



**UNIVERSIDAD MICHOACANA  
DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO**



**FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL  
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA  
FACULTAD DE BIOLOGÍA**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA EN CIENCIAS  
EN INGENIERÍA AMBIENTAL**

***Biosorción de Cr (VI) en solución acuosa utilizando cáscara de  
membrillo, en un sistema por lotes***

**TESIS**

que para obtener el grado de:

**MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA AMBIENTAL**

presenta la

***Ingeniera Civil Leonor Zapién Serrano***

Director de Tesis:

***Dr. Julio César Orantes Avalos***

Codirector de Tesis:

***Dr. Raúl Cortés Martínez***

**Morelia, Michoacán, febrero del 2013**

## RESUMEN

### *BIOSORCIÓN DE Cr (VI) EN SOLUCIÓN ACUOSA UTILIZANDO CÁSCARA DE MEMBRILLO, EN UN SISTEMA POR LOTES*

*Por*

*Leonor Zapién Serrano*

*Febrero del 2013*

*Maestra en Ciencias en Ingeniería Ambiental*

*Dirigida por: Dr. Julio César Orantes Avalos*

*Dr. Raúl Cortés Martínez*

El objetivo principal de este trabajo fue evaluar la remoción de Cr (VI) y cromo total por la cáscara de membrillo, mediante un sistema por lotes. Se colocaron 5 g/L de biosorbente en 3 vasos de precipitado que contenían 200 mL de una solución de dicromato de potasio ( $K_2Cr_2O_7$ ). Se analizaron los parámetros de temperatura a 25, 35 y 40 °C, así como concentraciones iniciales de Cr (VI) de 1, 10 y 20 mg/L, y valores de pH de 2, 7 y 9. El análisis de cromo hexavalente se realizó por la técnica de espectrofotometría UV-vis y de cromo total por la técnica de espectrofotometría de absorción atómica. Se encontró que en los primeros 60 minutos de contacto la cáscara fue capaz de disminuir la concentración de Cr (VI) hasta en un 80%. Subsecuentemente, las concentraciones de cromo total disminuyeron a partir de los 120 minutos de contacto alcanzando su máxima capacidad de biosorción a las 6 horas. Durante todo el periodo experimental se detectó la presencia de Cr (III) en la solución, por lo que la cáscara de membrillo demostró ser capaz de transformar al menos parte del Cr (VI) inicial a Cr (III). El parámetro más influyente en la cinética de reducción fue la concentración inicial de Cr (VI), obteniendo mejores resultados a concentraciones de 1 y 10 mg/L; y el pH fue el parámetro más influyente en la cinética de biosorción, alcanzando hasta 60% de biosorción a pH 2 y en un tiempo de contacto de 1 hora. El modelo de pseudo-segundo orden describió la cinética de biosorción de cromo, lo que

sugiere que el mecanismo cinético de remoción de cromo total es la quimi-sorción. El modelo de Langmuir fue el que mejor se ajustó a los datos de las isothermas, por lo que se asume que la sorción ocurre en lugares específicos de la superficie del sorbente y que una vez el ión ocupa un lugar, no puede ocurrir posteriormente otra sorción en este mismo sitio. Se concluye que la cáscara de membrillo es capaz de remover cromo de soluciones acuosas por reducción y biosorción.

## **ABSTRACT**

The main objective of this study was to evaluate the removal of Cr (VI) and total chromium quince shell, using a batch system. Were placed 5 g/L of biosorbent in 3 beakers containing 200 mL of a solution of potassium dichromate ( $K_2Cr_2O_7$ ). The parameters analyzed were temperature at 25, 35 and 40 ° C, initial concentrations of Cr (VI) of 1, 10 and 20 mg / L, and pH values of 2, 7 and 9. The hexavalent chromium analysis was performed by spectrophotometry UV-vis and total chromium technique by atomic absorption spectrophotometry. It was found that within 60 minutes of contact shell was able to decrease the concentration of Cr (VI) up to 80%. Subsequently, total chromium concentrations decreased at 120 minutes of contact reaching maximum biosorption at 6 hours. Throughout the experimental period was detected presence of Cr (III) in the solution, so that the shell quince proved capable of transforming at least part of the Cr (VI) initial to Cr (III). The most influential parameter on the kinetics of reduction was the initial concentration of Cr (VI), obtaining better results in concentrations of 1 and 10 mg / L and the pH was the most influential parameter on the biosorption kinetics, reaching 60% biosorption to pH 2 and at a contact time of 1 hour. The pseudo-second order model described kinetics biosorption of chromium, suggesting that the kinetic mechanism of total chromium removal is the chemi-sorption. The Langmuir model was the best fit to the data of the isotherms, so it is assumed that the sorption occurs at specific locations on the surface of the sorbent and that once the ion occupies a site can not occur then another sorption in this same place. We conclude that the quince shell is capable of removing chromium from aqueous solutions by biosorption and reduction.

A mis padres y  
al amor de mi vida, Ben.

## ÍNDICE

RESUMEN .....	ii
AGRADECIMIENTOS .....	xiv
CAPITULO I.- INTRODUCCIÓN .....	15
I.1. Objetivo general: .....	16
I.2. Objetivos particulares:.....	16
I.3. Justificación.....	16
I.4. Hipótesis .....	17
CAPITULO II.- MARCO TEÓRICO.....	18
II.1. Contaminación del agua .....	18
II.1.1. Contaminación en México.....	18
II.1.2 Contaminación en Michoacán.....	19
II.2. Metales pesados .....	25
II.2.1. Fuentes de metales pesados .....	26
II.3. Cromo .....	29
II.3.1. Efectos ambientales del cromo .....	31
II.3.2.Efectos del cromo sobre la salud.....	34
II.4. Tratamientos convencionales para la eliminación de metales pesados de efluentes acuosos .....	36
II.5. Reducción de Cr (VI) a Cr (III).....	39
II.6. Biosorción .....	40
II.6.1. Biosorbentes .....	45
II.7. Biosorción de cromo (VI).....	50
II.7.1. Factores que afectan el proceso de biosorción .....	53
II.7.2. Pectina.....	59
II.7.3. Cáscara de membrillo (Cyclania oblonga) .....	62
CAPITULO III.- METODOLOGÍA.....	65
III.1. Condiciones de operación.....	65
III.2. Técnica experimental .....	66

III.2.1. Determinación de Cr (VI) .....	66
III.2.2. Determinación de Cr total .....	67
III.2.3. Cinética de reducción y biosorción de cromo .....	68
III.2.3.1. Influencia de la temperatura en la cinética .....	68
III.2.3.2. Influencia de la concentración de Cr (VI) inicial en la cinética .....	68
III.2.3.3. Influencia del pH en la cinética .....	69
III.2.4. Influencia de la dosis de biosorbente en la reducción de Cr (VI) a Cr (III) ....	69
III.2.5. Influencia del tamaño de partícula en la reducción de Cr (VI) a Cr (III) .....	70
III.2.6. Isotermas de biosorción de Cr (VI) .....	70
III.3. Diseño experimental .....	70
IV.- RESULTADOS .....	72
IV.1. Determinación de Cr (VI) .....	72
IV.1.1. Curva de calibración del Cr (VI).....	72
IV.2. Estudio cinético de reducción de Cr (VI) a Cr (III).....	73
IV.2.1. Influencia de la temperatura (°C) en la reducción de Cr (VI) .....	73
IV.2.2. Influencia de la concentración de Cr (VI) en la reducción de Cr (VI) .....	74
IV.2.3. Influencia del pH en la reducción de Cr (VI) .....	75
IV.2.4. Influencia de la dosis de biosorbente en la reducción de Cr (VI).....	76
IV.2.5. Influencia del tamaño de partícula en la reducción de Cr (VI) .....	77
IV.3. Constantes cinéticas de reducción de Cr (VI).....	77
IV.3.1. Ecuación de pseudo-primer orden.....	78
IV.3.2. Ecuación de pseudo-segundo orden .....	79
IV.3.3. Ecuación de Elovich .....	79
IV.3.4. Capacidad de reducción de Cr (VI) variando la temperatura.....	80
IV.3.5. Capacidad de reducción de Cr (VI) variando la concentración de Cr (VI) ....	82
IV.3.6. Capacidad de reducción de Cr (VI) variando el pH .....	84
IV.4. Estudio cinético de biosorción .....	86
IV.4.1. Influencia de la temperatura (°C) en la biosorción de cromo .....	86
IV.4.2. Influencia de la concentración de Cr (VI) en la biosorción de cromo.....	87
IV.4.3. Influencia del pH en la biosorción de cromo .....	88
IV.5. Constantes cinéticas de biosorción de cromo.....	90
IV.5.1. Capacidad de biosorción de cromo variando la temperatura .....	90

IV.5.2. Capacidad de biosorción de cromo variando la concentración de Cr (VI)....	92
IV.5.3. Capacidad de biosorción de cromo variando el pH .....	94
IV.6. Isotermas de sorción .....	97
IV.6.1. Isotermas de reducción de Cr (VI) a Cr (III).....	99
IV.6.2. Isotermas de biosorción de Cromo.....	106
IV.7. Diseño experimental 3 <sup>k</sup> de remoción .....	113
CONCLUSIONES.....	115
BIBLIOGRAFÍA .....	116
APÉNDICES.....	119
A.1. Equipo .....	119
A.2. Reactivos y patrones .....	119
A.3. Preparación de las soluciones.....	120
A.4. Preparación de la biomasa .....	120
A.5. Curva de calibración .....	121
A.6. Desarrollo de color.....	121

## TABLAS

Tabla II. 1. Fuentes de metales pesados y su contribución (Litter 2007). .....	26
Tabla II. 2. Propiedades químicas del cromo .....	30
Tabla II. 3. Niveles ambientales típicos de cromo (ATSDR 2000).....	32
Tabla II. 4. Límites máximos permisibles NOM-001-1996 para metales (SEMARNAT, 1996).....	34
Tabla II. 5. Ventajas e inconvenientes de las tecnologías convencionales para la eliminación de metales pesados de efluentes acuosos (Reyes <i>et al</i> , 2006). .....	37
Tabla II. 6. Comparación de la biosorción de metales pesados por células inertes o células vivas. (Cañizares-Villanueva 2000).....	42

Tabla II. 7. Capacidades de adsorción en mg/g de distintos biosorbentes para varios metales.....	45
Tabla II. 8. Capacidad de adsorción en mg/g de adsorbentes minerales para varios metales.....	47
Tabla II. 9. Características del membrillo (Camargo 1985). ....	63
Tabla III. 1. Determinación de parámetros básicos para las pruebas de remoción de Cr (VI). ....	65
Tabla III. 2. Diseño para el análisis experimental $3^2$ y sus niveles. ....	71
Tabla III. 3 Diseño experimental, factorial $3^2$ (Walpole <i>et al.</i> , 2007). ....	71
Tabla IV. 1. Constantes cinéticas de reducción de Cr (VI) variando la temperatura. ....	80
Tabla IV. 2. Constantes cinéticas de reducción de Cr (VI) variando la concentración de Cr (VI).....	82
Tabla IV. 3. Constantes cinéticas de reducción de Cr (VI) variando el pH de la solución. ....	84
Tabla IV. 4. Constantes cinéticas de biosorción de cromo variando la temperatura. ....	90
Tabla IV. 5. Constantes cinéticas de biosorción de cromo variando la concentración inicial de Cr (VI).....	92
Tabla IV. 6. Constantes cinéticas de biosorción de cromo variando el pH de la solución. ....	95
Tabla IV. 7. Parámetros del modelo de Langmuir para los datos de reducción de Cr (VI), obtenidos al tiempo de 1 h. ....	101
Tabla IV. 8. Parámetros del modelo de Langmuir para los datos de reducción de Cr (VI), obtenidos al tiempo de 8 h. ....	101

Tabla IV. 9. Parámetros del modelo de Freundlich para los datos de reducción de Cr (VI), obtenidos al tiempo de 1 h.....	104
Tabla IV. 10. Parámetros del modelo de Freundlich para los datos de reducción de Cr (VI), obtenidos al tiempo de 8 h.....	105
Tabla IV. 11. Parámetros del modelo de Langmuir para los datos de biosorción de cromo, obtenidos al tiempo de 1 h. ....	108
Tabla IV. 12. Parámetros del modelo de Langmuir para los datos de biosorción de cromo, obtenidos al tiempo de 8 h. ....	108
Tabla IV. 13. Parámetros del modelo de Freundlich para los datos de biosorción de cromo, obtenidos al tiempo de 1 h. ....	111
Tabla IV. 14. Parámetros del modelo de Freundlich para los datos de biosorción de cromo, obtenidos al tiempo de 8 h. ....	112
Tabla IV. 15. Resultados del diseño experimental 3 <sup>2</sup> .....	113

## FIGURAS

Fig. II. 1. Obstáculos identificados que están limitando el desarrollo de la cuenca Lerma-Chapala, en la subregión Michoacán. (IMTA, 2009) .....	21
Fig. II. 2. Método gráfico para la evaluación de la toxicidad de los metales pesados. ...	27
Fig. II. 3. Cromo.....	30
Fig. II. 4. Bioacumulación de metales pesados .....	40
Fig. II. 5. Bioadsorción de metales pesados.....	41
Fig. II. 6. Principios básicos involucrados en la eliminación/recuperación de metales de soluciones acuosas por biomasa microbiana o productos derivados. (Cañizares-Villanueva, 2000).....	45
Fig. II. 7. Mecanismos de difusión .....	54

Fig. II. 8. Cr (VI) en disolución en función del pH. ....	57
Fig. II. 9. Estructura de la Pectina .....	59
Fig. II. 10. Representación esquemática del modelo “caja de huevos” para la gelificación de pectina de bajo grado de esterificación. ....	61
Fig. II. 11. Modelo de intercambio iónico entre el Ca (II) ligado a las cadenas poligalacturónicas y el Pb (II) en solución. ....	62
Fig. II. 12. Membrillo.....	62
Fig.III. 1. Esquema del dispositivo experimental para los experimentos de biosorción en lotes.....	66
Fig.III. 2. Espectrofotómetro de absorción atómica (EAA) marca Perkin Elmer® modelo AANALYST 200.....	67
Fig. IV. 1. Curva de calibración del Cr (VI). ....	72
Fig. IV. 2. Cinéticas de reducción de Cr (VI) a Cr (III) a diferentes temperaturas.....	73
Fig. IV. 3. Cinéticas de reducción de Cr (VI) a Cr (III) a diferentes concentraciones iniciales de Cr (VI). ....	74
Fig. IV. 4. Cinéticas de reducción de Cr (VI) a Cr (III) a diferentes valores de pH.....	75
Fig. IV. 5. Influencia de la dosis de biosorbente en la cinética de reducción de Cr (VI) a Cr (III). ....	76
Fig. IV. 6. Influencia del tamaño de partícula del biosorbente en la reducción de Cr (VI) a Cr (III). ....	77
Fig. IV. 7. Capacidad de reducción ( $q_t$ ) de Cr (VI) como una función del tiempo a diferentes temperaturas. ....	80

Fig. IV. 8. Constantes cinéticas de reducción de Cr (VI) variando la temperatura, ajustando los datos al modelo de pseudo-segundo orden. ....81

Fig. IV. 9. Capacidad de reducción ( $q_t$ ) de Cr (VI) como una función del tiempo a diferentes concentraciones iniciales de Cr (VI). ....82

Fig. IV. 10. Constantes cinéticas de reducción de Cr (VI) variando la concentración inicial de Cr (VI), ajustando los datos al modelo de pseudo-segundo orden.....83

Fig. IV. 11. Capacidad de reducción ( $q_t$ ) de Cr (VI) como una función del tiempo a diferentes valores de pH. ....84

Fig. IV. 12. Constantes cinéticas de reducción de Cr (VI) variando el pH, ajustando los datos al modelo de pseudo-segundo orden. ....85

Fig. IV. 13. Cinéticas de biosorción de cromo a diferentes temperaturas. ....86

Fig. IV. 14. Cinéticas de biosorción de cromo a diferentes concentraciones iniciales de Cr (VI).....87

Fig. IV. 15. Cinéticas de biosorción de cromo a diferentes valores de pH. ....89

Fig. IV. 16. Capacidad de biosorción ( $q_t$ ) de cromo como una función del tiempo a diferentes temperaturas. ....90

Fig. IV. 17. Constantes cinéticas de biosorción de cromo variando la temperatura, ajustando los datos al modelo de Elovich. ....91

Fig. IV. 18. Capacidad de biosorción ( $q_t$ ) de cromo como una función del tiempo a diferentes concentraciones iniciales de Cr (VI). ....92

Fig. IV. 19. Constantes cinéticas de biosorción de cromo variando la concentración inicial de Cr (VI), ajustando los datos al modelo de Elovich. ....93

Fig. IV. 20. Constantes cinéticas de biosorción de cromo variando la concentración inicial de Cr (VI), ajustando los datos al modelo de pseudo-segundo orden.....93

Fig. IV. 21. Capacidad de biosorción ( $q_t$ ) de cromo como una función del tiempo a diferentes valores de pH. ....94

Fig. IV. 22. Constantes cinéticas de biosorción de cromo variando el pH, ajustando los datos al modelo de pseudo-segundo orden. ....95

Fig. IV. 23. Constantes cinéticas de biosorción de cromo variando el pH, ajustando los datos al modelo de Elovich.....96

Fig. IV. 24. Isotermas de reducción de Cr (VI) a diferente pH, al tiempo de 1 h.....99

Fig. IV. 25. Isotermas de reducción de Cr (VI) a diferente pH, al tiempo de 8 h..... 100

Fig. IV. 26. Isotermas de reducción de Cr (VI) a tiempo de 1 h, ajustando los datos al modelo de Langmuir..... 100

Fig. IV. 27. Isotermas de reducción de Cr (VI) a tiempo de 8 h, ajustando los datos al modelo de Langmuir..... 101

Fig. IV. 28. Valores de  $R_L$  para reducción de Cr (VI) en función de la concentración inicial de Cr (VI), al tiempo de 1 h. .... 103

Fig. IV. 29. Valores de  $R_L$  para reducción de Cr (VI) en función de la concentración inicial de Cr (VI), al tiempo de 8 h. .... 103

Fig. IV. 30. Isotermas de reducción de Cr (VI) a tiempo de 1 h, ajustando los datos al modelo de Freundlich..... 104

Fig. IV. 31. Isotermas de reducción de Cr (VI) a tiempo de 8 h, ajustando los datos al modelo de Freundlich..... 105

Fig. IV. 32. Isotermas de biosorción de cromo a diferente pH, al tiempo de 1 h. .... 106

Fig. IV. 33. Isotermas de biosorción de cromo a diferente pH, al tiempo de 8 h. .... 107

Fig. IV. 34. Isotermas de biosorción de cromo a tiempo de 1 h, ajustando los datos al modelo de Langmuir..... 107

Fig. IV. 35. Isotermas de biosorción de cromo a tiempo de 8 h, ajustando los datos al modelo de Langmuir..... 108

Fig. IV. 36. Valores de  $R_L$  para biosorción de cromo en función de la concentración inicial de Cr (VI), al tiempo de 1 h. .... 110

Fig. IV. 37. Valores de  $R_L$  para biosorción de cromo en función de la concentración inicial de Cr (VI), al tiempo de 8 h. ....110

Fig. IV. 38. Isotermas de biosorción de cromo a tiempo de 1 h, ajustando los datos al modelo de Freundlich.....111

Fig. IV. 39. Isotermas de biosorción de cromo a tiempo de 8 h, ajustando los datos al modelo de Freundlich.....112

Fig. IV. 40. Resultados de las distintas corridas del diseño experimental. ....114

Fig. A. 1. Lavado del membrillo con agua del grifo, para remover residuos.....120

Fig. A. 2. Secado del membrillo en la estufa a 60 °C. ....120

## AGRADECIMIENTOS

Mi más sincero reconocimiento y gratitud:

Principalmente a Dios, por darme vida y salud para concluir mi tesis. A mis padres por su amor y apoyo incondicional, porque sin ellos no hubiera alcanzado esta meta.

Agradezco muy especialmente a Benjamín Murguía Martínez, quien me enseñó el verdadero significado del amor. Por su apoyo, su comprensión, su paciencia, por ser parte de mi vida y por dejarme ser parte de la suya. Gracias mi amor.

Al Dr. Raúl Cortés Martínez por su apoyo en la investigación y redacción de la tesis, así como la obtención del material necesario para la realización de la misma.

A la Dra. Ruth Alfaro Cuevas por su apoyo y consejos.

Al Dr. Julio César Orantes Avalos por su apoyo en el proceso de titulación del presente trabajo; así como su apoyo para obtener la beca de CONACYT.

A las personas que me brindaron su apoyo en el laboratorio de Análisis de Alimentos de la Facultad de Farmacobiología y el laboratorio de Espectrofotometría de Absorción Atómica de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo.

Al Consejo Estatal de Ciencia, Tecnología e Innovación del Estado de Michoacán (CECTI) por su apoyo en la obtención de la Beca-Tesis para la transferencia de conocimientos y tecnologías CECTI-CONACYT 2012-02.

“Tesis apoyada por el Consejo Estatal de Ciencia, Tecnología e Innovación del Estado de Michoacán”

## CAPITULO I.- INTRODUCCIÓN

En el caso particular del hombre, cuando entra en contacto con metales pesados, generalmente por ingestión de alimentos o por inhalación, puede padecer diversos problemas de salud como cáncer, ulceraciones, pérdida de fertilidad, etc., debido a los efectos tóxicos que poseen, asociados a su capacidad para producir alteraciones moleculares a nivel genético, proteico, etc. Por todo ello, se han desarrollado una serie de métodos de depuración de efluentes industriales, los denominados métodos convencionales (precipitación, reducción, intercambio iónico, etc.) que, en general, se ven limitados en su aplicación por su poca eficacia en el tratamiento de grandes volúmenes con bajas concentraciones de metal, su alto costo de operación o los subproductos resultantes del proceso (Cobos *et al.*, 2009 ).

En este marco, el desarrollo de tecnologías que aprovechen el proceso de biosorción, es decir, la capacidad de captar pasivamente iones metálicos que poseen cierto tipo de biomasa mediante diversos mecanismos físico químicos, se convierte en una alternativa de enorme potencial, tanto por su capacidad de depuración como por el moderado costo de operación que tendrían, ya que la biomasa a utilizar en muchos casos carece de valor y los metales pesados generalmente pueden ser recuperados con facilidad. Algunos de los mecanismos que intervienen en la biosorción son la complejación, la adsorción física, el intercambio iónico y la precipitación, aunque hay que considerar que, debido a la complejidad de las interacciones que se dan en el proceso, es difícil caracterizar por completo este conjunto de reacciones y en qué medida contribuye uno más que otro (Carpio *et al.*, 2007). Además, dependiendo del tipo de biosorbente, de los metales presentes en la disolución y de las condiciones del medio, predominarán unos mecanismos u otros. En el presente trabajo se estudia la capacidad de la cáscara de membrillo (*Cyclania oblonga*) para depurar efluentes con cromo en disolución, en su estado de oxidación Cr (VI), uno de los metales pesados más tóxicos (Veglio y Beolchini, 1997), mediante un biosorbente natural.

### ***1.1. Objetivo general:***

Evaluar la capacidad de reducción de las cáscaras de membrillo en la biosorción de cromo hexavalente de soluciones acuosas mediante sistemas por lotes.

### ***1.2. Objetivos particulares:***

1. Especificar la cinética y el equilibrio de reducción de cromo (VI) y biosorción de cromo de las cáscaras de membrillo en sistemas por lotes, mediante aplicación de modelos empíricos.
2. Evaluar la influencia del pH, la concentración y la temperatura de la solución sobre los procesos de reducción de Cr (VI) con las cáscaras de membrillo.

### ***1.3. Justificación***

Los métodos convencionales para el tratamiento de efluentes que contienen metales pesados, resultan en ocasiones costosos e ineficaces, especialmente cuando la concentración de metales es muy baja. Frente a estas tecnologías, el uso de sistemas biológicos para la biosorción de metales pesados a partir de disoluciones diluidas tiene el potencial para conseguir mejores resultados y a un menor costo. La biosorción es una de las tecnologías más prometedoras para la biosorción de metales tóxicos de las aguas residuales ya que, entre otras ventajas, es un proceso generalmente rápido y resulta eficaz para el tratamiento de grandes volúmenes de efluentes con bajas concentraciones de metales. Además, la posibilidad de emplear biomasa muerta o productos derivados de ella como materiales biosorbentes, la convierten en la alternativa con mayor potencial para afrontar la problemática que supone el control de los vertidos de metales de cara al futuro.

#### ***1.4. Hipótesis***

Las cáscaras de membrillo, utilizadas como biosorbentes en un sistema por lotes, presentan capacidad de reducción de Cr (VI) y biosorción de cromo debido a su composición química.

## CAPITULO II.- MARCO TEÓRICO

### ***II.1. Contaminación del agua***

La contaminación del agua es la adición de sustancias extrañas que se diluyen o filtran y producen un cambio que impiden su uso como recurso. En la República Mexicana se producen alrededor de 120 m<sup>3</sup> por segundo de aguas residuales; estas aguas contaminadas se depositan en los llamados cuerpos de agua (ríos, cuencas, cauces, aguas marinas, etc.) y provocan la degradación de sus condiciones naturales con el consiguiente riesgo para la salud y el bienestar de la población (Félix y Sevilla, 2003). El agua disuelve lo soluble, diluye lo tóxico, desplaza todo aquello que flota y disimula lo que se hunde; por ello se emplea para eliminar cuanto molesta en el hogar, la industria, comercio, oficinas, etc., y se transforma en agua residual (Félix y Sevilla, 2003). El indiscriminado uso del agua por las industrias, de las cuales la mayoría, necesitan grandes cantidades de agua limpia en sus procesos de producción; trae consigo la contaminación del vital líquido. Se sabe que si la contaminación no sobrepasa la capacidad de auto purificación, ésta se soluciona de forma natural; si no es así el daño puede ser acumulativo e irreversible.

Muchos de los contaminantes encontrados en la atmósfera o el suelo también se pueden hallar en el agua. Entre las sustancias tóxicas que pueden contaminar el agua están los metales pesados, como el arsénico (que procede de muchos tipos de insecticidas), el cadmio (plantas eléctricas), cromatos (procesos industriales), mercurio (producción de fertilizantes y otros), cianuro, selenio, cobre, cinc, plomo (Félix y Sevilla, 2003).

#### ***II.1.1. Contaminación en México***

Debido al desarrollo industrial de la minería en nuestro país y a la falta de normatividad sobre sus residuos, esta industria ha generado por décadas una gran cantidad de desechos y sitios contaminados a lo largo de todo el país. La explotación de minerales, como parte de las actividades de la minería metálica (la mayoritaria en

México), provoca problemas como la producción de sulfatos y residuos ácidos o de metales pesados. En la minería no metálica, por su parte, los impactos negativos se relacionan con el hecho de que se realiza a cielo abierto, generando residuos, contaminación por polvos y ruido, pérdida de la capa orgánica y de la cubierta vegetal, entre otros (Volke *et al.*, 2004).

Solamente el 25% de las aguas vertidas son tratadas. Muchos de los ríos, lagos y cuerpos de agua del país están fuertemente contaminados. Es necesario cambiar esta realidad, la industria sí puede ser limpia. En el Estado de Sonora se tiene un gran auge minero y con la gran producción de minerales y metales se tiene también la contaminación que deriva de ella. El caso del río San Pedro, el cual está ubicado en la parte norte del municipio de Cananea y sur de Arizona EUA, es uno de tantos casos de contaminación. Las fuentes de contaminación de este río han sido identificadas en la actividad minera que se desarrolla en esta región y en las descargas en éste; estos efluentes contienen metales pesados y sulfatos a concentraciones de hasta 6724 mg/L (Gómez-Álvarez *et al.*, 2004).

### **II.1.2 Contaminación en Michoacán**

La subregión Lerma-Michoacán representa el 30% del territorio de la cuenca Lerma-Chapala ocupando el segundo lugar en superficie dentro de la cuenca. En ella se ubican importantes municipios a nivel territorial del Estado de Michoacán como son: Morelia, Pátzcuaro, La Piedad y Zamora de Hidalgo sólo por mencionar algunos. A nivel poblacional la subregión Lerma-Michoacán es la tercera más poblada dentro del territorio de la cuenca Lerma-Chapala considerando que el 20% de su población total habita en ella (INEGI, 2005). Conforme a estos datos de los 73 municipios que comprende esta subregión sólo 62 tienen una importante participación poblacional que representa alrededor del 99% de su población total. Municipios como Contepec, Cuitzeo, Chilchota, Jacona, Jiquilpan, Maravatío, Morelia, Pátzcuaro, La Piedad, Puruándiro, Sahuayo, Tarímbaro, Zamora, entre otras, sobresalen por su dinámica poblacional y económica en esta subregión.

De acuerdo con el censo de población y vivienda INEGI 2005 el 96% de las localidades que se ubican dentro de la subregión son rurales y el 71% de su población es urbana. Es importante señalar que 449 localidades (379,893 habitantes) de esta subregión se localizan en las subcuencas de corrales, Chapala, Tepuxtepec y Yuridia, por lo que salen fuera del análisis por subcuenca de este apartado.

En la subregión Lerma- Michoacán de acuerdo con datos de la Conapo (2005) el 45% de las localidades que la conforman tienen un índice de marginación alto y el 5% muy alto ubicándola entre una de las subregiones más marginadas de la cuenca Lerma-Chapala. Al igual que en las coberturas de agua potable, en las coberturas de drenaje conectadas a la red pública entre la población urbana y rural se percibe un rezago importante en las zonas rurales, lo que implica en este caso importantes descargas directas de aguas residuales en ríos, barrancas o través de la utilización de fosas sépticas. En la subregión existen tres plantas potabilizadoras que tratan en conjunto un caudal potabilizado de 1,740 l/s de agua, ambas, se encuentran localizadas en la ciudad de Morelia y 18 plantas de tratamiento que tratan un caudal de 2,081 l/s de aguas residuales en diferentes municipios de la región.

De acuerdo con el análisis realizado, de los nueve obstáculos identificados que están limitando el desarrollo de la cuenca Lerma-Chapala, en la subregión Michoacán, sobresalen cinco por su importancia y urgencia, los cuales se describen a continuación en la Fig. II.1.



**Fig. II. 1.** Obstáculos identificados que están limitando el desarrollo de la cuenca Lerma-Chapala, en la subregión Michoacán. (IMTA, 2009)

### **Contaminación del agua, aire y suelo, y disposición final de residuos sólidos y peligrosos**

El río Angulo tiene un valor promedio de ICA de 60, por lo que se clasifica como contaminado levemente para su uso en riego agrícola (Conagua, 1998). A principios de los años cincuenta se instaló la industria Celanese, misma que fue un factor que contribuyó en gran medida a la contaminación de río Angulo (efluente de la laguna). Esta planta cerró y se instaló una nueva planta productora de película de polipropileno (Treofan). Entre las empresas ubicadas en la zona industrial, solamente Treofan utiliza agua para su producción. Según el Ayuntamiento, esta planta toma agua del canal que da origen al río Angulo, después de utilizarla devuelve más de la mitad del agua utilizada hacia el río, después de un proceso de tratamiento (Tohtli *et al.*, 2004). La subcuenca Angulo es la que menos aporta nitrógeno y fósforo al lago de Chapala, con 4.1 y 3.4%, respectivamente (IMTA, 2004). Dentro de esta subcuenca se encuentra la

laguna de Zacapu. Las actividades humanas han venido alterando la dinámica natural de la laguna, las cuales han provocado la presencia de canales de aguas negras como aporte de nutrientes y agroquímicos tales como pesticidas, fertilizantes, detergentes y grasas, entre otros. La industria es una de las principales fuentes de contaminación de la laguna, aunque la introducción de materiales pétreos para la construcción de viviendas y el azolvamiento a la orilla de la laguna han sido factores que han ocasionado que el espejo de agua vaya disminuyendo. Otro contaminante es la eutroficación por vegetación de lirio acuático y lentejilla.

En Michoacán, el 47.4% de los cuerpos de agua superficiales se encuentran contaminados, siendo el municipio de La Piedad el que alcanza el grado de alta contaminación, cuya agua posee poca demanda bioquímica y química de oxígeno. El lecho del río está convertido en un canal de desechos; la propagación de fauna nociva, la abundante basura, el mal olor y la presencia de mosquitos han incidido fuertemente en problemas de salud pública en la región. En los municipios de Briseñas, Jiquilpan, Sixto-Verduzco, La Piedad, Quiroga, Sahuayo, Venustiano Carranza, Zacapu, Zamora y Pastor Ortiz, entre otros, la incidencia de contaminación en la demanda de oxígeno a cinco días ( $DBO_5$ ) es mayor a 30 mg/l y mayor a 120 mg/l, es decir, que va de ser contaminada a fuertemente contaminada, sobre todo en el cruce que efectúa el río Lerma por el municipio de la Piedad, donde las aguas superficiales reciben fuerte impacto de descargas de aguas residuales crudas municipales y no municipales. (Villalobos-Castañeda 2011).

En la subcuenca de Yurécuaro el río Lerma se encuentra contaminado con un valor de ICA que va de 49-30, a su paso por los municipios de Pénjamo, Penjamillo, Numarán, La Piedad, y Degollado; de igual manera en la subcuenca del río Duero se encuentra contaminado a su paso por los municipios de Ixtlán, Chavinda y Zamora. Debido a la fuerte contaminación del río en los últimos años, los índices de enfermedades en la población infantil se han incrementado. La zona ocupa uno de los primeros lugares en el mundo en incidencia de neurocisticercosis. Debido al uso desmedido de insecticidas en los hogares por la abundancia de mosquitos, ha aparecido el problema de leucemia. El cauce natural del río Lerma alcanza el rango de

foco infeccioso de alto riesgo. La actividad productiva de la región de la subcuenca del río Duero es una importante generadora de residuos sólidos probablemente peligrosos, de la cual se desprende una gran incertidumbre relacionada con el manejo y disposición final de los residuos, presumiendo fuertes impactos en los cauces del mismo río.

En el lago de Pátzcuaro se presenta contaminación del agua por descargas urbanas sin tratamiento. Se estima que este cuerpo de agua recibe diariamente un volumen de 28,249 m<sup>3</sup> de aguas negras, por lo que resulta muy importante monitorear el tipo de descargas que se vierten en 105 ríos y afluentes del lago de Pátzcuaro. Gran parte de la región de este lago está contaminada, principalmente por la basura que tiran las personas, por la excesiva utilización de agroquímicos en agricultura y el flujo de aguas negras de las poblaciones que más han crecido, mismas que son responsables de la contaminación y azolvamiento del lago. La expansión de la superficie agrícola y la actividad turística producen una gran cantidad de desechos que se acumulan en diversos sitios o se emiten como descargas de contaminantes hacia las zonas ribereñas o entran al lago de tres maneras principales: a) mediante los emisores que conducen las aguas residuales municipales, generalmente vertidas y sin tratamiento previo, b) como consecuencia de las actividades humanas realizadas en la ribera del lago, las cuales producen desechos que contienen agroquímicos usados en agricultura, grasas y aceites empleados por los vehículos acuáticos, basura derivada de las actividades turísticas, etcétera, y c) a través de pequeños cauces de arroyos que arrastran agroquímicos y sólidos sedimentables desde las partes altas de la cuenca. En la subcuenca se utilizan algunos plaguicidas considerados de alto riesgo, inscritos en la “docena maldita” por los miembros de la Red de Acción Internacional contra Pesticidas Peligrosos han encontrado en el lago restos de estos pesticidas. Anualmente, el lago de Pátzcuaro recibe 5, 500 L de pesticidas y 2, 856 ton de fertilizante, sin contar los ácidos, el plomo, el cadmio, la pintura y otras sustancias que se utilizan en la alfarería (IMTA, 2009).

El lago de Cuitzeo también se encuentra fuertemente contaminado por descargas urbanas y desechos industriales vertidos en la red de colectores municipales en las partes bajas de la subcuenca, principalmente provocadas por la práctica

intensiva de las actividades agrícolas y la contaminación generada por la propia dinámica urbana industrial de la subcuenca. En los alrededores del lago se observa un fenómeno de salinización. La principal fuente de contaminación la constituye las aguas residuales provenientes de Morelia y localidades aledañas a la subcuenca del lago, que ha provocado además el aumento de vegetación acuática. Es receptor final de un continuo aporte de fosfatos y nitratos producto de detergentes, desechos industriales, urbanos y agrícolas, impidiendo la recuperación de su ciclo biológico. Este cuerpo de agua presenta además un fenómeno de sedimentación (azolvamiento) muy acelerado, lo cual reduce de manera drástica el nivel de sus aguas. Es un lago con un fuerte deterioro ambiental, con áreas inundadas totalmente insalubres. El factor que afecta la dinámica de este cuerpo de agua es la barrera-compuerta artificial de la carretera Morelia-Moroleón, que impide el flujo libre de agua hacia la porción occidental de este embalse natural, generando su desecación periódica. Esto trae como consecuencia la modificación de los niveles naturales de evaporación, ocasionando problemas de salinización y erosión eólica muy severos. El mismo problema se repite en la sección norte del lago, debido a la construcción de la carretera Morelia-Salamanca, la cual también ha promovido su desecación, así como un aumento en el problema de salinización e indicios de un proceso de erosión de tipo eólico, además de la escasez de agua, fenómeno asociado al impacto de la hidrología subterránea. Los niveles de contaminación del lago se han acrecentado de forma considerable en los últimos diez años, al punto de que las actividades de pesca han sido restringidas a partir de que se observaron contaminantes y parásitos en ranas y en peces. Los volúmenes aproximados de generación de basura en el estado de Michoacán es de 3,580 ton/día; el porcentaje de la región de la subcuenca del lago de Cuitzeo es del 20%, siendo esta región la que más aporta. (SUMA, 2008).

En la cuenca Solís se presenta contaminación de agua por residuos agroindustriales en el sur de la subcuenca, en las zonas de granjas porcícolas (Cotler, et al., 2006). En la zona cerca del río Lerma se presentan olores fétidos que emanan de las aguas. Según los habitantes de la región, se han detectado animales muertos flotando, lo que les preocupa aún más, ya que son los niños y los adultos mayores los más vulnerables. Aguas abajo de la presa Solís, el río Lerma recibe las aguas

residuales, domésticas e industriales provenientes del Corredor Industrial de la ciudad de Salamanca, así como las aguas tratadas de la refinería de Pemex que se encuentra en la zona. Por la margen derecha recibe los escurrimientos de los ríos Laja y Guanajuato, controlados por las presas Ignacio Allende y la Purísima respectivamente; también recibe los escurrimientos libres de los ríos Temascatío y Turbio.

### **Disponibilidad limitada y escasez de agua**

El desarrollo económico y el intenso proceso de urbanización, asociados al crecimiento de la población, agravan los problemas sobre la disponibilidad y calidad del agua en esta región. El municipio de Morelia acapara el 42% del agua para uso público-urbano, lo cual genera problemas de desigualdad social y espacial en la subcuenca del lago de Cuitzeo. La demanda de agua actual rebasa la que se tiene como fuente de aprovechamiento. En esta región de Michoacán, la única subcuenca que presenta una disponibilidad de agua es la subcuenca del lago de Pátzcuaro; en cambio, en las otras cinco subcuencas la disponibilidad es nula.

### ***II.2. Metales pesados***

Los metales pesados son un grupo de elementos químicos, con una densidad superior a  $5 \text{ g/cm}^3$ , que presentan cierta toxicidad para el ser humano. No se dispone de una definición oficial aceptada, existiendo varios criterios que los clasifican. Algunos, los denominados esenciales, son imprescindibles para el desarrollo de las funciones vitales de los organismos como por ejemplo, el Co, Cu, Fe, Mg, Mo y Zn, pero, en cantidades excesivas son perjudiciales e incluso letales para los seres vivos (Kaiser *et al.*, 2007). Por otra parte, los metales no esenciales, altamente tóxicos en concentraciones reducidas y comúnmente implicados en problemas de contaminación ambiental, son el Cd, Hg, Pb y Sb.

Para evaluar el grado de toxicidad que un metal pesado presenta en el medio ambiente se deben considerar diversos factores. Algunos de los más relevantes son la propia naturaleza del metal, su biodisponibilidad (grado de absorción en los seres vivos)

y las diversas fuentes que los introducen en el medio ambiente. Los metales pesados presentes en el medio ambiente pueden ser de naturaleza geogénica (origen natural) o antropogénica. Se habla de origen natural cuando el contenido de metales se atribuye a la composición de los distintos minerales presentes en el suelo. Por otra parte, los metales de naturaleza antropogénica son el resultado de las actividades industrial, minera y agrícola realizadas por el hombre.

### **II.2.1. Fuentes de metales pesados**

En la tabla II.1 se muestran las diferentes fuentes, especificando su grado de aportación. Se observa que las actividades con mayor riesgo ambiental se deben a la descarga de metales procedentes de la expulsión de gases y partículas en los procesos de combustión y de la deposición de residuos urbanos e industriales.

**Tabla II. 1.** Fuentes de metales pesados y su contribución (**Litter 2007**).

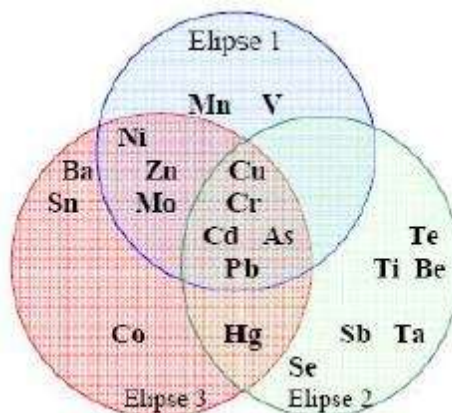
<b>Fuente</b>	<b>Contribución (%)</b>
Cenizas de combustión	74
Desechos urbanos	9
Turba	6
Residuos metalúrgicos	6
Residuos de materia orgánica	3
Fertilizantes	<2
Otros (residuos alimentarios, agrícolas, madera, etc.)	<1

Partiendo de las diversas fuentes indicadas, el Mn es el que se encuentra en mayor proporción, fundamentalmente incorporado en las cenizas de combustión, seguido del Cr, Zn y Ni, mientras que en los desechos urbanos se encuentran básicamente Cu, Pb y Zn. De la industria metalúrgica provienen principalmente Zn, Pb y

Cu, mientras que en el resto de las fuentes aparecen como contaminantes fundamentales Mn, Zn, Cu, Ni y Pb. En la mayor parte de las fuentes aparecen también otros metales en menor proporción como Cd y Hg.

La biodisponibilidad (cantidad presente en un medio de forma natural capaz de ser extraída) de los metales pesados en el suelo está dada por las fracciones soluble y adsorbida; sólo cuando los metales se encuentran en solución o adsorbidos en los sitios activos de intercambio de los constituyentes inorgánicos del suelo están realmente disponibles para que las plantas los extraigan. Las características del suelo (pH, potencial redox, contenido y tipo de arcillas, materia orgánica, óxidos de Fe, Mn y Al y cationes/aniones en solución) y los procesos que tienen lugar en él (intercambio iónico, adsorción/desorción, precipitación/disolución y formación de complejos) también afectan a la biodisponibilidad de los diferentes metales pesados.

En estudios anteriores realizados por Cobos *et al.* (2009); se ha evaluado el grado de toxicidad de cada metal de forma similar a la comentada anteriormente y se propone un método gráfico basado en la procedencia y composición del metal. Este método, representado en la Fig. II.2, presenta la intersección de tres elipses; en la elipse 1 figuran los metales procedentes de vertidos exógenos, en la elipse 2 aparecen los metales considerados como tóxicos y peligrosos y en la elipse 3 se muestran los metales que se encuentran normalmente en el suelo. Según el análisis gráfico, la triple intersección de las elipses muestra que el Cd, Cr, Cu, As y Pb son los metales más relevantes y con un elevado valor de toxicidad y peligrosidad.



**Fig. II. 2.** Método gráfico para la evaluación de la toxicidad de los metales pesados.

Otro de los factores que determina la concentración de estos elementos es que, aun cuando se encuentren presentes en cantidades bajas e indetectables, la inexistencia de vías naturales para su asimilación y su consiguiente persistencia en el agua, implica que a través de procesos naturales se produzca bioacumulación en los seres vivos, es decir, que podría darse una concentración mayor que la del ambiente en el interior de los organismos debido a que su acumulación es más rápida que su metabolización o excreción. Esto genera un problema ecológico importante ya que, una vez que estos seres entran en la cadena trófica, se produce un proceso conocido como biomagnificación ( la concentración del compuesto aumenta a su paso por la cadena alimenticia, de ahí que los organismos superiores estén más expuestos a sus efectos tóxicos) (Zaid *et al.*, 2004), haciendo que en los estados superiores de esta cadena, por ejemplo, en los seres humanos, la concentración de metales pesados puede llegar a ser tan elevada que empiece a ser tóxica, mientras que en el ambiente más próximo no existe un problema de contaminación por metales pesados. Por todos estos efectos tóxicos para el medio ambiente y para el ser humano, la mayoría de los países han desarrollado una legislación bastante amplia y exigente. (Cobos *et al.*, 2009 )

Todos los materiales que nos rodean, incluyendo a los seres vivos, están constituidos de átomos derivados de los elementos químicos presentes en la naturaleza. De aquí se derivan los esenciales para la vida; encontrando en mayor proporción los siguientes: C, H, O y N; y en proporción menor al Ca, Fe, Cu y Al. Junto a ellos hay otros elementos que, aunque no son metales, se suelen englobar con ellos por orígenes y comportamientos tóxicos asociados; es este el caso de As, B, Ba y Se. De acuerdo a los requerimientos en la célula, los metales pesados se clasifican en dos grupos:

- Oligoelementos o micronutrientes. Necesarios en pequeñas concentraciones para los organismos, pero tóxicos una vez pasado cierto umbral. Incluyen As, B, Co, Cr, Cu, Mo, Mn, Ni, Se y Zn.
- Sin función biológica conocida. Son altamente tóxicos, e incluyen Ba, Cd, Hg, Pb, Sb, Bi (Navarro-Aviñó, *et al*, 2007).

Dentro de los efluentes líquidos industriales, los que más afectan al medio ambiente son los contaminados por metales pesados. Éstos están considerados entre los contaminantes más peligrosos debido a su persistencia, su alta toxicidad a bajas concentraciones y su capacidad para acumularse en diferentes organismos (Cervantes, 2006); una vez liberados pueden permanecer en el ambiente por cientos de años. Generalmente los metales pesados se encuentran en concentraciones bajas, ya que de manera natural, proceden de los minerales existentes en las rocas, cuyas superficies expuestas a los agentes naturales de evolución sufren alteraciones físicas, químicas y biológicas, lo que significa desintegración de sus redes cristalinas nuevas y/o síntesis de compuestos orgánicos (Martínez-Rivero, 2005). Sin embargo la actividad humana ha generado contaminación en aguas fluviales, océanos y sedimentos por: residuos mineros, extracción de petróleo y gas, industrias (plaguicidas, pinturas, cuero, tejidos, fertilizantes, medicamentos), vertidos domésticos, residuos agrícolas, etc., entre las principales (Cervantes, 2006).

### **II.3. Cromo**

Es un elemento químico de símbolo Cr con número atómico 24 y peso atómico 51.996; metal que es de color blanco plateado, duro y quebradizo (Fig.II.2). Sin embargo, es relativamente suave y dúctil cuando no está tensionado o cuando está puro. Sus principales usos son la producción de aleaciones anticorrosivas de gran dureza y resistentes al calor y como recubrimiento para galvanizados. El cromo elemental no se encuentra en la naturaleza. Su mineral más importante por abundancia es la cromita. Es de interés geoquímico el hecho de que se encuentre 0.47% de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  en el basalto de la Luna, proporción que es de 3 a 20 veces mayor que el mismo espécimen terrestre (Lenntech, 2011).



**Fig. II. 3. Cromo**

Existen cuatro isótopos naturales del cromo,  $^{50}\text{Cr}$ ,  $^{52}\text{Cr}$ ,  $^{53}\text{Cr}$ ,  $^{54}\text{Cr}$ . Se han producido diversos isótopos inestables mediante reacciones radioquímicas. El más importante es el  $^{51}\text{Cr}$ , el cual emite rayos gamma débiles y tiene un tiempo de vida media aproximadamente de 27 días. El cromo galvanizado y pulido es de color blanco azulado brillante. Su poder reflejante es 77% del de la plata.

Sus propiedades mecánicas, incluyendo su dureza y la resistencia a la tensión, determinan la capacidad de utilización. El cromo tiene una capacidad relativa baja de forjado, enrollamiento y propiedades de manejo. Sin embargo, cuando se encuentra absolutamente libre de oxígeno, hidrógeno, carbono y nitrógeno es muy dúctil y puede ser forjado y manejado. Es difícil de almacenarlo libre de estos elementos.

A continuación se muestran algunas propiedades químicas del cromo (Tabla II.2):

**Tabla II. 2. Propiedades químicas del cromo**

Nombre	Cromo
Número atómico	24
Valencia	2,3,4,5,6
Estado de oxidación	3
Electronegatividad	1,6
Radio covalente (Å)	1,27
Radio iónico (Å)	0,69
Radio atómico (Å)	1,27

<b>Configuración electrónica</b>	[Ar]3d <sup>5</sup> 4s <sup>1</sup>
<b>Primer potencial de ionización (eV)</b>	6,80
<b>Masa atómica (g/mol)</b>	51,996
<b>Densidad (g/mL)</b>	7,19
<b>Punto de ebullición (°C)</b>	2665
<b>Punto de fusión (°C)</b>	1875
<b>Descubridor</b>	Vaughlin en 1797

El cromo forma tres series de compuestos con otros elementos; éstos se representan en términos de los óxidos de cromo: cromo con valencia dos, CrO, óxido de Cr (II) u óxido cromoso; con valencia tres, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, óxido de Cr (III) u óxido crómico, y con valencia seis, CrO<sub>3</sub>, anhídrido de Cr (VI) o anhídrido de ácido crómico. El cromo es capaz de formar compuestos con otros elementos en estados de oxidación (II), (III) y (VI).

Se conocen también los peróxidos, ácido percrómico y perchromatos. Los halogenuros (fluoruro, cloruro, yoduro y bromuro) de cromo son compuestos bastante comunes de este metal. El cloruro, por ejemplo, se utiliza en la producción de cromo metálico mediante la reducción del cloruro cromoso, CrCl<sub>2</sub>, con hidrógeno.

### **II.3.1. Efectos ambientales del cromo**

Hay varias clases diferentes de cromo que difieren de sus efectos sobre los organismos. El cromo entra en el aire, agua y suelo en forma de cromo (III) y cromo (VI) a través de procesos naturales y actividades humanas (Oral *et al.*, 2007).

Las mayores actividades humanas que incrementan las concentraciones de cromo (III) son el acero, las peleterías y las industrias textiles, pintura eléctrica y otras aplicaciones industriales del cromo hexavalente (Singanan *et al.*, 2007). Estas aplicaciones incrementarán las concentraciones del cromo en agua. A través de la

combustión del carbón el cromo será también emitido al agua y eventualmente se disolverá.

El cromo (III) es un elemento esencial para organismos que puede interferir en el metabolismo del azúcar y causar problemas de corazón, cuando la dosis es muy baja. El cromo (VI) es mayoritariamente tóxico para los organismos. Este puede alterar el material genético y causar cáncer (Srivastava *et al.*, 2012).

Los cultivos contienen sistemas para gestionar la toma de cromo para que éste sea lo suficientemente baja como para no causar cáncer. Pero cuando la cantidad de cromo en el suelo aumenta, esto puede aumentar las concentraciones en los cultivos. La acidificación del suelo puede también influir en la captación de cromo por los cultivos. Las plantas usualmente absorben sólo cromo (III). Esta clase de cromo probablemente es esencial, pero cuando las concentraciones exceden cierto valor, efectos negativos pueden ocurrir (Gao *et al.*, 2008).

No es conocido que el cromo se acumule en los peces, pero altas concentraciones de cromo, debido a la disponibilidad de metales en las aguas superficiales, pueden dañar las agallas de los peces que nadan cerca del punto de vertido. En animales el cromo puede causar problemas respiratorios, una baja disponibilidad puede dar lugar a contraer las enfermedades, defectos de nacimiento, infertilidad y formación de tumores (Gadd 2009).

**Tabla II. 3.** Niveles ambientales típicos de cromo (ATSDR 2000).

Medio	Concentración
<b>Aire</b>	
*Distante	0.000005-0.0011 µg/L
*Urbano	0.0052-0.16 µg/L
<b>Agua</b>	
*Agua superficial distante	< 5 µg/L
*Agua potable superficial	< 5-17 µg/L

*Agua de la llave	0.4-8 µg/L
*Agua subterránea contaminada	220 µg/L
<b>Alimentos</b>	
*Mayor parte de los alimentos	0.02-0.51 µg/g
*Vino	0.45 mg/L
*Cerveza	0.3 mg/L
*Licores	0.135 mg/L

### Reglamentación

Para la EPA el cromo se encuentra en la lista de contaminantes tóxicos del agua desde 1990 y requiere de cumplir una serie de parámetros para su descarga. De la misma manera se encuentra en la lista de derecho comunitario a la información de la EPA. Las normas de contacto profesional u ocupacional están determinadas por la OSHA y son las que reglamentan la exposición de los trabajadores a los diversos compuestos de cromo.

- Nivel de ingestión dietética adecuado y seguro: 50-200 µg/día
- Norma primaria para el agua potable (protección de la salud): 50 µg/L

Criterios para la calidad del agua ambiental establecidos por la EPA para la protección de la vida acuática:

- Agua dulce: 11 µg/L
- Agua salada: 50 µg/L

Así mismo en la reglamentación mexicana, NOM-001-1996-SEMARNAT (DOF, 1996), se establecen los límites máximos permisibles para la descarga de metales en cuerpos de agua nacionales, los cuales se muestran en la tabla II.4. El límite máximo permisible de cromo en ríos para uso público urbano y protección de vida acuática es de 0.5 mg/L considerando un promedio mensual y de 1.0 mg/L como promedio diario.

**Tabla II. 4.** Límites máximos permisibles NOM-001-1996 para metales (SEMARNAT, 1996).

PARÁMETROS (* (miligramos por litro, excepto cuando se especifique)	RÍOS						EMBALSES NATURALES Y ARTIFICIALES				AGUAS COSTERAS						SUELO			
	Uso en riego agrícola (A)		Uso público urbano (B)		Protección de vida acuática (C)		Uso en riego agrícola (B)		Uso público urbano (C)		Explotación pesquera, navegación y otros usos (A)		Recreación (B)		Estuarios (B)		Uso en riego agrícola (A)		Humedales naturales (B)	
	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.
Arsénico	0.2	0.4	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2
Cadmio	0.2	0.4	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2	0.05	0.1	0.1	0.2
Cianuros	1.0	3.0	1.0	2.0	1.0	2.0	2.0	3.0	1.0	2.0	1.0	2.0	2.0	3.0	1.0	2.0	2.0	3.0	1.0	2.0
Cobre	4.0	6.0	4.0	6.0	4.0	6.0	4.0	6.0	4.0	6.0	4.0	6.0	4.0	6.0	4.0	6.0	4.0	6.0	4.0	6.0
<b>Cromo</b>	<b>1.0</b>	<b>1.5</b>	<b>0.5</b>	<b>1.0</b>	<b>0.5</b>	<b>1.0</b>	<b>1.0</b>	<b>1.5</b>	<b>0.5</b>	<b>1.0</b>	<b>0.5</b>	<b>1.0</b>	<b>1.0</b>	<b>1.5</b>	<b>0.5</b>	<b>1.0</b>	<b>0.5</b>	<b>1.0</b>	<b>0.5</b>	<b>1.0</b>
Mercurio	0.010	0.020	0.005	0.010	0.005	0.010	0.010	0.020	0.005	0.010	0.010	0.020	0.010	0.020	0.010	0.020	0.005	0.010	0.005	0.010
Níquel	2.0	4.0	2.0	4.0	2.0	4.0	2.0	4.0	2.0	4.0	2.0	4.0	2.0	4.0	2.0	4.0	2.0	4.0	2.0	4.0
Plomo	0.5	1.0	0.2	0.4	0.2	0.4	0.5	1.0	0.2	0.4	0.2	0.4	0.5	1.0	0.2	0.4	5.0	10.0	0.2	0.4
Zinc	10.0	20.0	10.0	20.0	10.0	20.0	10.0	20.0	10.0	20.0	10.0	20.0	10.0	20.0	10.0	20.0	10.0	20.0	10.0	20.0

(\* ) Medidos de manera total.

P.D.= Promedio Diario; P.M.= Promedio Mensual;

N.A.= No es Aplicable

(A), (B) y (C): Tipo de Cuerpo Receptor según la Ley Federal de Derechos.

### **II.3.2.Efectos del cromo sobre la salud**

La gente puede estar expuesta al cromo a través de respirarlo, comerlo o beberlo y a través del contacto con la piel con cromo o compuestos del cromo. El nivel de cromo en el aire y el agua es generalmente bajo. En agua para beber el nivel de cromo es usualmente bajo como en el agua de pozo, pero el agua de pozo contaminada puede contener el peligroso cromo (VI); Cromo hexavalente. Para la mayoría de la gente que come comida que contiene cromo (III) es la mayor ruta de entrada de cromo, como cromo (III) ocurre naturalmente en muchos vegetales, frutas, carnes, levaduras y granos. Varias maneras de preparación de la comida y almacenaje pueden alterar el

contenido de cromo en la comida. Cuando la comida es almacenada en tanques de acero o latas las concentraciones de cromo pueden aumentar. El cromo (III) es un nutriente esencial para los humanos y la falta de este puede causar condiciones del corazón, trastornos metabólicos y diabetes. Pero la toma de mucho cromo (III) puede causar efectos sobre la salud también, por ejemplo erupciones cutáneas.

El cromo (VI) es un peligro para la salud de los humanos, mayoritariamente para la gente que trabaja en la industria del acero y textil. La gente que fuma tabaco también puede tener un alto grado de exposición al cromo. El cromo (VI) es conocido porque causa varios efectos sobre la salud. Cuando es un compuesto en los productos de la piel, puede causar reacciones alérgicas, como es erupciones cutáneas. Después de ser respirado el cromo (VI) puede causar irritación y sangrado de la nariz. Otros problemas de salud que son causados por el cromo (VI) son;

- Erupciones cutáneas
- Malestar de estómago y úlceras
- Problemas respiratorios
- Debilitamiento del sistema inmune
- Daño en los riñones e hígado
- Alteración del material genético
- Cáncer de pulmón
- Muerte

La USEPA (Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos) ha establecido un nivel máximo permisible de 100  $\mu\text{g}$  de cromo por litro de agua para cromo (III) y cromo (VI) en el agua potable. De acuerdo a la USEPA, los siguientes niveles de cromo (III) y cromo (VI) en el agua potable se supone que no causarán efectos perjudiciales a la salud debido a ingestión: 1400  $\mu\text{g}$  de cromo/L para exposición de niños durante 10 días, 240  $\mu\text{g}$  de cromo/L para exposición más prolongada en niños, 840  $\mu\text{g}$  de cromo/L para exposiciones a largo plazo en adultos y 120  $\mu\text{g}$  de cromo/L para exposición de por vida en adultos.

La OSHA (Administración de Salud y Seguridad Ocupacional de Estados Unidos) regula la cantidad de cromo en el aire del trabajo. Los límites de exposición ocupacional durante una jornada de 8 horas diarias, 40 horas a la semana son  $500 \mu\text{g}$  de cromo/ $\text{m}^3$  para sales solubles de cromo (III) y cromo (II) y  $1,000 \mu\text{g}$  de cromo/ $\text{m}^3$  para cromo metálico (0) y sales insolubles. Los niveles de trióxido de cromo (ácido crómico) y otros compuestos de cromo (VI) en el aire del trabajo no deben exceder  $52 \mu\text{g}$  de cromo (VI)/ $\text{m}^3$  durante ningún período de tiempo.

Para el cromo (0), cromo (II) y cromo (III), el NIOSH (Instituto Nacional de Salud y Seguridad Ocupacional de Estados Unidos) recomienda un límite de exposición de  $500 \mu\text{g}$  de cromo/ $\text{m}^3$  durante una jornada de 10 horas diarias, 40 horas semanales. El NIOSH considera a todos los compuestos de cromo (VI) (incluso al ácido crómico) como sustancias potencialmente carcinogénicas y recomienda un límite de exposición de  $1 \mu\text{g}$  de cromo (VI)/ $\text{m}^3$  durante una jornada diaria de 10 horas, 40 horas semanales.

En México, la norma oficial mexicana NOM-001-ECOL-1996, es la que establece los niveles máximos permisibles de contaminantes en las descargas residuales en aguas y bienes nacionales. El límite señalado en esta norma para protección de vida acuática respecto al cromo es de  $0.5 \text{ mg/L}$ .

### ***II.4. Tratamientos convencionales para la eliminación de metales pesados de efluentes acuosos***

A continuación, se realiza una pequeña descripción de las tecnologías para la remoción de algunos metales pesados del que han alcanzado mayor desarrollo.

**Precipitación química:** La tecnología de la precipitación química consiste en la adición de reactivos capaces de precipitar los metales pesados en la disolución. La capacidad de eliminación de los metales depende de dos factores: la solubilidad de la especie más soluble del metal que pueda formarse, la cual es función del producto de solubilidad, pH del medio y concentración de la especie precipitante; y la separación del sólido de la disolución acuosa.

**Intercambio iónico:** Se trata de un mecanismo de interacción electrostática, debido a las fuerzas de atracción de Coulomb, que tienen lugar cuando un ión de una disolución se intercambia por otro ión de igual signo que se encuentra unido a una partícula sólida inmóvil. Cuando las concentraciones de metal en los efluentes son bajas, el uso de membranas o la recuperación con disolvente pierden sus ventajas y no son efectivos. En estos casos, el intercambio iónico puede ser una tecnología alternativa válida.

**Adsorción:** El proceso de adsorción implica la transferencia de una sustancia de una fase a la acumulación o concentración en la superficie de otra. El fenómeno de adsorción es distinto al de absorción, proceso por el cual la sustancia transferida de una fase a otra interpenetra en la segunda fase para formar una disolución. El término general de 'sorción' engloba ambos procesos.

**Osmosis inversa:** Una membrana es una barrera semipermeable a través de la cual sólo pueden difundirse determinadas especies químicas. Recientemente se ha desarrollado una combinación de membranas sintéticas y moléculas con grupos funcionales capaces de unirse a cationes de metales pesados. En este sentido, el uso de monoclorotriazinil con membranas de polivinilalcohol retiene con facilidad los iones cúprico, mercurico, plumboso y cadmio con distinta afinidad para cada ión. La regeneración de estas membranas se realiza con ácido nítrico.

**Tabla II. 5.** Ventajas e inconvenientes de las tecnologías convencionales para la eliminación de metales pesados de efluentes acuosos (Reyes *et al*, 2006).

Método	Ventajas	Desventajas
Precipitación	<ul style="list-style-type: none"> <li>* Simplicidad de operación.</li> <li>* Alto nivel de eliminación de metales pesados.</li> <li>* Bajo costo de operación.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>* La presencia de agentes orgánicos disminuye su rendimiento.</li> <li>* No es selectivo.</li> <li>* Se necesitan agentes coagulantes y floculantes para separar los metales del efluente.</li> <li>* Generación de lodos con alto costo de tratamiento.</li> </ul>

<p><b>Intercambio Iónico</b></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>* Es posible la eliminación de metales a muy bajas concentraciones.</li> <li>* Presentan altas selectividades.</li> <li>* Es posible la recuperación de los metales por electrólisis.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>* La presencia de calcio, sodio y magnesio disminuye su rendimiento debido a que pueden saturar la resina.</li> <li>* La posible competencia entre metales pesados y otros cationes.</li> <li>* Las resinas no son muy tolerantes al cambio de pH.</li> <li>* Los materiales orgánicos pueden envenenar la resina.</li> <li>* La solución contaminada puede ser previamente tratada para eliminar los materiales en suspensión.</li> </ul>
<p><b>Osmosis Inversa</b></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>* Altos niveles de remoción.</li> <li>* Es un proceso fácilmente automatizado.</li> <li>* No hay cambio en la composición química de las aguas residuales.</li> <li>* La recuperación de metales pesados es posible.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>* Mediana selectividad y tolerancia a cambios de pH.</li> <li>* Bajo tiempo de vida con soluciones corrosivas.</li> <li>* Requiere de presiones muy altas para su funcionamiento.</li> <li>* Es necesario separar las partículas insolubles o en suspensión para evitar la saturación de las membranas.</li> </ul>
<p><b>Adsorción</b></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>* Altamente efectivo a muy bajas concentraciones de metal.</li> <li>* Fácil de operar.</li> <li>* Permite la fijación de metales en presencia de otros cationes.</li> <li>* La recuperación de los metales pesados es posible.</li> <li>* El adsorbente puede ser regenerado.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>* El costo del adsorbente y su regeneración pueden ser muy altos.</li> <li>* La capacidad de adsorción es altamente dependiente del pH.</li> <li>* Es necesario eliminar los materiales en suspensión antes de que el efluente sea tratado.</li> </ul>

### **II.5. Reducción de Cr (VI) a Cr (III)**

El Cr(VI) es reducido a Cr(III) en solución acuosa cuando se pone en contacto con grupos donadores de electrones que están presentes en los materiales biológicos, es decir con grupos funcionales que tienen un potencial de óxido–reducción inferior al del cromo (1.3 V, en condiciones estándar). Se conoce que los polifenoles, polisacáridos, carbohidratos de bajo peso molecular y proteínas, los cuales tienen un potencial de óxido–reducción inferior al de las especies del cromato en condiciones ácidas, tienen la habilidad de reducir el Cr (VI) a Cr (III). Asimismo, los materiales lignocelulósicos también tienen la capacidad para biotransformar el Cr (VI) a pH ácidos. La reducción de cromo hexavalente observada en el presente estudio es probable que se deba a algunos de los componentes antes mencionados. Se ha sugerido que la reducción de Cr (VI) por los grupos reductores presentes en los materiales biológicos inactivos puede ocurrir sin que exista un paso previo de biosorción de Cr (VI) (reducción directa), y que los materiales biológicos pueden poseer la capacidad de biosorber Cr (VI) y Cr (III), este último generado durante la reducción del Cr (VI). (Alma Rosa *et al.*, 2010)

Se ha descrito que bajo ciertas condiciones ambientales, el Cr puede ser ínter convertido a Cr (III) y Cr (VI) a través de reacciones de óxido-reducción de naturaleza biótica o abiótica. La reducción del Cr (VI) puede ocurrir bajo condiciones aeróbicas o anaeróbicas y puede estar asociada a la fracción soluble o a la membrana celular. Por consiguiente, la reducción extracelular o periplásmica de Cr (VI) a Cr (III), que genera un compuesto impermeable y no tóxico a nivel extracelular, puede ser considerada como un mecanismo de resistencia a cromato. En bacterias, los mecanismos de resistencia a cromato pueden ser codificados por genes plasmídicos o cromosómicos. Los sistemas de resistencia codificados en el cromosoma se han relacionado generalmente con la reducción extracelular del Cr (VI) a Cr (III), tanto por enzimas específicas como no específicas. (Ramírez-Díaz *et al.*, 2009)

En presencia de materia orgánica, el Cr (VI) presente en aguas y suelos es reducido a Cr (III); sin embargo, altas concentraciones del ión en estado hexavalente

pueden sobrepasar esta capacidad de reducción, lo que impediría su adecuada eliminación (Cervantes *et al.*, 2001)

## II.6. Biosorción

La biosorción puede ser definida como la captación de contaminantes desde una solución acuosa por una biomasa (viva o muerta) a través de mecanismos fisicoquímicos o metabólicos, como la adsorción o el intercambio iónico. (Reyes *et al*, 2006; Cañizares- Villanueva, 2000). La biosorción se lleva a cabo por dos mecanismos: En la bioacumulación (Fig. II.4) la captación de los iones metálicos requiere energía y se utilizan bacterias vivas (Alexander, 1999), mientras que en la bioadsorción (Fig. II.5) se refiere al captar los metales de manera pasiva y se emplea biomasa (bacterias) muerta.

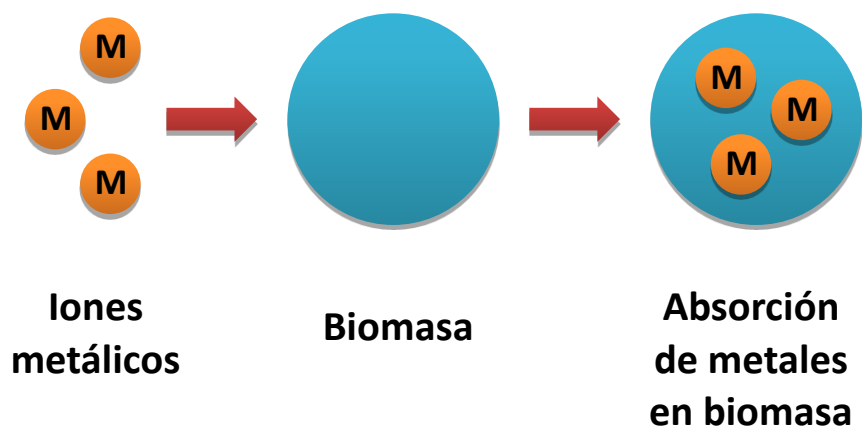
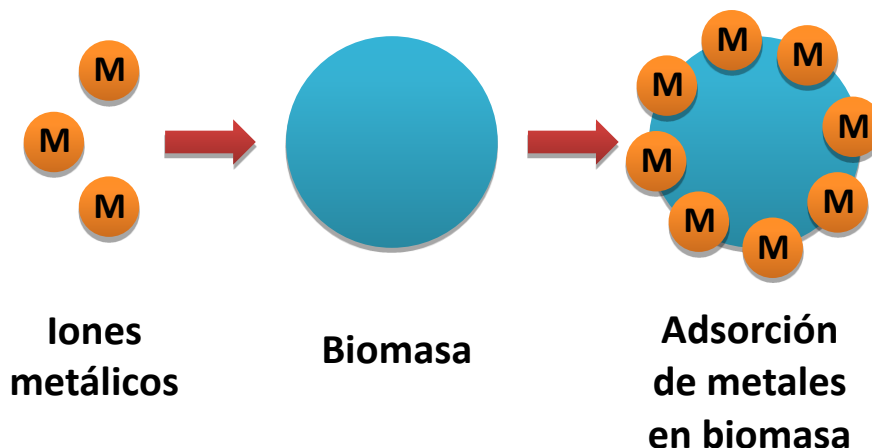


Fig. II. 4. Bioacumulación de metales pesados



**Fig. II. 5.** Bioadsorción de metales pesados

Este proceso de biosorción involucra una fase sólida (sorbente) y una fase líquida (solvente, que es normalmente agua) que contiene las especies disueltas que van a ser sorbidas (sorbato, e iones metálicos). Debido a la gran afinidad del sorbente por las especies del sorbato, este último es atraído hacia el sólido y enlazado por diferentes mecanismos. Este proceso continúa hasta que se establece un equilibrio entre el sorbato disuelto y el sorbato enlazado al sólido (a una concentración final o en el equilibrio) (Volesky, 2003). La afinidad del sorbente por el sorbato determina su distribución entre las fases sólida y líquida. La calidad del sorbente está dada por la cantidad del sorbato que puede atraer y retener en forma inmovilizada (Cañizares-Villanueva, 2000). Las propiedades bacterianas de atrapar a los metales han sido utilizadas por el hombre para tratar de limpiar zonas contaminadas con metales pesados (Cervantes 2006). Cada proceso presenta ventajas y desventajas; se pueden observar en la Tabla II.5, los correspondientes a los métodos biológicos: bioacumulación y bioadsorción (ambos en biomasa inmovilizada).

La biosorción también se lleva a cabo utilizando microorganismos. Existen distintas investigaciones sobre la capacidad de las bacteria de biosorber variedad de metales, entre estas investigaciones podemos citar las realizadas por Cervantes. Es común entonces encontrar bacterias que combinan más de una estrategia de defensa (Cervantes, 2006), de las cuales se mencionan las siguientes tres; la primera, en donde las células, para tolerar la presencia de metales los transforman en formas menos

tóxicas , no se pretende decir que esta transformación sea de un metal a otro, los microorganismos aprovechan que algunos metales existen en distintas formas, o especies químicas es decir como iones con carga positiva o forma metálica carente de carga , la cual es menos reactiva y tóxica, algunas veces inocua. No obstante, algunos metales dañinos, como se comentó antes, comparten propiedades químicas con los metales esenciales, como su tamaño o sus cargas eléctricas. El uso de microorganismos como biosorbentes de metales pesados (Tabla II.6), ofrece una alternativa potencial a los métodos ya existentes para la detoxificación y recuperación de metales tóxicos o valiosos presentes en aguas residuales industriales. Muchas levaduras, hongos, algas, bacterias y cierta flora acuática tienen la capacidad de concentrar metales a partir de soluciones acuosas diluidas y de acumularlas dentro de la estructura microbiana.

**Tabla II. 6.** Comparación de la biosorción de metales pesados por células inertes o células vivas. (Cañizares-Villanueva 2000)

Adsorción por biomasa inerte inmovilizada	Incorporación por células vivas inmovilizadas
<b>Ventajas</b>	
<p>1. Independiente del crecimiento, biomasa muerta, no sujeto a las limitaciones de toxicidad. No necesita de nutrientes en la solución de alimentación, de disposición de nutrientes, ni productos metabólicos.</p> <p>2. Los procesos no están gobernados por limitaciones biológicas.</p> <p>3. La selección de la técnica de inmovilización no está gobernada por limitaciones de toxicidad o inactivación térmica.</p> <p>4. Son muy rápidos y eficientes en la remoción de metales: la biomasa se comporta como un</p>	<p>1. Aunque cada célula puede llegar a saturarse, el sistema se auto-restablece debido al crecimiento.</p> <p>2. Los metales se depositan en un solo estado químico alterado y menos sensible a la desorción espontánea.</p> <p>3. La actividad metabólica puede ser la única forma económica de lograr cambios en estado de valencia o degradar compuestos organometálicos: se pueden utilizar sistemas multienzimáticos.</p> <p>4. Se pueden mejorar las cepas por medio del aislamiento de mutantes o la manipulación genética,</p>

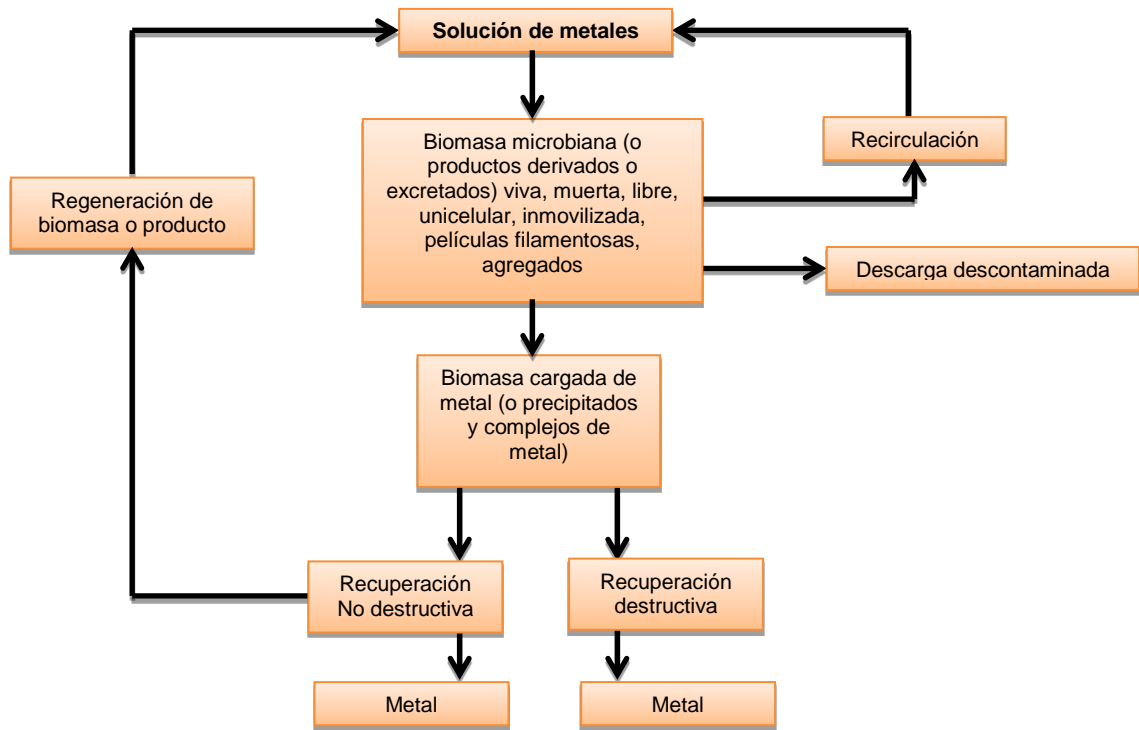
intercambiador de iones.	debido a que ésta es una propiedad microbiana más que un producto bajo explotación
5. Los metales pueden ser liberados fácilmente y recuperados.	5. Se pueden emplear dos o más organismos de una manera sinérgica.
<b>Desventajas</b>	
<p>1. Rápida saturación: cuando los sitios de interacción con el metal están ocupados. Se necesita remover el metal antes de utilizarse nuevamente sin importar su valor.</p> <p>2. El secuestro por adsorción es sensible al pH</p> <p>3. El estado de valencia del metal no puede ser alterado biológicamente, e.g. para dar formas solubles.</p> <p>4. La disposición de los productos y los nutrientes del crecimiento no consumidos.</p> <p>5. Los productos metabólicos pueden formar complejos con los metales, impidiendo la precipitación.</p>	<p>1. La toxicidad: sólo se pueden tratar los metales a bajas concentraciones. Sin embargo se han utilizado cepas resistentes a los metales</p> <p>2. Es necesario alimentar los flujos bajo condiciones fisiológicamente posibles</p> <p>3. Se necesitan nutrientes para el crecimiento.</p> <p>4. Las especies organometálicas no son susceptibles de degradación.</p> <p>5. El mejoramiento de estos procesos biológicos es limitado ya que las células no efectúan un metabolismo, la producción de agentes adsorbentes ocurre durante la etapa de pre-crecimiento.</p> <p>6. La recuperación de los metales por desorción es limitada debido a que se pueden formar uniones intracelulares.</p> <p>7. El modelamiento de un sistema no definido representa grandes dificultades matemáticas.</p>

La biomasa muerta o productos derivados de ella eliminan el problema de la toxicidad, no solo de la provocada por metales disueltos, sino también por condiciones adversas de operación, además del componente económico de mantenimiento incluyendo el suplemento de nutrientes. Sin embargo, las células vivas pueden presentar una variedad más amplia de mecanismos para la acumulación de metales

como el transporte, la formación de complejos extracelulares y la precipitación (Cañizares-Villanueva, 2000; Volesky, 2003).

Para la selección de uno de los mecanismos se debe tomar en cuenta que la efectividad de la biosorción de estos microorganismos varía según las características fisicoquímicas del lodo granular; así como la concentración de metales en el efluente a tratar, entre otros. Para simplificar esta elección, se puede hacer una tabla de comparación. Por razones económicas, resultan de particular interés los tipos de biomasa abundantes, como los desechos generados por fermentaciones industriales de gran escala o de ciertas algas que enlazan metales y se encuentran en grandes cantidades en el mar (Cañizares- Villanueva, 2000).

Una vez que la biomasa es expuesta al efluente cargado de metales y se tenga la recuperación de metales de la solución, se tiene la opción de recuperar la biomasa (funcional) utilizando reactivos químicos suaves para retirar los metales sin destruirla, permitiendo así su utilización posterior en un nuevo ciclo de tratamiento. En caso de que no importe la integridad de la biomasa, el metal puede ser retirado de la misma por métodos más drásticos. En la parte central de la Fig. II.5, cuando se ha llegado a la saturación de la biomasa (o de sus productos) con el metal, se plantea la posibilidad de recircular parte de la solución que aún contiene metales, para ser sometida a un nuevo ciclo de eliminación por biomasa fresca y/o regenerada, por otra parte se tiene una descarga descontaminada o con una concentración de metal menor a la inicial.



**Fig. II. 6.** Principios básicos involucrados en la eliminación/recuperación de metales de soluciones acuosas por biomasa microbiana o productos derivados. (Cañizares-Villanueva, 2000).

**II.6.1. Biosorbentes**

Los biosorbentes son materiales derivados de microorganismos, bacterias, hongos, algas marinas, plantas o algunos polímeros naturales (Tabla II.7). Estos biosorbentes para ser aplicados necesitan ser pre tratados químicamente para tener una mejor capacidad de adsorción en los procesos de aplicación como remoción de metales pesados o recuperación de especies metálicas en solución.

**Tabla II. 7.** Capacidades de adsorción en mg/g de distintos biosorbentes para varios metales.

CAPITULO II.- MARCO TEÓRICO

Material	Cr(II)	Cr (VI)	Ni <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Hg <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>
Quitosán	-----	<b>273</b>	2.4	16.36	<b>815</b>	75	<b>222</b>	5.93
Quitosán granulado	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	<b>250</b>
Quitosán no reticulado	-----	<b>80</b>	-----	-----	-----	-----	85	-----
Quitosán reticulado	-----	<b>50</b>	-----	-----	-----	-----	86	-----
Quitosán reticulado con GD	-----	-----	-----	-----	-----	-----	60	-----
Quitosán reticulado con EC	-----	-----	-----	-----	-----	-----	62	-----
Quitosán reticulado con EGDE	-----	-----	-----	-----	-----	-----	46	-----
Carbón Activo	-----	-----	-----	2.95	-----	-----	-----	-----
Poso del café	-----	<b>1.42</b>	-----	3.33	-----	-----	-----	1.48
Corteza de pino	19.45	-----	-----	<b>182</b>	-----	-----	-----	8
Corteza secoya	-----	-----	-----	-----	<b>250</b>	-----	-----	32
Café turco	-----	<b>1.63</b>	-----	-----	-----	-----	-----	1.17
Corteza de pino silvestre tratado	9.77	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Corteza de pino silvestre no tratado	8.69	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Cáscara de nuez	-----	<b>1.33</b>	-----	-----	-----	-----	-----	1.5
Poso de té	-----	<b>1.55</b>	-----	-----	-----	-----	-----	1.63
Corteza Yohimba	-----	-----	8.91	-----	-----	-----	9.42	-----
Corcho	19.45	-----	4.10	<b>182</b>	<b>400</b>	-----	2.96	32
Xantano de celulosa	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	19.88
Almidón de xantano soluble	17.57	-----	-----	-----	-----	-----	-----	33.27
Vaina de arroz	-----	<b>45.6</b>	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Diatomita	-----	<b>1.68</b>	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Celulosa esferoidal	-----	<b>73.46</b>	<b>158</b>	-----	-----	-----	-----	-----
Residuos de la agricultura ( <i>Citrus reticulata</i> )	-----	-----	54.35	-----	-----	-----	-----	-----

Aserrín	-----	<b>2.29</b>	-----	-----	-----	-----	-----	-----
---------	-------	-------------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

Glutaraldehído (GD), epíclorohidrina (EC), diglicil etilenglicol éter (EGDE),

Los biosorbentes son capaces de adsorber especies iónicas de metales en soluciones acuosas (Tabla II.8), esta propiedad es bien utilizada en la biorremediación y recuperación de efluentes industriales contaminados con metales pesados.

**Tabla II. 8.** Capacidad de adsorción en mg/g de adsorbentes minerales para varios metales

Material	Cr <sup>3+</sup>	Cr (VI)	Pb <sup>2+</sup>	Hg <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>
CETYL <sup>a</sup> -zeolita	-----	<b>0.65</b>	-----	-----	-----	-----	-----	-----
EHDDMA <sup>b</sup> -zeolita	-----	<b>0.42</b>	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Zeolita	26.0	-----	<b>155.4</b>	<b>150.4</b>	<b>84.3</b>	-----	-----	-----
Clinoptilolita	0	-----	-----	-----	<b>70.0</b>	-----	-----	-----
Montmorillonita	-----	-----	0.68	-----	4.78	4.98	-----	-----
Caolín	-----	-----	1.41	-----	0.32	1.25	-----	-----
Ilita	-----	-----	4.29	-----	-----	-----	-----	-----
Bentonita	-----	<b>0.57</b>	6	-----	11.41	4.54	-----	-----
Bentonita tratada	-----	<b>57</b>	58	-----	-----	-----	-----	-----
Bentonita tratada con ácido	-----	-----	-----	-----	4.11	-----	-----	-----
Turba eutrófica	-----	-----	-----	-----	20.23	11.12	19.56	11.15
Turba oligotrófica	-----	-----	-----	-----	22.48	13.08	12.07	11.74
Turba <i>sphagnum</i>	29	<b>132</b>	-----	40.0	5.8	-----	-----	-----
Turba modificada	<b>76.0</b>	-----	-----	<b>230.0</b>	-----	-----	-----	-----
Turba <i>Rastunsuo</i>	4.63	-----	-----	20.04	5.06	-----	-----	-----

<sup>a</sup>Cetilpiridio, <sup>b</sup> etilhexadecildimetilamonio.

Como se observó en las tablas II.7 y II.8, los minerales y los biosorbentes tienen propiedades para biosorber metales. Se han realizado múltiples investigaciones que

demuestran que ésta capacidad es debido a que contienen alguna de las siguientes sustancias:

**Lignina:** la lignina que se utiliza en la recuperación de metales pesados, es un residuo de la industria papelera. El costo de producir una tonelada de lignina es 40% menor que el costo para producir la misma cantidad de carbón activado (Babel y Kurniawan, 2003). La capacidad de adsorción de la lignina es de 1587 mg/g a 30°C para el plomo y 73 mg/g para el zinc. La gran capacidad de adsorción de la lignina se debe en parte a los fenoles y otros grupos funcionales presentes en su superficie. El intercambio iónico es uno de los mecanismos que juega un rol más importante en la biosorción con lignina (Bailey *et al.*, 1999).

**Alginato (algas marinas):** la biomasa de algas marinas es un recurso biológico que está disponible en grandes cantidades y puede formar una buena base para el desarrollo de materiales biosorbentes. Sin embargo las aplicaciones de biomasa nativas es limitada debido a la lixiviación (separación) del alginato dentro de la solución y subsecuente bloqueo de los sitios de adsorción, para superar esta deficiencia es necesaria la modificación química de la biomasa algal esto se logra con una solución de  $\text{CaCl}_2$  0.2 M por 24 horas bajo agitación lenta, manteniendo un pH de 5 con NaOH 0.1 M, el cual es un pH óptimo para la activación del calcio de la biomasa, como también para impedir al alginato lixivarse fuera de la biomasa, estas modificaciones pueden incrementar la estabilidad además de ayudar a utilizar la alta capacidad de adsorción que tienen las algas (Fagundes-Klen *et al.*, 2010).

**Quitosano:** el quitosano es un polímero obtenido por deacetilación de la Quitina segundo en abundancia en la naturaleza después de la celulosa, componente del caparazón de crustáceos y constituyente principal de las paredes celulares de microorganismos fúngicos. En efecto la biosorción está localizada en las paredes celulares de los microorganismos mediante fenómenos pasivos que incluyen la adsorción, complejación o procesos de precipitación (Chojnacka, 2006).

**Polímeros naturales:** son los que se producen en las reacciones bioquímicas naturales de animales y plantas, tales como proteínas, carbohidratos y polisacáridos (almidón, glucósidos). Muchos de estos componentes tienen propiedades adsorbentes,

coagulantes o floculantes y son usados por los nativos en forma empírica para clarificar el agua como pasa con la penca de la tuna o nopal (que se emplea en las sierras del Perú y México) o con las semillas del nirmalí (utilizado en la India). En la siguiente tabla se dan los nombres de algunos de estos adsorbentes. Los que han dado mejor rendimiento y vale la pena considerarlos para uso en las plantas de tratamiento son: los compuestos algínicos, la pectina, los derivados de la tuna o nopal y los almidones. Una de las ventajas de los polímeros naturales es su baja toxicidad en muchos casos son empleados como alimentos o aditivos alimenticios (Chojnacka, 2006).

**Polímeros sintéticos:** son compuestos orgánicos producidos por medio de la transformación química de los derivados del carbón y del petróleo. Incluye la mayoría de los polímeros manufacturados por la industria y mayor venta comercialmente. En la actualidad existen más de 100 marcas comerciales de polímeros sintéticos aprobados para uso en agua potable. Pero hay muchos más cuya toxicidad es alta, debido a que se producen con monómeros que pueden causar serios daños a la salud y no deben usarse nunca en plantas de tratamiento de agua. Antes de usarlo debe, por eso, consultarse si existe aprobación oficial del producto de las autoridades sanitarias del país y en su defecto con la información pertinente de la EPA de los Estados Unidos. En conclusión el estudio de la sorción de los iones metálicos, es afectado considerablemente por la naturaleza del adsorbente. Los iones capaces de ser polarizados son adsorbidos en la superficie de moléculas polares o iones es por ello que frecuentemente la adsorción iónica es llamada adsorción polar (Chojnacka, 2006).

**Pectina:** las pectinas nativas son moléculas complejas que se encuentran en las paredes celulares y en las láminas intercelulares de las plantas superiores. Algunas pectinas son solubles en agua y otras como las protopectinas no lo son. Aunque todas las plantas contienen pectina, su composición y calidad de la misma varía según la fuente, el método de obtención y los factores del medio (Mandujano *et al.*, 2008).

### **II.7. Biosorción de cromo (VI)**

La necesidad de métodos económicos y efectivos para la eliminación de metales pesados ha tenido como resultado el desarrollo de nuevas tecnologías de separación. En este sentido, existen varios procesos que están siendo investigados con el fin de retirar metales pesados de residuos líquidos, destacando entre ellos: la precipitación extracelular, la biosorción y la captación a través de biopolímeros purificados y de otras moléculas especializadas derivadas de células microbianas, basadas las dos últimas en la capacidad de los metales para unirse por distintos mecanismos a materiales biológicos (EPA, 2010).

El término biosorción describe el fenómeno de captación pasiva de iones metálicos, basado en la propiedad que ciertas biomasas inactivas o muertas poseen para enlazar y acumular este tipo de contaminantes por diferentes mecanismos (adsorción física, complejación, intercambio iónico, etc). Esto implica que el mecanismo de eliminación no está controlado metabólicamente. En contrapartida, existe también el término bioacumulación que describe un proceso activo, donde la eliminación de los metales requiere de la actividad metabólica de un organismo vivo (Cobos *et al.*, 2009 ).

La biosorción es una técnica que se empezó a desarrollar a principios de los 90. En los últimos años se ha diversificado la utilización de la biomasa muerta o productos derivados de ella, ya que, además de eliminar el problema de la toxicidad, presenta ventajas frente a la bioacumulación tanto económicas como de mantenimiento, evitando el suplemento de nutrientes. Sin embargo, las células vivas pueden presentar una variedad más amplia de mecanismos para la acumulación de metales. En la tabla II.6 se recogen las principales ventajas e inconvenientes del empleo de biomasa inerte y de células vivas para la eliminación de metales pesados (Gadd, 2009).

La biosorción es una de las tecnologías más prometedoras para la retirada de metales tóxicos de las aguas residuales ya que, al tratarse de un proceso con características únicas, lo convierte en una alternativa potencial a los procesos convencionales, entre otras cuestiones, porque es un proceso generalmente rápido y que resulta muy interesante para la extracción de iones metálicos a bajas concentraciones de grandes volúmenes de agua. Un proceso de biosorción involucra

una fase sólida (biosorbente) y una fase líquida (solvente, que es normalmente agua) que contiene las especies disueltas que van a ser biosorbidas (sorbato, esto es, iones metálicos). Debido a la gran afinidad del sorbente por las especies de sorbato, éste último es atraído hacia el sólido y enlazado por diferentes mecanismos. Este proceso continúa hasta que se establece un equilibrio entre el sorbato disuelto y el sorbato enlazado al sólido (Javed *et al.*, 2007).

Una vez que la biosorción se asocia exclusivamente a la captación pasiva de iones metálicos, puede ser excluido el mecanismo de transporte a través de la membrana celular que sólo tiene lugar con células vivas y que se relaciona con un sistema de defensa activo por parte de los microorganismos que reaccionan frente a la presencia de iones metálicos tóxicos. Los principales mecanismos que explican la retención o secuestro del metal en las diferentes partes del biosorbente son: complejación, adsorción física, intercambio iónico, precipitación y quimiosorción. Su configuración tecnológica es muy similar a la usada en el intercambio iónico o en las distintas aplicaciones del carbón activo (Ezzouhri *et al.*, 2009).

Así, la solución que contiene el metal entra en contacto con la fase sólida mediante un sistema de flujo discontinuo, semicontinuo o continuo. El contacto apropiado entre la solución y la fase sólida puede ser llevado a cabo en contactores de tanque agitado o de flujo continuo, que tienen en común algunas características pero que, en general, difieren bastante entre sí. A continuación se resumen algunas particularidades de ambos tipos de contacto (K. N. Ghimire *et al.*, 2008).

### **Reactor discontinuo**

El biosorbente granulado se pone en contacto con la disolución que contiene el metal en un tanque, manteniéndolo en suspensión mediante agitación en un grado tal que asegure la homogeneidad y la buena transferencia de materia entre las fases sólida y líquida.

Una vez que el metal es retenido por el biosorbente, ha de ser retirado de la suspensión mediante un sistema de separación sólido-líquido, lo que, en algunos

casos, puede ser problemático, convirtiéndose en una desventaja para este tipo de proceso de biosorción.

El proceso de separación sólido-líquido da como resultado un flujo de agua clara purificada y la recuperación del biosorbente sólido cargado de metal. Éste puede ser regenerado mediante una serie de operaciones de desorción o bien incinerado o apropiadamente depositado, dependiendo de factores como el coste del propio biosorbente y de las operaciones de desorción, el valor económico del metal recuperado y su toxicidad, etc. En general, la cantidad de materia adsorbida  $q_e$  se determina como función de la concentración de equilibrio del metal en disolución  $C_e$  a temperatura constante. La expresión resultante se conoce con el nombre de isoterma de adsorción. Cuando se realiza un experimento de sorción siguiendo esta metodología se calcula, a partir de los datos experimentales, la isoterma de adsorción correspondiente y se comprueba si dichos datos experimentales siguen algún modelo teórico de isoterma.

Los dos modelos de isotermas de adsorción más utilizados en la extracción de un único componente son los correspondientes a las ecuaciones de Langmuir (1915) y de Freundlich (1939). Los dos modelos describen una amplia gama de equilibrios de adsorción y permiten una interpretación física sencilla de cómo se producen las interrelaciones entre una sustancia adsorbida y una fase que adsorbe.

### **Columna de lecho fijo**

El sistema de lecho fijo consiste en una columna donde el biosorbente granulado se deposita en su interior como un lecho; la disolución metálica atraviesa la columna en sentido ascendente o descendente. El granulado del biosorbente ha de tener un tamaño adecuado para evitar una presión excesiva a lo largo de la columna. Además, partículas demasiado grandes provocan un descenso en la superficie útil del biosorbente, haciendo que la difusión intraparticular se vea limitada. Cuando el lecho entero queda saturado, la columna deja de estar en servicio para la retención y el biosorbente puede ser regenerado 'in situ' o por separado. La columna puede operar en serie para llevar un mejor control sobre el rendimiento del biosorbente o en paralelo para incrementar la

capacidad del sistema, pudiendo ser usadas tantas columnas como sea necesario para optimizar el diseño del proceso completo.

Una importante desventaja de los sistemas de lecho fijo es su sensibilidad a las materias en suspensión en el flujo. Estos materiales se depositan en la parte superior del lecho o en su interior operando como un filtro. El trabajo del lecho se ve entorpecido por los depósitos sólidos, generando una gran presión de flujo que puede provocar que quede fuera de servicio o incluso su rotura.

### ***II.7.1. Factores que afectan el proceso de biosorción***

Los siguientes factores afectan el proceso de biosorción:

1. Peso de biosorbente.
2. El pH de la solución.
3. Concentración de metales en solución.
4. Aniones o cationes presentes en la solución.
5. Velocidad de agitación.
6. Temperatura de la solución.

### **Cinética de biosorción**

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

Se han postulado las siguientes etapas en el mecanismo de la cinética de biosorción.

- a. Desplazamiento de los iones metálicos desde la solución hasta la capa exterior alrededor de la partícula.
- b. Difusión externa: Desplazamiento desde la capa exterior hasta la superficie del adsorbente (Fig. II.7).
- c. Difusión intraparticular: Cuando el soluto se desplaza desde la superficie externa hasta el sitio de adsorción al interior de la partícula. Puede ser difusión intraparticular de poro o difusión homogénea de superficie.
- d. Adsorción sobre los sitios activos por acomplejamiento, interacción iónica o precipitación.

El paso a solamente requiere la homogeneidad del medio mediante agitación suficiente y se considera instantáneo, así, la biosorción es controlada por mecanismos de difusión a partir de una velocidad mínima de agitación. El análisis demuestra que los sitios activos son provistos por macromoléculas llamadas biopolímeros; las cuales ordenadas en capas confieren la adecuada condición a la membrana celular.

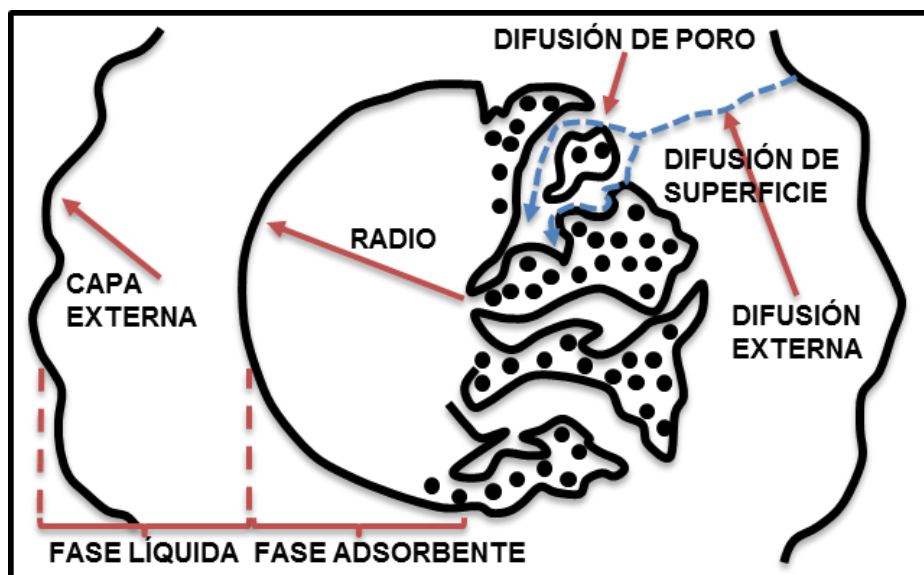


Fig. II. 7. Mecanismos de difusión

### **Influencia de la temperatura**

Es bien conocido que la temperatura es uno de los factores que más influyen en los procesos de sorción (Kuyucak y Volesky, 1989). Por ejemplo, la unión del cobalto con la alga marrón *Ascohyllum nodosum* aumentó de 50% a 70% cuando la temperatura se eleva de 4 a 23°C; un aumento de hasta 40°C provoca sólo una pequeña mejora en la retención, mientras que a una temperatura de 60°C o superior se produce un cambio en la textura del sorbente y una pérdida en la capacidad de sorción debido al deterioro del material.

El efecto de la temperatura sobre la biosorción depende del calor de adsorción (cambio de entalpía). Generalmente, cuando la adsorción es de tipo físico, el calor de adsorción es negativo, lo que indica que la reacción es exotérmica y se favorece a bajas temperaturas. Por el contrario, cuando la adsorción es de tipo químico, el calor de adsorción es positivo, indicando que el proceso es endotérmico y se ve favorecido a altas temperaturas.

La biomasa contiene usualmente más de un tipo de sitio activo para la unión del metal. El efecto de la temperatura para cada clase de sitio, puede ser diferente y contribuir de forma distinta a la unión del metal. Para la mayoría de los metales, el calor de reacción es constante e independiente del grado de ocupación de los sitios activos del sorbente. Para otros, como por ejemplo el Cu, el calor de reacción decrece con el incremento del grado de sitios ocupados desde 27 a 14 kJ/mol, indicando la participación de diferentes sitios de unión o formación de diferente tipos de complejos de Cu con la biomasa. Para la mayor parte de los metales pesados, el calor de la reacción de adsorción está comprendido entre 7 y 11 kJ/mol y para metales ligeros entre 2.1 y 6 kJ/mol (Wepper y Homburg, 1995).

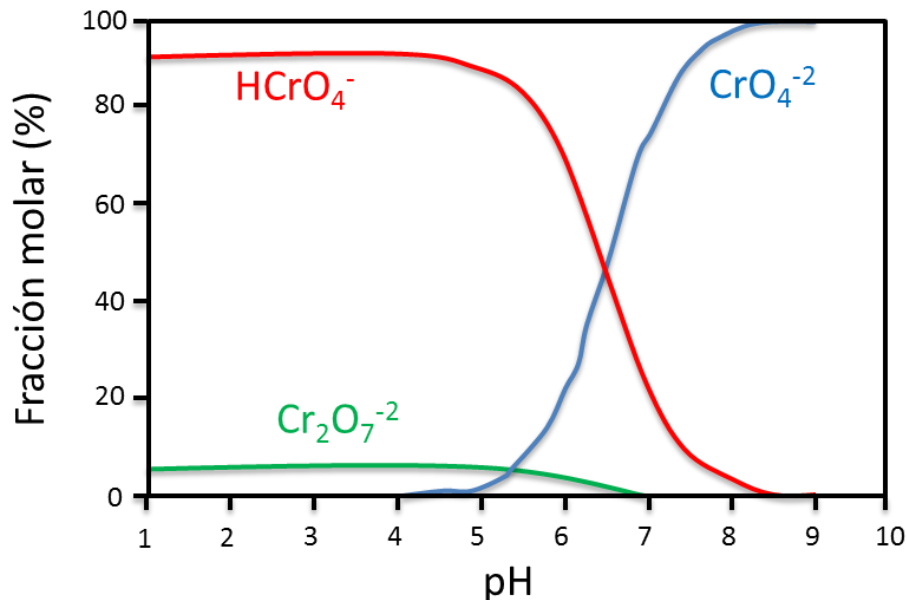
En la aplicación práctica del proceso de biosorción es frecuente el uso de un rango razonable estrecho de temperatura, en el que la influencia de la misma es pequeña comparada con la de otros factores que intervienen en el proceso (Tsezos y Deutschmann, 1990; Schiewer, 1996).

### Influencia del pH

El valor del pH de la fase acuosa es el factor más importante tanto en la biosorción de cationes como de aniones, siendo el efecto distinto en ambos casos. Así, mientras que la biosorción de cationes suele estar favorecido para valores de pH superiores a 4.5 (Schiewer y Volesky, 1995) (Kratochvil, 1997), la adsorción de aniones prefiere un valor bajo de pH, entre 1.5 y 4 (Roberts, 1992).

Existen tres vías de influencia del pH (Fig. II.8) en la biosorción del metal (Schiewer, 1996):

1. El estado químico del sitio activo podría cambiar con el valor del pH. Cuando el grupo de unión del metal es débilmente ácido o básico, la disponibilidad del sitio libre depende del pH. El logaritmo de la constante de disociación del ácido conjugado ( $pK_a$ ) podría ser uno de los parámetros clave para la determinación del pH óptimo para ocupar los sitios activos.
2. Valores extremos de pH, como los empleados para la regeneración (desorción) del sorbente, podría dañar la estructura del material. En este sentido, la distorsión de las células, la pérdida significativa de peso y el descenso en la capacidad de adsorción, son algunos de los efectos observados por diversos investigadores (Kuyucak y Volesky, 1989).
3. La especiación del metal en solución depende del pH (Fig. II.8), ya que los metales en soluciones acuosas se encuentran como iones hidrolizados a pH bajos, especialmente aniones de metales de alta carga y pequeño tamaño (Morrison, 1987).



**Fig. II. 8.** Cr (VI) en disolución en función del pH.

Es evidente que el comportamiento de este metal ante la biosorción estará influenciado por la forma en que se encuentre. El Cr (VI) siempre aparece en forma aniónica. Aunque la mayor parte de las investigaciones se han orientado hacia la biosorción de cationes de metales pesados, la retención de aniones por la biomasa se ha convertido en un campo de interés cada vez mayor en los procesos de biosorción.

Se han realizado estudios que revelan que, mientras parte del Cr (VI) era retenido por la biomasa, otra parte del Cr (VI) inicial se reducía a Cr (III), hasta alcanzar el equilibrio; además, se observó que el valor óptimo de pH en el que la retirada de cromo total (Cr (III) + Cr (VI)) es máxima, está comprendido entre 1.5 y 2.5. Tendencias similares en la retirada y/o reducción de Cr (VI) fueron observadas por Huang y Wu (1977) estudiando la adsorción de cromo hexavalente sobre carbón activo.

La química medioambiental de los compuestos del cromo incluye procesos de oxidación reducción, reacciones de precipitación-solubilización y fenómenos de adsorción-desorción. En la naturaleza, aparecen mayoritariamente compuestos de cromo trivalente (Cr III) y de cromo hexavalente (Cr IV), aunque los primeros son los más abundantes. La solubilidad del Cr III está limitada por la formación de diversos tipos de óxidos e hidróxidos. También presenta una fuerte tendencia a formar complejos

estables con especies orgánicas e inorgánicas cargadas negativamente. Debido a esto, el Cr (III) no migra de manera significativa en el rango de pH cubierto por las aguas naturales, sino que precipita rápidamente y se adsorbe en partículas en suspensión y sedimentos del fondo. Los compuestos de Cr (VI), sin embargo, son solubles en un rango mayor de condiciones ambientales. En solución, el Cr (VI) existe en forma de hidrocromatos, cromatos y dicromatos, dependiendo del pH; los cromatos predominan a pH básico y neutro, los hidrocromatos a pH ligeramente ácido (6 a 6.2), mientras que a pH muy bajo predominan los dicromatos (U.S.EPA, 1998). El cambio de un estado de valencia a otro depende de factores como la materia orgánica, el pH y el potencial redox (Arauzo *et al.*, 2003). Agentes reductores naturales como el hierro (II), el azufre (II) y la materia orgánica pueden transformar los compuestos de Cr (VI) en compuestos de Cr (III) en el medio natural (Bartlett & Kimble, 1976; Eary & Rai, 1989, U.S.EPA, 1998), siendo la tasa de reducción dependiente del potencial redox y el pH (Saleh *et al.*, 1989). En aguas aeróbicas, el Cr (VI) permanece estable en su forma disuelta. En medio ácido los compuestos de Cr (VI) se comportan como fuertes agentes oxidantes, de manera que es rápidamente reducido a Cr (III). Si el pH es elevado, el Cr (III) se oxida fácilmente a Cr (VI) (Kazt y Salem, 1994).

Se ha demostrado que la adsorción de Cr (VI) disminuye cuando aumenta el pH y que predomina la adsorción de  $\text{HCrO}_4^-$  frente a las otras especies de Cr (VI). La presencia de ortofosfato previene la adsorción de los aniones de Cr (VI) ya que compiten por los mismos sitios de adsorción (Bartlett and Kimble, 1976). Después de estudios realizados sobre la adsorción de las especies de Cr (VI) en la tierra se concluye que (Zachara *et al.*, 1989):

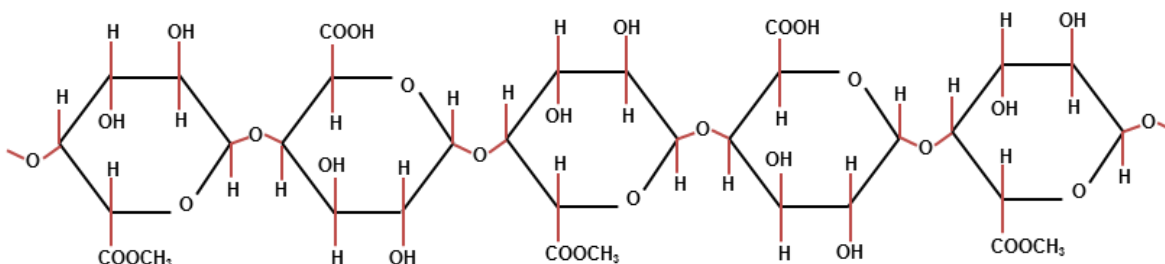
- La adsorción de cromatos aumenta con la disminución del pH.
- Las tierras que contienen altas concentraciones de aluminio y óxidos de hierro presentan una gran adsorción de Cr (VI).
- Las especies de Cr (VI) compiten con los sulfatos ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) y el carbón inorgánico por los mismos sitios de adsorción.

### II.7.2. Pectina

La pectina se ha utilizado, de acuerdo a la revisión bibliográfica, como biosorbente en la remoción de metales, por tanto nos interesa conocer más acerca de su capacidad para la biosorción del cromo (VI).

#### Estructura de la pectina

La estructura de la pectina (Fig. II.9) es importante para determinar la fuerza y flexibilidad en las paredes celulares de las plantas. En cuanto a su composición, podemos definir las pectinas como polímeros que constan fundamentalmente por cadenas de unidades de ácido poli- $\alpha$ -D-galacturónico unidas por enlaces glicosídicos, interrumpidas por la presencia de residuos de rammosa mediante enlaces 1,2; esto corresponde a una masa promedio de 50,000 a 150,000.



**Fig. II. 9.** Estructura de la Pectina

Debido a las diferentes propiedades que presentan, las pectinas, se dividen en dos grupos básicos: Las pectinas de alto metoxilo (HM), con más de un 50% de grupos carboxilo esterificados con un radical metil; y los de bajo metoxilo, (LM) con menos de un 50 % de grupos esterificados.

**Las pectinas de alto metoxilo**, son mayoritariamente utilizadas para la producción de geles azucarados, como las mermeladas y jaleas.

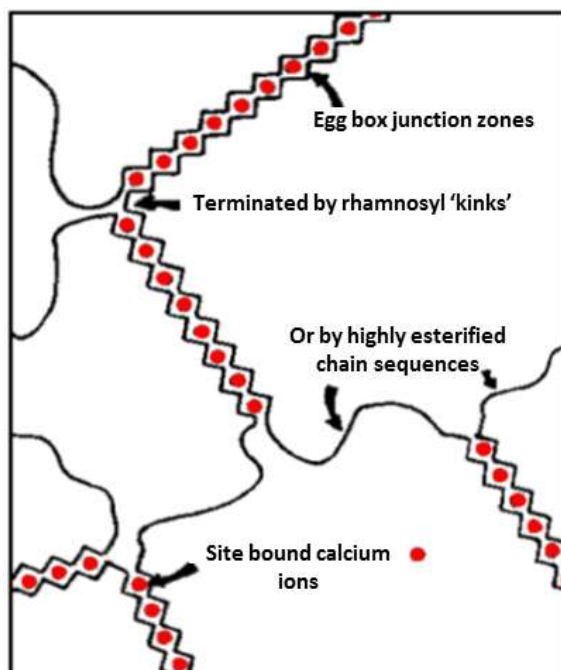
**Las pectinas de bajo metoxilo**, son utilizadas como agentes gelificantes en productos de bajo contenido de azúcar, ya que en su gelificación es menos sensible a

la concentración de azúcar, si bien, por otra parte, requieren de la presencia de iones calcio para su reticulación.

### **Gelificación de la Pectina**

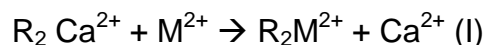
La gelificación de las pectinas de bajo metoxilo es debida a la formación de una red tridimensional, por interacción de las cadenas de pectinas en disolución acuosa con los iones calcio y el azúcar, que retiene a la fase sólida en el interior de su estructura. Esta red se forma en condiciones óptimas de pH ácido, contenido de azúcar y a determinadas concentración de calcio. El mecanismo de gelificación que tiene lugar se conoce como “egg box” (Fig. II.10), o “caja de huevos”, denominado así porque la adsorción se realiza sobre los centros activos por acomplejamiento, interacción iónica o precipitación muy similar al que tiene lugar en los alginatos.

Las pectinas son utilizadas ampliamente en la industria de alimentos como gelificantes; dependiendo del origen botánico y el proceso de extracción los grupos carboxílicos están parcialmente esterificados con metanol, mientras que en ciertas pectinas los grupos hidroxilo están parcialmente acetilados. Azúcares neutros también están presentes, a saber, rammosa, arabinosa, galactosa, xilosa y glucosa. De acuerdo al grado de esterificación (GE), las pectinas forman geles en un medio ácido y alta concentración de azúcar (pectinas de alto GE mayor a 50%) o por interacción con cationes divalentes, particularmente  $\text{Ca}^{+2}$  (pectina de bajo GE- menor a 50%).

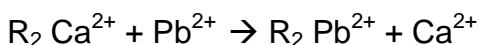


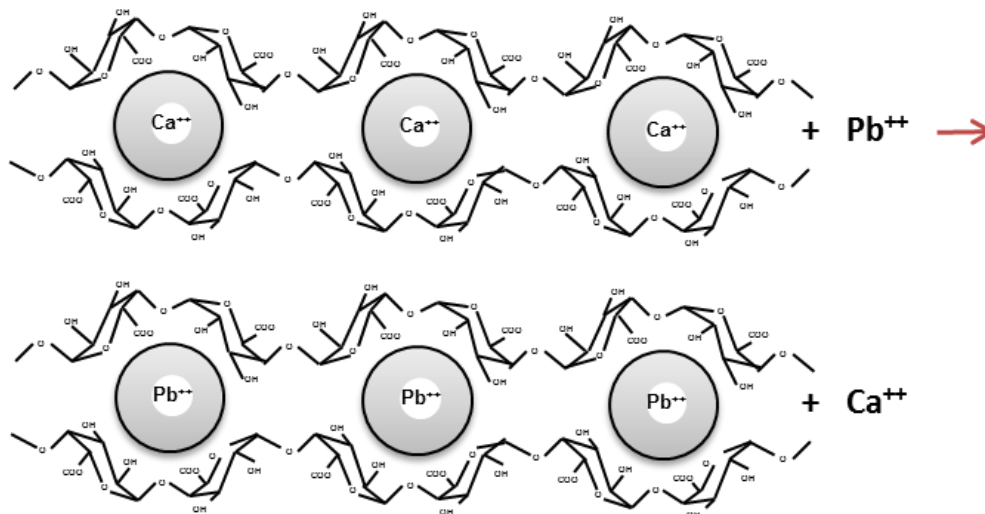
**Fig. II. 10.** Representación esquemática del modelo “caja de huevos” para la gelificación de pectina de bajo grado de esterificación.

La remoción de metales por pectina reticulada con  $\text{Ca}^{2+}$  se da básicamente por un fenómeno de intercambio iónico entre el  $\text{Ca}^{2+}$  y los iones metálicos en solución hasta lograr un equilibrio (Ahalya *et al.*, 2008). De esta forma el  $\text{Ca}^{2+}$  unido a las cadenas poligalacturónicas es desplazado por el  $\text{Pb}^{2+}$  hasta alcanzar las concentraciones de equilibrio en ambas fases. Los grupos intercambiadores iónicos (Fig.II.11) son los grupos carboxilo la ecuación (I) describe este proceso de Intercambio Iónico Metal/Calcio.



Para poder comprender este proceso se ha propuesto el siguiente modelo:





**Fig. II. 11.** Modelo de intercambio iónico entre el Ca (II) ligado a las cadenas poligalacturónicas y el Pb (II) en solución.

Debido a las propiedades sorbentes que caracterizan a la pectina se estudiará la capacidad de biosorción de la cáscara de membrillo por su alto contenido de pectina.

### **II.7.3. Cáscara de membrillo (*Cyclania oblonga*)**

El membrillo (Fig. II.12) es el fruto del membrillero, árbol de la familia de las rosáceas que alcanza unos 4 m de altura. Esta familia incluye más de 2000 especies de plantas herbáceas, arbustos y árboles distribuidos por regiones templadas de todo el mundo. Las principales frutas europeas, además del rosal, pertenecen a esta gran familia.



**Fig. II. 12.** Membrillo

### Origen y distribución

Los griegos conocían una variedad común de membrillero que obtuvieron en la ciudad de Cydon, en Creta; de ahí su nombre científico. En Grecia los membrilleros estaban consagrados a Afrodita, la diosa del amor. Este fruto era el símbolo del amor y fecundidad, y los recién casados debían de comer uno antes de entrar en la habitación nupcial. El membrillero es autóctono de Europa meridional y de los países a orillas del mar Caspio (bosques del Cáucaso, Persia y Armenia). Hoy día crece de forma natural en el centro y sudoeste de Asia (Armenia, Turkistán, Siria) y se cultiva en Grecia, Países Balcánicos y Argentina. En España hay plantaciones en Valencia, Murcia, Extremadura y Andalucía (Eroski, 2012).

La época de recolección de los primeros membrillos comienza a finales del mes de septiembre y perdura por lo general hasta el mes de febrero.

### Características

En la tabla II.9 se muestran las características generales del membrillo.

**Tabla II. 9.** Características del membrillo (**Camargo 1985**).

Forma	Tamaño y peso
Es un pomo con forma parecida a una pera, en la mayoría de los casos, aunque también los hay redondeados	Los membrillos presentan una longitud de hasta 7,5 centímetros o más y el diámetro ronda los 85-95 milímetros. Su peso medio ronda los 250 gramos
Color	Sabor
La piel es de color amarillo dorado con una textura vellosa y áspera en unas variedades y lisa y brillante en otras. La pulpa es dura y áspera, de color blanco amarillento, y resulta harinosa y poco jugosa	La carne del membrillo tiene un sabor ácido y áspero que la hace incomedible al natural; sin embargo, es una fruta muy aromática

### **Contenido de pectina**

El membrillo (*Cyclania oblonga*), variedad criolla "blanco" presenta más de un 86 por ciento de agua, 12.2 por ciento de carbohidratos, un bajo porcentaje de grasas y proteínas. Por su contenido de vitamina y sales minerales, debe considerársele como aparte en la dieta nutricional. El membrillo que presenta un contenido de pectina de 0.55 por ciento y bajo pH, facilita la industrialización de derivados, como mermeladas, machacados, néctares y conservas en general. Las semillas de membrillo se ha encontrado un aceite agradable semi-secante, con aroma de alimentos en un resumen superior al 20 por ciento. Al membrillo se le puede considerar como un cultivo de alto rendimiento económico y buen margen de utilidad (Eroski, 2012).

Presenta una notable cantidad de potasio y es también fuente de calcio y vitamina C. Se compone en un 86 % de agua, y tiene un porcentaje del 6.2 de fibra vegetal.

A efectos culinarios, destaca su alto contenido de pectina, sustancia fundamental en mermeladas, confituras y jaleas puesto que permite que éstas "cuajen". Además la pectina ayuda a disminuir el nivel de colesterol. La pectina se encuentra sobre todo en el corazón y la piel y su cantidad es menor en frutos muy maduros.

## CAPITULO III.- METODOLOGÍA

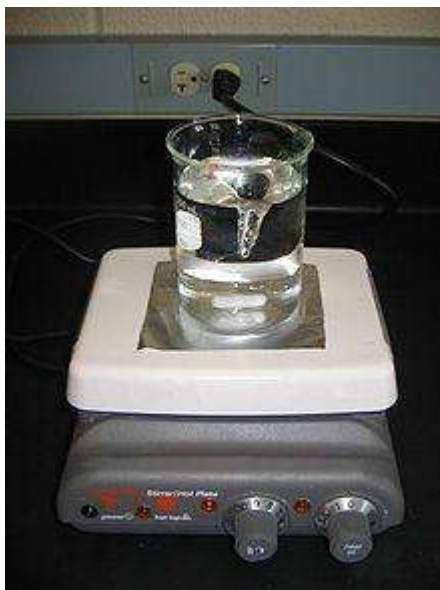
### ***III.1. Condiciones de operación***

Para estudiar la reducción de Cr (VI) a Cr (III) y la biosorción de cromo por la biomasa tratada seca (Anexo A.4), se toman 5 g/L (García, 2008) de biomasa y se colocan en 3 vasos de precipitado de 200 mL. A cada vaso se le agrega 200 mL de una solución de dicromato de potasio ( $K_2Cr_2O_7$ ) a tres diferentes concentraciones (Anexo A.3) 1, 10 y 20 mg/L manteniendo el pH constante en tres diferentes valores de 2, 7 y 9. Los parámetros que se estudiaron y los métodos de determinación respectivos a cada parámetro se muestran en la tabla III.1.

**Tabla III. 1.** Determinación de parámetros básicos para las pruebas de remoción de Cr (VI).

<b>Método de determinación</b>	<b>Parámetro</b>
Dosis de biosorbente	g biomasa
Influencia del pH en la biosorción de cromo VI	pH
Cinética de biosorción Isotermas de biosorción	Equilibrio del proceso

Las mezclas que se obtuvieron se mantuvieron a una agitación constante de 180 rpm mediante un agitador magnético (Fig.III.1). En este proceso es importante el tiempo en el que el sistema alcanza el equilibrio de remoción. Al término de la agitación se filtraron las soluciones, se procedió a determinar el contenido de Cr (VI) por la técnica de espectrofotometría Ultravioleta-Visible (UV-Vis) y el contenido de cromo total en la solución por la técnica de espectrofotometría de absorción atómica (EAA).



**Fig.III. 1.** Esquema del dispositivo experimental para los experimentos de biosorción en lotes.

## ***III.2. Técnica experimental***

### ***III.2.1. Determinación de Cr (VI)***

El Cr (VI) se determinó por espectrofotometría UV-Vis, como señala la NMX-AA-044-SCFI-2001 (DOF, 2001). Este método se basa en la reacción cuantitativa del Cr (VI) con difenilcarbazida en solución ácida, desarrollándose una coloración rojo violeta (Anexo A.6).

Para poder hacer el cálculo de la concentración de Cr (VI) de una disolución es necesario, previamente, obtener la recta de calibrado (Anexo A.5). Para ello, se parte de disoluciones con concentraciones conocidas de Cr (VI) que varían de 0.04 a 0.4 mg/L, a las que se ajustó el pH a  $1.0 \pm 0.3$  usando  $H_2SO_4$ . Se tomaron 100 mL de disolución y se añadió 2 mL de la solución de difenilcarbazida, mezclándolo y dejándolo reposar de 5 a 10 min para permitir el total desarrollo de color. Posteriormente, se pasó una cantidad apropiada de muestra a una celda de absorción de 1 cm para medir su absorbancia a 540 nm.

Las mediciones de las muestras se realizaron por triplicado obteniendo un valor promedio. A partir del valor de absorbancia medido y de la recta de calibrado, y aplicando el correspondiente factor de dilución, se obtuvo el valor de concentración de Cr (VI).

### ***III.2.2. Determinación de Cr total***

El Cr total se determinó por EAA marca Perkin Elmer® modelo AANALYST 200 (Fig. III.2), por el método de generación de hidruros como señala la NMX-AA-051-SCFI-2001 (DOF, 2001). Este método se basa en el análisis por aspiración directa. Las mediciones de las muestras se realizaron por triplicado obteniendo un valor promedio. A partir del valor de absorbancia medido y de la recta de calibrado, y aplicando el correspondiente factor de dilución, se obtuvo el valor de concentración de Cr total de las muestras.



**Fig.III. 2.** Espectrofotómetro de absorción atómica (EAA) marca Perkin Elmer® modelo AANALYST 200.

### ***III.2.3. Cinética de reducción y biosorción de cromo***

Para determinar la cinética de reducción de Cr (VI) a Cr (III) y biosorción de cromo se realizaron experimentos con la cáscara de membrillo y con una solución de  $K_2Cr_2O_7$ , a diferentes tiempos de contacto. Esto con la finalidad de establecer el tiempo en el cual se alcanza el equilibrio del proceso. Para llevar a cabo lo anterior, se colocaron 5g/L de cáscara en cada vaso de precipitado con 200 mL de solución, variando las concentraciones iniciales de 1, 10 y 20 mg/L de  $K_2Cr_2O_7$ , y se dejaron en contacto a diferentes tiempos de exposición de 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 y 8 horas, trabajando con las condiciones de operación mostradas en la tabla III.2. Se separó el sólido una vez terminado el tiempo de contacto y se guardó el sobrenadante para su posterior análisis de cromo. El análisis de reducción del Cr (VI) se realizó a los sobrenadantes resultantes de dichos experimentos mediante un espectrofotómetro UV-Vis, y el análisis de biosorción de cromo mediante EAA. Cada uno de los experimentos se realizó por triplicado para determinar la desviación (Cortés-Martínez, 2007).

#### ***III.2.3.1. Influencia de la temperatura en la cinética***

Con objeto de determinar la temperatura óptima de la solución acuosa para alcanzar la máxima reducción y biosorción de cromo, se realizaron experimentos con las mismas condiciones de operación especificadas anteriormente en el apartado III.1, variando la temperatura de la solución de 25, 35 y 40°C. La concentración de Cr (VI) se mantuvo en 10 mg/L, la dosis de biosorbente en 5 g/L, el tamaño de partícula < 1 mm y pH a un valor de 7. Los tiempos de contacto a los cuales se analizaron las muestras fueron de 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 y 8 h.

#### ***III.2.3.2. Influencia de la concentración de Cr (VI) inicial en la cinética***

Con objeto de determinar la influencia de la concentración de Cr (VI) de la solución acuosa en la reducción y biosorción de cromo, se realizaron experimentos con las mismas condiciones de operación especificadas anteriormente en el apartado III.1, variando la concentración de Cr (VI) de 1, 10 y 20 mg/L. La temperatura de la solución

se mantuvo en 25 °C, la dosis de biosorbente en 5 g/L, el tamaño de partícula < 1 mm y pH a un valor de 7. Los tiempos de contacto a los cuales se analizaron las muestras fueron de 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 y 8 h.

### *III.2.3.3. Influencia del pH en la cinética*

Con el propósito de establecer el valor de pH en el cual se tiene una mayor remoción de contaminante, se realizaron experimentos de adsorción tipo lote con cáscaras de membrillo, y soluciones de dicromato de potasio a una concentración igual a 10 mg/L y a diferentes valores de pH variando de 2, 7 y 9, para de esta manera determinar su influencia en el proceso de intercambio y establecer este valor como un parámetro en la realización de los experimentos tipo lote. Los valores de pH se seleccionarán de acuerdo al diagrama de distribución de especies de Cr en solución acuosa. Dichos valores se ajustarán añadiendo pequeñas cantidades de soluciones 0.1 M de HCl o NaOH, según el caso, una vez que se pongan en contacto las cáscaras y la solución de cromo, al tiempo de equilibrio de cada sistema. (Cortés-Martínez, 2007). Se mantuvieron constantes los valores de dosis de biosorbente de 5 g/L, tamaño de partícula < 1 mm, concentración de Cr (VI) a 10 mg/L y la temperatura a 25 °C. Los tiempos de contacto a los cuales se analizaron las muestras fueron de 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 y 8 h.

### ***III.2.4. Influencia de la dosis de biosorbente en la reducción de Cr (VI) a Cr (III)***

Con objeto de determinar la cantidad de cáscara de membrillo necesaria para alcanzar la máxima reducción de Cr (VI) a Cr (III), se realizaron experimentos con las condiciones de operación especificadas en el apartado VII.1, variando la concentración de la cáscara de membrillo de 0.1, 0.5, 1, 2, 4, 5, 6, 8, 10 y 12 g/L. Manteniendo constantes pH a 7, tamaño de partícula < 1 mm, concentración de Cr (VI) a 10 mg/L, temperatura a 25 °C y el tiempo de equilibrio de 60 minutos.

### **III.2.5. Influencia del tamaño de partícula en la reducción de Cr (VI) a Cr (III)**

Con objeto de determinar el tamaño de partícula óptimo de la cáscara de membrillo para alcanzar la máxima reducción de Cr (VI) a Cr (III), se realizaron experimentos con las mismas condiciones de operación especificadas en el apartado VII.1, variando el tamaño de partícula de la cáscara de membrillo de  $x < 1$  mm,  $1$  mm  $< x < 2$  mm y  $x > 2$  mm. Manteniendo constantes pH a 7, dosis de biosorbente de 5 g/L, concentración de Cr (VI) a 10 mg/L, temperatura a 25 °C y el tiempo de equilibrio de 60 minutos.

### **III.2.6. Isotermas de biosorción de Cr (VI)**

Para obtener las isotermas de reducción y biosorción del cromo, se llevaron a cabo experimentos de adsorción tipo lote con muestras de cáscaras de membrillo; para lo cual, se prepararán soluciones de concentraciones de 1, 10, 20, 30, 50, 80, 100, 150, 200 y 300 mg/L de  $K_2Cr_2O_7$ , tomando 200 mL de solución y poniéndolos en contacto con 5 g/L de cáscara de membrillo, agitando a temperatura ambiente a 25°C, hasta alcanzar el tiempo de equilibrio de cada sistema adsorbato-biosorbente. El pH de las soluciones se ajustó a un valor de 2, 7 y 9. Los sobrenadantes se analizarán para Cr (VI) por espectrofotometría UV-Vis y para cromo total por espectroscopía de absorción atómica. Los experimentos se realizarán por triplicado para calcular su desviación (Cortés-Martínez, 2007).

### **III.3. Diseño experimental**

Se utilizó el diseño experimental de tipo factorial  $3^k$  basado en los estudios de Ronald E. Walpole *et al.* (2007), en el cual el plan experimental requiere el estudio del efecto sobre una respuesta de k factores, cada uno de los cuales en dos niveles. Estos dos niveles serán denotados como -1 para las condiciones de trabajo mínimas para cada parámetro y 1 para las condiciones máximas, de acuerdo con los datos obtenidos de estudios bibliográficos y de la experimentación previa. Como el objeto principal de

este estudio es el efecto que tienen la temperatura y el pH, el diseño experimental está basado en estos dos factores, para lo cual se tiene el siguiente diseño 3<sup>2</sup>:

**Tabla III. 2.** Diseño para el análisis experimental 3<sup>2</sup> y sus niveles.

<b>A: Temperatura</b>	<b>-1</b>	<b>25 °C</b>
	<b>0</b>	<b>35 °C</b>
	<b>1</b>	<b>40 °C</b>
<b>B: pH</b>	<b>-1</b>	<b>2</b>
	<b>0</b>	<b>7</b>
	<b>1</b>	<b>9</b>

Factorial= 3

k= 2

n= 1

**Tabla III. 3** Diseño experimental, factorial 3<sup>2</sup> (Walpole *et al.*, 2007).

<b>No. de corrida</b>	<b>A</b>	<b>B</b>
1	-1	-1
2	0	-1
3	1	-1
4	-1	0
5	0	0
6	1	0
7	-1	1
8	0	1
9	1	1

## IV.- RESULTADOS

### IV.1. Determinación de Cr (VI)

#### IV.1.1. Curva de calibración del Cr (VI)

Siguiendo las indicaciones de la norma NMX-AA-044-SCFI-2001 (DOF, 2001) establecida por la Secretaría de Economía de los Estados Unidos Mexicanos, se obtuvo la curva de calibración que se muestra en la Fig. IV.1.

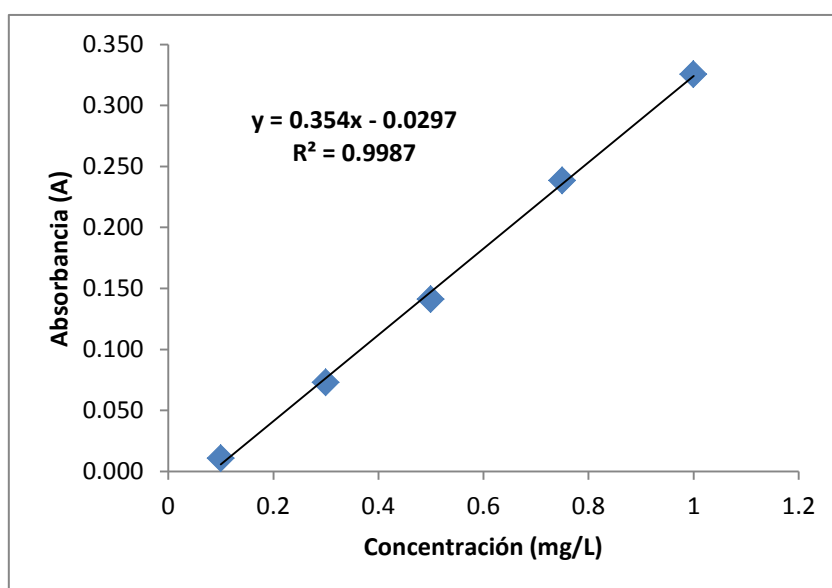
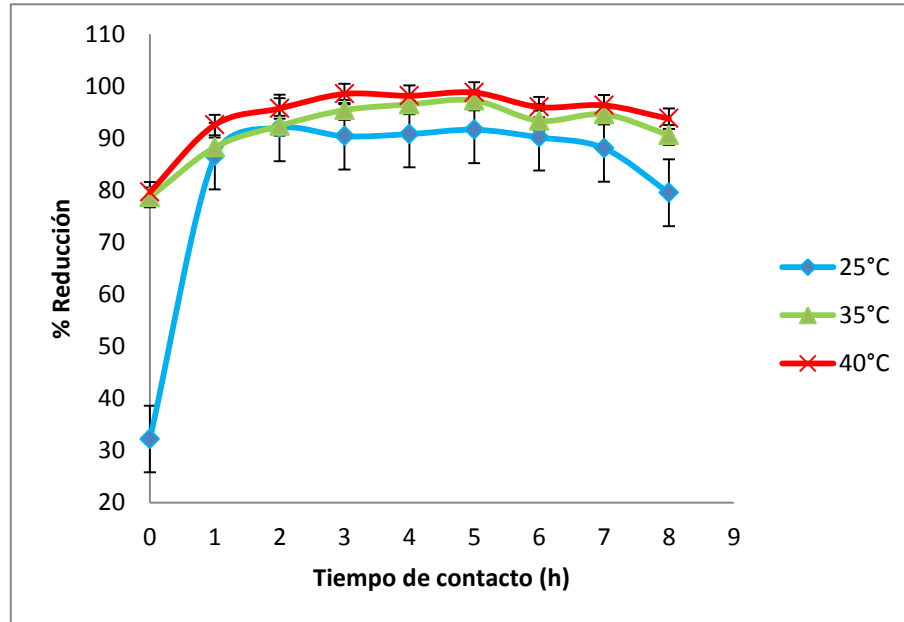


Fig. IV. 1. Curva de calibración del Cr (VI).

## IV.2. Estudio cinético de reducción de Cr (VI) a Cr (III)

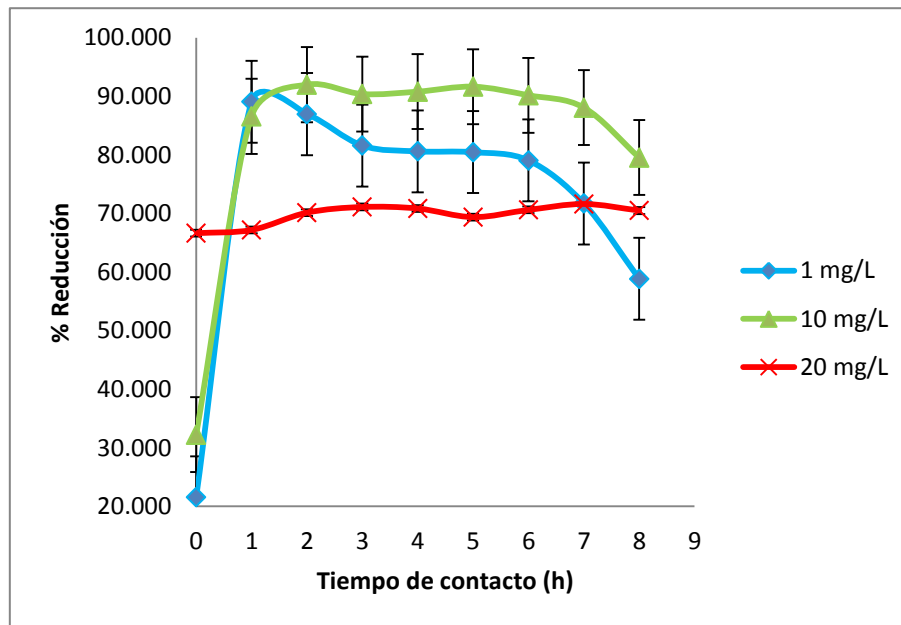
### IV.2.1. Influencia de la temperatura (°C) en la reducción de Cr (VI)



**Fig. IV. 2.** Cinéticas de reducción de Cr (VI) a Cr (III) a diferentes temperaturas.

De los resultados obtenidos en la cinética de reducción (Fig.IV.2), variando la temperatura de 25 a 40 °C, se puede apreciar que el tiempo de equilibrio se alcanza a la hora 1 después de que el biosorbente entra en contacto con la solución de Cr (VI), en el cual se alcanza la eficiencia de reducción de Cr (VI) por encima del 80%. También se puede concluir que no existe diferencia demostrativa al variar la temperatura, por lo que se le podría considerar como un proceso de reacción exotérmica, lo cual facilitaría los procesos de desorción.

### IV.2.2. Influencia de la concentración de Cr (VI) en la reducción de Cr (VI)

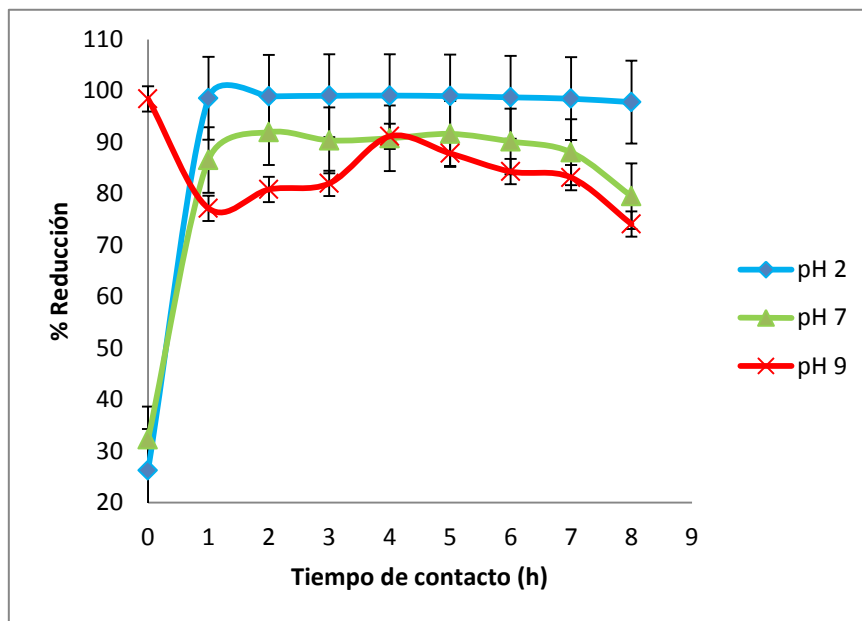


**Fig. IV. 3.** Cinéticas de reducción de Cr (VI) a Cr (III) a diferentes concentraciones iniciales de Cr (VI).

De los resultados obtenidos en la cinética de reducción (Fig.IV.3), variando la concentración de Cr (VI) en la solución de 1, 10 y 20 mg/L, podemos concluir que el tiempo de equilibrio se alcanza en la primera hora para concentraciones de Cr (VI) para las concentraciones de 1 y 10 mg/L, y en la hora 5 para la concentración de 20 mg/L después de que el biosorbente entra en contacto con la solución de Cr (VI), en el cual se alcanza la eficiencia de reducción de Cr (VI) por encima del 80% para concentraciones de 1 y 10 mg/L, y de 40% para concentraciones de 20 mg/L. También se puede observar que en este caso podría existir diferencia demostrativa al variar la concentración de Cr (VI) ya que se observa que al incrementar la concentración de cromo, el tiempo de equilibrio se alcanza a mayor tiempo de contacto con el biosorbente, esto puede deberse a que los sitios activos más accesibles del biosorbente llegan a su punto de saturación debido a dicha concentración, ya que la distancia entre las moléculas de cromo y los sitios activos es menor que en concentraciones menores. Esto conlleva a que los iones de cromo tarden más tiempo para acomodarse en los sitios activos restantes del biosorbente. Un comportamiento similar se reportó por

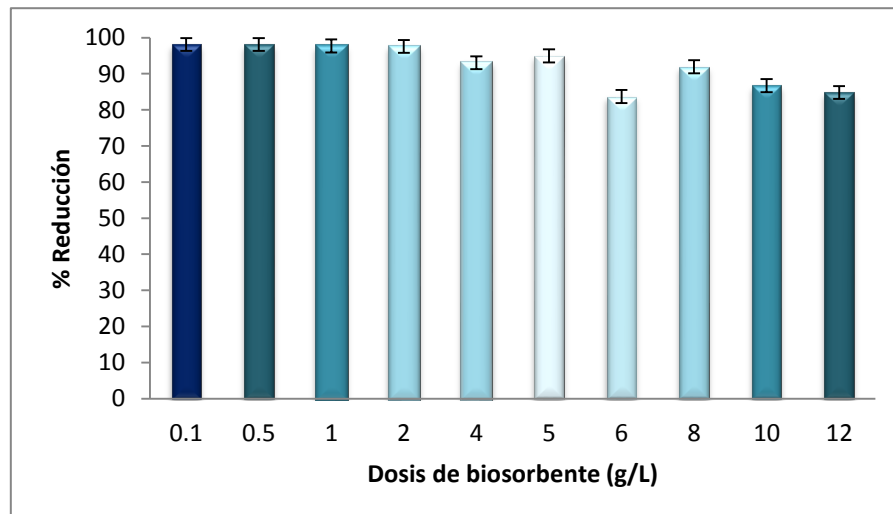
Acosta *et al.* en el año 2010 en su estudio de remoción de Cr (VI) por la cáscara de tamarindo.

#### IV.2.3. Influencia del pH en la reducción de Cr (VI)



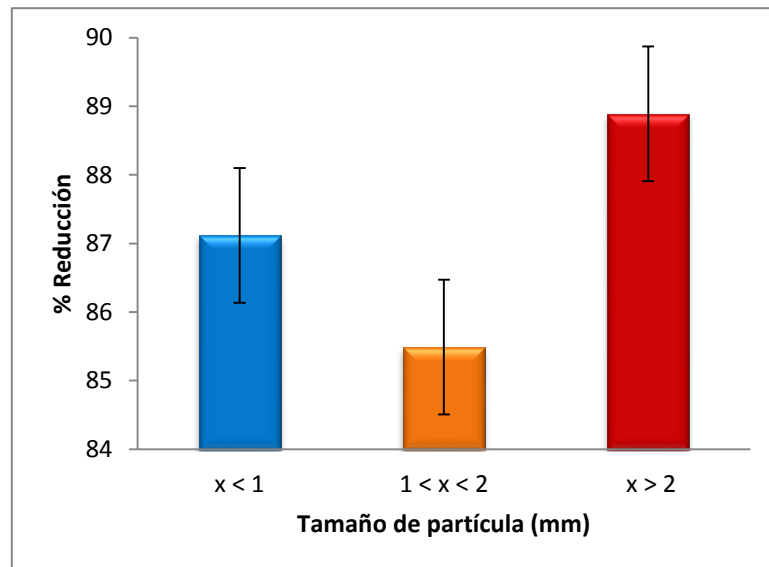
**Fig. IV. 4.** Cinéticas de reducción de Cr (VI) a Cr (III) a diferentes valores de pH.

De los resultados que se obtuvieron en las corridas variando el pH y de la gráfica que se muestra en la Fig. IV.4 se observa que a valores de pH 2 y 7 la reducción es notable a partir de la hora 1, esto se debe a que la especie de Cr (VI) se mantiene estable principalmente a valores de pH ácidos. También se observó una notable reducción del Cr (VI) a Cr (III) a pH 9 desde el momento del contacto de la solución con el biosorbente, esto es el resultado de la especiación del cromo debido a que en soluciones básicas la especie predominante es el Cr (III). Sin embargo, se logró obtener un valor por encima de 75% de reducción de Cr (VI) para todos los casos. Es importante notar que el biosorbente puede ser afectado por los cambios de pH, ya que es un material orgánico susceptible a cambios de este tipo. La pectina contenida en la cáscara y a la que se le atribuye la biosorción de Cr (VI) puede ser afectada por los cambios de pH, lo cual disminuye notablemente la eficiencia del proceso.

**IV.2.4. Influencia de la dosis de biosorbente en la reducción de Cr (VI)**

**Fig. IV. 5.** Influencia de la dosis de biosorbente en la cinética de reducción de Cr (VI) a Cr (III).

De los resultados obtenidos (Fig.IV.5), variando la dosis de biosorbente de 0.1 a 12 g/L, podemos concluir que en este caso podría existir diferencia demostrativa al variar la dosis de biosorbente. Se observa que al aumentar la dosis de biosorbente la eficiencia de reducción de Cr (VI) decrece, esto puede ser debido a las características gelificantes de la pectina, contribuyendo así a la aglomeración de las partículas del biosorbente obstruyendo el contacto del cromo con los sitios activos. En el estudio de la biosorción de ion oro (III) mediante quitosano cuaternario y quitosano cuaternario entrecruzado realizado por Ernesto Iparraguirre *et al.* (2010) se reportó un efecto similar en la reducción de Cr (VI).

**IV.2.5. Influencia del tamaño de partícula en la reducción de Cr (VI)**

**Fig. IV. 6.** Influencia del tamaño de partícula del biosorbente en la reducción de Cr (VI) a Cr (III).

De los resultados obtenidos, variando el tamaño de partícula de menor que 1 mm, entre 1 mm y 2 mm, y mayor a 2 mm (Fig.IV.6), se aprecia que en este caso no existe diferencia demostrativa al variar el tamaño de partícula ya que en todos los experimentos se obtuvo una reducción de Cr (VI) por arriba del 93%. Se esperaba que las partículas menores a 1mm obtuvieran un porcentaje superior a las de mayor tamaño, ya que estas tienen mayor área específica; pero al parecer esto no afecta la cantidad de sitios activos que pueden ser ocupados por el cromo.

**IV.3. Constantes cinéticas de reducción de Cr (VI)**

El estudio cinético del proceso de biosorción permite determinar la velocidad a la que los contaminantes son retirados del medio acuoso. En este sentido, han sido numerosos modelos cinéticos capaces de describir el mecanismo por el que transcurre el proceso de biosorción. Este mecanismo es, en la mayor parte de los casos, complejo y puede involucrar reacciones químicas entre grupos funcionales del sorbente y los iones metálicos, reacciones de intercambio iónico y/o formación de complejos; además,

hay que tener en cuenta los procesos de transferencia de materia, tales como el transporte de especies en el seno de la fase líquida, difusión desde la fase líquida hasta la superficie del sólido y difusión en el interior de los macroporos o microporos (Ho *et al.*, 2001). Por otra parte, la mayoría de los procesos de biosorción tienen lugar en dos fases: una inicial en la que el proceso se produce de forma rápida y una segunda fase en la que la velocidad disminuye hasta alcanzar el equilibrio.

Para estudiar la cinética de reducción del Cr (VI) con cáscaras de membrillo como sólido sorbente, se han seleccionado tres de los principales modelos propuestos en la literatura para el ajuste de los resultados experimentales obtenidos y la determinación de los parámetros cinéticos. Así mismo, se ha analizado la influencia de los parámetros más importantes que afectan la velocidad del proceso.

**IV.3.1. Ecuación de pseudo-primer orden**

La ecuación de pseudo-primer orden de Lagergren, es expresada generalmente de la siguiente forma:

$$q_t = q_e [1 - \exp(-K_L t)] \dots\dots\dots \text{Ec. IV.3.1.1}$$

Donde:

$q_e$  y  $q_t$  son la capacidad de sorción en el equilibrio y a cualquier tiempo  $t$ , respectivamente, expresada en mg/g.

$K_L$  es la constante de velocidad de pseudo-primer orden, expresada en g/mg min.

Integrando ésta expresión entre las condiciones límite  $t=0$ ,  $q_t = 0$  y  $t = t$ ,  $q_t = q_t$ , se obtiene

$$\ln (q_t - q_e) = \ln(q_e) - K_L t \dots\dots\dots \text{Ec. IV.3.1.2}$$

$$q_t = \frac{(c_i - c_f)}{m} V \dots\dots\dots \text{Ec. IV.3.1.3}$$

Siendo:

$c_i$  = concentración inicial de cromo (mg/L)

$c_f$  = concentración final de cromo (mg/L)

$V$  = volumen de la solución (L)

$m$  = masa de biosorbente (g)

**IV.3.2. Ecuación de pseudo-segundo orden**

La cinética de pseudo-segundo orden puede ser expresada mediante la siguiente ecuación (Ho *et al.*, 2001):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{(Kq_e^2)} + \frac{t}{q_e} \dots\dots\dots \text{Ec. IV.3.2.1}$$

$q_e$  y  $q_t$  son la capacidad de sorción en el equilibrio y a cualquier tiempo  $t$ , respectivamente, expresada en mg/g.

$K$  es la constante de velocidad de pseudo-segundo orden, expresada en g/mg min.

**IV.3.3. Ecuación de Elovich**

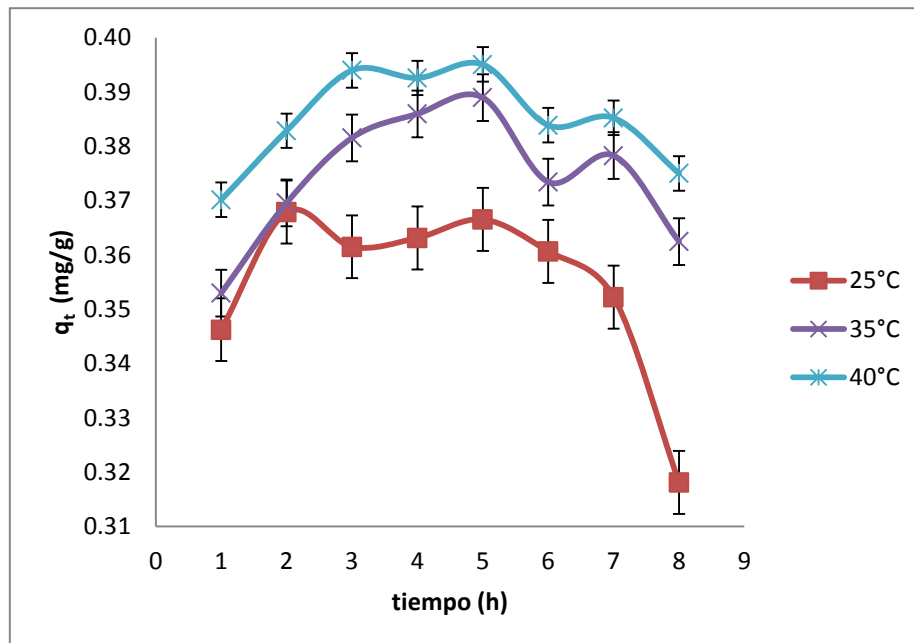
La ecuación de Elovich

$$q_t = \frac{1}{b} \ln(ab) + \frac{1}{b} \ln(t + t_0) \dots\dots\dots \text{Ec. IV.3.3.1}$$

$q_t$  es la capacidad de sorción a cualquier tiempo  $t$ , expresada en mg/g.

$a$  y  $b$  son las constantes de velocidad de la ecuación de Elovich, expresada en g/mg min.

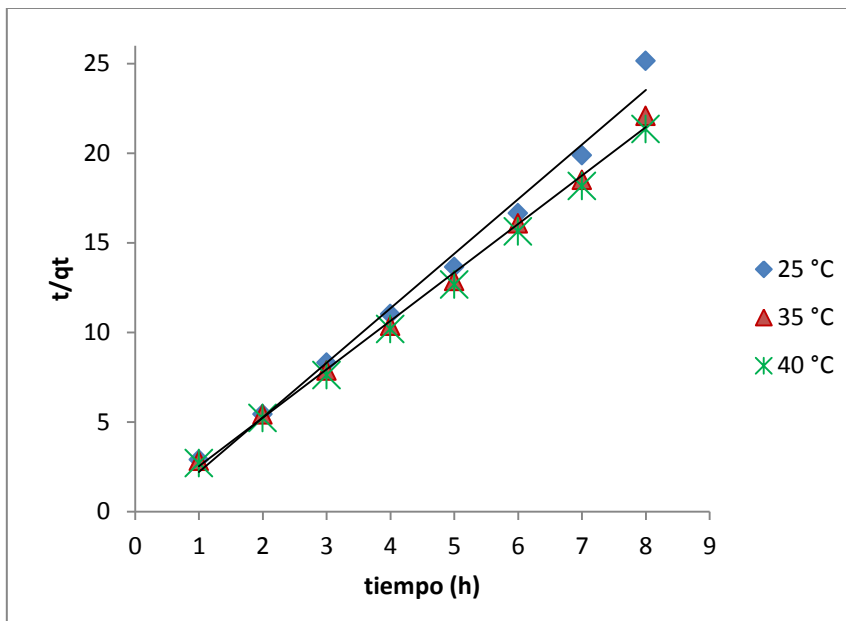
## IV.3.4. Capacidad de reducción de Cr (VI) variando la temperatura



**Fig. IV. 7.** Capacidad de reducción ( $q_t$ ) de Cr (VI) como una función del tiempo a diferentes temperaturas.

**Tabla IV. 1.** Constantes cinéticas de reducción de Cr (VI) variando la temperatura.

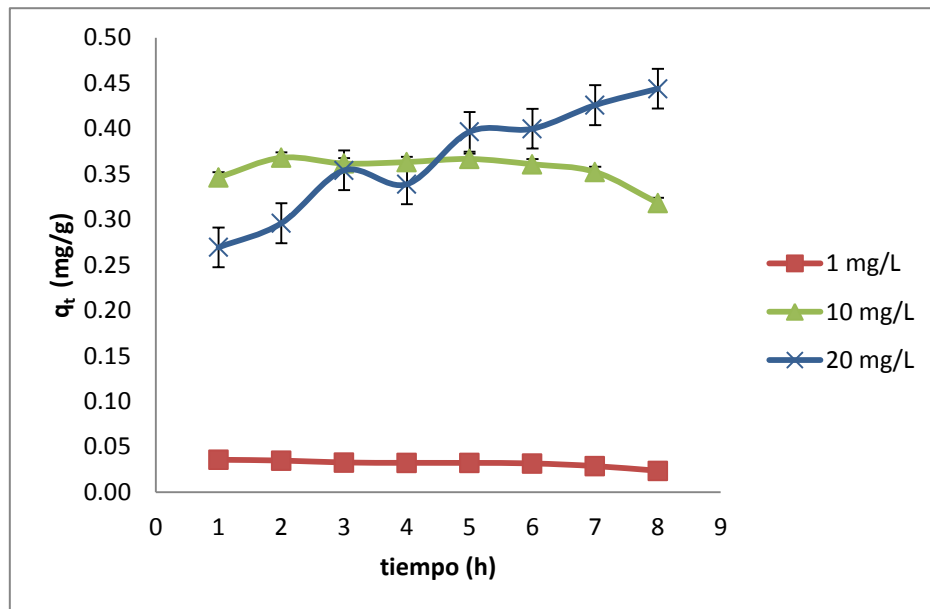
Modelo	25 °C		35°C		40°C	
Lagergren	$q_e=$	0.370	$q_e=$	0.369	$q_e=$	0.384
	$KL=$	0.010	$KL=$	2.9E-03	$KL=$	0.001
	$R=$	0.492	$R=$	0.218	$R=$	0.062
Pseudo-segundo orden	$q_e=$	0.329	$q_e=$	0.370	$q_e=$	0.379
	$k=$	11.186	$k=$	41.252	$k=$	37.601
	$R=$	0.994	$R=$	0.999	$R=$	0.999
Elovich	$a=$	3.5E+23	$a=$	4.1E+17	$a=$	6.9E+36
	$b=$	163.934	$b=$	125.000	$b=$	238.095
	$R=$	0.262	$R=$	0.461	$R=$	0.325



**Fig. IV. 8.** Constantes cinéticas de reducción de Cr (VI) variando la temperatura, ajustando los datos al modelo de pseudo-segundo orden.

De los cálculos realizados anteriormente utilizando las ecuaciones de pseudo-primer orden de Lagergren, pseudo-segundo orden y de Elovich (tabla IV.1), se puede apreciar que la ecuación que mejor se ajusta a los datos es la ecuación de pseudo-segundo orden (Fig. IV.8) en la comparación de temperaturas en el estudio cinético de reducción de Cr (VI) a Cr (III). También se puede observar que, a pesar de que no existe una diferencia demostrativa de reducción entre las diferentes variaciones de temperatura, se llega al equilibrio en un menor tiempo cuando la temperatura se mantiene en 35 y 40 °C (Fig. IV. 7), por lo que la constante de velocidad de reducción de Cr (VI) es mayor (tabla IV.1).

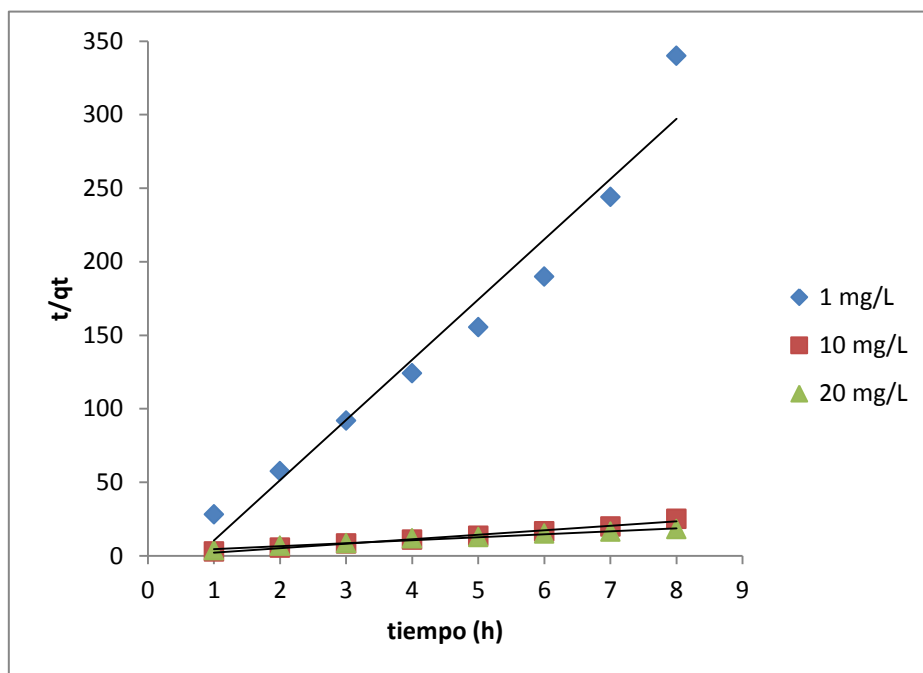
**IV.3.5. Capacidad de reducción de Cr (VI) variando la concentración de Cr (VI)**



**Fig. IV. 9.** Capacidad de reducción ( $q_t$ ) de Cr (VI) como una función del tiempo a diferentes concentraciones iniciales de Cr (VI).

**Tabla IV. 2.** Constantes cinéticas de reducción de Cr (VI) variando la concentración de Cr (VI).

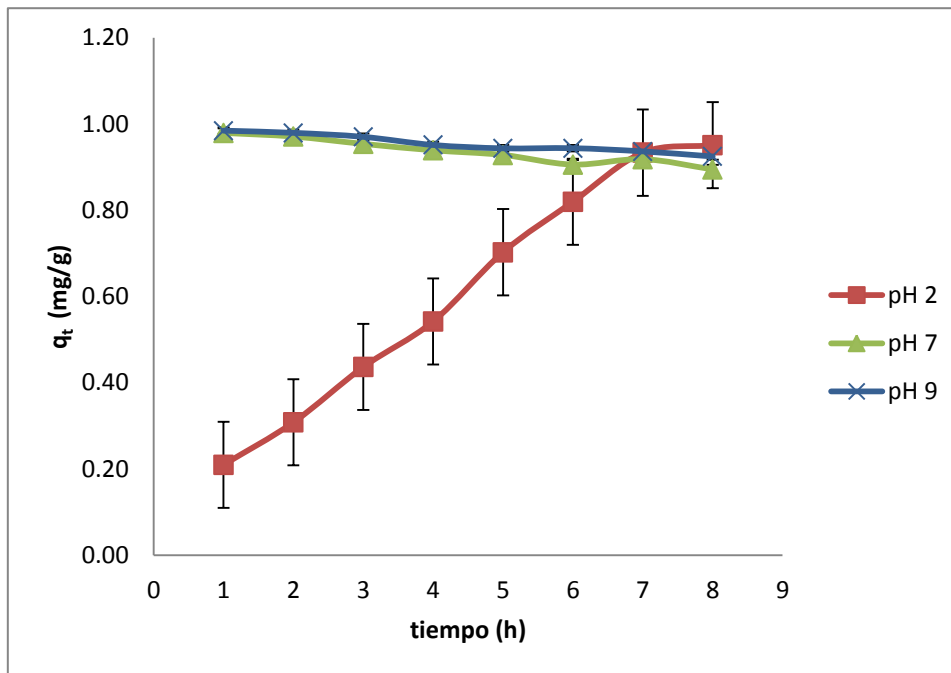
Modelo	1 mg/L		10 mg/L		20 mg/L	
Lagergren	$q_e=$	0.039	$q_e=$	0.370	$q_e=$	0.264
	$KL=$	0.047	$KL=$	0.010	$KL=$	0.070
	$R=$	0.882	$R=$	0.492	$R=$	0.963
Pseudo-segundo orden	$q_e=$	0.024	$q_e=$	0.329	$q_e=$	0.497
	$k=$	55.052	$k=$	11.186	$k=$	1.585
	$R=$	0.977	$R=$	0.994	$R=$	0.992
Elovich	$a=$	18.611	$a=$	3.53E+23	$a=$	1.673
	$b=$	227.273	$b=$	163.934	$b=$	11.792
	$R=$	0.814	$R=$	0.262	$R=$	0.963



**Fig. IV. 10.** Constantes cinéticas de reducción de Cr (VI) variando la concentración inicial de Cr (VI), ajustando los datos al modelo de pseudo-segundo orden.

De igual manera que en el caso del estudio cinético de reducción de Cr (VI) realizado para la variación de temperatura, se realizaron los cálculos utilizando las ecuaciones de Lagergren, pseudo-segundo orden y de Elovich. De las gráficas (Fig. IV.9 y IV.10) y datos obtenidos se observa que la ecuación que mejor se ajusta a los resultados es la ecuación de pseudo-segundo orden en la comparación de las concentraciones de Cr (VI) en solución. También se puede apreciar en la tabla IV.2 que la constante de velocidad de reducción de Cr (VI) se incrementa paralelamente con la concentración de Cr (VI). Esto puede atribuirse a que al incrementar la concentración inicial de Cr (VI) hay mayor disponibilidad del metal para ser reducido a Cr (III), debido a la cercanía con los sitios activos del biosorbente, por lo que la velocidad es mayor. Existen estudios que reportan variaciones similares en las constantes de velocidad al variar la concentración de Cr (VI), entre los cuales se encuentra el realizado por Chojnacka en 2006, el cual utilizó corteza de durazno en la remoción de Cr (VI).

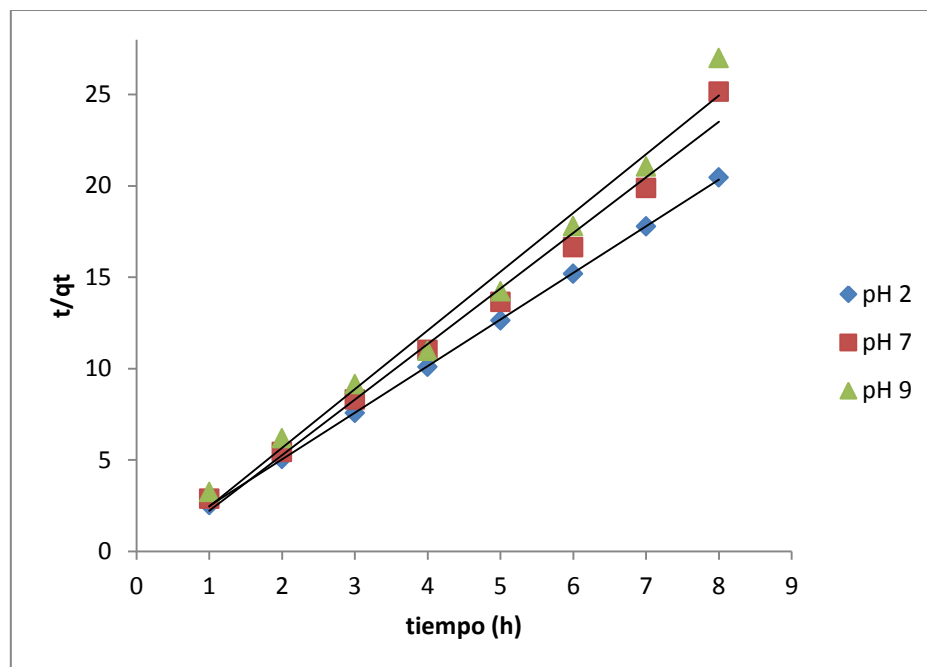
**IV.3.6. Capacidad de reducción de Cr (VI) variando el pH**



**Fig. IV. 11.** Capacidad de reducción ( $q_t$ ) de Cr (VI) como una función del tiempo a diferentes valores de pH.

**Tabla IV. 3.** Constantes cinéticas de reducción de Cr (VI) variando el pH de la solución.

Modelo	pH 2		pH 7		pH 9	
Lagergren	$q_e=$	0.397	$q_e=$	0.370	$q_e=$	0.331
	$K_L=$	0.001	$K_L=$	0.010	$K_L=$	0.001
	R=	0.585	R=	0.492	R=	0.042
Pseudo-segundo orden	$q_e=$	0.392	$q_e=$	0.329	$q_e=$	0.311
	k=	91.214	k=	11.186	k=	13.369
	R=	1.000	R=	0.994	R=	0.990
Elovich	a=	214.851	a=	18.015	a=	1.36E+21
	b=	0.007	b=	0.089	b=	166.667
	R=	0.346	R=	0.262	R=	0.193



**Fig. IV. 12.** Constantes cinéticas de reducción de Cr (VI) variando el pH, ajustando los datos al modelo de pseudo-segundo orden.

Se realizaron los cálculos utilizando las ecuaciones de pseudo-primero orden de Lagergren, pseudo-segundo orden y de Elovich. De las gráficas y datos obtenidos (Fig. IV.11 y IV.12) se aprecia que la ecuación que mejor se ajusta a los resultados es la de pseudo-segundo orden al variar el pH de la solución. También se puede observar que se llega al equilibrio en un menor tiempo cuando el pH es básico. Cuando la solución tiene pH ácido el tiempo de equilibrio se alcanza en un mayor tiempo, a la hora 7 (Tabla IV.3). Esto puede deberse a que el dicromato de potasio es cinéticamente estable en soluciones acuosas ácidas (Fig.II.8) debido al elevado sobre potencial de la reacción de oxidación del agua (Litter, 2007).

#### IV.4. Estudio cinético de biosorción

##### IV.4.1. Influencia de la temperatura (°C) en la biosorción de cromo

En la Fig.IV.13 se presentan los porcentajes de remoción de cromo total para las tres temperaturas ensayadas, cuando se utilizó una concentración de 10 mg/L. Se aprecia que en las primeras horas de contacto la capacidad de remoción a 40 °C fue ligeramente superior a la obtenida a las otras temperaturas; sin embargo la diferencia no fue considerable. A tiempos largos de contacto (6-8 horas), las capacidades a las tres temperaturas se incrementaron hasta alcanzar un 50 % de eficiencia de remoción. Asimismo, la velocidad de biosorción de cromo durante la primera hora de contacto fue ligeramente afectada por la temperatura, siendo un poco mayor a una temperatura de 40 °C. Sin embargo, a partir de la hora 6 la capacidad de remoción se mantuvo constante para las tres temperaturas. La diferencia en los porcentajes de remoción varía ligeramente, por lo que el efecto de la temperatura en el proceso no se considera demostrativo.

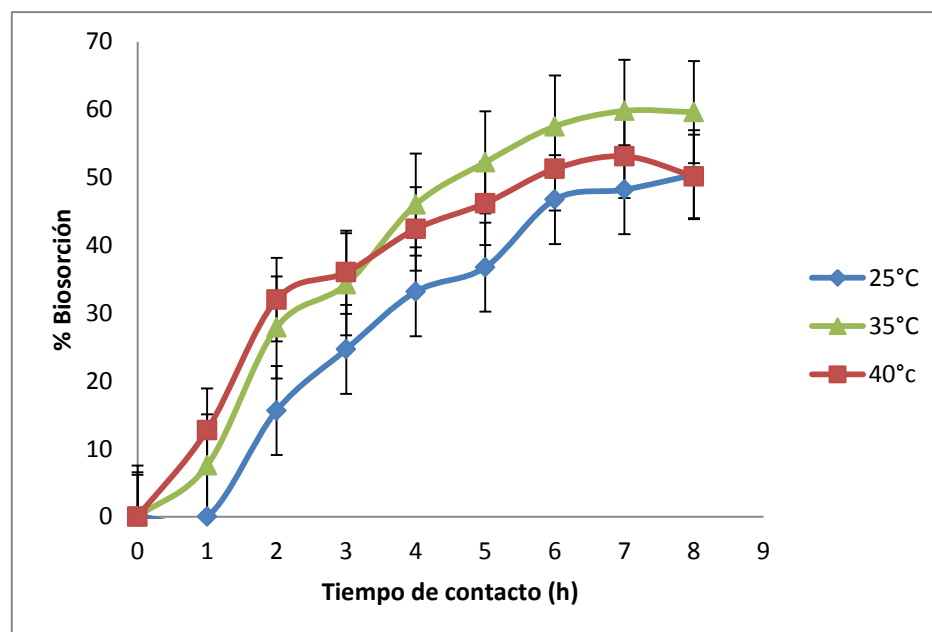
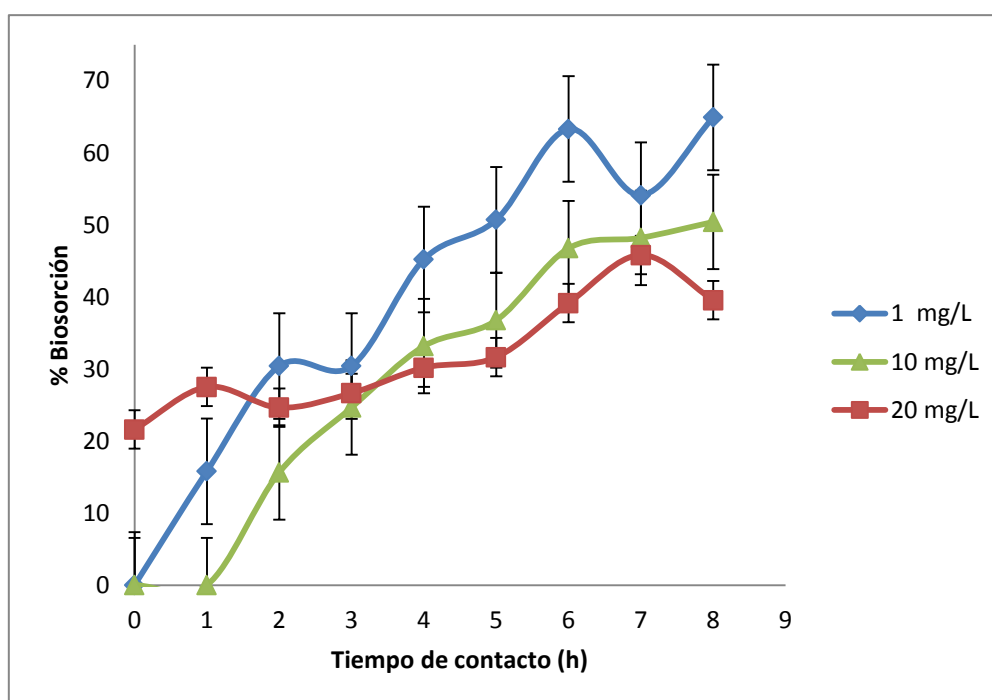


Fig. IV. 13. Cinéticas de biosorción de cromo a diferentes temperaturas.

En comparación con los resultados obtenidos al variar la temperatura en el estudio cinético de reducción, se aprecia que el equilibrio cinético de biosorción se alcanza a mayor tiempo de contacto. La diferencia en los porcentajes disminuye de 80% para reducción de Cr (VI) a 50% para biosorción de cromo, así como los tiempos en los que se alcanza el equilibrio son de 1 h y 6 h, respectivamente.

#### IV.4.2. Influencia de la concentración de Cr (VI) en la biosorción de cromo

Se aprecia en la Fig.IV.14 que la mayor parte de la remoción del metal se llevó a cabo a mayor tiempo de contacto (6-8 horas), ya que prácticamente el 50% de la biosorción de cromo se realizó en este periodo. El comportamiento es similar en las tres concentraciones de Cr (VI) inicial.



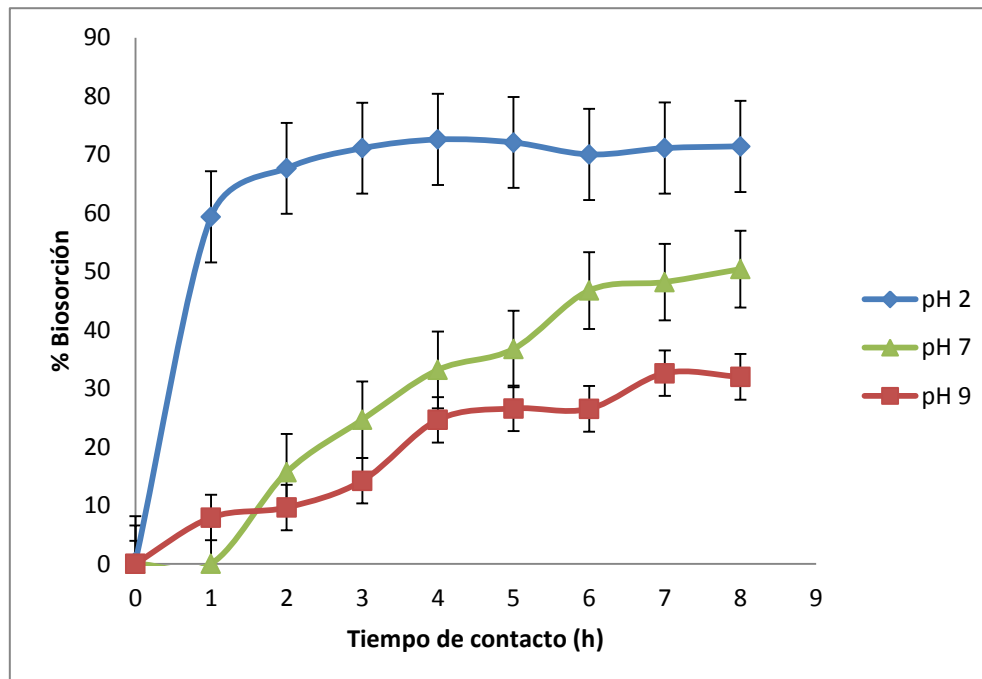
**Fig. IV. 14.** Cinéticas de biosorción de cromo a diferentes concentraciones iniciales de Cr (VI)

Los perfiles de reducción de cromo hexavalente y biosorción de cromo obtenidos a las diferentes concentraciones iniciales de Cr (VI) ensayadas muestran que la diferencia entre la concentración de cromo hexavalente y cromo total a los diferentes

tiempos de contacto fue demostrativa, e inclusive al disminuir la concentración inicial de cromo hexavalente dicha diferencia se volvió cada vez más notoria. Se observa que al aumentar la concentración inicial a 20 mg/L los porcentajes de reducción de Cr (VI) y biosorción de cromo se asemejan a un valor de 50%, esto demuestra que el Cr (VI) reducido es biosorbido por el material biológico en dicha concentración. Esto quiere decir que la capacidad de reducción alcanzo su máximo, por lo que todo el metal reducido se biosorbió. Cuando la concentración inicial de Cr (VI) fue de 1 mg/L se redujo en la primera hora alcanzando una eficiencia por encima del 90% mientras que la biosorción máxima sucedió pasadas las 6 primeras horas, viéndose afectada la eficiencia en un 30%. En el caso de la concentración de 10 mg/L se apreció que la eficiencia de reducción de Cr (VI) y biosorción de cromo se comportó muy similar a la de 1 mg/L. Sin embargo, la biosorción de cromo se inició a partir de la hora 1. Esto nos lleva a que la capacidad de reducción de Cr (VI) se ve afectada al incrementar la concentración inicial del metal, mientras que la capacidad de biosorción no es demostrativamente afectada.

### ***IV.4.3. Influencia del pH en la biosorción de cromo***

En la Fig.IV.15 se muestra el perfil de biosorción de cromo obtenido a los diferentes potenciales de hidrogeno ensayados. Se puede observar que el pH tuvo un claro efecto sobre la biosorción del metal, el cual consistió básicamente en el aumento del porcentaje retirado de cromo al aumentar la acidez de la solución. Es posible apreciar que en los ensayos que se llevaron a cabo en el valor de pH de 2, la eficiencia y la velocidad de biosorción se elevó, ya que se alcanzó una biosorción de 70% en las primeras dos horas de contacto con la cáscara de membrillo; en contraste, a valores de pH de 7 y 9 los porcentajes de biosorción se vieron afectados con valores de 50 y 30% respectivamente, así como el tiempo en el que se alcanzaron, siendo para ambos valores en el tiempo de 6 h.

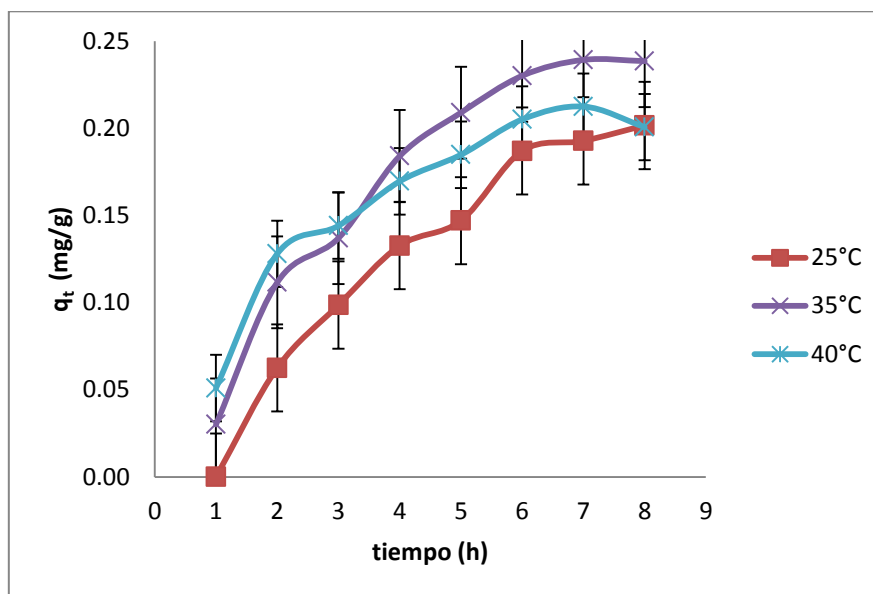


**Fig. IV. 15.** Cinéticas de biosorción de cromo a diferentes valores de pH.

Se observa que conforme se incrementó el pH, la diferencia entre las capacidades de biosorción de cromo fue más evidente. Lo anterior sugiere que la reducción del Cr (VI) es mucho mayor que la biosorción del metal. Sin embargo ambos procesos son afectados al elevar el pH. Se aprecia que en todos los valores de pH ensayados para reducción se obtuvieron las mayores velocidades y eficiencias de remoción en las primeras dos horas de contacto. Además, las velocidades de reducción de cromo hexavalente superaron ampliamente a las de biosorción cromo. El pH que mejor ofrece mayor eficiencia y velocidad de reducción y biosorción fue el de 2, es decir en medios ácidos. Lo anterior indica que la mayor parte de la reducción de Cr (VI) por la cáscara de membrillo se lleva a cabo en las primeras horas de contacto y que sucede más rápidamente y con mayor eficiencia que la biosorción de cromo. En medio ácido los compuestos de Cr (VI) se comportan como fuertes agentes oxidantes, de manera que es rápidamente reducido a Cr (III). Si el pH es elevado, el Cr (III) se oxida fácilmente a Cr (VI) (Kazt y Salem, 1994).

### IV.5. Constantes cinéticas de biosorción de cromo

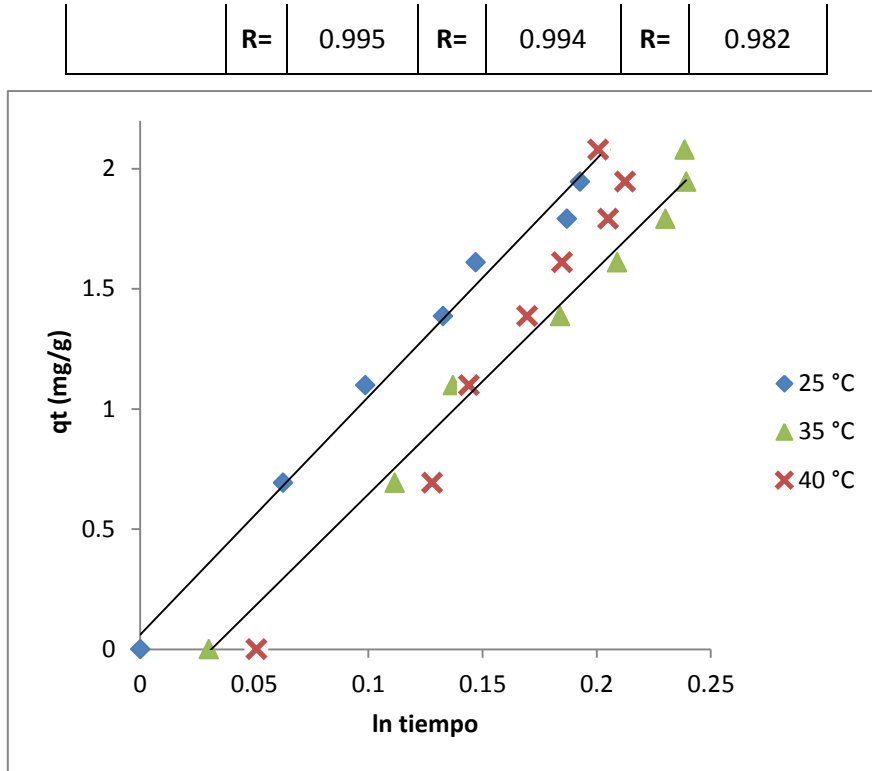
#### IV.5.1. Capacidad de biosorción de cromo variando la temperatura



**Fig. IV. 16.** Capacidad de biosorción ( $q_t$ ) de cromo como una función del tiempo a diferentes temperaturas.

**Tabla IV. 4.** Constantes cinéticas de biosorción de cromo variando la temperatura.

Modelo	25 °C		35°C		40°C	
Lagergren	$q_e=$	0.001	$q_e=$	0.051	$q_e=$	0.074
	$KL=$	0.802	$KL=$	2.4E-01	$KL=$	0.158
	$R=$	0.676	$R=$	0.831	$R=$	0.821
Pseudo-segundo orden	$q_e=$	0.000	$q_e=$	1.138	$q_e=$	0.327
	$k=$	345.653	$k=$	0.035	$k=$	0.762
	$R=$	0.577	$R=$	0.381	$R=$	0.953
Elovich	$a=$	1.0E-01	$a=$	1.4E-01	$a=$	1.7E-01
	$b=$	10.000	$b=$	9.506	$b=$	13.316

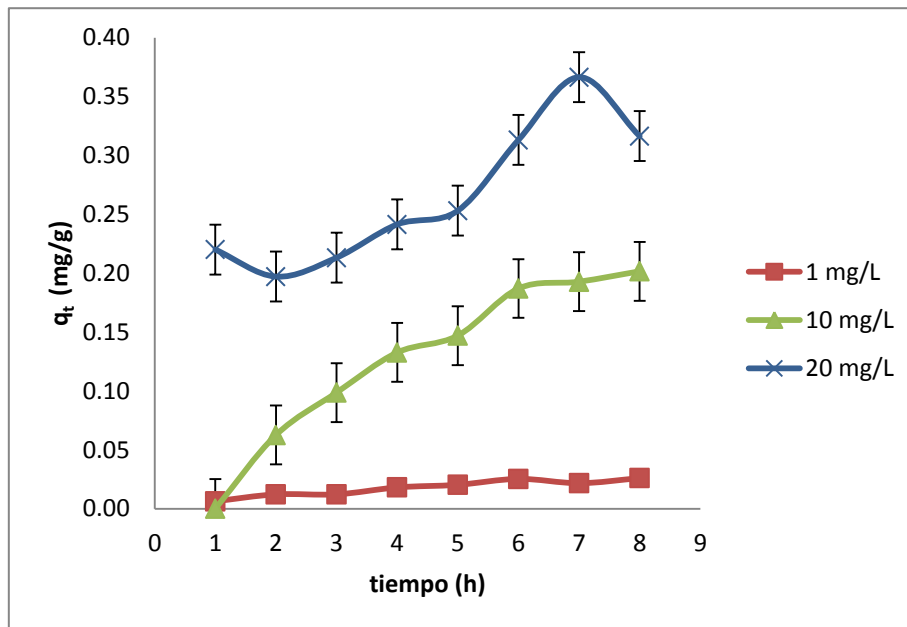


**Fig. IV. 17.** Constantes cinéticas de biosorción de cromo variando la temperatura, ajustando los datos al modelo de Elovich.

En la Fig.IV.17 se muestra el ajuste de los datos obtenidos, a las distintas temperaturas ensayadas, al modelo de Elovich. Se aprecia que el modelo pudo describir satisfactoriamente la biosorción de cromo por el material biológico, por lo que se asume que el proceso se lleva a cabo mediante quimisorción (Tabla IV.4), creando enlaces fuertes entre el biosorbente y el ion.

Se puede apreciar que las diferencias de los resultados de las diferentes temperaturas (Fig.IV.16) ensayadas se asemejan a las obtenidas experimentalmente.

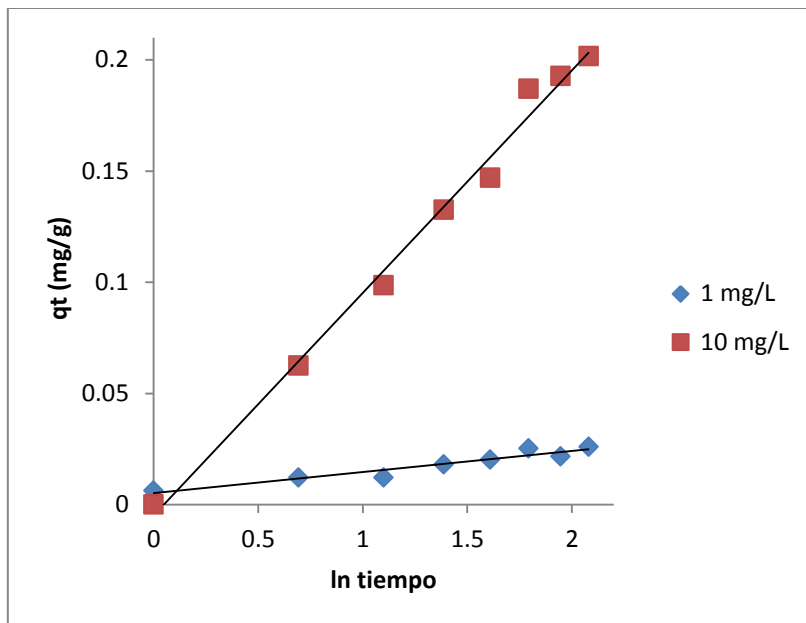
**IV.5.2. Capacidad de biosorción de cromo variando la concentración de Cr (VI)**



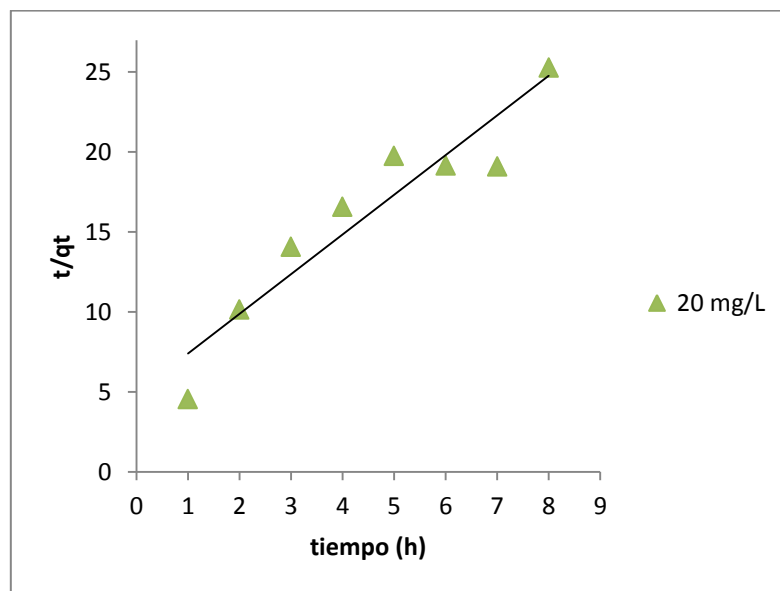
**Fig. IV. 18.** Capacidad de biosorción ( $q_t$ ) de cromo como una función del tiempo a diferentes concentraciones iniciales de Cr (VI).

**Tabla IV. 5.** Constantes cinéticas de biosorción de cromo variando la concentración inicial de Cr (VI).

Modelo	1 mg/L		10 mg/L		20 mg/L	
Lagergren	$q_e=$	0.007	$q_e=$	0.001	$q_e=$	0.180
	$KL=$	0.180	$KL=$	0.802	$KL=$	0.082
	$R=$	0.915	$R=$	0.676	$R=$	0.904
Pseudo-segundo orden	$q_e=$	0.046	$q_e=$	0.000	$q_e=$	0.403
	$k=$	3.439	$k=$	345.653	$k=$	1.252
	$R=$	0.909	$R=$	0.577	$R=$	0.945
Elovich	$a=$	0.017	$a=$	0.105108	$a=$	0.920
	$b=$	105.263	$b=$	10.000	$b=$	14.815
	$R=$	0.957	$R=$	0.995	$R=$	0.790



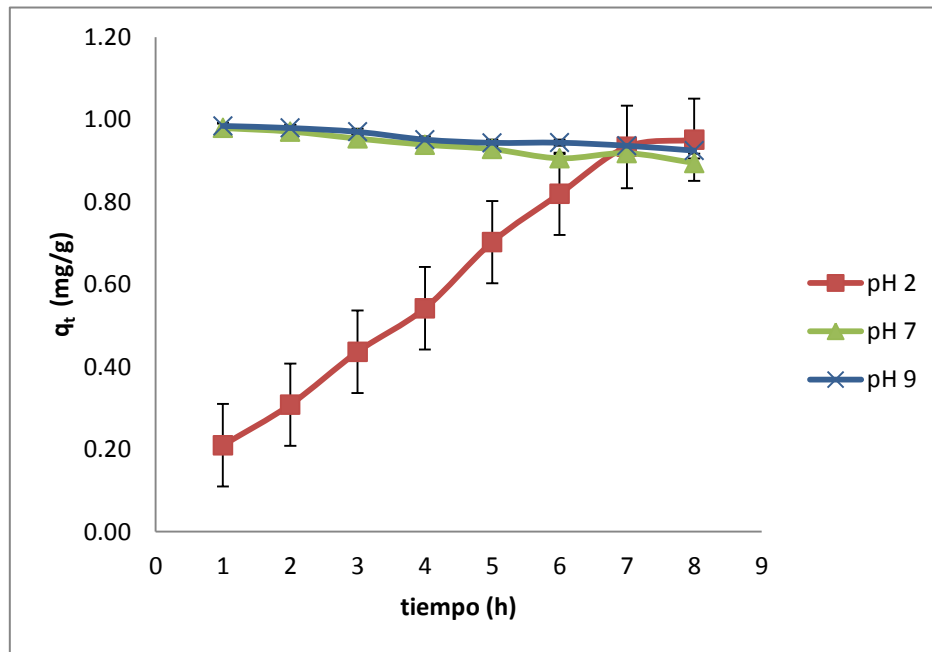
**Fig. IV. 19.** Constantes cinéticas de biosorción de cromo variando la concentración inicial de Cr (VI), ajustando los datos al modelo de Elovich.



**Fig. IV. 20.** Constantes cinéticas de biosorción de cromo variando la concentración inicial de Cr (VI), ajustando los datos al modelo de pseudo-segundo orden.

En la Fig.IV.18 se observa que los datos experimentales coinciden con la capacidad de la cáscara de membrillo para biosorber el metal, se muestra la diferencia de biosorción al variar la concentración inicial de Cr (VI). Asimismo, se aprecia en la Fig.IV.19 y Fig.IV.20 dicha diferencia ya que los datos correspondientes a las concentraciones de 1 y 10 mg/L se ajustan mejor al modelo de Elovich, mientras que los datos de la concentración inicial de 20 mg/L se ajusta al modelo de pseudo-segundo orden, siendo esta última concentración con la que se obtuvieron mejores resultados en la biosorción. Se puede asumir que al incrementar la concentración inicial de Cr (VI) el proceso se lleva a cabo por quimisorción pero con enlaces más débiles que a concentraciones de 1 y 10 mg/L de acuerdo a lo observado en los modelos de pseudo-segundo orden y de Elovich.

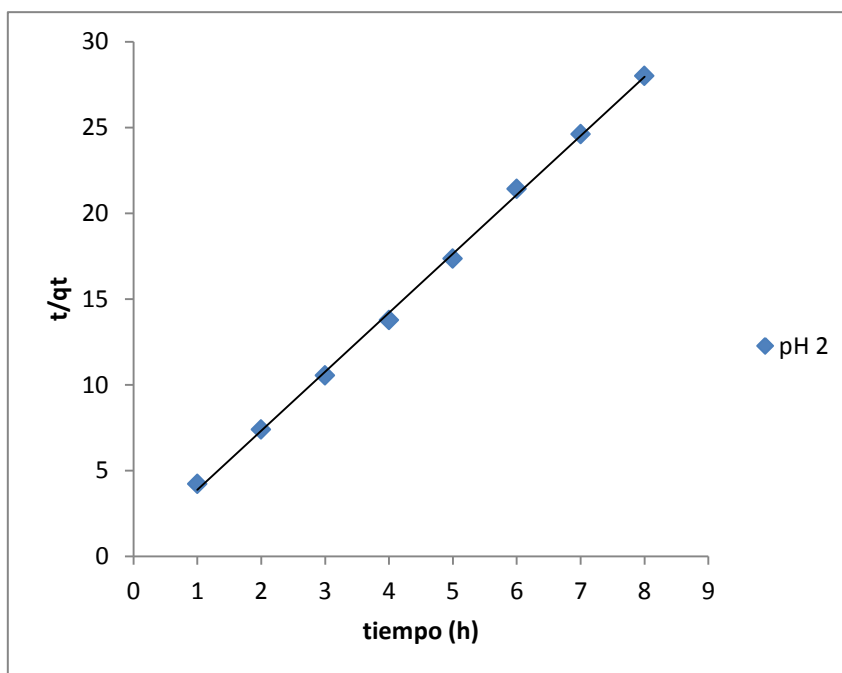
#### IV.5.3. Capacidad de biosorción de cromo variando el pH



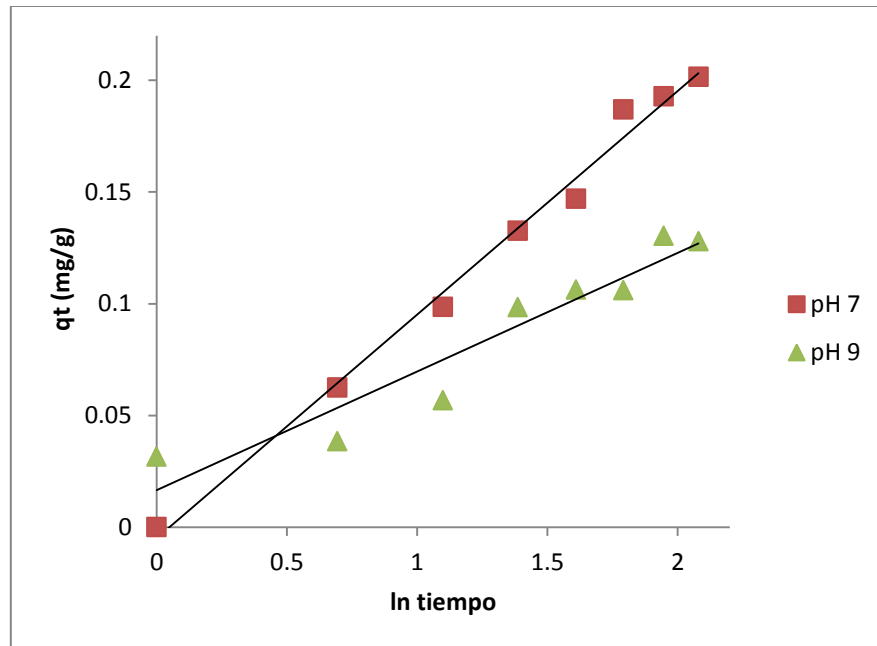
**Fig. IV. 21.** Capacidad de biosorción ( $q_t$ ) de cromo como una función del tiempo a diferentes valores de pH.

**Tabla IV. 6.** Constantes cinéticas de biosorción de cromo variando el pH de la solución.

Modelo	pH 2		pH 7		pH 9	
Lagergren	$q_e=$	0.256	$q_e=$	0.001	$q_e=$	0.030
	$K_L=$	0.018	$K_L=$	0.802	$K_L=$	0.212
	R=	0.658	R=	0.676	R=	0.934
Pseudo-segundo orden	$q_e=$	0.291	$q_e=$	0.000	$q_e=$	0.346
	k=	26.838	k=	345.653	k=	0.228
	R=	0.999	R=	0.577	R=	0.729
Elovich	a=	3712.946	a=	0.105	a=	0.073
	b=	48.544	b=	10.000	b=	18.832
	R=	0.837	R=	0.995	R=	0.952



**Fig. IV. 22.** Constantes cinéticas de biosorción de cromo variando el pH, ajustando los datos al modelo de pseudo-segundo orden.



**Fig. IV. 23.** Constantes cinéticas de biosorción de cromo variando el pH, ajustando los datos al modelo de Elovich.

En la Fig.IV.21 se observa que los datos experimentales coinciden con la capacidad de la cáscara de membrillo para biosorber el metal, se muestra la diferencia de biosorción al variar el pH de la solución. Asimismo, se aprecia en la Fig.IV.22 y Fig.IV.23 dicha diferencia ya que los datos correspondientes a los valores de pH de 7 y 9 se ajustan mejor al modelo de Elovich, mientras que los datos del valor de pH 2 se ajusta al modelo de pseudo-segundo orden, siendo que en medios ácidos de la solución se obtuvieron mejores resultados experimentales en la reducción y biosorción.

Esto demuestra que el modelo de pseudo-segundo orden (Tabla IV.6), es el que mejor se ajusta a los valores que demostraron mejor eficiencia y rapidez en el proceso de biosorción de cromo, así como que el proceso se lleva a cabo por quimisorción creando enlaces más fuertes a pH básicos entre el biosorbente y el cromo. Con base en los resultados obtenidos a los valores de pH ensayados se concluye lo siguiente:

- La capacidad y velocidad de remoción de cromo hexavalente se incrementó sensiblemente al disminuir el pH

- A pH bajo, la mayor parte de la remoción del Cr (VI) se debió a la reducción química del metal.
- La reducción de cromo se llevó a cabo en las primeras horas de contacto.
- El pH más adecuado para la biosorción de cromo por el material tratado fue de 2.
- Los modelos de pseudo segundo orden y Elovich describieron satisfactoriamente los perfiles de reducción de Cr (VI) y biosorción de cromo.

#### **IV.6. Isotermas de sorción**

El método más simple para determinar las constantes de las isotermas de dos parámetros, es transformar las variables de la isoterma para que la ecuación se convierta a su forma lineal, aplicando después una regresión lineal para obtener las constantes a partir de la pendiente y la ordenada.

##### **Isoterma de Langmuir**

El modelo de Langmuir fue originalmente desarrollado para representar la adsorción gas-sólido con carbón activo y ha sido generalmente utilizado para estudiar la sorción de un soluto desde una fase líquida. En este modelo, la atracción entre los iones del metal y la superficie del material sorbente se basa principalmente en fuerzas físicas (fuerzas electrostáticas o de Van der Waals) y en su aplicación se asume, por un lado, que la sorción ocurre en lugares específicos de la superficie del sorbente y por otro, que una vez el ión ocupa un lugar, no puede ocurrir posteriormente otra sorción en este mismo sitio (Davis *et al.*, 2003). La isoterma de Langmuir puede ser representada por la siguiente expresión:

$$q_e = \frac{b q_m C_e}{1 + b C_e} \dots\dots\dots \text{Ec. IV.6.1}$$

Dónde:

$q_e$  es la cantidad de ión metálico retenido por unidad de masa de sorbente, mg/g

$C_e$  es la concentración de equilibrio de ión metálico en la fase líquida, mg/L

$q_m$  y  $b$  son las constantes de Langmuir, relacionadas con la máxima capacidad de sorción para una monocapa completa, mg/g, y con la afinidad entre el sorbente y el sorbato, L/mg, respectivamente.

Esta ecuación puede ser linealizada de la siguiente forma

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m b} + \frac{C_e}{q_m} \dots \dots \dots \text{Ec. IV.6.2}$$

por lo representado  $C_e/q_e$  frente a  $C_e$ , se obtendría una línea recta de cuya pendiente y ordenada en el origen se determinarían los valores de los parámetros  $q_m$  y  $b$ .

**Isoterma de Freundlich**

En 1906 Freundlich, estudiando la sorción de un material en carbón de origen animal, encuentra una relación de tipo potencial entre el soluto sorbido y la concentración de equilibrio que puede ser expresada mediante la siguiente ecuación:

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \dots \dots \dots \text{Ec. IV.6.3}$$

Dónde:

$q_e$  y  $C_e$  tienen el mismo significado que en la isoterma de Langmuir

$K_F$  es la constante de equilibrio, (mg/g) (L/mg)<sup>1/n</sup>

$n$  es una constante relacionada con la afinidad entre el sorbente y el sorbato

Esta ecuación puede ser linealizada tomando logaritmos,

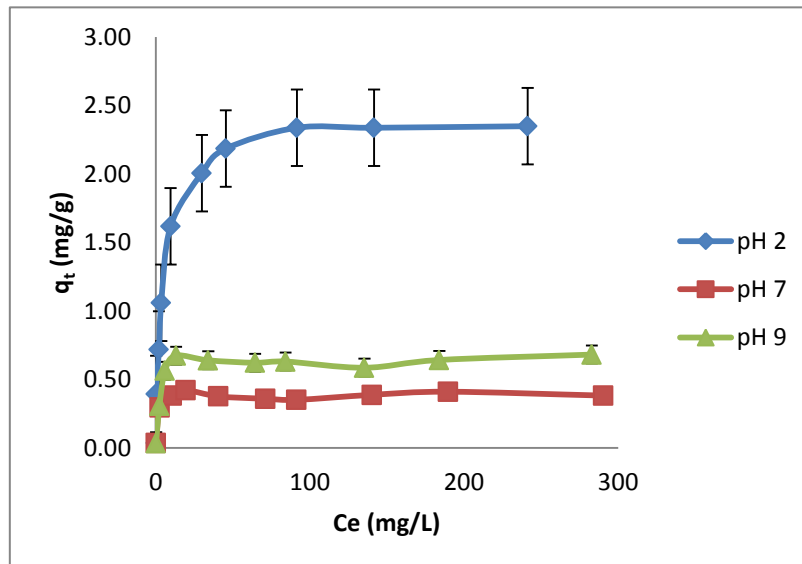
$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \dots \dots \dots \text{Ec. IV.6.4}$$

De forma que representando  $\log q_e$  frente a  $\log C_e$  de los valores de la pendiente y la ordenada en el origen se obtendrían los parámetros de la isoterma de Freundlich,  $K_F$  y  $n$ .

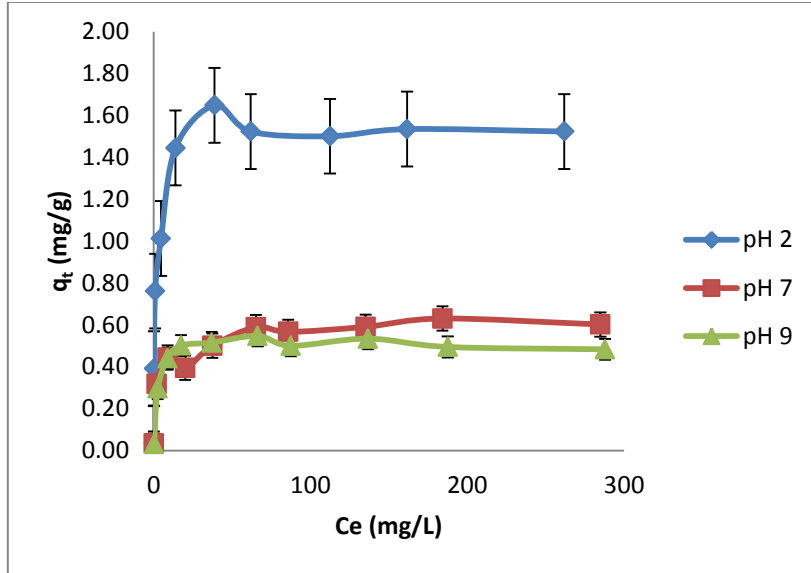
Este modelo de Freundlich supone que la superficie del sorbente es heterogénea y que los sitios de sorción tienen distintas afinidades, en primer lugar se ocupan las posiciones de mayor afinidad y posteriormente se van ocupando el resto; así mismo, en su aplicación se asume también que la unión es de tipo físico.

#### IV.6.1. Isotermas de reducción de Cr (VI) a Cr (III)

Los resultados de las isotermas de reducción de cromo hexavalente se analizaron variando la concentración inicial a diferentes pH (2, 7 y 9), se tomaron muestras a los tiempos de 1 y 8 h. Estos se muestran en las figuras IV.24 y IV.25 respectivamente.



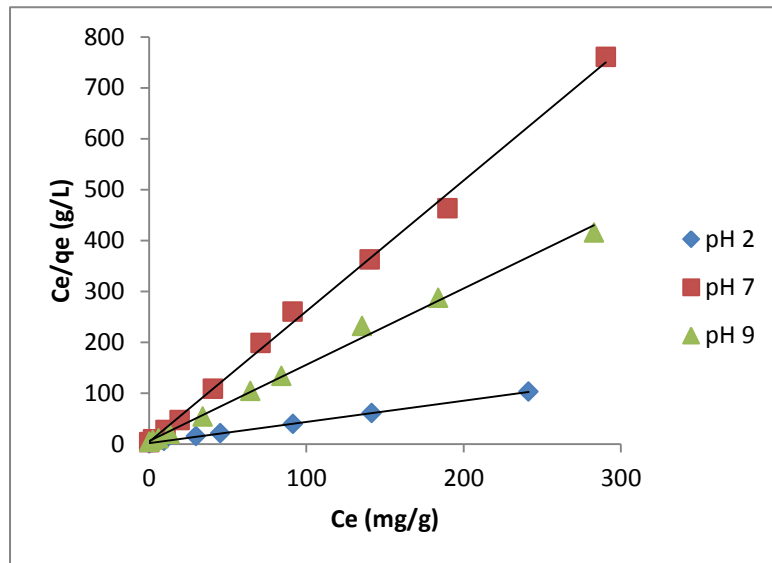
**Fig. IV. 24.** Isotermas de reducción de Cr (VI) a diferente pH, al tiempo de 1 h.



**Fig. IV. 25.** Isothermas de reducción de Cr (VI) a diferente pH, al tiempo de 8 h.

**Langmuir**

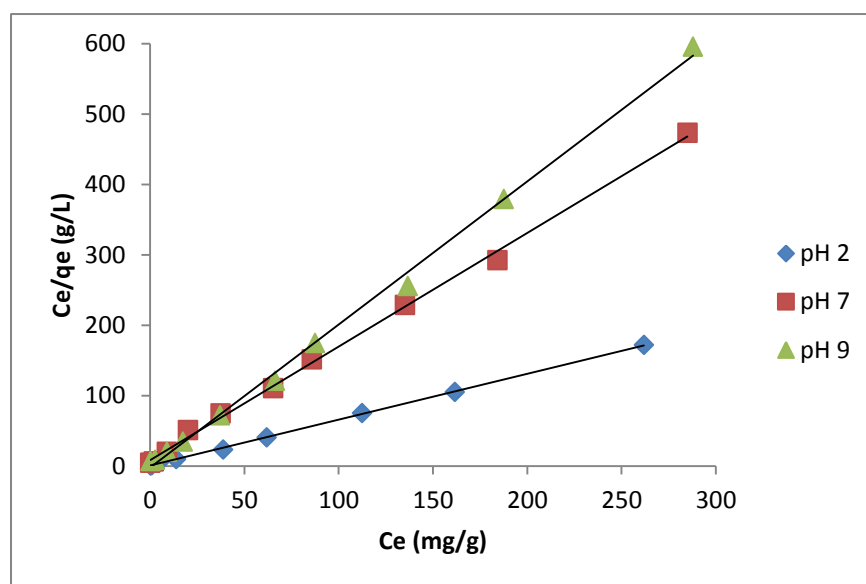
En las Fig. IV.26 y Fig.IV.27 se han representado el ajuste de los datos experimentales a la isoterma de Langmuir para los tres valores de pH ensayados a los tiempos de 1 y 8 horas respectivamente, y en la tabla IV.7 y IV.8 los valores obtenidos para los parámetros de este modelo.



**Fig. IV. 26.** Isothermas de reducción de Cr (VI) a tiempo de 1 h, ajustando los datos al modelo de Langmuir.

**Tabla IV. 7.** Parámetros del modelo de Langmuir para los datos de reducción de Cr (VI), obtenidos al tiempo de 1 h.

pH	$q_m$ , mg/g	b, L/mg	$r^2$
2	2.395	4.132	0.9996
7	0.389	1.461	0.9970
9	0.667	3.806	0.9954



**Fig. IV. 27.** Isotermas de reducción de Cr (VI) a tiempo de 8 h, ajustando los datos al modelo de Langmuir.

**Tabla IV. 8.** Parámetros del modelo de Langmuir para los datos de reducción de Cr (VI), obtenidos al tiempo de 8 h.

pH	$q_m$ , mg/g	b, L/mg	$r^2$
2	1.534	1.057	0.9996
7	0.620	5.255	0.9979
9	0.492	1.170	0.9976

El modelo de Langmuir reproduce de forma aceptable los resultados experimentales, como se pone de manifiesto por los valores de  $r^2$  obtenidos, sobre todo a pH de 2. Se observa como a medida que disminuye el pH, la capacidad máxima de sorción,  $q_m$ , se eleva de forma significativa alcanzando un valor de 2.395 mg/g al tiempo de 1 hora y de 1.534 mg/g a la hora 8, a pH de 2. Así mismo, el valor de  $b$  también aumenta al disminuir el valor de pH, especialmente cuando éste disminuye a un valor de 2. Estos resultados sugieren que un aumento en la acidez de la solución favorece la reducción de cromo; sin embargo, desde el punto de vista de su aplicación industrial, trabajar a pH ácidos supone un costo alto por lo que el proceso podría no ser rentable, sobre todo si se compara con otros materiales sorbente u otros sistemas de eliminación de metales pesados.

Los valores encontrados por otros investigadores para la capacidad máxima de sorción son muy diversos, dependiendo fundamentalmente del tipo de biosorbente empleado y de las condiciones de operación.

Las características esenciales de la isoterma de Langmuir pueden ser expresadas por una constante adimensional llamada factor de separación o parámetro de equilibrio,  $R_L$ , definida por la siguiente expresión:

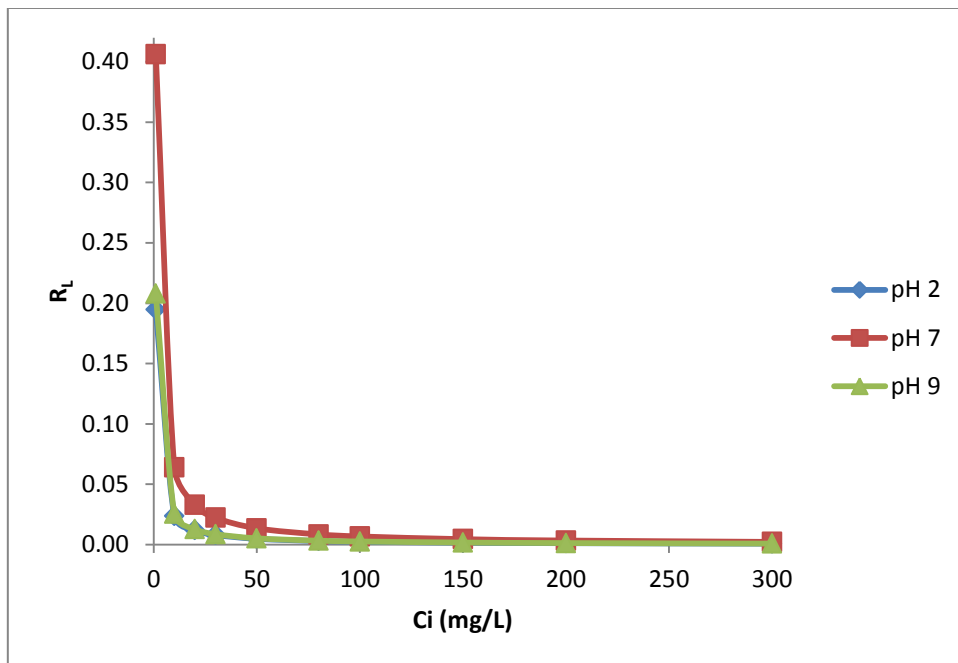
$$R_L = \frac{1}{1+b C_i} \dots\dots Ec. IV.6.5$$

Dónde:

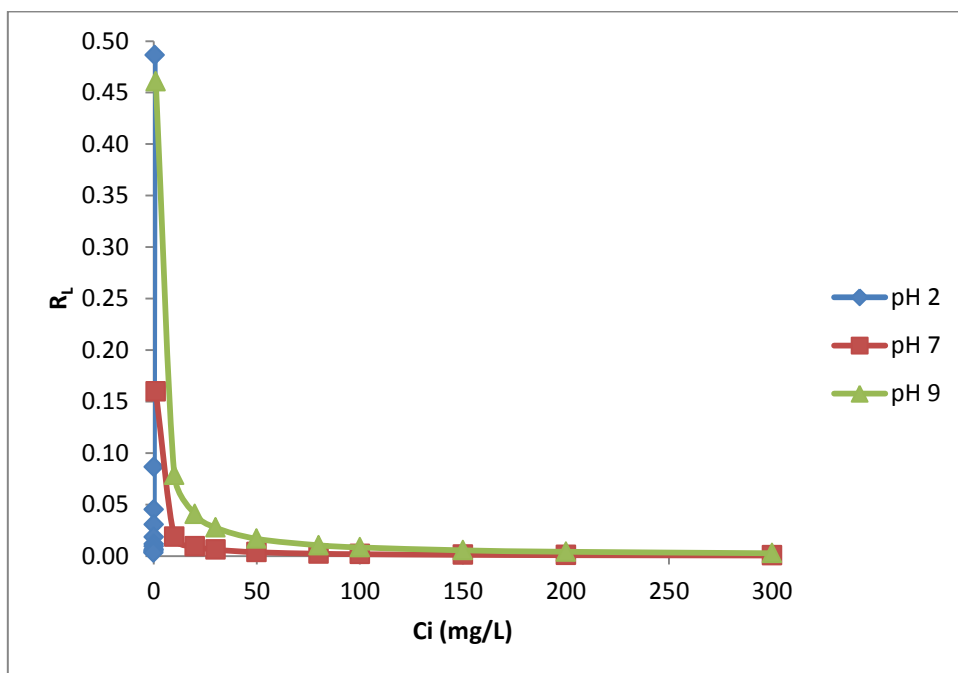
$b$  es la constante de Langmuir

$C_i$  es la concentración inicial de cromo, mg/L

La constante  $R_L$  indica el tipo de isoterma, de forma que para valores comprendidos entre 0 y 1 la sorción es favorable. En las Fig. IV. 28 y IV.29 se han representado los valores de  $R_L$  en los tiempos de 1 y 8 h respectivamente, en función de la concentración de cromo y para los tres valores de pH ensayados. Se observa como dichos valores se encuentran comprendidos entre 0 y 1 para todas las condiciones de operación empleadas lo que indica que la reducción de Cr (VI) con la cáscara de membrillo es un proceso favorable.



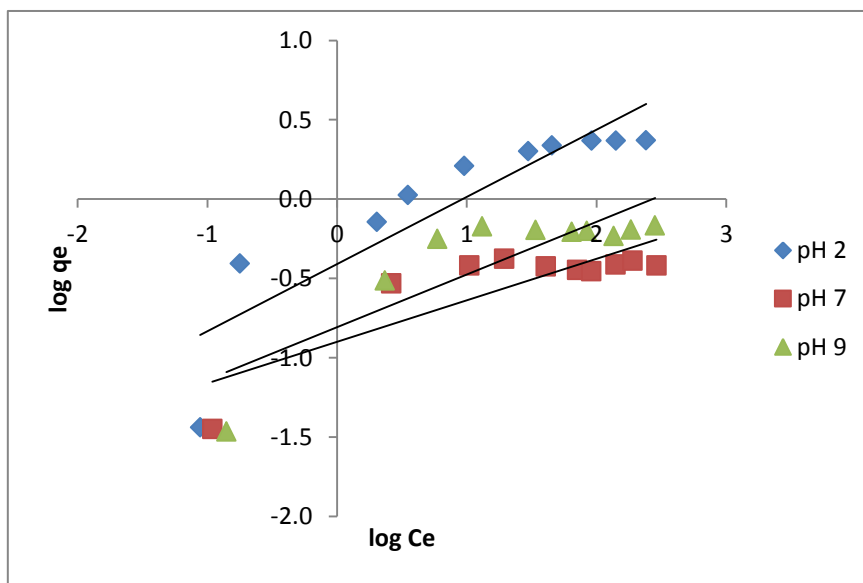
**Fig. IV. 28.** Valores de  $R_L$  para reducción de Cr (VI) en función de la concentración inicial de Cr (VI), al tiempo de 1 h.



**Fig. IV. 29.** Valores de  $R_L$  para reducción de Cr (VI) en función de la concentración inicial de Cr (VI), al tiempo de 8 h.

**Freundlich**

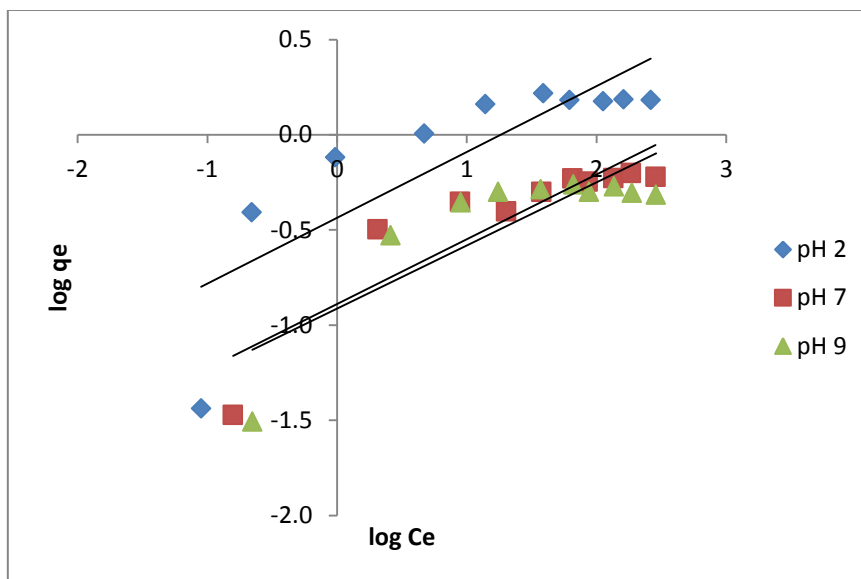
En la Fig. IV.30 y IV.31 se ha representado el ajuste de los datos experimentales a la isoterma de Freundlich para los tres valores de pH ensayados y los tiempos de 1 y 8 horas respectivamente. Asimismo, en la Tabla IV.9 y IV.10 los valores obtenidos para los parámetros de este modelo.



**Fig. IV. 30.** Isothermas de reducción de Cr (VI) a tiempo de 1 h, ajustando los datos al modelo de Freundlich.

**Tabla IV. 9.** Parámetros del modelo de Freundlich para los datos de reducción de Cr (VI), obtenidos al tiempo de 1 h.

pH	$K_F, (mg/g)(L/mg)^{1/n}$	n	$r^2$
2	2.650	2.566	0.7855
7	1.828	7.941	0.701
9	2.147	6.427	0.7184



**Fig. IV. 31.** Isothermas de reducción de Cr (VI) a tiempo de 8 h, ajustando los datos al modelo de Freundlich.

**Tabla IV. 10.** Parámetros del modelo de Freundlich para los datos de reducción de Cr (VI), obtenidos al tiempo de 8 h.

pH	$K_F, (mg/g)(L/mg)^{1/n}$	n	$r^2$
2	1.006	1.781	0.1853
7	1.004	3.745	0.2201
9	1.003	3.675	0.1335

Como se pone de manifiesto por los valores de  $r^2$  obtenidos, el modelo de Freundlich no reproduce de forma aceptable los resultados experimentales, ya que son muy inferiores a los hallados por el modelo de Langmuir, lo que está de acuerdo con lo indicado por varios investigadores (Aravindhan *et al.*, 2004; Ibañez y Umetsu, 2004; Lyubchik *et al.*, 2004).

Así mismo, se observa que el valor de n es próximo a 7.941 y 3.745 en los tiempos de contacto de 1 y 8 horas respectivamente, aunque disminuye al aumentar la acidez, mientras  $K_F$  aumenta ligeramente a medida que se disminuye el valor de pH;

por otra parte, un valor de  $1/n$  comprendido entre 0.1 y 1.0, como ocurre en este caso para los tres valores de pH, indica que el proceso de reducción es favorable, tanto para la hora 1 como para la hora 8.

#### IV.6.2. Isotermas de biosorción de Cromo

Los resultados de las isotermas de biosorción de cromo se analizaron variando la concentración inicial a diferentes pH (2, 7 y 9), se tomaron muestras a los tiempos de 1 y 8 horas. Estos se muestran en las figuras IV.32 y IV.33 respectivamente:

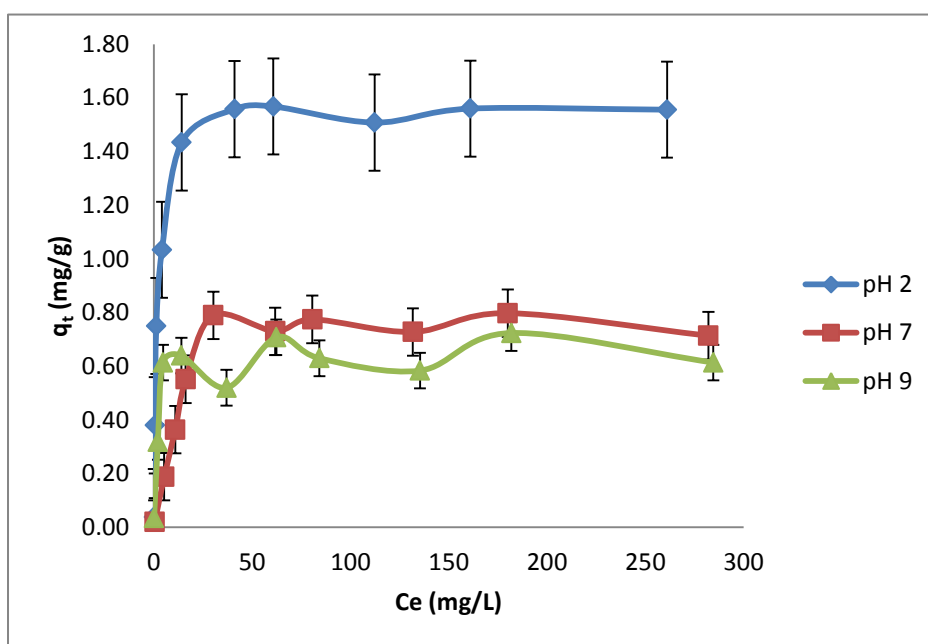
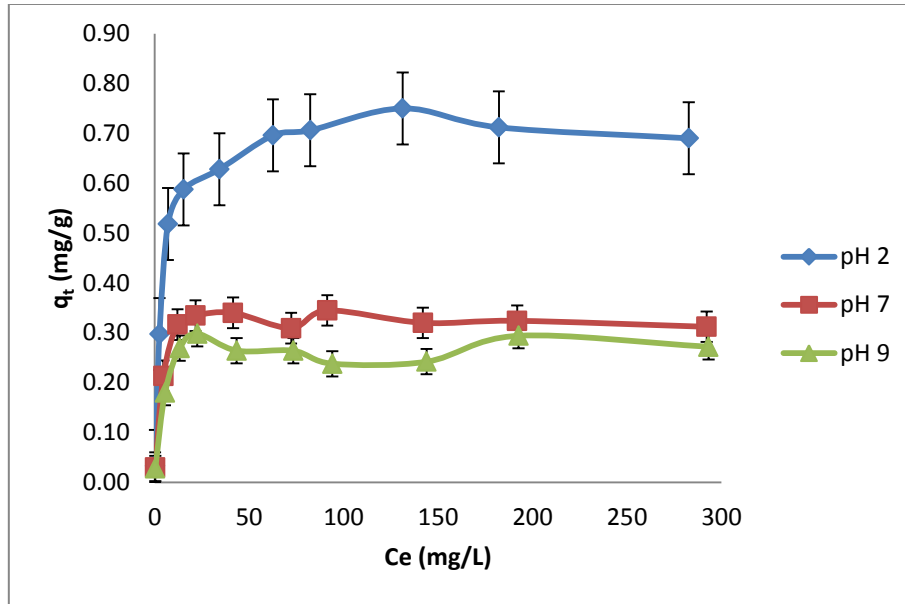


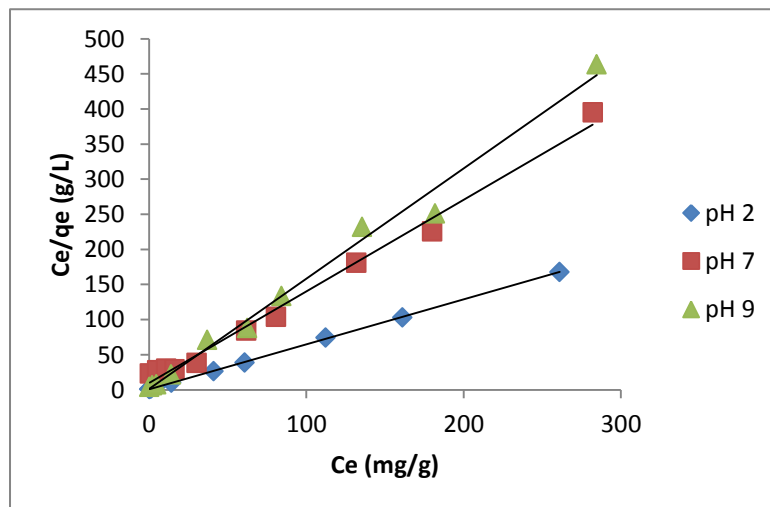
Fig. IV. 32. Isotermas de biosorción de cromo a diferente pH, al tiempo de 1 h.



**Fig. IV. 33.** Isothermas de biosorción de cromo a diferente pH, al tiempo de 8 h.

**Langmuir**

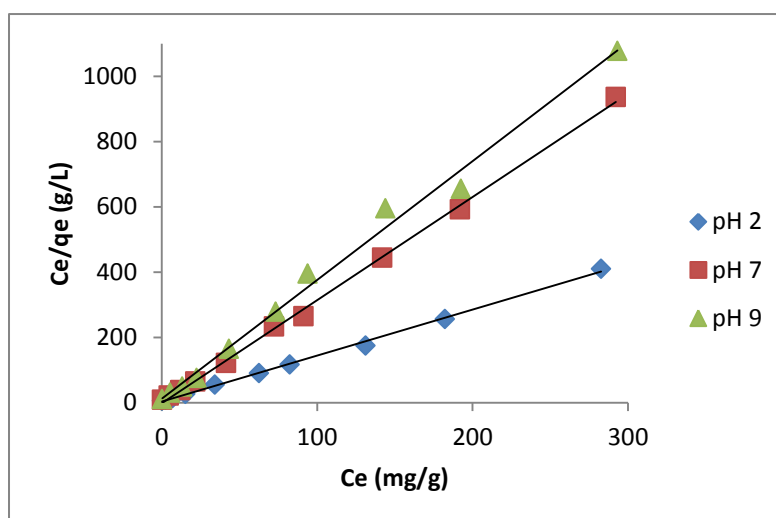
En las Fig. IV.34 y Fig.IV.35 se han representado el ajuste de los datos experimentales a la isoterma de Langmuir para los tres valores de pH ensayados a los tiempos de 1 y 8 horas respectivamente, y en la tabla IV.11 y IV.12 los valores obtenidos para los parámetros de este modelo.



**Fig. IV. 34.** Isothermas de biosorción de cromo a tiempo de 1 h, ajustando los datos al modelo de Langmuir.

**Tabla IV. 11.** Parámetros del modelo de Langmuir para los datos de biosorción de cromo, obtenidos al tiempo de 1 h.

pH	$q_m$ , mg/g	b, L/mg	$r^2$
2	1.564	1.379	0.9998
7	0.766	7.376	0.9904
9	0.637	0.869	0.9894



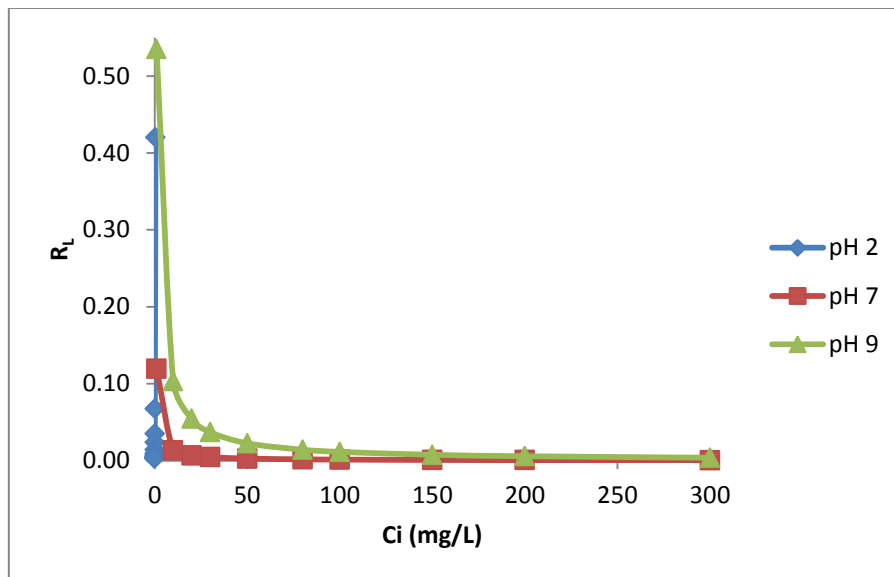
**Fig. IV. 35.** Isothermas de biosorción de cromo a tiempo de 8 h, ajustando los datos al modelo de Langmuir.

**Tabla IV. 12.** Parámetros del modelo de Langmuir para los datos de biosorción de cromo, obtenidos al tiempo de 8 h.

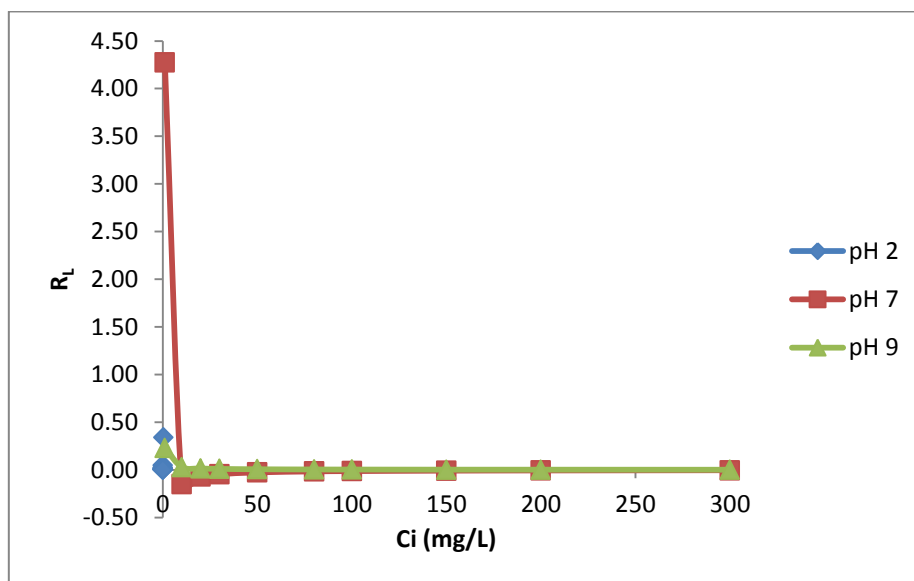
pH	$q_m$ , mg/g	b, L/mg	$r^2$
2	0.709	1.937	0.9982
7	0.316	-0.766	0.9986
9	0.275	3.385	0.9919

El modelo de Langmuir reproduce de forma aceptable los resultados experimentales, como se pone de manifiesto por los valores de  $r^2$  obtenidos, sobre todo a pH de 2. Se observa como a medida que disminuye el pH, la capacidad máxima de sorción,  $q_m$ , se eleva de forma significativa alcanzando un valor de 1.564 mg/g al tiempo de 1 hora y de 0.709 mg/g a la hora 8, a pH de 2. Así mismo, el valor de  $b$  también aumenta al disminuir el valor de pH, especialmente cuando éste se decremента a un valor de 2. Estos resultados sugieren que un aumento en la acidez de la solución favorece la biosorción de cromo; sin embargo, desde el punto de vista de su aplicación industrial, trabajar a pH ácidos supone un costo alto por lo que el proceso podría no ser rentable, sobre todo si se compara con otros materiales sorbentes u otros sistemas de eliminación de metales pesados. El que los datos se ajusten satisfactoriamente al modelo de Langmuir sugiere que la atracción entre los iones del metal y la superficie del material sorbente se basa principalmente en fuerzas de Van der Waals y en su aplicación se asume, por un lado, que la sorción ocurre en lugares específicos de la superficie del sorbente y por otro, que una vez el ión ocupa un lugar, no puede ocurrir posteriormente otra sorción en este mismo sitio (Davis *et al.*, 2003)

La constante  $R_L$  indica el tipo de isoterma, de forma que para valores comprendidos entre 0 y 1 la sorción es favorable. En las Fig. IV.36 y IV.37 se han representado los valores de  $R_L$  en los tiempos de 1 y 8 horas, en función de la concentración de cromo y para los tres valores de pH ensayados. Se observa como dichos valores se encuentran comprendidos entre 0 y 1 para todas las condiciones de operación empleadas (con la única excepción a pH 7 con una concentración inicial de 1 mg/L, con un valor de 4.275 a las 8 h) lo que indica que la biosorción de cromo con la cáscara de membrillo es un proceso favorable.



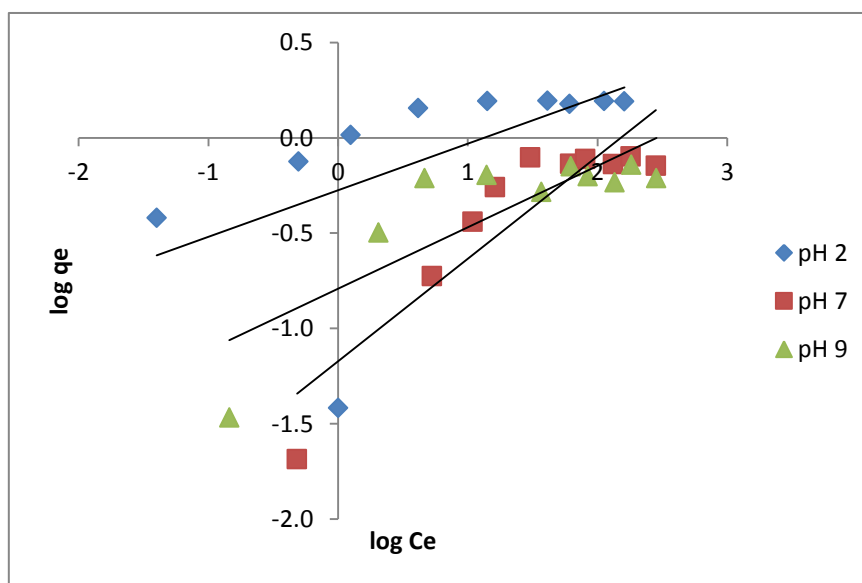
**Fig. IV. 36.** Valores de  $R_L$  para biosorción de cromo en función de la concentración inicial de Cr (VI), al tiempo de 1 h.



**Fig. IV. 37.** Valores de  $R_L$  para biosorción de cromo en función de la concentración inicial de Cr (VI), al tiempo de 8 h.

### Freundlich

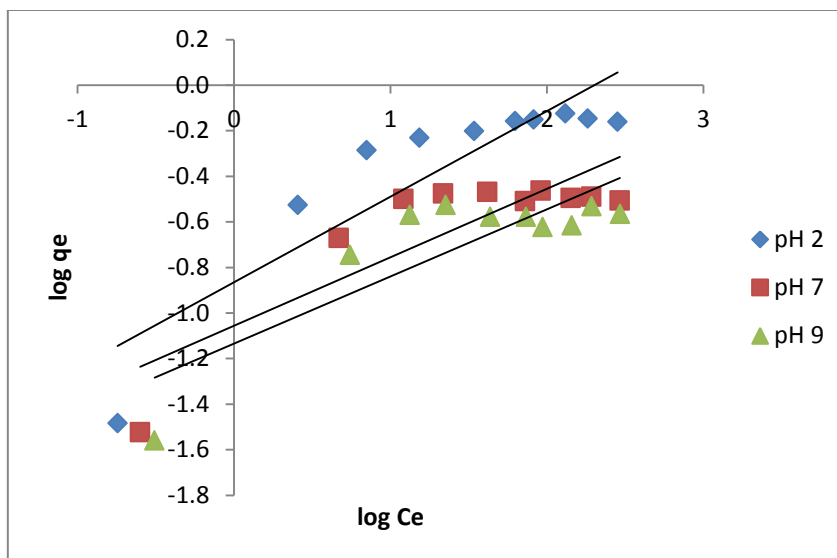
En la Fig. IV.38 y IV.39 se ha representado el ajuste de los datos experimentales a la isoterma de Freundlich para los tres valores de pH ensayados y los tiempos de 1 y 8 horas respectivamente. Asimismo, en la Tabla IV.13 y IV.14 los valores obtenidos para los parámetros de este modelo.



**Fig. IV. 38.** Isotermas de biosorción de cromo a tiempo de 1 h, ajustando los datos al modelo de Freundlich.

**Tabla IV. 13.** Parámetros del modelo de Freundlich para los datos de biosorción de cromo, obtenidos al tiempo de 1 h.

pH	$K_F, (\text{mg/g})(\text{L/mg})^{1/n}$	n	$r^2$
2	1.006	1.789	0.1961
7	1.006	3.860	0.2216
9	1.004	3.092	0.1461



**Fig. IV. 39.** Isotermas de biosorción de cromo a tiempo de 8 h, ajustando los datos al modelo de Freundlich.

**Tabla IV. 14.** Parámetros del modelo de Freundlich para los datos de biosorción de cromo, obtenidos al tiempo de 8 h.

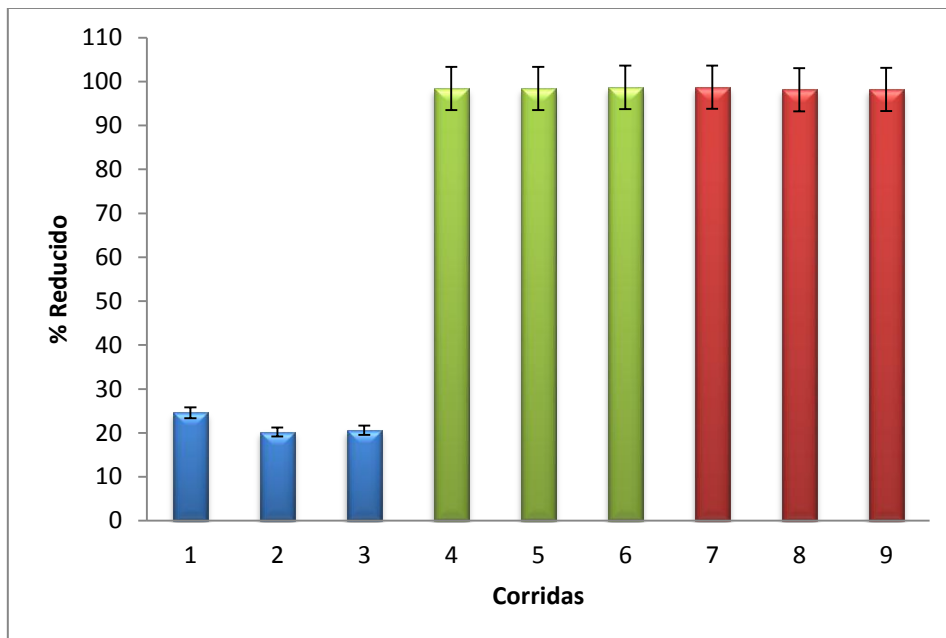
pH	$K_F, (mg/g)(L/mg)^{1/n}$	n	$r^2$
2	1.004	3.183	0.1902
7	1.003	5.195	0.1269
9	1.003	6.268	0.1411

Como se pone de manifiesto por los valores de  $r^2$  obtenidos, el modelo de Freundlich no reproduce de forma aceptable los resultados experimentales, ya que son muy inferiores a los hallados por el modelo de Langmuir. Así mismo, se observa que el valor de n es próximo a 3.86 y 6.268 a los tiempos de contacto de 1 y 8 h respectivamente, aunque disminuye al aumentar la acidez, mientras  $K_F$  aumenta ligeramente a medida que se disminuye el valor de pH; por otra parte, un valor de  $1/n$  comprendido entre 0.1 y 1.0, como ocurre en este caso para los tres valores de pH, indica que el proceso de biosorción es favorable, tanto para la hora 1 como para la hora 8.

**IV.7. Diseño experimental 3<sup>k</sup> de remoción****Tabla IV. 15.** Resultados del diseño experimental 3<sup>2</sup>.

No. de corrida	A	B	T °C	pH	% Retirado
1	-1	-1	25	2	24.5847
2	0	-1	35	2	20.2250
3	1	-1	40	2	20.6111
4	-1	0	25	7	98.4453
5	0	0	35	7	98.4359
6	1	0	40	7	98.6619
7	-1	1	25	9	98.6996
8	0	1	35	9	98.1158
9	1	1	40	9	98.1723

De los resultados obtenidos del diseño experimental, en el cual se variaron los parámetros de temperatura y pH, se puede observar que el peor escenario se obtiene en las combinaciones con pH 2, los cuales entran en el rango del 60 %, mientras que se obtuvieron los mejores porcentajes con pH 9 por encima del 98% reducido. De la combinación de ambos parámetros tenemos un porcentaje de 62.7011 para pH 2 con una temperatura de 35 °C y 99.1865% (Tabla IV.15) reducido para pH 9 y una temperatura de 25 °C. Con esto se puede apreciar que se obtienen los mejores resultados a temperatura ambiente y con pH básico (Fig. IV.40), lo cual es favorable debido a que son las condiciones a las que se encuentran la mayoría de los efluentes. Esto facilita su aplicación y contribuye a la economía de cualquier proyecto para el saneamiento de las aguas residuales que contengan Cr (VI).



**Fig. IV. 40.** Resultados de las distintas corridas del diseño experimental.

## CONCLUSIONES

- Las cáscaras de membrillo, utilizadas como biosorbentes en un sistema por lotes, presentan capacidad de reducción de Cr (VI) y biosorción de cromo.
- La eliminación de Cr (VI) en un sistema por lotes se produce por un efecto combinado de biosorción por la cáscara de membrillo y de reducción del Cr (VI).
- La biosorción de Cr (VI) es altamente dependiente del pH del medio, debido a que los grupos activos del biosorbente son protonados adquiriendo carga positiva, biosorbiendo así especies cargadas negativamente.
- El estudio cinético de reducción mostró que la cáscara de membrillo es capaz de reducir el Cr (VI) a Cr (III) en tiempos de contacto de 1 hora.
- El parámetro que influye mayormente en el proceso de reducción de Cr (VI) es la concentración inicial del Cr (VI), ya que al incrementar la concentración inicial de Cr (VI) la reducción de Cr (VI) disminuye.
- El estudio cinético de biosorción mostró que el porcentaje de cromo retirado aumenta con el tiempo de contacto, alcanzándose un valor máximo a las 6 horas.
- El parámetro que influye mayormente en el proceso de biosorción es la acidez de la solución, ya que se alcanzó la máxima biosorción en la primera hora cuando se trabajó con pH de 2.
- La reducción de Cr (VI) se favorece al disminuir la dosis de biosorbente, se asume que es por la aglomeración del material debido a sus características gelificantes.
- El modelo de pseudo segundo orden es el que mejor reproduce la cinética de biosorción de cromo y de reducción del Cr (VI) a Cr (III), por lo que el mecanismo que controla la velocidad de biosorción del metal podría ser de tipo químico.
- El modelo de Langmuir es el que mejor reproduce el equilibrio de reducción de Cr (VI) y biosorción del cromo, por lo que se asume que la sorción ocurre en lugares específicos de la superficie del sorbente y que una vez el ión ocupa un lugar, no puede ocurrir posteriormente otra sorción en este mismo sitio.

**BIBLIOGRAFÍA**

Abbas, Mazhar, Raziya Nadeem, Muhammad Nadeem Zafar, y Mamoona Arshad. «Biosorption of Chromium (III) and Chromium (VI) by Untreated and Pretreated *Cassia fistula* Biomass from Aqueous Solutions.» *Water Air Soil Pollut*, nº 191 (2008): 139–148.

Acosta, Ismael, Viviana López, Elida Coronado, Juan F. Cárdenas, y Victor M. Martínez. «Remoción de Cromo (VI) en Solución Acuosa por la Biomasa de Cáscara de Tamarindo (*Tamarindus indica*).» *BioTecnología* 14, nº 3 (2010): 11-23.

Alma Rosa Netzahuatl-Muñoz, Gabriela Pineda-Camacho, Blanca Estela Barragán-Huerta y Eliseo Cristiani-Urbina. «Remoción de cromo hexavalente y cromo total por la corteza de *Pyrus communis*.» *cnic.edu* 26, nº 4 (2010): 8-13.

Anbia, Mansoor, y Nourali Mohammadi. «A fast and efficient method for the removal of hexavalent chromium from aqueous solutions.» *J Porous Mater*, nº 18 (2011): 13–21.

Anirudhan, T. S., y P. G. Radhakrishnan. «Thermodynamics of chromium(III) adsorption onto a cation exchanger derived from saw dust of Jack wood.» *Environmental Chemistry Letters*, nº 9 (2011): 121–125.

Belala, Zohra, Mejdí Jeguirim, Meriem Belhachemi, Fatima Addoun, y Gwenaeïlle Trouve. «Biosorption of copper from aqueous solutions by date stones and palm-trees waste.» *Environmental Chemistry Letters*, nº 9 (2011): 65–69.

Carvalho, Hudson Wallace Pereira, Ana P. L. Batista, Peter Hammer, Gustavo H. P. Luz, y Teodorico C. Ramalho. «Removal of metal ions from aqueous solution by chelating polymeric hydrogel.» *Environmental Chemistry Letters*, nº 8 (2010): 343–348.

Chunhua XU1, 2, Dandan Cheng, Baoyu Gao, Zhilei Yin, Qinyan Yue, y Xian Zhao. «Preparation and characterization of  $\beta$ -FeOOH-coated sand and its adsorption of Cr(VI) from aqueous solutions.» *Environmental Science Engineering*. 6, nº 4 (2012): 455–462.

Cobos, Oscar Fabián Higuera, Luis Carlos Florez García, y Juan Felipe Arroyave Londoño. «Estudio de la biosorción de cromo con hoja de café (Studying chromium biosorption using *arabica coffee* leaves).» *Revista Ingeniería e Investigación* 29, nº 2 (2009 ): 59-64.

Gadd, Geoffrey Michael. «Biosorption: critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment.» *J Chem Technol Biotechnol: Biosorption: a critical review* 84 (2009): 13–28.

Gromboni, Caio F., George L. Donati, Wladiana O. Matos, Eduardo F. A. Neves, Ana Rita A. Nogueira, y Joaquim A. Nóbrega. «Evaluation of metabisulfite and a commercial steel wool for removing chromium(VI) from wastewater.» *Environmental Chemistry Letters*, nº 8 (2010): 73–77.

Gupta, Vinod Kumar, Imran Ali, Tawfik A. Saleh, M. N. Siddiqui, y Shilpi Agarwal. «Chromium removal from water by activated carbon developed from waste rubber tires.» *Environmental Science Pollution* 5, nº 8 (2012): 21-28.

IMTA. «Estrategia general para el rescate ambiental y sustentabilidad de la cuenca Lerma-Chapala.» Informe Final, Instituto Mexicano de Tecnología del Agua, México, (2009), 133-166.

Muñoz, Alma Rosa Netzahuatl. «Selección y caracterización de un biomaterial capaz de remover cromo hexavalente y cromo total de soluciones acuosas.» Tesis doctoral, Escuela Nacional de Ciencias Biológicas, Instituto Politécnico Nacional, México, D.F., (2009), 104-117.

Mustafa, Syed, Tauqeer Ahmad, Abdul Naeem, Khizar Hussain Shah, y Muhammad Waseem. «Kinetics of Chromium Ion Removal from Tannery Wastes Using Amberlite IRA-400 Cl<sup>-</sup> and its Hybrids.» *Water Air Soil Pollut*, nº 210 (2010): 43–50.

Nagpal, Uma M. K., Ashok V. Bankar, Namdeo J. Pawar, Balu P. Kapadnis, y Smita S. Zinjarde. «Equilibrium and Kinetic Studies on Biosorption of Heavy Metals by Leaf Powder of Paper Mulberry (*Broussonetia papyrifera*).» *Water Air Soil Pollut*, nº 215 (2011): 177–188.

Owlad, Mojdeh, Mohamed Kheireddine Aroua, Wan Ashri Wan Daud, y Saeid Baroutian. «Removal of Hexavalent Chromium-Contaminated Water and Wastewater: A Review.» *Water Air Soil Pollut*, nº 200 (2009): 59–77.

Pérez, Rigoberto Martínez, Diana Carina Bautista Mata, Patricia Sandoval Ibarra, Juan F. Cárdenas González, Víctor Manuel Martínez Juárez, y Ismael Acosta Rodríguez. «Remoción y reducción de cromo VI en solución por la cáscara de Lichee (*Litchi chinensis* Soon).» Tesis maestría, Geoquímica ambiental, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, México,(2009), 63-69.

Rajeshwari, Kamaraj, Muthukannan Satheesh Kumar, y Nooruddin Thajuddin. «Adsorption isotherms for Cr (VI) by two immobilized marine cyanobacteria.» *Ann Microbiology*, nº 62 (2012): 241–246.

## BIBLIOGRAFÍA

Ramírez-Díaz, Martha, Héctor Riveros-Rosas, Jesús Campos-García, y Carlos Cervantes. «Reducción bacteriana de cromo hexavalente: mecanismos y aplicaciones.» *Revista de Educación Bioquímica* 28, n° 3 (2009): 73-79.

Rudzinski, W., & Plazinski, W.. «How does mechanism of biosorption determine the differences between the initial and equilibrium adsorption states? » *Springer: Adsorption*, (2010), 34(16), 55–59

Valdivia, Flores, Nicole Andrea - Sepúlveda Sepúlveda, y Eduardo Alejandro. «Biosorción de cobre (II) y cromo (VI) de aguas contaminadas usando quitosano.» Tesis doctoral, Colegio Almendral, La Florida, Estados Unidos, (2009), 43-65.

Vieira, Angelica Marquetotti Salcedo, y otros. «Use of *moringa oleifera* seed as a natural adsorbent for wastewater treatment.» *Water Air Soil Pollut* 206 (2010): 273–281.

Villalobos-Castañeda, Benjamín. «Metales pesados y arsénico en la columna de agua y sedimento en el meandro del Río Lerma, La Piedad, Michoacán.» Tesis Doctoral, Instituto de Investigaciones Agropecuarias y forestales, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Morelia, (2011), 25-40.

Zhi-hui, Yang, Wang Bing, Chai Li-yuan, Wang Yun-yan, Wang Hai-ying, y Su Chang-qing. «Removal of Cr(III) and Cr(VI) from aqueous solution by adsorption on sugarcane pulp residue.» *J. Center South University Technology*, n° 16 (2009): 0101–0107.

## APÉNDICES

### **A.1. Equipo**

Componentes del sistema de medición para cromo hexavalente en agua residual:

- Espectrofotómetro ultravioleta-visible
- Balanza analítica calibrada
- Material volumétrico calibrado
- Estufa

### **A.2. Reactivos y patrones**

- Acetona ( $C_3H_6O$ )
- Ácido nítrico concentrado ( $HNO_3$ )
- Ácido sulfúrico concentrado ( $H_2SO_4$ )
- Dicromato de potasio ( $K_2Cr_2O_7$ )
- 1.5 Difenilcarbazida ( $C_{13}H_{14}N_4O$ )
- Disolución de difenilcarbazida (5 mg/mL): Se pesa aproximadamente y con precisión 250 mg de difenilcarbazida y se disuelve en 50 mL de acetona.
- Disolución madre de cromo (500 mg/L): Se dejan secar aproximadamente 2 g de dicromato de potasio en el horno a  $105^\circ C$  por 1 h, se deja enfriar en el desecador. Se pesan aproximadamente y con precisión 141.4 mg de dicromato de potasio, se disuelve con agua y se afora a 100 mL.
- Disolución estándar de Cr (VI) 5 mg/L: Se adiciona una alícuota de 1 mL de la disolución madre de cromo VI a un matraz volumétrico de 100 mL y se afora con agua.
- Disolución de ácido sulfúrico 0.2 N: Se agregan 5.6 mL de ácido sulfúrico concentrado a un matraz que contenga 500 mL de agua, se mezcla y se deja enfriar a temperatura ambiente. Posteriormente se diluye con 1 L de agua.

### **A.3. Preparación de las soluciones**

Disolución madre de cromo (500 mg/L): Se dejan secar aproximadamente 2 g de  $K_2Cr_2O_7$  en el horno a 105°C por 1 h, se deja enfriar en el desecador. Se pesan aproximadamente y con precisión 141.4 mg de dicromato de potasio, se disuelve con agua y se afora a 100 mL.

Disolución estándar de Cr (VI) 5 mg/L: Se adiciona una alícuota de 1 mL de la disolución madre de cromo VI a un matraz volumétrico de 100 mL y se afora con agua.

### **A.4. Preparación de la biomasa**

La biomasa (cáscaras de membrillo), proporcionada por la fábrica de dulces tradicionales “La Estrella Dorada”, ubicada en Jesús Urbina No. 6, Col. Chapultepec Ote. Morelia, Mich., se lavó con agua abundante para remover residuos de pulpa (Fig. A.1), se procedió a secarlos en una estufa a una temperatura de 60 °C (Fig. A.2). Una vez seca, se separaron los huesos de la cáscara (Pinzón-Bedoya y Tamayo, 2006).



**Fig. A. 1.** Lavado del membrillo con agua del grifo, para remover residuos.



**Fig. A. 2.** Secado del membrillo en la estufa a 60 °C.

Posteriormente, se trituraron en pequeños trozos y se lavaron varias veces con agua destilada para eliminar diferentes impurezas, se secaron en una estufa a una temperatura de 60 °C para luego ser trituradas alcanzando un tamaño de partícula de 1 mm aproximadamente.

### **A.5. Curva de calibración**

1. Se medirán volúmenes entre 2.0 mL y 20.0 mL de una disolución de Cr (VI) de 5.0 µg/mL aproximadamente, con un mínimo de 5 disoluciones para obtener estándares en el intervalo de 10 µg a 100 µg de Cr (VI), en matraces aforados de 100 mL. Después los transferimos a matraces Erlenmeyer de 250 mL, en donde se agregará ácido sulfúrico 0.2 N hasta un pH de  $1.0 \pm 0.3$ .
2. Procederemos a transferir una alícuota de cada estándar a la celda de absorción de 1 cm para medir su absorbancia a 540 nm.
3. Posteriormente se miden las disoluciones de calibración comenzando con la de menor concentración.
4. Finalmente, se graficará una curva de calibración, la absorbancia leída contra los µg de Cr (VI).

### **A.6. Desarrollo de color**

1. Se inicia ajustando el pH a 1 con ácido sulfúrico 0.2 N, se toma una alícuota de 100 mL.
2. Se añaden 2 mL de disolución de difenilcarbazida, se mezcla y se deja reposar durante 10 min para que el color se desarrolle completamente.
3. Se ajusta el espectrofotómetro con el blanco de reactivos a cero de absorbancia.
4. Se mide la absorbancia a 540 nm en una celda de cuarzo de 1 cm de las muestras y estándares.
5. Finalmente se registran las lecturas de las absorbancias.