewable Energy. *Hydrogen*, 2(1), 76-100. <https://doi.org/10.3390/hydrogen2010005>
- Huang, Y.-R., Liu, Q.-Q., Fan, Y.-Z., & Li, H.-Z. (2020). A comparative study on the use of palm bark as a supplementary carbon source in partially saturated vertical constructed wetland: Organic matter characterization, release-adsorption kinetics, and pilot-scale performance. *Chemosphere*, 253, 126663. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126663>
- Jiang, Y., Pang, H., & Liao, B. (2009). Removal of copper(II) ions from aqueous solution by modified bagasse. *Journal of Hazardous Materials*, 164(1), 1-9. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.07.107>
- Jurkó, D., & Stiernstedt, J. (2014). Investigation of High Temperature Co-fired Ceramics sintering conditions using Taguchi Design of the experiment. *Ceramics International*, 40(7, Part B), 10447-10455. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.03.015>
- Kalaruban, M., Loganathan, P., Shim, W. G., Kandasamy, J., Ngo, H. H., & Vigneswaran, S. (2016). Enhanced removal of nitrate from water using amine-grafted agricultural wastes. *Science of The Total Environment*, 565, 503-510. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.04.194>
-

-
- Kundu, D., Banerjee, S., Karmakar, S., & Banerjee, R. (2021). Valorization of citrus lemon wastes through biorefinery approach: An industrial symbiosis. *Bioresource Technology Reports*, 15, 100717. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2021.100717>
- León, G., García, F., Miguel, B., & Bayo, J. (2016). Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of methyl orange removal by adsorption onto granular activated carbon. *Desalination and Water Treatment*, 57(36), 17104-17117. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1072063>
- Li, Z., Jin, R., Yang, Z., Wang, X., You, G., Guo, J., Zhang, Y., Liu, F., & Pan, S. (2021). Comparative study on physicochemical, nutritional and enzymatic properties of two Satsuma mandarin (*Citrus unshiu* Marc.) varieties from different regions. *Journal of Food Composition and Analysis*, 95, 103614. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2020.103614>
- Lin, Y.-L., Zheng, N.-Y., & Hsu, C.-H. (2021). Torrefaction of fruit peel waste to produce environmentally friendly biofuel. *Journal of Cleaner Production*, 284, 124676. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124676>
- Loebenstein, W. V. (1962). Batch adsorption from solution. *Journal of Research of the National Bureau of Standards Section A: Physics and Chemistry*, 66A(6), 503. <https://doi.org/10.6028/jres.066A.052>
- Mandavgane, S., Pathak, P., & Kulkarni, B. (2017). Fruit Peel Waste: Characterization and its Potential Uses. *Current science*, 113. <https://doi.org/10.18520/cs/v113/i03/444-454>
- Mariana, O.-S., Camilo, S.-T. J., & Ariel, C.-A. C. (2021). A comprehensive approach for biorefineries design based on experimental data, conceptual and optimization methodologies: The orange peel waste case. *Bioresource Technology*, 325, 124682. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.124682>
- Martínez, G., & Isabel, M. (2021). *Sostenibilidad, retos tecnológicos y circularidad en la reutilización de residuos agroalimentarios típicos de la cuenca mediterránea*. <https://repositorio.upct.es/handle/10317/9452>
-

-
- Medina Roa, I. F. (2017). *Tratamiento de aguas de producción con electrodiálisis* [Universidad de los Andes]. http://bdigital.ula.ve/storage/pdftesis/pregrado/tde_arquivos/12/TDE-2012-09-19T03:03:18Z-1654/Publico/medinaisrael.pdf
- Mohsenipour, M., Shahid, S., & Ebrahimi, K. (2014). Removal Techniques of Nitrate from Water. *Asian Journal of Chemistry*, 26, 7881-7886. <https://doi.org/10.14233/ajchem.2014.17136>
- Moreno, A. B. M. (2016). *Estudio de los residuos y subproductos agroindustriales de la Región de Murcia: Opciones de valorización mediante compostaje y biometanización* [Http://purl.org/dc/dcmitype/Text, Universidad Politécnica de Cartagena]. <https://dialnet.unirioja.es/servlet/tesis?codigo=140268>
- Nassar, H., Zyoud, A., El-Hamouz, A., Tanbour, R., Halayqa, N., & Hilal, H. S. (2020). Aqueous nitrate ion adsorption/desorption by olive solid waste-based carbon activated using ZnCl₂. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 18, 100335. <https://doi.org/10.1016/j.scp.2020.100335>
- Nateghpour, B., Kavooosi, G., & Mirakhorli, N. (2021). Amino acid profile of the peel of three citrus species and its effect on the combination of amino acids and fatty acids *Chlorella vulgaris*. *Journal of Food Composition and Analysis*, 98, 103808. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2021.103808>
- Nkuigwe Fotsing, P., Bouazizi, N., Djoufac Woumfo, E., Mofaddel, N., Le Derf, F., & Vieillard, J. (2021). Investigation of chromate and nitrate removal by adsorption at the surface of an amine-modified cocoa shell adsorbent. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(1), 104618. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104618>
- Ortiz, D. L., Batuecas, E., Orrego, C. E., Rodríguez, L. J., Camelin, E., & Fino, D. (2020). Sustainable management of peel waste in the small-scale orange juice industries: A Colombian case study. *Journal of Cleaner Production*, 265, 121587. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121587>
-

-
- Panwar, D., Saini, A., Panesar, P. S., & Chopra, H. K. (2021). Unraveling the scientific perspectives of citrus by-products utilization: Progress towards circular economy. *Trends in Food Science & Technology*, 111, 549-562. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2021.03.018>
- Parks, J. M. (2001). On stochastic optimization: Taguchi Methods™ demystified; its limitations and fallacy clarified. *Probabilistic Engineering Mechanics*, 16(1), 87-101. [https://doi.org/10.1016/S0266-8920\(00\)00011-4](https://doi.org/10.1016/S0266-8920(00)00011-4)
- Patsalou, M., Chrysargyris, A., Tzortzakis, N., & Koutinas, M. (2020). A biorefinery for conversion of citrus peel waste into essential oils, pectin, fertilizer and succinic acid via different fermentation strategies. *Waste Management*, 113, 469-477. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.06.020>
- Rahimi, S., Modin, O., & Mijakovic, I. (2020). Technologies for biological removal and recovery of nitrogen from wastewater. *Biotechnology Advances*, 43, 107570. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2020.107570>
- Ruiz, C. S. (2015). *INTERCAMBIO IÓNICO (FT-TER-006)*. 30.
- Sayyaadi, H. (2021). Chapter 6—Optimization basics. En H. Sayyaadi (Ed.), *Modeling, Assessment, and Optimization of Energy Systems* (pp. 327-430). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816656-7.00006-3>
- Shrimali, M., & Singh, K. P. (2001). New methods of nitrate removal from water. *Environmental Pollution*, 112(3), 351-359. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(00\)00147-0](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(00)00147-0)
- Song, N., Xu, J., Cao, Y., Xia, F., Zhai, J., Ai, H., Shi, D., Gu, L., & He, Q. (2020). Chemical removal and selectivity reduction of nitrate from water by (nano) zero-valent iron/activated carbon micro-electrolysis. *Chemosphere*, 248, 125986. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.125986>
- Teigiserova, D. A., Tiruta-Barna, L., Ahmadi, A., Hamelin, L., & Thomsen, M. (2021). A step closer to circular bioeconomy for citrus peel waste: A review of yields and technologies for
-

-
- sustainable management of essential oils. *Journal of Environmental Management*, 280, 111832. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111832>
- TEMKIN, M. I. (1941). Adsorption equilibrium and the kinetics of processes on nonhomogeneous surfaces and in the interaction between adsorbed molecules. *Zh. Fiz. Chim.*, 15, 296-332.
- The Open University. (2018). *Potable water treatment*. OpenLearn. <https://www.open.edu/openlearn/science-maths-technology/engineering-and-technology/technology/potable-water-treatment/content-section-0>
- Torregrosa, A., Ortí, E., Martín, B., Gil, J., & Ortiz, C. (2009). Mechanical harvesting of oranges and mandarins in Spain. *Biosystems Engineering*, 104(1), 18-24. <https://doi.org/10.1016/j.biosystemseng.2009.06.005>
- Van der Bruggen, B. (2015). 6—Advances in electrodialysis for water treatment. En A. Basile, A. Cassano, & N. K. Rastogi (Eds.), *Advances in Membrane Technologies for Water Treatment* (pp. 185-203). Woodhead Publishing. <https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-121-4.00006-X>
- Wang, L., Xu, H., Yuan, F., Pan, Q., Fan, R., & Gao, Y. (2015). Physicochemical characterization of five types of citrus dietary fibers. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, 4(2), 250-258. <https://doi.org/10.1016/j.bcab.2015.02.003>
- Wu, Y., Fan, Y., Zhang, M., Ming, Z., Yang, S., Arkin, A., & Fang, P. (2016). Functionalized agricultural biomass as a low-cost adsorbent: Utilization of rice straw incorporated with amine groups for the adsorption of Cr(VI) and Ni(II) from single and binary systems. *Biochemical Engineering Journal*, 105, 27-35. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2015.08.017>
- Yamanaka, K. (2015). Ion-Exchange Resins. En S. Kobayashi & K. Müllen (Eds.), *Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials* (pp. 1019-1026). Springer. https://doi.org/10.1007/978-3-642-29648-2_131
-

-
- Yepes Soto, M. Á., & Industrial, U. P. de C. E. T. S. de I. (2015). *Optimización del proceso de bioadsorción de plomo con biomasa de alcachofa mediante la metodología de diseño de experimentos de Taguchi*. : El Autor.
- Zapata-Sierra, A. J., & Manzano-Agugliaro, F. (2017). Controlled deficit irrigation for orange trees in Mediterranean countries. *Journal of Cleaner Production*, 162, 130-140.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.05.208>
- Zema, D. A., Calabrò, P. S., Folino, A., Tamburino, V., Zappia, G., & Zimbone, S. M. (2018). Valorisation of citrus processing waste: A review. *Waste Management*, 80, 252-273.
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.09.024>