

## **SORCIÓN DE CROMO UTILIZANDO AQUENIO DE *PLATANUS X HISPÁNICA***

### **CHROMIUM SORPTION USING *PLATANUS X HISPANICA* AQUENIUM**

**Silvia I. García<sup>1,2</sup>, Liz Candia<sup>1</sup>, María I. Frascaroli<sup>1,2</sup>, Juan C. González<sup>1,2</sup>**

(1) Universidad Nacional de Rosario, Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas, Departamento de Química Física, Área Química General e Inorgánica, Suipacha 531, S2002LRK Rosario, Santa Fe - República Argentina

(2) Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, Instituto de Química Rosario, Suipacha 570, S2002LRL Rosario, Santa Fe - República Argentina  
(e-mail: garcia@iquir-conicet.gov.ar)

*Recibido: 13/10/2017 - Evaluado: 23/11/2017 - Aceptado: 30/01/2018*

#### **RESUMEN**

Debido a su alta toxicidad, el cromo debe eliminarse de las aguas residuales industriales que lo contienen antes de descargarlas en los cuerpos acuíferos. Utilizando técnicas discontinuas (en lote) de remediación con la biomasa aquenio de plátano hispánico es posible la eliminación del contaminante a escala de laboratorio. El método es de muy bajo impacto ambiental y económico. Se determinó el mecanismo de retención de Cr(VI) y Cr(III) para su aplicabilidad a nivel industrial. La concentración de Cr(VI) y Cr(III) se determinó por espectrofotometría UV-Vis con 1,5-difenilcarbazida (DFC) a 540 nm. Las especies de cromo unidas a la superficie del biomaterial se analizaron por resonancia paramagnética electrónica (RPE). Los resultados evidenciaron la presencia de especies intermediarias de Cr(V) unidas a la superficie del material. También se demostró que las especies finales sobre la superficie del sorbente contienen cromo trivalente.

#### **ABSTRACT**

Because of its high toxicity, chromium must be removed from industrial wastewater that contains it before it is discharged into the aquifers. Using discontinuous (in batch) remediation techniques with the platanus hispanic achene biomass it is possible to remove the contaminant at laboratory scale. The method is of very low environmental and economic impact. The retention mechanism of Cr(VI) and Cr(III) was determined for its industrial applicability. The concentration of Cr(VI) and Cr(III) was determined by UV Vis spectrophotometry with 1,5-diphenylcarbazine (DFC) at 540 nm. The chromium species attached to the surface of the biomaterial were analyzed by electronic paramagnetic resonance (EPR). The results evidenced the presence of intermediary Cr(V) species bound to the surface of the material. It was also shown that the final species on the surface of the sorbent contain trivalent chromium.

Palabras clave: biomasa, remoción, contaminación, cromo  
Keywords: biomass, removal, pollution, chromium

## INTRODUCCIÓN

La composición del agua de los arroyos está determinada por las descargas de los efluentes industriales que contienen principalmente cadmio, zinc, cromo, níquel, mercurio y plomo (Hawari & Mulligan, 2006; Xuejiang *et al.*, 2006; Dakiky *et al.*, 2002). Estos iones metálicos son considerados potenciales devastadores de los ecosistemas y un peligro para la salud humana, por eso, la necesidad de disminuir su concentración en los cuerpos de agua, suelo y aire. Además, la materia orgánica consume el oxígeno disuelto y junto a un alto contenido de sales, ácidos, detergentes y metales tóxicos provocan la muerte de la vida acuática (Yu *et al.*, 2014; Ma *et al.*, 2014).

Los efluentes no tratados provenientes de industrias, tales como las curtiembres, aleaciones de acero y cromados, generan gran cantidad de residuos de cromo y otros metales tóxicos que representan una gran amenaza para el ambiente y la sociedad (Dhal *et al.*, 2013). Aunque algunas industrias emplean tecnologías de depuración de aguas, la cantidad total de cromo a la salida de las plantas de tratamiento suele ser todavía superior a la admitida por la legislación vigente. Según la Organización Mundial de la Salud el valor de referencia de cromo en agua potable es 0,05 mg/L de cromo total (WHO, 2011), mientras que para la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos el estándar de cromo total permitido es de 0,10 mg/L (U.S.E.P.A., 2012).

Los tratamientos fisicoquímicos de remoción de contaminantes presentan varias desventajas cuando son aplicados a efluentes industriales constituidos por soluciones metálicas diluidas, como los elevados costos en términos energéticos y/o de consumo de productos químicos (Cengeloglu *et al.*, 2003; Almaguer-Busso *et al.*, 2009; Volesky *et al.*, 2007). Los métodos convencionales para la remoción de cromo, como intercambio iónico, sorción sobre carbón activado, ósmosis inversa y filtración con membrana suelen ser costosos o ineficaces en concentraciones menores a 100 mg/L y pueden causar problemas adicionales por la disposición de los residuos (Bellú *et al.*, 2010; Sala *et al.*, 2010). Estos hechos motivaron, últimamente, el desarrollo de tecnologías alternativas de remoción de metales, incrementándose el interés en procesos de biosorción y utilización de biomateriales de desecho o bajo costo.

La biosorción utiliza la capacidad de biomasa muerta para la remoción de iones metálicos presentes en aguas residuales. Al usar células muertas que no realizan funciones metabólicas, se reconoce como una tecnología limpia porque se minimiza el impacto ambiental. Asimismo, presenta un bajo costo de aplicación y la capacidad de tratar grandes volúmenes de agua contaminada debido a la rapidez del proceso. En consecuencia, la biosorción es una técnica ideal para el tratamiento de grandes volúmenes de efluentes con baja concentración de metales (Albadarin *et al.*, 2012). Estas ventajas han servido como incentivo para el desarrollo a gran escala de procesos de biosorción de cromo con diversos materiales biológicos (Bellú *et al.*, 2010; Rodríguez *et al.*, 2017; Blanes *et al.*, 2016; Maheshwari & Gupta, 2011; Albadarin *et al.*, 2013).

El fruto de *Platanus x hispánica*, árbol conocido vulgarmente como plátano, es una biomasa lignocelulósica constituida fundamentalmente por celulosa, hemicelulosas y lignina. Es un material abundante y de fácil obtención, constituyéndose en una biomasa de bajo costo. Posee la propiedad de fijar metales, por lo que puede disminuir la concentración de especies tóxicas en solución al orden de ppm o ppb. Por la presencia de numerosos sitios activos sobre la superficie, todos ellos con tendencias diferentes para la captación de sustancias químicas o iones, esta biomasa puede atraerlos a partir de la solución acuosa y unirse a ellos de forma eficiente y con rapidez (Mahvi *et al.*, 2007).

El presente trabajo tiene como objetivo analizar la capacidad del fruto del plátano de sombra para la remoción de Cr(VI) y/o Cr(III) en solución acuosa; determinando el mecanismo de acción en el proceso de remoción, y a su vez, determinar la capacidad de retención de Cr(VI) y Cr(III) para su aplicabilidad a nivel industrial.

## MATERIALES Y MÉTODOS

### Tratamiento de la biomasa (Fruto Aquenio del Plátano de sombra)

El fruto del plátano de sombra (APH) (Figura 1), se recolectó en la ciudad de Rosario, provincia de Santa Fe, República Argentina. La biomasa fue lavada con agua corriente, para eliminar el polvo y las impurezas solubles, y filtrada. Luego se efectuaron tres lavados con agua destilada, con cambio de agua cada hora. Se secó a temperatura ambiente durante 8 horas y posteriormente se secó en estufa a 50 °C durante 12 horas. Finalmente, se guardó en recipientes adecuados a temperatura ambiente hasta su posterior utilización.



Fig. 1: Fruto aquenio del Plátano de sombra

### Reactivos y patrones

Todos los reactivos utilizados fueron de calidad analítica. En la preparación de soluciones, se empleó agua bidestilada como solvente. Las soluciones de Cr(III) se prepararon por dilución de  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (1,0 mg/L) y las de Cr(VI) por disolución de cantidades exactamente pesadas de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . La solución de 1,5-difenilcarbazida (DFC) al 1,0% P/V se preparó por disolución de la droga sólida en etanol comercial y se almacenó en frasco de color caramelo, mantenido en la heladera (4 °C) para evitar su descomposición. Por disolución de la droga sólida se preparó la solución de  $\text{AgNO}_3$  al 2,0% P/V. En la oxidación de Cr(III) se empleó  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{AgNO}_3$  y  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ .

### Cuantificación de cromo

Se determinó el contenido de Cr(VI) espectrofotométricamente por el método de la DFC en medio ácido (pH 1,0) (Burriel Marti *et al.* (a), 1992; Rice *et al.*, 2017). Se tomó una alícuota de 1 mL de sobrenadante y se llevó a volumen final con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1N en matraz de 10 mL. Finalmente se agregaron 100  $\mu\text{L}$  de DFC al 1,0% P/V y luego de 5 min de incubación se midió la absorbancia a 540 nm. La reacción es tan sensible que es producida incluso por trazas de cromo de aproximadamente 0,01 mg/L.

En solución acuosa se evaluó el contenido de cromo total,  $[\text{Cr}_{\text{total}}] = [\text{Cr}(\text{III})] + [\text{Cr}(\text{VI})]$ , previa oxidación del Cr(III). A una alícuota de 1 mL del sobrenadante se le adicionaron 0,9 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1N y 50  $\mu\text{L}$  de  $\text{AgNO}_3$  al 2,0% P/V, como catalizador. La mezcla se llevó a 80 °C y se agregó 0,1 g de  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8(\text{s})$  (Burriel Marti *et al.* (b), 1992), dejando reaccionar por 10 min. Se realizó un segundo agregado de 0,1 g de  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8(\text{s})$  y se dejó por otros 10 min. Luego se calentó a 100 °C durante 20 min, para eliminar el posible exceso de oxidante. La mezcla se dejó enfriar y se llevó a volumen final con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1N en matraz de 10 mL. Finalmente se agregaron 100  $\mu\text{L}$  de DFC al 1,0% P/V y luego de 5 min de incubación se midió la absorbancia a 540 nm. La concentración de Cr(III) se calcula por diferencia entre la  $[\text{Cr}_{\text{total}}]$  y la  $[\text{Cr}(\text{VI})]$ .

### Estudios de sorción de cromo

Un volumen de 50 mL de solución conteniendo Cr(VI), 10 mg/L, se puso en contacto con una dosis elegida de APH durante un período de tiempo determinado, a pH fijo, controlando temperatura y agitación. Posteriormente,

se separó el sobrenadante por filtración y una alícuota se centrifugó a 5000 rpm durante 10 min. Se determinó el contenido de Cr(VI), Cr<sub>total</sub> y Cr(III). En experimentos en lote, en un diseño de experimentos de un factor a la vez, se estudió la influencia de las variables: masa de APH (0,5 – 3,0) g, tiempo de contacto (15 – 300) min y pH (1,0 – 4,0), en la respuesta porcentaje de eficiencia de sorción.

En los experimentos con Cr(III), 50 mL de solución, 20 mg/L, se pusieron en contacto con una dosis elegida de APH durante un período de tiempo determinado, a pH fijo, controlando temperatura y agitación. Posteriormente, se separó el sobrenadante por filtración y una alícuota se centrifugó a 5000 rpm durante 10 min y se cuantificó Cr(III). En experimentos en lote, se estudió la influencia de las variables: masa de APH (0,2 – 4,0) g, tiempo de contacto (8 – 300) min y pH (2,0 – 4,5), en el porcentaje de eficiencia de sorción de Cr(III).

El porcentaje de eficiencia de sorción, %E (ec. 1), fue calculado como:

$$\% E = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad (1)$$

siendo,  $C_i$  la concentración inicial de cromo en el experimento (mg/L) y  $C_f$  su concentración final después de la sorción (mg/L).

#### Isotermas de sorción

Representan el efecto de la concentración inicial del ion tóxico. Para los experimentos en lote de Cr(VI) se varió la concentración inicial entre 5 y 2500 mg/L y para Cr(III) entre 10 y 400 mg/L. Las variables masa de APH, pH y tiempo de contacto se fijaron en los valores óptimos, obtenidos de los ensayos anteriores. La capacidad de sorción de APH,  $q$  (ec. 2), expresa los mg de cromo sorbidos por gramo de sorbente y se calculó como:

$$q = \frac{C_i - C_f}{m_{APH}} V \quad (2)$$

siendo,  $q$  es la masa de cromo sorbida por unidad de masa de APH (mg/g),  $C_i$  es la concentración inicial de cromo en la muestra (mg/L),  $C_f$  es la concentración final de cromo en la muestra (mg/L),  $m_{APH}$  es la masa de APH (g),  $V$  es el volumen inicial de muestra (L).

Los datos experimentales obtenidos se analizaron con los modelos de isotermas de Langmuir y Freundlich.

#### Caracterización de los sitios de unión del APH

Las especies de cromo unidas en la superficie del biomaterial se caracterizaron por espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica (RPE) y de absorción infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR) del APH, sin tratar y tratado con Cr(VI) y con Cr(III), con el objetivo de obtener información acerca de la naturaleza de los sitios de unión al metal y del mecanismo de remoción de Cr(VI).

#### Determinación de SiO<sub>2</sub>

La muestra de plátano fue pesada en balanza Mettler (2,0000 g), luego se lavó varias veces con 25,0 mL de HCl 1,0 M para eliminar las sales solubles, posteriormente se lavó con agua destilada. La muestra se separó por filtración y se secó en estufa a 40 °C hasta pesada constante. A continuación, se calcinó durante 1 hora a 700 °C (Charca *et al.*, 2007; Treviño Cardona & Gómez de la Fuente, 2002).

## Instrumental

Las determinaciones de cromo se realizaron por espectrofotometría UV-Visible, operando a 540 nm en un Espectrofotómetro JASCO V-550, doble haz, con celdas termostatzadas con control electrónico de temperatura PSC-498T ( $\pm 0,1$  °C). Los espectros de RPE fueron registrados con un espectrofotómetro Bruker ESP 300 E. La frecuencia de microondas fue generada con un equipo Bruker 04 ER (9-10 GHz) y medida con un frecuencímetro Ramal-Dana. Los espectros FT-IR fueron adquiridos en un espectrómetro Perkin Elmer modelo Spectrum One, por transmisión con un intervalo espectral de 450 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Se confeccionaron pastillas de KBr (2% P/P). Las mediciones de pH se efectuaron con un peachímetro Hanna mod 8519- Hanna instruments-U.S.A. La calibración del electrodo se efectuó con soluciones reguladoras comerciales (marca LQT) de pH 4 y 7, teniendo en cuenta la temperatura de trabajo.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se encontró 1,6% de  $\text{SiO}_2$  en APH, un porcentaje bajo comparado con otras biomazas, como cáscara de arroz que contiene cerca de un 20% de sílice (Chuah *et al.*, 2005), y se asume que no contribuiría significativamente en la sorción de Cr(VI).

Se investigó la capacidad de sorción de APH y las variables que influyen en el proceso, para determinar las condiciones experimentales más beneficiosas para la remoción de cromo. Aguas contaminadas con Cr(VI) fueron tratadas con APH. La remoción de Cr(VI) por acción de la biomasa es un proceso dependiente de: la masa del biosorbente, el pH y el tiempo de contacto. Luego del tratamiento se determinó la concentración de Cr(VI)/Cr<sub>total</sub>/Cr(III). En solución se detectó una concentración de cromo total mayor que de Cr(VI), indicando la existencia de Cr(III) en solución (Figura 2). Como no se había agregado Cr(III) a estos lotes, su presencia en solución acuosa revela que durante la interacción con APH se produjo la reducción de cromo hexavalente (Blanes *et al.*, 2016; Bellú *et al.*, 2010; Shen *et al.*, 2010).

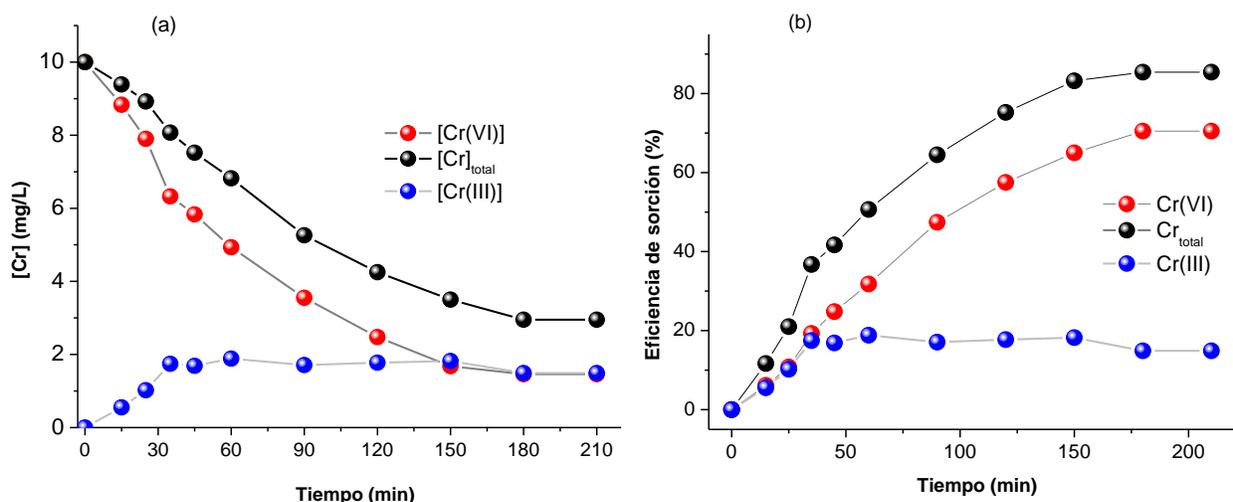


Fig. 2: (a) Sorción de Cr(VI), Cr<sub>Total</sub> y aparición de Cr(III) versus tiempo. (b) Eficiencia de la sorción de cromo (%) [Cr(VI)] = 10 mg/L; masa APH = 1,0 g; pH = 1,5; V<sub>F</sub> = 50 mL

En condiciones ácidas, el Cr(VI) fácilmente es reducido a Cr(III) por interacción con biomazas debido a su alto valor de potencial redox (mayor a 1,3 V en condiciones estándares) (Park *et al.*, 2008). En los estudios de sorción de Cr(VI), cuando se incrementó de 0,5 a 1,0 g de APH, la [Cr(VI)] disminuyó de 4 a 1,5 mg/L, alcanzando el valor mínimo en solución. Se verificó un máximo de 85% de remoción de cromo a los 180 min,

debido al aumento de los sitios activos ocupados en la biomasa con el aumento del tiempo de contacto. Al analizar la influencia del pH, se observó en solución a pH 1,5 un valor mínimo de [Cr(VI)] de 1,5 mg/L, obteniéndose un %E de 85%. Los valores bajos de pH aumentan la reacción de reducción ya que mejora la atracción de las especies de Cr(VI) a la superficie de la biomasa y los protones están disponibles para la reacción de reducción. Similares resultados se informaron para la sorción de Cr(VI) para desechos de té y huesos de dátil (Albadarin *et al.*, 2013). Así, los parámetros óptimos para la remoción de Cr(VI) determinados en este estudio fueron: 1,00 g de APH, pH 1,5 y tiempo de contacto de 180 min.

En los experimentos en lote de sorción de Cr(III) por APH, cuando se incrementó de 0,2 a 1,5 g de APH, el %E aumentó de 40 a 95%. En los lotes con masas superiores de APH se detectó la agregación de la biomasa, disminuyendo la capacidad de sorción. Se verificó un máximo de 88% de remoción de Cr(III) a los 210 min, con el aumento del tiempo de contacto. Se observó que el %E aumentó de 20 a 88% al variar el pH de 1,0 a 4,0. Así, los parámetros óptimos determinados para la remoción de Cr(III) en este estudio fueron: 1,5 g de APH, pH 4,0 y tiempo de contacto de 210 min. El pH de la solución modifica el comportamiento de la superficie de la biomasa y, en consecuencia, modifica su capacidad de sorción de Cr(VI) y Cr(III). La alta sorción de Cr(VI) a pH bajo podría explicarse considerando que la alta concentración de protones genera superficies cargadas positivamente, pudiendo retener las especies aniónicas de Cr(VI) ( $\text{CrO}_4^{2-}$  y  $\text{HCrO}_4^-$ ) (Sarı & Tuzen, 2008) más fácil que a un pH más alto. A medida que el pH aumenta los grupos funcionales como carboxilos presentes en la superficie de la biomasa se disocian, lo que conduce a un aumento de la carga negativa sobre la superficie y en consecuencia las especies catiónicas de Cr(III) experimentan mayor atracción por la biomasa resultando en una mayor captación de Cr(III) a mayor pH (Daneshvar *et al.*, 2002). Esto explica la diferencia observada en el valor de pH óptimo obtenido para los dos estados de oxidación de cromo.

El efecto de la concentración inicial de iones metálicos sobre la sorción se verificó para Cr(VI) entre 5 y 2500 mg/L y para Cr(III) entre 10 y 400 mg/L. Se encontró que el aumento de la concentración inicial condujo a un aumento de la masa sorbida de los contaminantes por unidad de masa de APH. La concentración inicial de iones metálicos en solución actúa como fuerza conductora para superar la resistencia de la transferencia de masa de los iones entre las fases acuosa y sólida. La capacidad de sorción aumenta con el incremento de la concentración inicial, debido principalmente a una mayor probabilidad de colisión entre las especies de cromo y el sorbente. Al aumentar la concentración se produjo un fuerte incremento en la sorción, seguido de una sorción más lenta hasta que se alcanzó la estabilidad. La disponibilidad de los sitios de sorción inicialmente conduce al incremento en la sorción de cromo y al ir ocupándose los sitios de sorción la eliminación de cromo disminuye gradualmente (Pandey & Mishra, 2011).

Las isotermas de sorción muestran cómo se distribuyen las especies de cromo entre las fases líquida y sólida cuando los procesos de sorción alcanzan el equilibrio. Se caracterizan por constantes cuyos valores expresan las propiedades de la superficie y la afinidad de la biomasa por los iones en solución. En las condiciones óptimas, se realizaron los lotes de sorción de Cr(VI) y Cr(III) y se determinaron los valores de  $q_e$ . Se aplicaron los modelos de isotermas de Langmuir (ec. 3) y Freundlich (ec. 4), con el fin de determinar el que mejor representa los datos experimentales.

$$q_e = q_o \frac{b C_e}{1 + b C_e} \quad (3)$$

$$q_e = K_f C_e^{1/n_f} \quad (4)$$

siendo,  $q_e$  es la capacidad de sorción en el equilibrio y representa la masa de cromo sorbida por unidad de masa de APH (mg/g),  $q_o$  es la capacidad máxima de sorción para una monocapa completa (mg/g),  $b$  es la constante de Langmuir (L/mg), mayor cuanto mayor es la afinidad del sorbato por la biomasa,  $C_e$  es la concentración de equilibrio de cromo en la solución (mg/L),  $K_f$  es la constante de Freundlich, relacionada con la capacidad de sorción del sorbente  $((\text{mg/g})(\text{L/mg})^{1/n_f})$ ,  $1/n_f$  indica la intensidad de la sorción. Una sorción favorable tiende a tener un valor de  $n_f$  entre 1 y 10.

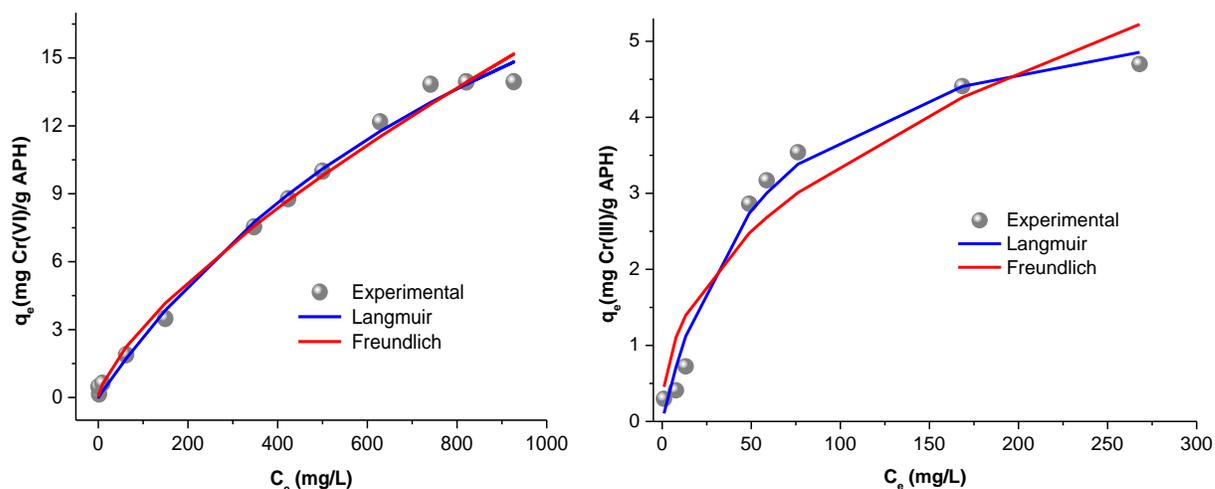


Fig. 3: Modelos de isotermas de sorción

- (a) Cr(VI) – APH: masa APH = 1,0 g; pH = 1,5; tiempo de contacto = 180 min;  $V_f = 50$  mL  
(b) Cr(III) – APH: masa APH = 1,5 g; pH = 4,0; tiempo de contacto = 210 min;  $V_f = 50$  mL

El análisis de las isotermas de sorción permite caracterizar la interacción cromo-APH. Se realizó el ajuste no lineal de los datos experimentales a las isotermas de Langmuir y Freundlich para la sorción de Cr(VI) y Cr(III) por APH. De acuerdo con los valores obtenidos del coeficiente de determinación, el modelo que mejor describe los datos experimentales de sorción de cromo fue el de Langmuir (Figura 3). Resultados similares de sorción de cromo se informaron para diferentes sorbentes: *Rosa damascena* (Iqbal *et al.*, 2013), bagazo de caña de azúcar (Ullah *et al.*, 2013). A partir de estos resultados, se puede interpretar que se produjo una sorción en monocapa de las especies de cromo presentes en solución sobre una superficie homogénea de APH; además, existiría una interacción insignificante entre las especies sorbidas y los sitios de sorción de APH con energías uniformes. La interacción entre las especies de cromo y APH se puede interpretar como una quimiosorción. Los valores de capacidad máxima de sorción y constante de Langmuir  $b$  fueron: 33 mg/g de APH y 0,0009 L/mg para Cr(VI) y de 5,9 mg/g de APH y 0,017 L/mg para Cr(III), a pH 1,5 y 4,0, respectivamente.

El Cr(VI) puede eliminarse de la fase líquida acuosa por un mecanismo de reducción indirecta, que consta de la unión de las especies aniónicas de Cr(VI) a los grupos cargados positivamente en la superficie del sorbente, como los grupos hidroxilo y carboxilo, y la posterior reducción de Cr(VI) a Cr(III) por grupos adyacentes dadores de electrones. En la interacción entre Cr(VI) y APH en medio ácido, se detectaron por espectroscopía de RPE especies de Cr(V) y Cr(III) en la superficie de la biomasa que fue separada de los experimentos en lote (Figura 4). Las especies de Cr(V) son intermediarias en la reacción de reducción. Estas especies se formaron en la superficie de la biomasa a partir de Cr(VI), por reacción con grupos funcionales presentes en APH. Su presencia evidencia que el cromo hexavalente se encontraba sorbido en el sólido. La especie final de cromo fue Cr(III). Estos resultados permiten concluir que APH puede remover cromo hexavalente presente en soluciones acuosas ácidas, principalmente, por un mecanismo que involucra la sorción de Cr(VI) acoplada a una reducción final a Cr(III) (Park *et al.*, 2007), pudiendo retener parcialmente el Cr(III) formado. El mecanismo de eliminación de Cr(VI) es la captación seguida de la reducción sobre APH.

Los espectros FT-IR de APH se emplearon para obtener información de las interacciones entre los grupos funcionales del sorbente y los contaminantes sorbidos. Se observó que el estiramiento C=O asimétrico de  $1650\text{ cm}^{-1}$  se desplaza después de la sorción de Cr(VI)/Cr(III), indicativo de cambios en la simetría del grupo carboxilo. Además, se notaron leves cambios en la banda de absorción de –OH.

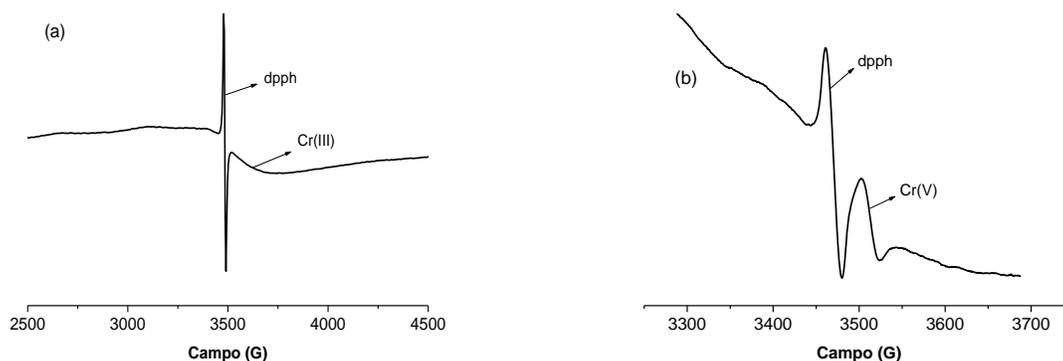


Fig. 4: Espectros de RPE de muestras de APH separadas de los experimentos de sorción de Cr(VI). masa APH = 1,0 g; pH = 1,5; tiempo de contacto = 180 min;  $[Cr(VI)]_0 = 200$  mg/L;  $V_F = 50$  mL frecuencia = 9,7719 GHz; amplitud de barrido = 2000 G modulación de amplitud (a) 2,0 G; (b) 0,2 G

La unión de las especies aniónicas de Cr(VI) sólo puede ser posible a valores de pH muy bajos, donde los grupos funcionales están protonados y la biomasa está cargada positivamente. Las especies catiónicas de Cr(III) se pueden unir a los grupos cargados negativamente. Los valores de pH bajos favorecen la cinética de reducción de Cr(VI) pero disminuyen la eliminación total de cromo, ya que los grupos funcionales están protonados o cargados positivamente y los protones compiten con los iones Cr(III) en los mismos sitios de unión (Dittert *et al.*, 2014). En función de los resultados similares obtenidos usando APH, se propone para la eliminación completa de cromo presente en aguas residuales un proceso de sorción en dos etapas en serie a distinto pH. En la primera etapa, el Cr(VI) puede ser reducido a Cr(III) (especie menos tóxica) a pH 1,5 a través de la reacción redox con APH, parte del cromo queda retenido en el biomaterial. En la segunda etapa, el Cr(III) residual puede ser eliminado por completo por sorción a un pH más alto (pH 4,0). En este proceso se utilizarían dos columnas que contienen la biomasa, operando en flujo continuo en serie, las columnas operarían a diferente pH. Para aumentar el valor económico del proceso de biosorción, el ajuste del pH de las aguas residuales se puede lograr utilizando soluciones ácidas o alcalinas de otros procesos industriales.

## CONCLUSIONES

Los estudios realizados utilizando como biomasa APH para la remoción de cromo de soluciones acuosas indicaron que la capacidad de biosorción de cromo es un proceso dependiente del pH, de la dosis de biomasa y del tiempo de interacción sorbato-sorbente.

El modelo de isoterma de Freundlich, usualmente, se usa para procesos en los que el fenómeno de sorción es físico, mientras que el de Langmuir para procesos químicos. Debido a la naturaleza de APH con diferentes grupos funcionales, se puede pensar que el proceso de sorción es predominantemente químico y debido a ello la isoterma de Langmuir reproduce mejor los datos experimentales. En las condiciones óptimas, la remoción fue de 33 mg/g de APH para Cr(VI) y de 5,9 mg/g de APH para Cr(III) a pH 1,5 y 4,0, respectivamente.

El mecanismo de remoción de Cr(VI) por APH en medio ácido incluye varias etapas. La primera es la sorción aniónica de las especies de Cr(VI), presentes en solución, por su unión a grupos cargados positivamente de la superficie del sorbente. Seguidamente, se produce la reducción por grupos dadores de electrones presentes en la superficie. Finalmente, se produce la complejación de Cr(III) con grupos de la biomasa y/o la liberación en la fase acuosa del Cr(III) generado debido a la repulsión electrónica con los grupos cargados positivamente. Los estudios espectroscópicos de RPE evidenciaron que el Cr(III) resulta ser la especie final sobre la superficie del sorbente. El Cr(III) remanente puede eliminarse luego a pH 4,0.

## AGRADECIMIENTOS

A las instituciones a las que pertenecen los autores y sus respectivas Direcciones de Investigación por el apoyo otorgado para la realización de la presente investigación.

## REFERENCIAS

1. Albadarin, A.B., Mangwandi, C., Al-Muhtaseb, A.H., Walker, G.M., Allen, S.J. & Ahmad, M.N.M. (2012). Modelling and fixed bed column adsorption of Cr(VI) onto orthophosphoric acid-activated lignin. *Chin. J. Chem. Eng.*, 20 (3), 469-477.
2. Albadarin, A.B., Mangwandi, C., Walker, G.M., Allen, S.J., Ahmad, M.N.M. & Khraisheh M. (2013). Influence of solution chemistry on Cr(VI) reduction and complexation onto date-pits/tea-waste biomaterials. *J. Environ. Manage.*, 114, 190-201.
3. Almaguer-Busso, G., Velasco-Martínez, G., Carreño-Aguilera, G., Gutiérrez-Granados, S., Torres-Reyes, E. & Alatorre-Ordaz, A. (2009). A comparative study of global hexavalent chromium removal by chemical and electrochemical processes. *Electrochem. Commun.*, 11 (6), 1097-1100.
4. Bellú, S., Sala, L., González, J., García, S., Frascaroli, M. & Blanes, P., *et al.* (2010). Thermodynamic and dynamic of chromium biosorption by pectic and lignocellulose biowastes. *J. Water Resour. Prot.*, 2 (10), 888-897.
5. Blanes, P., Bordoni, M., González, J., García, S., Atria, A., Sala, L. & Bellú, S. (2016). Application of soy hull biomass in removal of Cr(VI) from contaminated water. Kinetic, thermodynamic and continuous sorption studies. *J. Environ. Chem. Eng.*, 4(1), 516-526.
6. Burriel Marti, F., Lucena Conde, F., Arribas Jimeno, S. & Hernández Méndez, J. (1992). *Química analítica cualitativa*, (pp. (a) 600-601, (b) 869). Decimocuarta Edición: Editorial Paraninfo S.A., Madrid-España.
7. Cengeloglu, Y., Tor, A., Kir, E. & Ersoz, M. (2003). Transport of hexavalent chromium through anion-exchange membranes. *Desalination*, 154 (3), 239-246.
8. Charca, G., Rivalino, G. & Barba, F. (2007). Estudio para la obtención de sílice amorfa a partir de cáscara de arroz. *Acta Microscópica*, 16, 212-213.
9. Chuah, T.G., Jumariah, A., Azni, I., Katayon, S. & Thomas Choong, S.Y. (2005) Rice husk as a potentially low-cost biosorbent for heavy metal and dye removal: an overview. *Desalination*, 175, 305-316.
10. Dhal, B., Thatoi, H.N., Das, N.N. & Pandey, B.D. (2013). Chemical and microbial remediation of hexavalent chromium from contaminated soil and mining/metallurgical solid waste: A review. *J. Hazard. Mater.*, 250-251, 272-291.
11. Dakiky, M., Khamis, M., Manassra, A. & Mereb, M. (2002). Selective adsorption of chromium(VI) in industrial wastewater using low-cost abundantly available adsorbents. *Adv. Environ. Res.*, 6 (4), 533-540.
12. Daneshvar, N., Salari, D. & Aber, S. (2002). Chromium adsorption and Cr(VI) reduction to trivalent chromium in aqueous solutions by soya cake. *J. Hazard. Mater.*, 94 (1), 49-61.
13. Dittert, I.M., de Lima Brandão, H., Pina, F., da Silva, E.A.B., de Souza, S.M.A.G.U., de Souza, A.A.U., *et al.* (2014). Integrated reduction/oxidation reactions and sorption processes for Cr(VI) removal from aqueous solutions using *Laminaria digitata* macro-algae. *Chem. Eng. J.*, 237, 443-454.

14. Hawari, A.H. & Mulligan, C.N. (2006). Heavy metals uptake mechanisms in a fixed-bed column by calcium-treated anaerobic biomass. *Process Biochem.*, 41 (1), 187-198.
15. Iqbal, M.J., Cecil, F., Ahmad, K., Iqbal, M., Mushtaq, M., Naeem, M.A., *et al.* (2013). Kinetic study of Cr(III) and Cr(VI) biosorption using *Rosa damascena* phytomass: a rose waste biomass. *Asian J. Chem.* 25 (4), 2099-2103.
16. Ma, Y., Liu, W.J., Zhang, N., Li, Y.S., Jiang, H. & Sheng, G.P. (2014). Polyethylenimine modified biochar adsorbent for hexavalent chromium removal from the aqueous solution. *Bioresour. Technol.*, 169, 403-408.
17. Maheshwari, U. & Gupta, S. (2011). Kinetic and equilibrium studies of Cr(VI) removal from aqueous solutions using activate neem bark. *Res. J. Chem. Environ.*, 15 (2), 939-943.
18. Mahvi, A.H., Nouri, J., Omrani, G.A. & Gholami, F. (2007). Application of *Platanus orientalis* leaves in removal of cadmium from aqueous solution. *World Applied Sciences Journal*, 2 (1), 40-44.
19. Pandey, S. & Mishra, S.B. (2011). Organic-inorganic hybrid of chitosan/organoclay bionanocomposites for hexavalent chromium uptake. *J. Colloid Interface Sci.*, 361, 509-520.
20. Park, D., Lim, S.R., Yun, Y.S. & Park, J.M. (2007). Reliable evidences that the removal mechanism of hexavalent chromium by natural biomaterials is adsorption-coupled reduction. *Chemosphere*, 70, 298-305.
21. Park, D., Yun, Y.S., Kim, J.Y. & Park, J.M. (2008). How to study Cr(VI) biosorption: use of fermentation waste for detoxifying Cr(VI) in aqueous solution. *Chem. Eng. J.*, 136, 173-179.
22. Rice, E.W., Baird, R.B. & Eaton A.D (2017). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, (pp. 3-71). 23rd Edition: American Public Health Association, Washington-Estados Unidos.
23. Rodríguez, A., Pacheco, N.C., Cárdenas, J.F., Tovar, J., Martínez, V.M. & Acosta, I. (2017). Bioadsorción de cromo(VI) en solución acuosa por la biomasa de amaranto (*Amaranthus caudatus*). *Av. cien. ing.*, 8, 11-20.
24. Sala, L.F., García, S.I., González, J.C., Frascaroli, M.I., Bellú, S. & Mangiameli, F., *et al.* (2010). Biosorción para la eliminación de metales pesados en aguas de desecho. *Anales de Química, Real Sociedad Española de Química*, 106 (2), 114-120.
25. Sari, A. & Tuzen, M. (2008). Biosorption of total chromium from aqueous solution by red algae (*Ceramium virgatum*): Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *J. Hazard. Mater.*, 160, 349-355.
26. Shen, Y.-S., Wang, S.-L., Huang, S.-T., Tzou, Y.-M. & Huang, J.-H. (2010). Biosorption of Cr(VI) by coconut coir: spectroscopic investigation on the reaction mechanism of Cr(VI) with lignocellulosic material. *J. Hazard. Mater.*, 179, 160-165.
27. Treviño Cardona, B. & Gómez de la Fuente, I. (2002). Obtención de fases del cemento utilizando desechos agrícolas e industriales. *Ciencia UANL*, V(2), 190-196.
28. Ullah, I., Nadeem, R., Iqbal, M. & Manzoor, Q. (2013). Biosorption of chromium onto native and immobilized sugarcane bagasse waste biomass. *Ecol. Eng.*, 60, 99-107.
29. U.S.E.P.A.-Environmental Protection Agency (2012). *Edition of the Drinking Water Standards and Health Advisories*. EPA 822-S-12-001, USEPA, Washington, DC-Estados Unidos.

30. Volesky, B. (2007). Biosorption and me. *Water Res.*, 41 (18), 4017-4029.
31. Xuejiang, W., Ling, C., Siqing, X., Jianfu, Z., Chovelon, J.M. & Renault, N.J. (2006). Biosorption of Cu(II) and Pb(II) from aqueous solutions by dried activated sludge. *Miner. Eng.*, 19 (9), 968-971.
32. Yu, R.F., Chi, F.H., Cheng, W.P. & Chang, J.C. (2014). Application of pH, ORP, and DO monitoring to evaluate chromium(VI) removal from wastewater by the nanoscale zero-valent iron (nZVI) process. *Chem. Eng. J.*, 255 (1), 568-576.
33. WHO-World Health Organization (2011). *Guidelines for Drinking-water Quality*, (pp. 178). Cuarta Edición: WHO Press, World Health Organization, Ginebra-Suiza.

