UNIVERSIDAD ESTATAL AMAZÓNICA

FACULTAD CIENCIAS DE LA VIDA

INGENIERÍA AMBIENTAL

TEMA

ESTUDIO CINÉTICO Y DE EQUILIBRIO DEL PROCESO DE ADSORCIÓN DE MANGANESO EN AGUA PARA POTABILIZACIÓN, MEDIANTE ADSORBENTES NATURALES, BAGAZO DE CAÑA Y CÁSCARA DE CACAO.

AUTOR

Ocaña Molina José Andrés

DIRECTOR DEL PROYECTO/TRABAJO

Dr. Luis Ramón Bravo Sánchez

PASTAZA – ECUADOR

2021 – 2021

DECLARATORIA

Quien suscribe OCAÑA MOLINA JOSÉ ANDRÉS con C.I. 1723245336, hace constar que el autor del Proyecto de Investigación de Integración Curricular titulado: "ESTUDIO CINÉTICO Y DE EQUILIBRIO DEL PROCESO DE ADSORCIÓN DE MANGANESO EN AGUA PARA POTABILIZACIÓN, MEDIANTE ADSORBENTES NATURALES, BAGAZO DE CAÑA Y CÁSCARA DE CACAO.", el cual constituye una elaboración personal realizada únicamente con la dirección del tutor de dicho trabajo, DR. LUIS RAMÓN BRAVO SÁNCHEZ. En tal sentido, manifiesto la originalidad de la conceptualización del trabajo como interpretación de datos y elaboración de conclusiones dejando establecido que aquellos intelectuales de otros autores se han referenciado debido en el texto de dicho trabajo.

En el cantón Pastaza, a los 07 días del mes de Julio del 2021.



OCAÑA MOLINA JOSÉ ANDRÉS

CI. 1723245336

CERTIFICADO DE APROBACIÓN POR EL TRIBUNAL DE SUSTENTACIÓN

El tribunal de sustentación del proyecto de investigación y desarrollo aprueba el Trabajo de Integración Curricular titulado: ESTUDIO CINÉTICO Y DE EQUILIBRIO DEL PROCESO DE ADSORCIÓN DE MANGANESO EN AGUA PARA POTABILIZACIÓN, MEDIANTE ADSORBENTES NATURALES, BAGAZO DE CAÑA Y CÁSCARA DE CACAO.



Firmado electrónicamente por:
REINIER ABREU

_____

Dr.C. Abreu Naranjo Reinier
Presidente del Tribunal



Firmado electrónicamente por:
KAREL DIEGUEZ

_____

M.Sc. Dieguez Santana Karel
Miembro del Tribunal



Firmado electrónicamente por:
SANTIAGO HOMERO CUICHAN PAUCAR

_____

M.Sc. Cuichan Paucar Santiago Homero
Miembro del Tribunal

UNIVERSIDAD ESTATAL AMAZÓNICA

SISTEMA ANTIPLAGIO URKUND

Certificado No. 124-SAU-UEA-2021

Puyo, 16 de julio de 2021

Por medio del presente **CERTIFICO** que:

El Trabajo de Integración Curricular correspondiente al estudiante: Ocaña Molina José Andrés con C.I. 1723245336, con el Tema: **"ESTUDIO CINÉTICO Y DE EQUILIBRIO DEL PROCESO DE ADSORCIÓN DE MANGANESO EN AGUA PARA POTABILIZACIÓN, MEDIANTE ADSORBENTES NATURALES, BAGAZO DE CAÑA Y CÁSCARA DE CACAO.",** de la carrera, Ingeniería Ambiental. Director de la investigación Dr.C. Luis Bravo, PhD., ha sido revisado mediante el sistema antiplagio URKUND, reportando una similitud del 6%, Informe generado con fecha 16 de julio de 2021 por parte del director conforme archivo adjunto.

Particular que comunico a usted para los fines pertinentes

Atentamente,

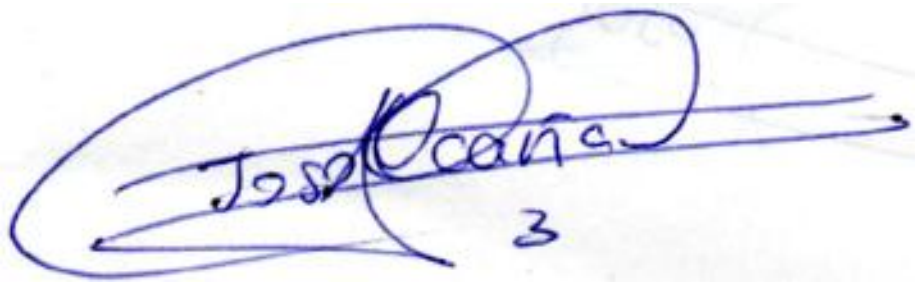
Firmado electrónicamente por:
ITALO MARCELO

Ing. Ítalo Marcelo Lara Pilco M.Sc.
ADMINISTRADOR DEL SISTEMA ANTIPLAGIO URKUND – UEA - .

DECLARACIÓN DE AUTENTICIDAD.

Yo, José Andrés Ocaña Molina, declaro que el presente proyecto de investigación, es de mi autoría y que los resultados del mismo son auténticos y originales. Los textos constantes en el documento que provienen de otras fuentes están debidamente citados y referenciados.

Como autor, asumo la responsabilidad legal y académica de los contenidos de este Trabajo de Integración Curricular.



JOSÉ ANDRÉS OCAÑA MOLINA

No. Cédula: 172324533-6

DEDICATORIA.

En primer lugar, quiero agradecer a Dios, por otorgarme salud y vida y por darme la sabiduría para poder cumplir una de mis metas tan anheladas.

Este trabajo de titulación va dedicado con todo mi corazón y sacrificio, a mis padres Ramiro Ocaña y Julia Molina, a mi hijo José Roberto Ocaña que me guía desde lo alto y me ha dado las suficientes fuerzas para seguir adelante.

A mis hermanas, familiares, amigos y a todas las personas que han estado a mi alrededor y me han brindado todo su apoyo incondicional.

José Andrés Ocaña Molina

AGRADECIMIENTO.

Quiero expresar mi sincero agradecimiento a la Universidad Estatal Amazónica por abrirme las puertas de esta prestigiosa institución, a mi tutor de tesis al Dr. Luis Bravo por sus enseñanzas y su profesionalismo, a todos los docentes que me han impartido sus conocimientos de cierta manera.

RESUMEN

Se realizaron estudios cinéticos y de equilibrio encaminados establecer las mejores condiciones para la remoción de manganeso en agua para potabilización, utilizando los adsorbentes naturales: cáscara de cacao y bagazo de caña de azúcar. Se tuvieron en cuenta los resultados preliminares obtenidos en dos estudios precedentes acerca de las condiciones de dosis y pH. Se determinó, en primer lugar, el tiempo de contacto entre el adsorbente y el agua que contiene el manganeso en condiciones de tanque agitado, y se obtuvo como resultado que el tiempo mínimo indispensable para el cual se logró una adecuada remoción de manganeso fue de 20 minutos, utilizando cáscara de cacao, y de tan solo 4 minutos, cuando se utilizó bagazo de caña de azúcar. Se realizó posteriormente un estudio de equilibrio termodinámico del proceso de adsorción del manganeso en agua para potabilización, lo cual contribuyó a encontrar las mejores condiciones de remoción, siendo, para el bagazo de caña de azúcar, la temperatura de 40°C, para la cual se obtiene una remoción del 83,7%; para la cáscara de cacao se logró a 20°C una remoción de 89,11%. El adsorbente natural más adecuado para la remoción de manganeso en agua para potabilización fue la cáscara de cacao.

PALABRAS CLAVE

biosorción, biomasa residual, agua para potabilización, manganeso, remoción

ABSTRACT

Kinetic and equilibrium studies were carried out aimed at establishing the best conditions for the removal of manganese in water for purification, using natural adsorbents: cocoa shell and sugar cane bagasse. Preliminary results obtained in two previous studies on dose and pH conditions were taken into account. In the first place, the contact time between the adsorbent and the water containing manganese was determined under agitated tank conditions, and it was obtained as a result that the minimum essential time for which an adequate removal of manganese was achieved was 20 minutes, using cocoa shell, and only 4 minutes, when sugarcane bagasse was used. A thermodynamic equilibrium study of the manganese adsorption process in water for purification was subsequently carried out, which contributed to finding the best removal conditions, being, for the sugarcane bagasse, the temperature of 40 ° C, for which a removal of 83.7% is obtained; for the cocoa shell, a removal of 89.11% was achieved at 20 ° C. The most suitable natural adsorbent for the removal of manganese in water for purification was the cocoa shell.

KEY WORDS

biosorption, residual biomass, water for purification, manganese, removal

TABLA DE CONTENIDO

CAPÍTULO 1 1
1. INTRODUCCIÓN 1
1.1. Planteamiento del problema 1
1.2. Objetivos 2
1.3. Justificación 3
CAPÍTULO 2 4
FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA 4
2.1 Agua cruda 4
2.2 Agua para usos o aprovechamiento 4
2.3 Agua potable 4
2.4 Metales pesados 4
2.4.1 Efectos en el ambiente 5
2.4.2 Efectos en la salud 5
2.5 Límite máximo permitido 5
2.6 El manganeso 5
2.7 Biosorbentes 6
2.7 Bagazo de caña 7
2.8.1 Composición química del bagazo de caña de azúcar 7
2.9 Cáscara de cacao 7
2.9.1 Composición química de la cascara de cacao. 7
CAPÍTULO 3 9
3 METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN 9
3.1 Localización 9
3.2 Tipo de Investigación 9
3.3 Métodos de Investigación 10
3.3.1 Toma de muestras de agua de captación en la planta de tratamiento 10
3.3.2 Preparación de bagazo de caña 10
3.3.3 Preparación de la cáscara de cacao 12
3.3.4 Determinación de la concentración de manganeso a la entrada de la planta de captación de agua cruda 14
3.3.5 Estudio de adsorción en Batch 15

3.3.6 Estudio cinético *15*
3.3.7 Estudio de equilibrio *16*
3.3.8 Estudio comparativo *16*
CAPÍTULO 4 17
4 ANÁLISIS DE RESULTADOS 17
4.1 Estudio cinético 17
4.1.1 Bagazo de caña *17*
4.1.2 Cáscara de cacao *18*
4.2 Estudio de Equilibrio 19
4.2.1 Cáscara de Cacao *19*
4.2.2 Bagazo de caña *20*
CONCLUSIONES 21
RECOMENDACIONES 22
REFERENCIAS 23

ÍNDICE DE TABLAS

Descripción

Tabla 1-2: Composición química del bagazo de caña de azúcar, en al año 2014.....7

Tabla 2-2: Composición química de la cáscara de *Theobroma cacao* L. de resultados de varios autores (cacao) (g/kg de cascara de cacao)……...8

Tabla 3-4: Estudio cinético del bagazo de caña para la remoción de manganeso…….17

Tabla 4-4: Estudio cinético de la cáscara de cacao para la remoción de manganeso…18

Tabla 5-4: Estudio de la termodinámica de la cáscara de cacao para la remoción de manganeso……...19

Tabla 6-4: Estudio de la termodinámica del bagazo de caña de azúcar…….20

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1-3: Mapa de ubicación de la planta de tratamiento de la planta de Tixán-Cuenca……..9

Figura 2-3: Captación de agua en la planta de tratamiento para el análisis en el laboratorio……. 10

Figura 3-3: Recolección del bagazo de caña…… 11

Figura 4-3: Eliminación de la corteza y la pulpa……...11

Figura 5-3: Proceso de secado en estufa y secado al sol……11

Figura 6-3: Molienda del material fibroso……12

Figura 7-3: Tamizado de la biomasa……..12

Figura 8-3: Recolección de cacao de los productores……13

Figura 9-3: Eliminación de la fibra de la cáscara de cacao……13

Figura 10-3: Secado en estufa a 80°C ……...14

Figura 11-3: Molienda de la cáscara de cacao, una vez secado…… 14

Figura 12-3: Tamizado de la biomasa……14

Figura 13-3: Variación del porcentaje de remoción de manganeso en función del tiempo para bagazo de caña de azúcar…….17

Figura 14-3: Variación del porcentaje de remoción de manganeso en función del tiempo para cáscara de cacao…… .18

CAPÍTULO 1

1. INTRODUCCIÓN

El agua, es un elemento fundamental para la vida y todos los ciclos que la involucran; es uno de los recursos que está ligado al desarrollo de un país y que en estos tiempos ha cobrado importancia su cuidado, debido a que cada vez es menos accesible y de menos calidad; frecuentemente el agua superficial puede estar contaminada o puede contener agentes físicos y/o químicos que la hacen inadecuada para el uso y consumo humano. El agua contaminada afecta la salud y calidad de vida de las personas; por eso hoy en día los tratamientos y procesos de purificación, son una necesidad indiscutible; esta problemática afronta toda la humanidad y también se presenta en nuestra región y más se agudiza con el desarrollo urbano (Tapia, 2018).

Los metales se han convertido en la actualidad en uno de los principales contaminantes de los recursos hídricos en las zonas donde afectan al ambiente y a la salud de quien utiliza este recurso para su consumo, Los daños que causan son tan severos y en ocasiones tan ausentes de síntomas, que las autoridades ambientales y de salud de todo el mundo ponen mucha atención en minimizar la exposición de la población, en particular de la población infantil, a estos elementos tóxicos, la exposición a cantidades sumamente pequeñas de plomo puede causar a largo plazo daños medibles e irreversibles en niños aun cuando estos no muestren síntomas particulares (Romero, 2019).

1.1.Planteamiento del problema

El déficit de recursos hídricos en algunas zonas del mundo ha obligado a aprovechar fuentes alternativas como son las aguas subterráneas como solución para el abastecimiento. El agua subterránea representa una fracción importante de la masa de agua presente en los continentes, es por lo que resulta de vital importancia para la civilización porque supone la mayor reserva de agua potable (Valencia, 2017).

La presencia natural de manganeso en el suelo y sedimentos puede originar que el manganeso disuelto también se encuentre presente en sistemas acuosos, especialmente en las aguas subterráneas, debido a que poseen un pH bajo, una alta concentración de CO_2 y escaso contenido de oxígeno disuelto. A nivel mundial se han realizado diversos estudios para remover el manganeso de las aguas subterráneas, entre

los principales procesos tenemos: las biofiltración o procesos biológicos, los procesos fisicoquímicos y las tecnologías alternativas (Lilibeth, 2015)

El hecho de que el agua que llega a las plantas de potabilización para el abasto de la población tenga contenidos de metales como el manganeso y el hierro puede producir un oscurecimiento de la misma durante la cloración, afectando sus características organolépticas y favorecer que se puedan producir incrustaciones en tuberías, además de que un contenido excesivo, sobre todo de manganeso, puede producir afectaciones a la salud.

A partir de los residuos industriales como la cáscara de cacao y el bagazo de caña de azúcar se puede resolver el problema ambiental de la remoción de manganeso del agua de potabilización. Ambos adsorbentes naturales han demostrado eficacia en la remoción tanto de contaminantes orgánicos como inorgánicos, incluyendo el manganeso, sin embargo, para poder establecer condiciones que permitan aplicar dicho tratamiento a gran escala es indispensable conocer el comportamiento cinético y de equilibrio de dicho proceso para poder lograr un máximo de remoción del manganeso del agua para potabilización utilizando biomasa residual en el menos tiempo posible.

El problema se puede plantear a través de la siguiente pregunta: ¿Es posible eliminar el manganeso del agua para potabilización utilizando alternativamente cáscara de cacao o bagazo de caña de azúcar a condiciones adecuadas de tiempo y temperatura?

1.2. Objetivos

1.2.1 Objetivo General

Determinar las mejores condiciones en cuanto a la velocidad de adsorción y condiciones de equilibrio para alcanzar una adecuada remoción de manganeso en agua para potabilización empleando la biomasa residual cáscara de cacao y bagazo de caña de azúcar.

1.2.2 Objetivo Específicos

Evaluar el tiempo óptimo de remoción de manganeso en agua para potabilización, utilizando cáscara de cacao y bagazo de caña de azúcar a través del estudio cinético.

Realizar un estudio de equilibrio del proceso de adsorción del manganeso en agua para potabilización, empleando biomasa residual para contribuir a mejorar las condiciones de remoción.

Valorar comparativamente los dos adsorbentes naturales para poder indicar el más adecuado para la remoción de manganeso en agua para potabilización.

1.3. Justificación

Este trabajo forma parte de un proyecto de investigación financiado por la Corporación Ecuatoriana para el Desarrollo de la Investigación y la Academia (CEDIA), titulado: Evaluación de Tecnologías Ambientalmente Sostenibles para la Remoción de Manganeso del Agua de Captación para Potabilización con el uso de la biomasa residual, del cual forma parte la Universidad Estatal Amazónica, conjuntamente con la Universidad Estatal de Cuenca y la Universidad Politécnica Salesiana de Cuenca y persigue resolver dicho problema mediante el uso de dos residuos agroindustriales abundantes en la Amazonía ecuatoriana: cáscara de cacao y bagazo de caña de azúcar.

El éxito del presente proyecto de investigación y su posible implementación conlleva a solucionar un problema de responsabilidad social y ambiental para que el agua potable cumpla con la norma de Calidad del Agua de Consumo Humano vigente. De esta forma se pueden evitar futuros conflictos y demandas económicas por incumplimiento de las mismas (Arcos, Fernand, Carpio, & Efren, 2018).

El agua subterránea y superficial que se utiliza para la potabilización constituye un porcentaje considerable. Hay que considerar que el uso del agua por el hombre ya sea en actividades industriales agrícolas y demás ha provocado que una gran parte de esta sea contaminada por sustancias químicas y microbiológicas, además de las fuentes naturales, como deslaves que pueden traer consigo una contaminación significativa por metales como el hierro y el manganeso. Para resolver esta problemática se ha generado una serie de procesos de purificación entre los que se encuentra la filtración/adsorción a través de la cáscara de caco y el bagazo de caña de azúcar convenientemente acondicionados como adsorbentes naturales.

En muchos lugares no existe la disponibilidad de una fuente de agua superficial, por lo que el agua subterránea es la única fuente de abastecimiento existente. Sin embargo, debido a la composición geológica del suelo, el agua subterránea puede contener altas concentraciones de hierro y manganeso, surgiendo la necesidad de buscar alternativas que permitan remover el exceso de estos metales, y así poder potabilizar el agua (Burbano & Sánchez, 2012).

CAPÍTULO 2

2. FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA

2.1 Agua cruda

“Es el agua que no ha sido sometida a proceso de tratamiento y que generalmente se encuentra en fuentes y reservas naturales de aguas superficiales y subterránea (AGENCIA DE REGULACIÓN Y CONTROL DE AGUA, 2017).

2.2 Agua para usos o aprovechamiento

Agua cruda que se capta para los diferentes usos o aprovechamiento desde las fuentes de aguas superficiales o subterráneas o de sistemas de infraestructuras hidráulicas públicas que no han recibido ningún tipo de tratamiento para cambiar su condición original (AGENCIA DE REGULACIÓN Y CONTROL DE AGUA, 2017).

2.3 Agua potable

Aguas de captación para la potabilización y plantas de tratamiento son dos conceptos que van íntimamente ligados, pues un agua que inicialmente es de mala calidad, va a dar problemas en el proceso de potabilización y llevar a altos costos. Dentro de los contaminantes problemáticos en el agua están los metales pesados, por ejemplo, el manganeso puede darle al agua un sabor, olor y color indeseable. Los depósitos de manganeso se acumulan en los tubos de cañerías, tanques de presión, calentadores y equipo ablandador de agua, estos depósitos restringen el flujo del agua y reducen la presión del agua, más energía es requerida para bombear agua a través de tubos tapados y para calentar agua si los rodos de los calentadores están cubiertos con depósitos minerales.

2.4 Metales pesados

Son sustancias propias de la naturaleza de masa molar alta, muy difundidas y en muchos casos muy útiles o muy perjudiciales (Revilla, 2009). De acuerdo a una serie de investigaciones realizadas y publicadas en revistas científicas, se ha determinado que algunos de estos elementos son esenciales para diferentes formas de vida (Garcia, Muñoz, & Franco, 2016). En algunos estudios se ha descrito que su falta o exceso trae consigo afectaciones a la vida, por ejemplo, un organismo vivo requiere de ciertos elementos como: hierro, cobalto, cobre, hierro, manganeso, molibdeno, vanadio, estroncio y zinc. Algunos elementos, en cambio, no cumplen una función fisiológica

conocida, sino que alteran la salud y por esta razón es conveniente evitarlos en lo posible (Karna, 2013).

2.4.1 Efectos en el ambiente

Las concentraciones de partículas de Mn considerablemente debido a la actividad antropogénica, ya que el ser humano no se detiene con las actividades industriales y a través de la quema de productos fósiles. El Mn pude provenir de la actividad humana o de fuentes naturales y también ingresar en la superficie del agua, aguas subterráneas y aguas residuales. En muchos de los casos el Mn entra en el suelo por el uso de fungicidas lo contienen (Patlolla, Tchounwou, Sutton, & Yedjou, 2014).

2.4.2 Efectos en la salud

Según la Organización Mundial de la Salud (OMS) las alteraciones en la salud, así como sus signos y síntomas en el organismo se relacionan con las cantidades de Mn que posiblemente adquirió la persona que estuvo en contacto con este metal, el tiempo exposición y con la vía de entrada el mismo. En una exposición crónica se ha observado anemia, disfunción renal, cálculos renales, osteoporosis, osteomalacia, trastornos respiratorios, hipertensión, trastornos nerviosos (alteración del sueño, tremores, sudoración, contracciones musculares involuntarias), pérdida de peso y apetito, cáncer de próstata y pulmón (OMS, 2015)

2.5 Límite máximo permitido

Representa un requisito de calidad del agua potable que fija dentro del ámbito del conocimiento científico y tecnológico del momento un límite sobre el cual el agua deja de ser apta para consumo humano. Los LMP miden la concentración de ciertos elementos, sustancias y/o aspectos físicos, químicos y/o biológicos que se encuentran en las emisiones, efluentes o descargas generadas por una actividad productiva en partícula. Pues son a través de ellos que se puede afectar el aire, el agua o el suelo. (Bonilla, 2016)

2.6 El manganeso

"Es un elemento químico bastante común, es el quinto metal más abundante de la corteza terrestre y es el segundo metal de transición común" (Montoya, 2019). Para remover manganeso de aguas subterráneas o superficiales, se recomienda utilizar procesos de tratamiento consistentes en oxidación acompañada de: a) Filtración, b) Coagulación, Sedimentación y Filtración, y c) Filtración de Precapa, o como procesos

alternos la precipitación o la aplicación de intercambiadores, algunos no aptos para comunidades rurales por su costo y aplicación tecnológica. La eliminación de metales pesados del efluente inorgánico puede ser lograda por procesos de tratamiento convencionales como; precipitación, intercambio iónico y eliminación electroquímica. Estos procesos tienen desventajas significativas, que son, por ejemplo, eliminación incompleta, requisitos de alta energía, y producción de lodos tóxicos.

Debido al encarecimiento de estas tecnologías, así como muchas veces la baja eficiencia de las mismas al realizar la remoción del manganeso la comunidad científica ha buscado tecnologías más viables desde el punto de vista técnico económico y ambiental. Dentro de los tratamientos, se ha estudiado el uso de filtros rápidos con aceptable remoción, pero bajo restricciones de pH y concentración de manganeso siendo mejores los resultados a pH bajos. El incremento en el uso de sustancias químicas en los procesos industriales ha dado como resultado la generación de grandes cantidades de efluentes acuíferos, que contienen altos niveles de contaminantes orgánicos e inorgánicos, lo cual, causa severos daños a la vida acuática, además, las sales de estos son solubles en agua y, por tanto, no pueden ser separadas por métodos convencionales; precisamente, por tal razón surge la bioadsorción y membrana como alternativas.

“Se define como adsorción a la acumulación de moléculas de soluto en superficie de un sólido” (Sanchez, 2016). La biosorción es una de las tecnologías más prometedoras para el tratamiento de aguas con metales pesados. Se reportan muchos trabajos utilizando biomasa residual como bagazo de caña, mazorca de maíz, cáscara de arroz, cáscara de cacao, para metales como plomo y cadmio, sin embargo, existen pocos trabajos en los que se haya estudiado la remoción del manganeso.

2.7 Biosorbentes

“Los biosorbentes son preparados a partir de biomasa natural o residual abundante, tienen una alta capacidad de adsorción o absorción, y son una fuente rentable de materia prima” (Gavrilescu, 2004). Existen dos clases: Biomasa viva; Esta biomasa se encuentra en grandes cantidades, más conocida como biomasa microbiana, por ejemplo; algas, hongos, bacterias, etc. Biomasa muerta; Son desechos o residuos vegetales que surgen de las industrias que manejan materia orgánica como; cascara de cacao, bagazo de caña, cáscara de naranja, etc.

2.7 Bagazo de caña

El bagazo de caña de azúcar presenta un alto potencial de adsorción favorable para la remoción de hidrocarburos en agua, además es un residuo de la industria azucarera que se consigue a bajo costo y por su alto valor calorífico puede ser aprovechado en la generación de energía, una vez utilizado en la limpieza de aguas aceitosas. (Flores, 2013)

2.8.1 Composición química del bagazo de caña de azúcar

El bagazo de caña de azúcar (*Saccharum officinarum* L.), es un material lignocelulósico que tiene una gran cantidad de celulosa, hemicelulosa y lignina, que representa el 90% del peso seco de la fibra y el 10% está representado por cenizas (materia inorgánica) y sustancias extraíbles (H. Savastano, Santos, & Agopyan, 2014).

Tabla 1-2: Composición química del bagazo de caña de azúcar, en al año 2014.

Celulosa (%)	45-55
Hemicelulosa (%)	20-25
Lignina (%)	18-24
Pectina (%)	0,6-0,8
Ceniza (%)	1-4
Extractos (%)	1,5-9

Fuente: (H. Savastano, Santos, & Agopyan, 2014) (Sustainability of vegetable fibres in construction pág: 55-81).

Realizada por: José Ocaña.

2.9 Cáscara de cacao

“Es la materia prima que rodea el grano de cacao y se obtiene a partir del proceso de descascarillado de la semilla” (Valbuena, 2018).

Cada metal tiene una determinada afinidad por un tipo determinado de biosorbente, y la presencia de otros metales afecta la remoción por la competencia de los sitios activos, por lo que es necesario realizar el estudio para el manganeso y definir los mejores parámetros de operación.

2.9.1 Composición química de la cascara de cacao.

La composición química de la cáscara de cacao (*Theobroma cacao* L.) es variable, depende del origen y del procesamiento al que ha sido sometida, la cascara de

cacao posee un alto valor nutricional por la presencia de gran variedad de biocompuestos (Dayane, Okiyama, Navarro, & Rodrigues, 2017).

Tabla 2-2: Composición química de la cáscara de *Theobroma cacao* L. de resultados de varios autores (cacao) (g/kg de cascara de caco).

Fuentes bibliográficas	**(Martín-Cabrejas, Valiente, Esteban, Mollá, & Waldron, 1994)**	**(Arlorio, Coisson, Restani, & Martelli, 2001)**	**(Chung, Liyama, & Han, 2003)**	**(Lecumberri, y otros, 2007)**	**(Belitz, Grosch, & Schieberle, 2009)**	**(Martínez, y otros, 2012)**	**(Terán Espinoza, 2019)**
Humedad	47 ± 1	101.2 ± 6.0		-	45	77.1 ± 1.2	4.72
Proteína	116 ±2	181.2 ± 8.1		167 ± 2	109	158.5 ± 1.7	23.17
Fibra	504 ±21	606 ± 6.4		605 ± 3	-	-	74.60
Grasa	185 ±12	68.1 ± 2.5	99	66 ± 4	15	20.2 ± 0.3	10.20
Teobromina	-	12.9 ± 1.8		-	14	-	1.55
Azúcares solubles	-	-	330	3.5 ± 0.4	-	-	-
Polifenoles	-	18.2 ±8.4	353	58 ± 3	-	-	-
Carbohidratos	-	-	334	-	71	178 ± 0.9	-
Ceniza	75 ± 1	-	93	114. 2 ± 0.4	80	73.5 ± 1.5	8.49
Ácido fítico	-	5.9 ± 0.6		-	-	-	-

Autores: (Dayane, Okiyama, Navarro, & Rodrigues, 2017)**(**Cocoa shell and its compounds: Applications in the food industry, Trends in Food Science & Technology 2017).

Realizada por: José Ocaña

CAPÍTULO 3

3 METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN

3.1 Localización

La Planta de Potabilización de Agua Tixán se encuentra ubicada en la parroquia Chiquintad, Cantón Cuenca, Provincia del Azuay, se encuentra al margen izquierdo del canal de riego Machángara a 2690 msnm. La fuente de abastecimiento de la ETAP es el río Machángara, que posee un caudal de 208 km^2. Está situada a una latitud de -2.832701° y una longitud de -78.992747°.



Figura 1-3: Mapa de ubicación de la planta de tratamiento de la planta de Tixán-Cuenca.
Fuente: Realizada por: Ocaña J.

3.2 Tipo de Investigación

Se llevará a cabo un estudio experimental y exploratorio para determinar el tiempo óptimo de remoción de manganeso en agua para potabilización, utilizando cáscara de cacao y bagazo de caña de azúcar a través del estudio cinético. Este estudio se basará en datos previos de capacidad de adsorción, dosis de adsorbente y pH de máxima adsorción.

3.3 Métodos de Investigación

3.3.1 Toma de muestras de agua de captación en la planta de tratamiento

Las muestras de agua cruda de la planta de tratamiento de agua potable, ubicado en la zona de Tixán, se tomaron antes de cualquier proceso o tratamiento que altere la composición natural del agua. Para la toma de muestras se utilizaron diferentes tipos de envases. Para el análisis físico químico se utilizaron frascos transparentes con la capacidad de 1 litro, el total de muestras de agua es de 4 litros. El muestreador de agua que se utilizó consiste en un envase metálico cuadrangular el cual está sujeto a una cuerda de nylon para poder introducirlo dentro del agua, la capacidad del muestreador es de aproximadamente 100 ml por lo que se realiza varios muestreos para obtener los 4 litros de agua necesarios, los frascos son homogenizados para garantizar que las muestra sean las adecuadas.



Figura 2-3: Captación de agua en la planta de tratamiento para el análisis en el laboratorio.
Fuente: Realizada por: Ocaña J.

3.3.2 Preparación de bagazo de caña

La biomasa que se utilizó en los procesos de bioadsorción de manganeso fue recolectada y preparada.

3.3.2.1 Recolección

El bagazo se obtuvo de la zona de Yungilla de la provincia del Azuay, adquiriendo a los productores locales de jugo de caña. Este residuo presenta un porcentaje de humedad muy variable, ya que el jugo es extraído previamente artesanalmente.



Figura 3-3: Recolección del bagazo de caña.
Fuente: Realizada por: Ocaña J.

3.3.2.2 Eliminación de la corteza

Se separó la corteza de la fibra para obtener la pulpa del bagazo y utilizarla en la biosorción.



Figura 4-3: Eliminación de la corteza y la pulpa.
Fuente: Realizada por: Ocaña J.

3.3.2.3 Proceso de secado

Secado al sol. La acción solar seco el bagazo de caña aproximadamente por 72 horas, esto supone un ahorro energético.

Secado en estufa. Se sometió a un secado en estufa a 70°C por 8 horas, con lo cual se garantiza la conservación del bagazo para su uso posterior a lo largo del experimento.



Figura 5-3: Proceso de secado en estufa y secado al sol.
Fuente: Realizada por: Ocaña J.

3.3.2.4 Molienda

Se utilizó un molino de cuchillas, diseñada para triturar material fibroso, con el objetivo de obtener los diferentes tamaños de partícula requeridos en el diseño experimental.



Figura 6-3: Molienda del material fibroso
Fuente: Realizada por: Ocaña J.

3.3.2.5 Tamizado

Luego de la molienda la biomasa es tamizada para obtener la fracción de interés con tamaño de partícula entre 0,420 mm y 0,825 mm para cumplir con las condiciones establecidas experimentalmente.



Figura 7-3: Tamizado de la biomasa.
Fuente: Realizada por: Ocaña J.

De toda la materia procesada, en promedio se obtiene un 33% de biomasa con el tamaño de partícula para el proceso en batch.

3.3.3 Preparación de la cáscara de cacao

3.3.3.1 Recolección

La recolección de cacao, se obtuvo de los productores de cacao en la Parroquia Veracruz de la Provincia de Pastaza.



Figura 8-3: Recolección de cacao de los productores.
Fuente: Realizada por: Ocaña J.

3.3.3.2 Eliminación de la fibra

Se procedió a retirar la cáscara de cacao de la fibra, para poder obtener el material que se utilizó, con su respectivo peso.



Figura 9-3: Eliminación de la fibra de la cáscara de cacao.
Fuente: Realizada por: Ocaña J.

3.3.3.3 Secado en estufa

Se sometió a un secado, con una temperatura alrededor de 80°C en la estufa, con esto se logró garantizar un secado de buena calidad.



Figura 10-3: Secado en estufa a 80°C
Fuente: Realizada por: Ocaña J.

3.3.3.4 Molienda

Se utilizó el mismo molino para el bagazo de caña y para la cáscara de cacao, diseñado para material fibroso.



Figura 11-3: Molienda de la cáscara de cacao, una vez secado.
Fuente: Realizada por: Ocaña J.

3.3.3.5 Tamizado

Luego de la molienda la biomasa fue tamizada para obtener la fracción de interés con tamaño de partícula entre 0,420 mm y 0,825 mm para cumplir con las condiciones establecidas experimentalmente.



Figura 12-3: Tamizado de la biomasa.
Fuente: Realizada por: Ocaña J.

3.3.4 Determinación de la concentración de manganeso a la entrada de la planta de captación de agua cruda

De las muestras tomadas en la planta de tratamiento de agua potable, se cuantificó la cantidad de manganeso en el laboratorio de saneamiento de ETAPA EP. Una vez determinadas las concentraciones de manganeso en las muestras de agua cruda se procedió a compararlo con la normativa legal ecuatoriana ambiental, el texto unificado de Legislación Secundaria del Ministerio del Ambiente indica el límite

máximo permisible para aguas crudas destinadas para consumo humano y uso doméstico después de un tratamiento convencional.

3.3.5 Estudio de adsorción en Batch

Para los experimentos programados en el laboratorio se siguieron diferentes pasos que se detallan a continuación:

- Pesar la cantidad de biomasa requerida en un crisol.
- Agregar la biomasa en un Erlenmeyer de 250 mL.
- Adicionar 50 mL de disolución de manganeso.
- Colocar la muestra en el equipo agitador Benchtop Ortibal Shaker MaxQ 400.
- Ajustar en el equipo, el tiempo de agitación, temperatura y velocidad de agitación para arrancar el proceso.
- Una vez concluido el proceso de agitación, el contenido se filtró a través de papel filtro.
- El filtrado se recolectó en envases de vidrio para posteriormente determinar su concentración final mediante el método de absorción atómica en el laboratorio del CESEMIN.

3.3.6 Estudio cinético

Para realizar el experimento con la cáscara de cacao y el bagazo de caña, para el tiempo óptimo de contacto se prepararon disoluciones de patrón con una concentración inicial de 5,055 ml/L, se utilizó un volumen de disolución de 50 mL y se aplicaron 50 mg de biomasa pulverizada con un tamaño de partícula óptimo. Se fue evaluando el porcentaje de remoción en función del tiempo de operación dentro del equipo agitador, se inició desde 0, 2, 4, 6, 10, 20, 30, 40, y 60 (min) con esto se determinó la concentración de manganeso final, se calculó el porcentaje de remoción y la capacidad de adsorción.

Se realizaron experimentos a diferentes tiempos y se cuantificó el contenido de manganeso por espectrofotometría de absorción atómica antes y después del proceso de adsorción tanto con el bagazo de caña de azúcar lavado, secado, molido y tamizado de forma tal que se garantice un tamaño medio de partícula de 0,5 mm como con la cáscara de cacao acondicionada de manera similar. Se determinó el tiempo mínimo necesario para garantizar un porcentaje adecuado de remoción de manganeso.

3.3.7 Estudio de equilibrio

Para el estudio de equilibrio tanto para la cáscara de cacao como para el bagazo de caña se utilizaron tres temperaturas diferentes: 20°C, 30°C y 40°C, en cada temperatura se varió la concentración de inicial de manganeso, la cantidad de biomasa que se utilizó fue de 250 mg, y con la concentración inicial de manganeso de 5 mg/L.

3.3.8 Estudio comparativo

Finalmente, teniendo en cuenta los resultados experimentales, se compararon los dos adsorbentes naturales para poder indicar el más adecuado.

CAPÍTULO 4

4 ANÁLISIS DE RESULTADOS

4.1 Estudio cinético

4.1.1 Bagazo de caña

En la tabla 3, se puede observar que en el minuto 4 ya se logra un porcentaje de remoción de 75,07%, con una concentración final de 1,26 mg/L y con la capacidad de adsorción de 0,759 mg/g en el bagazo de caña. Según (Josefina Rodríguez, Dannis Cascaret, Carlos Ricardo, Rosa Pere, Katherine La Rosa, 2019) indica que el aumento de adsorción con el transcurso del tiempo hasta 60 min absorbe un 19,4% de Mn desde ahí empieza un punto de equilibrio de remoción

Tabla 3-4: Estudio cinético del bagazo de caña para la remoción de manganeso.

Tiempo (minutos)	Concentración final (mg/L)	% R	q (mg/g)
2	1,53	69,71	0,70
4	1,26	75,07	0,76
6	1,45	71,39	0,72
10	1,65	67,38	0,68
20	1,42	71,89	0,73
30	1,36	73,14	0,74
40	1,29	74,50	0,75
60	1,65	67,32	0,68

Fuente: Laboratorio de saneamiento de ETAPA EP
Realizado por: José Ocaña

En el gráfico de la figura 13 se observa que, efectivamente a partir de los cuatro minutos el porcentaje de remoción no varía de manera significativa, por lo que este sería el tiempo seleccionado.

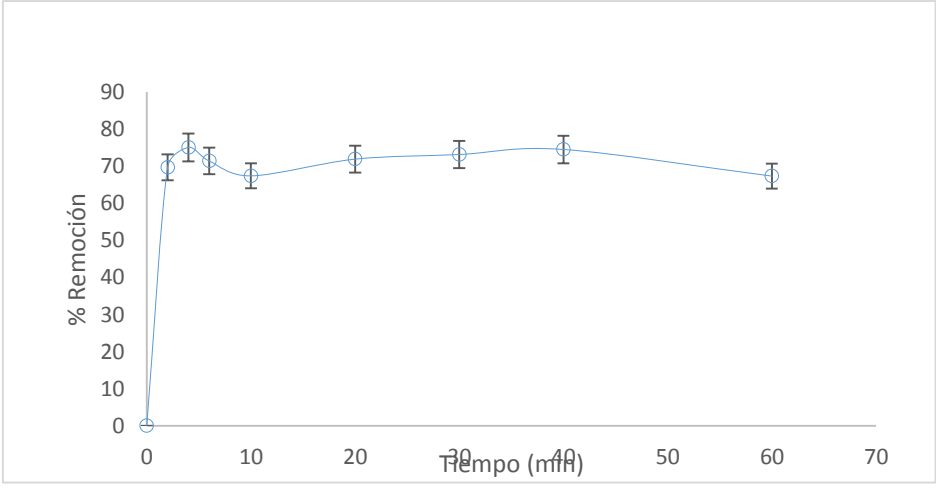


Figura 13-3: Variación del porcentaje de remoción de manganeso en función del tiempo para bagazo de caña de azúcar. **Fuente:** Realizada por: Ocaña J.

4.1.2 Cáscara de cacao

En la tabla 4 se puede observar que en el minuto 40 en el porcentaje de remoción se alcanzó un equilibrio con el 86,35%, con una concentración final de 0,69 mg/L y la capacidad de adsorción de 4,365mg/g en la cáscara de cacao. Según (Sánchez, 2016) el tiempo de remoción en el Pb con la cáscara de cacao en 90 min se ha removido un 92,96%, y para el Cd de la misma manera que a partir de los 10 minutos ya se encuentra en un 96% de remoción, siendo lo cual que para el Cd y Mn se alcanza la máxima remoción a un menor tiempo. Desde el punto de vista técnico, económico y ambiental es aceptable la cáscara de cacao para la remoción de Cd y Mn.

Tabla 4-4: Estudio cinético de la cáscara de cacao para la remoción de manganeso.

Tiempo (minutos)	**Concentración final (mg/L)**	**% R**	**q (mg/g)**
0	1,61	68,15	3,45
2	1,29	74,48	3,77
4	1,00	80,22	4,06
10	0,77	84,77	4,29
20	0,70	86,15	4,36
40	0,69	86,35	4,37
60	0,69	86,35	4,37

Fuente: Laboratorio de saneamiento de ETAPA EP.
Realizado por: José Ocaña

Como se observa en la figura 14, a partir de los 30 minutos, la variación está en su parte más alta, por lo que se pudiera recomendar un tiempo mucho más corto de contacto entre al adsorbente y la disolución.

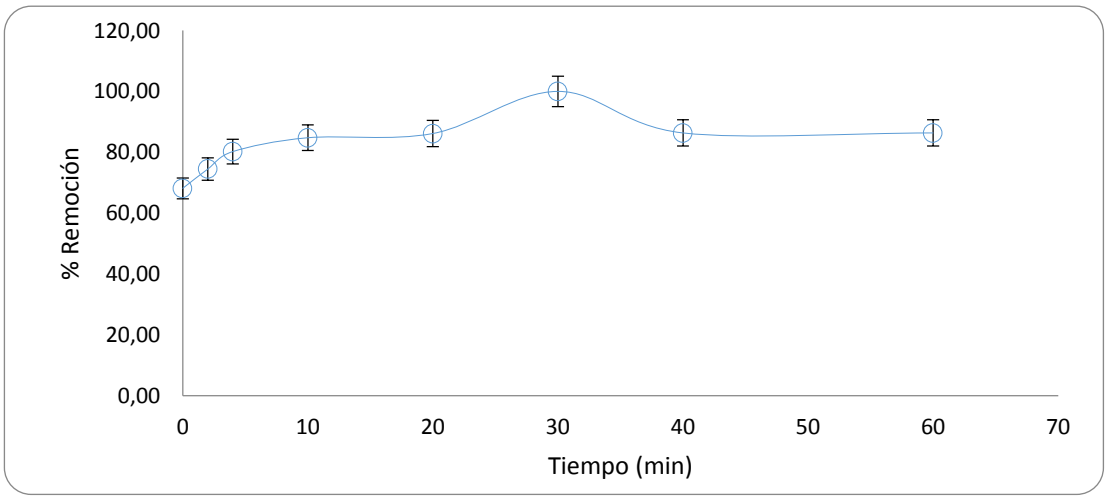


Figura 14-3: Variación del porcentaje de remoción de manganeso en función del tiempo para cáscara de cacao. **Fuente:** Realizada por: Ocaña J.

4.2 Estudio de Equilibrio

4.2.1 Cáscara de Cacao

En la tabla 5 se observan los resultados del estudio termodinámico de equilibrio a tres temperaturas; el mayor porcentaje de remoción se alcanzó a los 20°C, con un porcentaje de remoción del 89,11%, y la capacidad de adsorción de 0,9 mg/g en el estudio de la cáscara de cacao.

Tabla 5-4: Estudio de la termodinámica de la cáscara de cacao para la remoción de manganeso.

Temperatura de estudio	Concentración inicial (mg/L)	Concentración final (mg/L)	% R	q (mg/g)
20°C	1,01	0,11	89,11	0,90
	2,45	0,44	82,04	2,01
	5,09	1,23	75,84	3,86
	10,25	4,30	58,05	5,95
	15,35	7,52	51,01	7,83
	20,20	12,07	40,25	8,13
30°C	1,01	0,12	88,12	0,89
	2,45	0,45	81,63	2,00
	5,09	1,08	78,78	4,01
	10,25	3,69	64,00	6,56
	15,35	7,03	54,20	8,32
	20,20	11,05	45,30	9,15
40°C	1,01	0,15	85,15	0,86
	2,45	0,55	77,55	1,90
	5,09	1,27	75,05	3,82
	10,25	4,12	59,80	6,13
	15,35	6,97	54,59	8,38
	20,20	10,93	45,89	9,27

Fuente: Laboratorio de saneamiento de ETAPA EP.
Realizado por: José Ocaña

4.2.2 Bagazo de caña

En la tabla 7, se tiene como resultado que a los 40°C se obtiene el 83,7% de remoción, con un patrón de 1,03 mg/L lo cual sería el porcentaje más alto de las tres temperaturas y por otro lado se tiene el porcentaje más bajo de 44,1679 % de remoción con un patrón de 20,49 mg/L a una temperatura de 30°C para el bagazo de caña.

Tabla 6-4: Estudio de la termodinámica del bagazo de caña de azúcar.

Temperatura de estudio	Concentración inicial (mg/L)	Concentración final (mg/L)	% R	q (mg/g)
20°C	1,03	0,36	64,95	0,13
	2,52	0,92	63,38	0,32
	5,24	1,86	64,49	0,68
	10,64	4,74	55,42	1,18
	15,54	8,25	46,94	1,46
	20,49	11,27	44,99	1,84
30°C	1,03	0,44	57,77	0,12
	2,52	0,93	63,30	0,32
	5,24	1,70	67,62	0,71
	10,64	4,43	58,38	1,24
	15,54	7,715	50,35	1,57
	20,49	11,44	44,17	1,81
40°C	1,03	0	83,69	0,17
	2,52	0,89	64,61	0,33
	5,24	1,62	69,11	0,72
	10,64	4,33	59,28	1,26
	15,54	7,66	50,74	1,58
	20,49	11,12	45,73	1,87

Fuente: Laboratorio de saneamiento de ETAPA EP.
Realizado por: José Ocaña

4.3 Comparación entre los dos adsorbentes ensayados

Puede decirse que con los dos adsorbentes naturales evaluados en esta investigación se obtuvieron resultados favorables, tanto para el bagazo de caña de azúcar como para la cáscara de cacao, sin embargo, con este último adsorbente se logran los mejores resultados en cuando a remoción de manganeso; llegando a estar en valores cercanos al 90% a 20ºC y a tan solo 20 minutos de tiempo de contacto. Por lo cual con la cascara de cacao logramos obtener una remoción eficaz y rápida.

CONCLUSIONES

El tiempo mínimo indispensable determinado a través del estudio cinético para el cual se logró una adecuada remoción de manganeso en agua para potabilización, fue de 20 minutos utilizando cáscara de cacao y de tan solo 4 minutos cuando se utilizó bagazo de caña de azúcar.

El estudio de equilibrio termodinámico del proceso de adsorción del manganeso en agua para potabilización contribuyó a encontrar las mejores condiciones de remoción, siendo, para el bagazo de caña de azúcar, la temperatura de 40°C, para la cual se obtiene una remoción del 83,7%; para la cáscara de cacao se logró a 20°C una remoción de 89,11%.

El adsorbente natural más adecuado para la remoción de manganeso en agua para potabilización fue la cáscara de cacao.

RECOMENDACIONES

Analizar a fondo las alternativas existentes para realizar el diseño y construcción de una planta a escala piloto que permita la remoción del exceso de manganeso de las aguas para potabilización, teniendo en cuenta este estudio en batch con tanque agitado y valorando la remoción en columna de lecho fijo.

Es importante tener en cuenta que, para la remoción de manganeso, la cáscara de cacao tiene un valor importante desde el punto de vista técnico, económico y ambiental, y por la eficaz remoción de manganeso que se logra en las aguas, es el adsorbente de elección.

REFERENCIAS

AGENCIA DE REGULACIÓN Y CONTROL DE AGUA. (2017). Normativa técnica para la implementación de los sistemas de medición de agua cruda de los usuarios del agua. *Reforma la regulación No. DIR-ARCA-RG-008-2017*, 3-4.

Arcos, B., Fernand, L., C. L., & Efren, I. (2018). *Evaluación de parámetros para la remoción de arsénico y manganeso de agua subterránea de la punta de bombón usando zeolita natural (clipnotilolita).* Obtenido de http://repositorio.unsa.edu.pe/bitstream/handle/UNSA/7569/IQbaarlf.pdf?sequence=3&isAllowed=y

Arlorio, M., Coisson, J., Restani, P., & Martelli, A. (2001). Characterization of Pectins and Some Secondary Compounds from Theobroma cacao Hulls. *Journal of food science, 66*(5), 653-656. doi:https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2001.tb04616.x

Belitz, H.-D., Grosch, W., & Schieberle, P. (2009). *Food Chemistry* (Cuarta ed.). Garching , Alemania . doi:10.1007/978-3-540-69934-7_22

Bonilla, R. (27 de Abril de 2016). Los estándares de calidad ambiental y los límites máximos permisibles. *Conexión Esan*, 2-4. Obtenido de https://www.esan.edu.pe/apuntes-empresariales/2016/04/que-son-los-estandares-de-calidad-ambiental-y-los-limites-maximos-permisibles/

Burbano, L., & Sánchez, L. D. (2012). *Remoción de hierro y manganeso por oxidación-filtración para agua potable.* Obtenido de http://bvsper.paho.org/texcom/cd050704/burbano.pdf

Chung, B. Y., Liyama, K., & Han, K. W. (2003). Compositional Characterization Of Cacao (Theobroma Cacao L.) Hull. *Food Science, 46*(1), 12-16. Obtenido de http://210.101.116.28/kiss2/preview.asp

Dayane, C., Okiyama, S. L., Navarro, C., & Rodrigues, E. (2017). Cocoa shell and its compounds: Applications in the food industry. *Trends in Food Science & Technology*.

Flores, J. (2013). Partículas hidrofobadas de bagazo de caña de azúcar para el tratamiento de hidrocarburos en agua. *Scielo* .

Garcia, F., Muñoz, P., & Franco, F. (2016). LOS RIESGOS DE LOS METALES PESADOS EN LA SALUD HUMANA Y ANIMAL. *Cielo*. Obtenido de http://www.scielo.org.co/pdf/bsaa/v14n2/v14n2a17.pdf

Gavrilescu, M. (2004). Removal of Heavy Metals from the Environment by Biosorption. *Engineering in Life Sciences*, 219-230.

H. Savastano, J., Santos, S. f., & Agopyan, V. (2014). Sustainability of vegetable fibres in construction. 55-81.

Josefina Rodríguez, Dannis Cascaret, Carlos Ricardo, Rosa Pere, Katherine La Rosa. (Mayo de 2019). Evaluación de la capacidad de adsorción de MN2+ por

biomasa residual de caña de azúcar (Saccharum officinarum). *Scielo*. Obtenido de http://scielo.sld.cu/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S2224-54212019000200209

Karna, N. (2013). *Facultad de Química-Farmacia Departamento de Ingeniería Química.* Obtenido de https://dspace.uclv.edu.cu/bitstream/handle/123456789/2176/NABINKUMAR.pdf?sequence=1&isAllowed=y

Lecumberri, E., Mateos, R., Izquierdo-Pulido, M., Rupérez, P., Goya, L., & Bravo, L. (2007). Dietary fibre composition, antioxidant capacity and physico-chemical properties of a fibre-rich product from cocoa (Theobroma cacao L.). *Food Chemistry, 104*(3), 948-954. doi:https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2006.12.054

Martín-Cabrejas, M., Valiente, C., Esteban, R., Mollá, E., & Waldron, K. (Noviembre de 1994). Cocoa hull: A potential source of dietary fibre. *Journal of the Science of Food and Agriculture, 66*(3), 308-309. doi:https://doi.org/10.1002/jsfa.2740660307

Martínez, R., Torres, P., Meneses, M., Figueroa, J., Pérez - Álvarez, J., & Viuda-Martos, M. (2012). Chemical, technological and in vitro antioxidant properties of cocoa (Theobroma cacao L.) co-products. *Food Research International*, 39-45. doi:https://doi.org/10.1016/j.foodres.2012.08.005

Montoya, J. M. (2019). *Modelamiento del proceso de eliminación de manganeso*. Obtenido de https://core.ac.uk/download/pdf/11052649.pdf

OMS. (2015). Amenazas a la Salud Mundial. Obtenido de https://www.who.int/features/2018/10-threats-global-heath/es/

Patlolla, A., Tchounwou, P., Sutton, D., & Yedjou, C. (2014). Heavy Metals Toxicity and the Environment. Obtenido de https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC4144270/#:~:text=Introduction,level%20of%20exposure%20%5B2%5D

Revilla, C. P. (2009). Metales pesados. *Contaminación por metales pesados*. Obtenido de http://www.scielo.org.bo/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1817-74332009000100013

Romero, A. E. (2019). *Universidad Estatal de Machala* . Obtenido de http://repositorio.utmachala.edu.ec/bitstream/48000/1897/1/CD00308.pdf

Sánchez, N. (2016). *Biosorción de Cd y Pb con sacara de cacao.* Trabajo de Titulación , Universidad de Cuenca , Cuenca. Obtenido de https://dspace.ucuenca.edu.ec/bitstream/123456789/25242/3/Tesis.pdf

Sanchez, N. (2016). *Universidad de Cuenca* . Obtenido de http://dspace.ucuenca.edu.ec/bitstream/123456789/25242/3/Tesis.pdf

Tapia, L. (2018). *Universidad Nacional de San Martín- Tarapoto* . Obtenido de http://repositorio.unsm.edu.pe/bitstream/handle/11458/3800/ING.%20SANITARIA%20-

%20Leyllith%20Olguita%20Tapia%20G%C3%B3mez.pdf?sequence=1&isAllowed=y

Terán Espinoza, F. J. (2019). *Aprovechamiento de la cascarilla de cacao (Theobroma cacao L.) para la elaboracion de un producto agrpindustrial.* Quito. Obtenido de http://dspace.udla.edu.ec/bitstream/33000/10599/1/UDLA-EC-TIAG-2019-14.pdf

Valbuena, D. (2018). *Universidad de la Salle* . Obtenido de https://ciencia.lasalle.edu.co/cgi/viewcontent.cgi?article=1097&context=ing_industrial

Valencia, E. C. (2017). *Química del hierro y manganeso en el agua, métodos de remoción*. Obtenido de https://dspace.ucuenca.edu.ec/bitstream/123456789/754/1/ti881.pdf