

APLICACIÓN DE LA CÁSCARA DE LA NUEZ PECANERA (*Carya illinoensis*) EN LA REMOCIÓN DE CROMO, A PARTIR DE SOLUCIONES ACUOSAS

Gabriela Pineda-Camacho¹, Alma Rosa Netzahuatl-Muñoz², Eliseo Cristiani-Urbina¹ 

¹Escuela Nacional de Ciencias Biológicas, Instituto Politécnico Nacional, Colonia Casco de Santo Tomás, México, ²Universidad Politécnica de Tlaxcala, Colonia San Pedro Xalcaltzinco, Tepeyanco

ecristia@encb.ipn.mx

● Resumen

El objetivo de este trabajo fue evaluar la remoción de cromo hexavalente [Cr(VI)] y cromo total por la cáscara de la nuez pecanera (*Carya illinoensis*). Se encontró que la cáscara fue capaz de biosorber cromo y de biotransformar parte del Cr(VI) inicialmente adicionado a la solución acuosa a cromo trivalente [Cr(III)]. A las 96 y 120 h de contacto, se alcanzaron las capacidades más altas de remoción de Cr(VI) y cromo total, con valores de 99,75 y 72,79 mg g⁻¹, respectivamente. El modelo de pseudo-segundo orden describió adecuadamente los datos experimentales de remoción de cromo total, por lo que el mecanismo predominante en la remoción del metal podría ser la quimisorción. La capacidad en el equilibrio predicha por el modelo no fue significativamente diferente a la obtenida experimentalmente. Los resultados sugieren que la cáscara de la nuez pecanera podría ser útil para detoxificar aguas residuales contaminadas con Cr(VI).

Palabras clave: cáscara de la nuez pecanera, biosorción, cromo hexavalente, cromo total, remoción.

● Abstract

The main purpose of this work was to evaluate the removal of hexavalent [Cr(VI)] and total chromium from aqueous solutions by pecan walnut (*Carya illinoensis*) shell. It was found that the pecan walnut shell was capable of biosorbing and biotransforming part of the Cr(VI) initially added to the aqueous solution to trivalent chromium [Cr(III)]. The highest Cr(VI) and total chromium removal capacities were attained at 96 and 120 h of contact time, with values of 99,75 and 72,79 mg g⁻¹, respectively. The pseudo-second order model described adequately the total chromium removal experimental data, which suggests that the predominant mechanism in the total chromium removal process could be chemisorption. The chromium removal capacity at equilibrium predicted by the pseudo-second order model was not significantly different to that obtained experimentally. The results suggest that pecan walnut shell could be useful for detoxification of Cr(VI)-contaminated wastewaters.

Key words: pecan walnut shell, biosorption, hexavalent chromium, total chromium, removal.

● Introducción

El aumento de las actividades industriales y el desarrollo de la tecnología han incrementado el uso de metales pesados, tales como del plomo, mercurio, cadmio, arsénico y cromo, lo cual ha ocasionado irremediablemente un incremento en los niveles de contaminación del agua por metales pesados. Estos elementos químicos suscitan una preocupación

importante en Salud Pública por su toxicidad aguda y crónica, y por la amplia variedad de fuentes de exposición^{1/}.

De los metales pesados que se descargan en los efluentes industriales, el cromo es uno de los más tóxicos. Este metal existe en diversos estados de oxidación, sin embargo, la forma hexavalente [Cr(VI)] es la más peligrosa, ya que tiene efectos tóxicos, teratogénicos, cancerígenos y mutagénicos.

Se conoce que el cromo hexavalente es cien veces más tóxico, y mil veces más mutagénico que el cromo trivalente [Cr (III)]. Actualmente, el cromo hexavalente está considerado como un contaminante prioritario en muchos países /2/.

Con la finalidad de disminuir el problema de contaminación que causan las aguas residuales industriales que contienen metales pesados, se han desarrollado diversas tecnologías de tratamiento.

La reducción, oxidación y precipitación química son métodos ampliamente utilizados para la remoción de los metales pesados presentes en los efluentes industriales; sin embargo, dichas tecnologías requieren cantidades significativas de agentes químicos, y generan grandes cantidades de lodos químicos tóxicos, por lo que su uso no es conveniente /3-5/.

La ósmosis inversa es un proceso eficiente, pero económicamente no es viable para la mayoría de las industrias, ya que se requieren membranas de alto costo, que son susceptibles a deteriorarse fácilmente y su vida de operación es corta, además tanto los costos de mantenimiento como de operación de este proceso son altos /6/.

El intercambio iónico es otro proceso eficiente, pero que tampoco es viable para procesar grandes volúmenes de aguas residuales, ya que se emplean resinas que son afectadas adversamente por una gran cantidad de agentes químicos, se ensucian fácilmente y su costo depende directamente del precio de los hidrocarburos del petróleo a nivel mundial /7, 8/.

Los altos costos y/o la baja eficiencia de remoción de metales pesados de los métodos antes mencionados han propiciado la búsqueda de alternativas tecnológicas que sean económicas, eficientes y versátiles.

Una alternativa potencial para la remoción de metales pesados de aguas contaminadas es la biosorción, en la cual se utiliza material biológico metabólicamente inactivo para captar los metales en sus superficies celulares a través de diversos mecanismos, tales como la fisisorción, quimisorción, quelación, microprecipitación, complejación y/o intercambio iónico /8-10/.

El objetivo principal del presente trabajo fue determinar la capacidad de la cáscara de la nuez pecanera (*Carya illinoensis*) para remover Cr (VI) y cromo total de soluciones acuosas.

● Metodología

Preparación del material biológico

La cáscara de la nuez pecanera se lavó y secó a 60 °C durante 24 h. A continuación se trituró y tamizó para obtener partículas con un tamaño de 0,3 a 0,5 mm.

Estudios cinéticos de remoción de Cr (VI) y cromo total

Los experimentos de remoción de Cr (VI) y cromo total se realizaron en matraces Erlenmeyer, que contenían solución de cromato de potasio a pH 2,0 y material biológico (partículas de la cáscara de la nuez pecanera), con concentraciones iniciales de 102 mg de Cr (VI) L⁻¹ y 1 g L⁻¹, respectivamente. Los matraces se agitaron a 150 rpm y 28 °C.

En forma simultánea, se utilizó un control libre de material biológico. Se recolectaron muestras a diferentes tiempos de contacto, las cuales se filtraron a través de papel filtro (Whatman, grado 42). A los filtrados se les determinó la concentración de Cr (VI) y cromo total.

Con los datos obtenidos se calcularon las capacidades de remoción de cromo hexavalente y cromo total. Los procesos cinéticos de remoción de cromo total se modelaron matemáticamente, utilizando las ecuaciones de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden.

● Métodos analíticos

Para la determinación de la concentración de Cr (VI) de la solución se utilizó el método de la 1,5-difenilcarbohidrazida descrito en el Hach Water Analysis Handbook (2008) /11/. La concentración de cromo total se determinó por espectrofotometría de absorción atómica (SpectrAA-100, Varian, Inc.), siguiendo los procedimientos reportados en el método 3111B del Standard Methods for the Examination of

Water and Wastewater /12/. El pH se midió con un potenciómetro (Marca Orion).

● Resultados y discusión

Las figuras 1 y 2 presentan los perfiles cinéticos de remoción de Cr (VI) y cromo total exhibidos por la cáscara de la nuez pecanera (*Carya illinoensis*).

Durante las primeras horas de contacto entre la solución de Cr(VI) y la cáscara de la nuez, las concentraciones de cromo hexavalente y cromo total disminuyeron rápidamente.

La concentración de Cr (VI) disminuyó continuamente hasta alcanzar un valor de $2,24 \text{ mg L}^{-1}$ a las 120 h de experimentación; en contraste, la

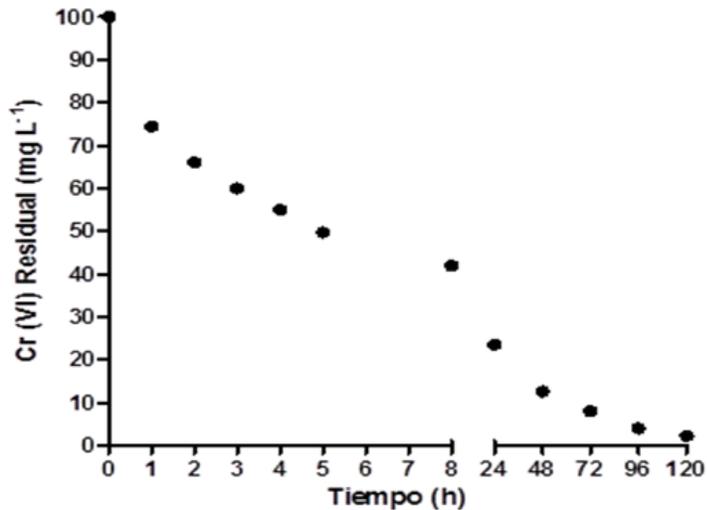


Fig. 1 Perfil cinético de remoción de cromo hexavalente.

concentración de cromo total residual se mantuvo casi constante entre las 48 y 120 h de contacto.

Durante todo el tiempo de experimentación, la concentración de cromo total residual fue mayor a la

de Cr (VI) residual. Asimismo, se observó que el Cr (III), el cual no estaba inicialmente presente en la solución acuosa, apareció en la fase acuosa, y su concentración se incrementó a través del tiempo, en proporción con la disminución del Cr (VI). La

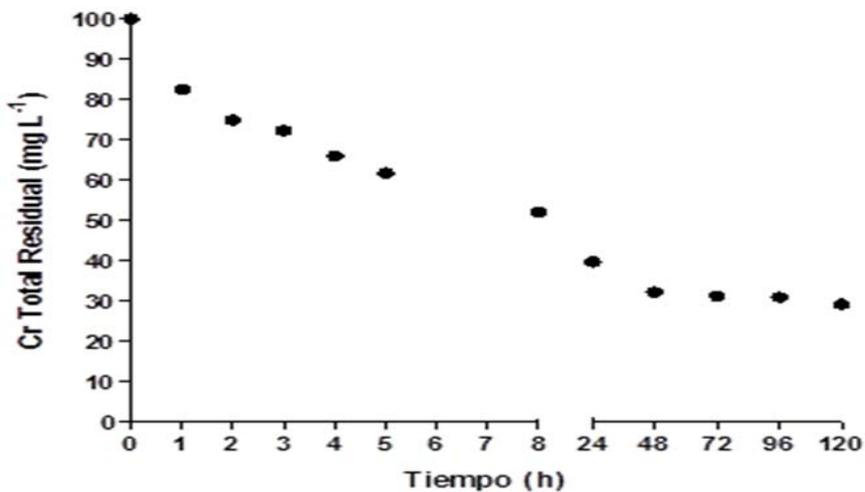


Fig. 2 Perfil cinético de remoción de cromo total.

concentración de Cr (III) alcanzó al final del experimento un valor de 26,96 mg L⁻¹ (datos no mostrados).

Estos resultados muestran claramente que, parte del altamente tóxico Cr (VI), fue reducido al menos tóxico Cr (III) cuando se puso en contacto con la cáscara de *Carya illinoensis* bajo condiciones ácidas.

Por otro lado, las concentraciones de Cr (VI) y cromo total en los controles libres de material biológico permanecieron constantes durante todo el tiempo de

experimentación, lo cual indica que la remoción observada de Cr (VI) y cromo total en los experimentos con la cáscara de *Carya illinoensis* estuvieron directamente relacionados con la presencia del material biológico.

En conjunto, los resultados anteriores muestran claramente que la cáscara de *Carya illinoensis* es capaz de remover el Cr (VI) presente en solución acuosa por medio de dos mecanismos: 1) biotransformación (biorreducción) de Cr (VI) a Cr (III), y 2) biosorción de cromo.

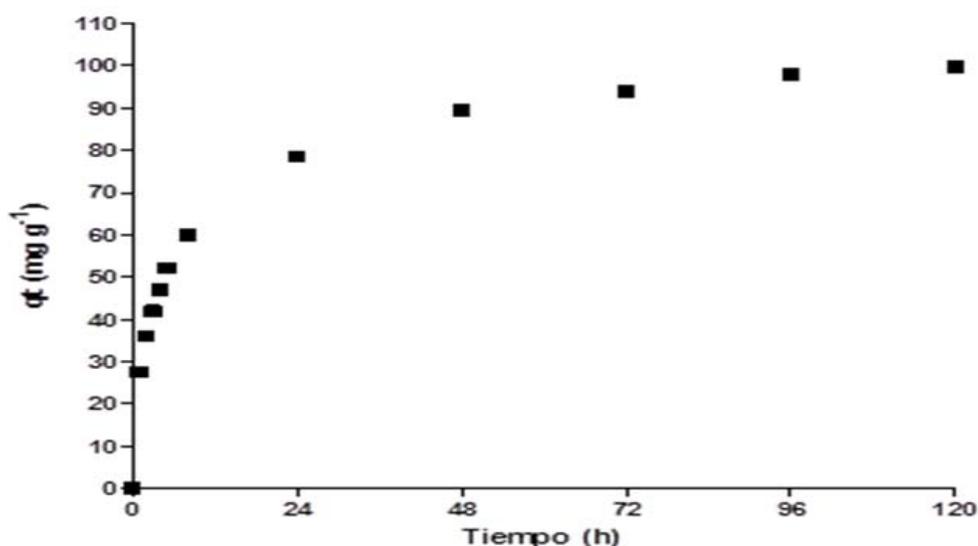


Fig. 3 Perfil cinético de la capacidad de remoción de Cr (VI).

En las figuras 3 y 4 se muestran las variaciones de la capacidad de remoción de Cr (VI) y de cromo total

de la cáscara de la nuez pecanera, respectivamente, en función del tiempo de contacto.

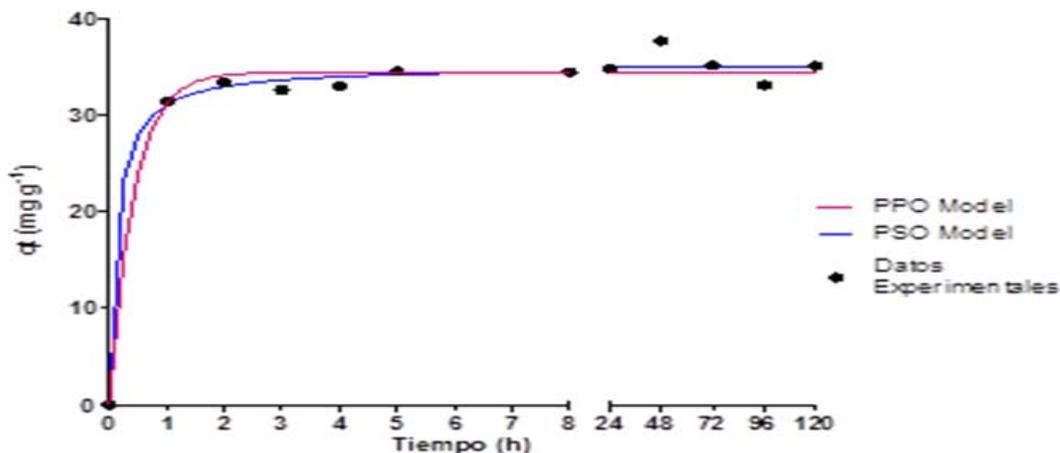


Fig. 4 Perfiles cinéticos experimentales y predichos por el modelo de pseudo-primer orden (PPO) y pseudo-segundo orden (PSO) de la capacidad de remoción de cromo total.

Es evidente que a lo largo de todo el tiempo de experimentación, la capacidad de remoción de cromo hexavalente fue superior a la de remoción de cromo total, y esto se debió a que parte del Cr (VI) fue transformado a Cr (III), permaneciendo en esta forma en la solución acuosa.

La cáscara de *Carya illinoensis* exhibió una capacidad máxima de remoción de Cr (VI) y de cromo total de 99,75 y 72,79 mg g⁻¹ a las 120 h de contacto, respectivamente. Los resultados anteriores corroboran que el material biológico es capaz de biosorber cromo, y que también posee la capacidad para reducirlo químicamente.

Sin embargo, hasta el momento, se desconoce el estado de oxidación del cromo (trivalente y/o hexavalente) biosorbido sobre la cáscara. Estudios previos han reportado que los materiales biológicos inactivos pueden biosorber Cr (VI) y/o Cr (III) que se genera durante el proceso de reducción de Cr (VI) /13/.

Con el fin de describir el proceso cinético de biosorción de cromo, y de conocer el tipo de interacción entre el cromo y la cáscara de la nuez pecanera (*Carya illinoensis*), se utilizaron los modelos de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden.

El modelo cinético de pseudo-primer orden se puede expresar de la siguiente manera /14/:

$$[q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})]$$

donde:

k_1 es la constante de velocidad del modelo de pseudo-primer orden (h⁻¹),

t es el tiempo de contacto (h),

q_t es la capacidad de biosorción (mg g⁻¹) al tiempo t y

q_e es la capacidad de biosorción en el equilibrio predicha por el modelo (mg g⁻¹).

El modelo de pseudo-segundo orden es el siguiente /14/:

$$\left[q_t = \frac{t}{\frac{1}{kq_e^2} + \frac{t}{q_e}} \right]$$

donde:

k_2 es la constante de velocidad del modelo de pseudo-segundo orden (g mg⁻¹ h⁻¹),

t es el tiempo de contacto (h),

q_t es la capacidad de biosorción (mg g⁻¹) al tiempo t

y q_e es la capacidad de biosorción en el equilibrio predicha por el modelo (mg g⁻¹).

En la figura 4 se muestran los resultados predichos por los modelos de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden para la biosorción de cromo total. Con el modelo de pseudo-primer orden el coeficiente de correlación fue de 0,974 4, la constante de velocidad de biosorción fue de 0,188 3 h⁻¹, y la capacidad de biosorción en el equilibrio predicha por el modelo fue de 69,15 mg g⁻¹.

Para el modelo de pseudo-segundo orden, el coeficiente de correlación fue de 0,994 1, la constante de velocidad de biosorción fue de 0,003 393 g mg⁻¹ h⁻¹, y la capacidad de biosorción en el equilibrio predicha por el modelo fue de 74,31 mg g⁻¹.

El modelo de pseudo-segundo orden exhibió un coeficiente de correlación más alto, predijo una capacidad de remoción en el equilibrio más cercana al valor experimental, y describió más adecuadamente la variación de la capacidad con respecto al tiempo de contacto que el modelo de pseudo-primer orden (figura 4), por lo que se concluye que el modelo de pseudo-segundo orden representa más adecuadamente el perfil cinético de biosorción de cromo exhibido por la cáscara de *Carya illinoensis*.

El buen ajuste del modelo de pseudo-segundo a los datos experimentales presentados en este trabajo sugieren, que el principal mecanismo en la remoción de cromo por la cáscara de la nuez pecanera es la quimisorción, en la cual están involucradas fuerzas de valencia a través del compartio o intercambio de electrones entre el cromo y la cáscara, la complejación, coordinación y/o quelación /14/.

Las altas capacidades de remoción de Cr (VI) y cromo total exhibidas por la cáscara de la nuez pecanera indican, que este material biológico podría

aplicarse exitosamente en la remoción de Cr (VI) de soluciones acuosas.



Conclusiones

1. La cáscara de *Carya illinoensis* es capaz de biotransformar el Cr (VI) a Cr (III) y de biosorber cromo.

2. La capacidad máxima de remoción de Cr (VI) y de cromo total de la cáscara de la nuez pecanera fue de 99,75 y 72,79 mg g⁻¹, respectivamente. Estas capacidades son significativamente superiores a las informadas para otros subproductos agroindustriales.

3. El modelo de pseudo–segundo orden describió satisfactoriamente el proceso cinético de remoción de cromo total exhibido por la cáscara de la nuez pecanera.



Bibliografía

- MOHAN, D., Jr. C. U. PITTMAN. "Activated Carbons and Low Cost Adsorbents for Remediation of Tri- and Hexavalent Chromium from Water". *J Hazard Mater* B137: 762–811 2006.
- WANG, Y. T. "Microbial Reduction of Chromate". En: *Environmental Microbe-Metal Interactions*. American Society for Microbiology Press. Lovley DR (Ed.). Washington, DC, pp. 225-235 2000.
- KUMIAWAN, T. A., Gys chan; Sbabel WLO. "Physico-Chemical Treatment Techniques for Wastewater Laden with Heavy Metals". *Chem. Eng. J* 118: 83-98, 2006.
- ECCLES, H. "Treatment of Metal-contaminated Wastes: why Select a Biological Process?" *Tibtech* 17: 462-465, 1999.
- SOTO, Re. R. T. LOZANO, C. J. M. BARBARÍN, RM ALCALÁ. "Remoción de metales pesados en aguas residuales mediante agentes químicos". *Ingenierías* 23 (7): 46-51 2004.
- AHALYA, N., T. V. RAMACHANDRA, R. D. KANAMADI. "Biosorption of Heavy Metals". *Res J Chem Environ* 7 (4): 71-79, 2003.
- ATKINSON, B. W., F. BUX, H. C. KASAN. "Considerations for Application of Biosorption Technology to Remediate Metal-contaminated Industrial Effluent". *Water SA* 2 (24): 129-136, 1998.
- VOLESKY, B. *Sorption and Biosorption*. BV Sorbex, Inc. Montreal-St. Lambert, Quebec, Canada, 2003.
- DAS, N., R. VIMALA, P. KARTHIKA. "Biosorption of Heavy Metals—An Overview". *Indian J Biotechnol* 7: 159-169, 2008.
- KIM, T. Y. *et al.* "Adsorption of Heavy Metals by Brewery Biomass". *Korean J Chem Eng* 22 (1): 91-98, 2005.
- HACH COMPANY (Ed.). *Hach Water Analysis Handbook*, 5th ed. Loveland CO, 2008.
- CLESCERI, L. S., A. E. GREENBERG, A. D. EATON (Eds). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20th ed. American Public Health Association. Washington DC, 1998.
- PARK, D., Y. S. YUN, J. M. PARK. "Reduction of Hexavalent Chromium with the Brown Seaweed *Ecklonia* Biomass". *Environ Sci Technol* 38: 4860-4864, 2004.