

Remediación de aguas contaminadas con cromo utilizando diferentes biomateriales residuales

Édgar Quiñones¹, Candelaria Tejada², Víctor Ruiz³

¹Docente del programa de Ingeniería Civil, Universidad de Cartagena. Correo electrónico: equinonesb@unicartagena.edu.co

²Docente del programa de Ingeniería Química, Universidad de Cartagena. Correo electrónico: candelariatejada@yahoo.com

³Egresado de la Especialización en Ingeniería Sanitaria y Ambiental, Universidad de Cartagena. Correo electrónico: v_ruiz_r@yahoo.com

RESUMEN

La contaminación de las aguas residuales industriales con metales pesados es uno de los problemas ambientales más graves que se presenta hoy en día. El tratamiento de estos efluentes mediante el uso de bioadsorbentes extraídos de biomasa residual ha sido estudiado durante los últimos años como alternativa económica y eficiente. El propósito de este trabajo fue identificar las biomasa que están siendo utilizadas actualmente en la remoción de cromo en aguas residuales contaminadas, su capacidad de remoción y la cinética aplicada en los experimentos. Se encontró que los bioadsorbentes más usados incluyen cortezas de árboles, residuos de madera, semillas y hojas de diferentes árboles, cáscaras de frutos, residuos de cereales, flores, y cítricos. Se halló que para la remoción de Cr (VI) el biomaterial que mostró la máxima capacidad de adsorción fue los residuos de trigo con 322,58 mg/g, mientras que, para el Cr (III) los residuos de naranja con 74.87 mg/g, ambas se lograron con un pH de 5.

PALABRAS CLAVE: Adsorción, bioadsorbentes, metales pesados.

ABSTRACT

Actually the pollution of industrial wastewater with heavy metals is one of the worst environmental problems. bioadsorbents obtained of biomass has been studied in recent years as efficient and economical alternative to treat these effluents. The purpose of this study was, identify the principal biomass used to remove chromium in contaminated wastewater, its removal capacity and kinetics applied in the experiments. The most used bioadsorbents are: bark, waste of wood, seeds and leaves of different trees, fruit peels, waste grain, flowers, and citrus. Waste of wheat with 322.58 mg / g, was the biomaterial with the maximum adsorption capacity to remove Cr (VI),and for Cr (III) wastes of orange with 74.87 mg / g , both experiments were made with a pH of 5:

KEYWORDS: Adsorption, bioadsorbents, heavy metals

1. INTRODUCCIÓN

La actividad industrial y minera supone una preocupación importante en Salud Pública, por la toxicidad que causa el desarrollo de estas y por la amplia variedad de fuentes de exposición, al arrojar al ambiente metales tóxicos como plomo, mercurio, cadmio, arsénico, cromo, entre otros, dañinos para la salud humana y para la mayoría de formas de vida como lo indica Bermeo, A (2009).

Colombia no es ajena a esta problemática, por ejemplo, en la extracción de oro artesanal que se realiza en el bajo Cauca antioqueño, se están vertiendo aproximadamente 67 ton/año de mercurio a ríos y arroyos, con los consecuentes daños que este supone a la salud y a los ecosistemas, tal como lo refiere Colombia Minera (2011); algo similar ocurre también en la industria de las curtiembres, Alzate, AM (2008) advierte que más del 90% de estas son pequeñas y medianas industrias, que hacen vertimientos de sus efluentes contaminados con cromo, sin ningún tipo de tratamiento.

La contaminación por metales pesados y el impacto en la salud pública, ha conducido al hombre a buscar alternativas para resolver este problema, utilizando métodos tradicionales (Ahalya N, Ramachandra T y Kanamadi R, 2005) como son: Osmosis inversa, electrodiálisis, ultrafiltración, intercambio iónico y precipitación química; pero el alto costo de los métodos convencionales llevó al desarrollo de alternativas tecnológicas, las cuales, además de aprovechar y aplicar los procesos naturales que ocurren en un ecosistema para depurar un residuo contaminante, ofrecen la posibilidad de recuperar los recursos presentes en el mismo para su posterior uso, generándose además, un valor económico que contribuye a la sostenibilidad del sistema.

En la actualidad en el área de remoción de metales pesados, existen muchas investigaciones al respecto, sin embargo no se cuenta con una integración de resultados en cuanto al uso de biomateriales para su remoción. Por esto en el presente trabajo se realiza una revisión de la literatura relacionada con el uso de diferentes tipos de biomasas vegetales residuales para remover iones de cromo, pues este, es uno de los metales pesados de mayor toxicidad, con la finalidad de organizar toda esta información, identificando aquellos con los que se han obtenido mejores resultados; con el fin que sirva de base para futuras investigaciones en esta área y posteriores aplicaciones a nivel industrial.

2. MARCO TEÓRICO

La presencia de metales pesados en el suelo, al igual que en aguas subterráneas y superficiales, puede ser resultado de procesos naturales y de actividades antropogénicas, siendo esta última la principal responsable tanto de forma directa como indirecta del incremento de los niveles de metales pesados en el ambiente (Santos MJ y De Oliveira E, 2003), debido a la descarga de residuos líquidos en aguas superficiales, en el aire por medio de procesos de combustión y en los suelos a través de actividades agropecuarias e industriales (Jarup L, 2003).

2.1 Metales pesados en aguas residuales

Las aguas residuales contienen gran número de metales pesados, entre ellos níquel, manganeso, plomo, cromo, cadmio, zinc, cobre, hierro, mercurio, entre otros. Todos estos son sustancias contaminantes que deben tomarse obligatoriamente en consideración para fijar valores límites de emisiones, aunque algunos de ellos son imprescindibles para el normal desarrollo de la vida biológica, y por tanto, la ausencia de cantidades suficientes de los mismos podría limitar, por ejemplo, el crecimiento de las algas.

Las fuentes habituales de aguas residuales que contienen grandes cantidades de metales proceden principalmente de la industria de limpieza de metales, recubrimiento, curado, refinado de fosfato y bauxita, generación de cloro, fabricación de baterías y curtiembres (Alonso J, 2008). Estos contaminantes proceden de industrias muy variadas y por su naturaleza, concentración o caudal del efluente, hacen que esas aguas residuales demanden un tratamiento antes de su vertido o reutilización (Rodríguez A et al., 2006). En general, el tipo y concentración de los metales pesados presentes en los residuos líquidos generados por las distintas industrias va a depender del proceso productivo, de la etapa en que se produzcan y de la materia prima utilizada (Sharma et al., 2007).

Los metales pesados ejercen efectos biológicos que pueden ser beneficiosos o perjudiciales para los distintos organismos. No son biodegradables y tienden a acumularse en los organismos, causando numerosas enfermedades y trastornos (Inglezakis et al., 2003), razón por la cual han sido catalogados como una clase emergente de cancerígenos humanos (Farajzadeh MA y Monji MB, 2004). Elevadas concentraciones de algunos de estos elementos en el ambiente o en determinados procesos pueden desencadenar una serie de problemáticas que van desde la degradación y pérdida de fertilidad de suelos (Kizilkaya et al., 2004; Arias et al., 2005), hasta afectar procesos de tratamiento de aguas residuales (Nurdan et al., 1997; Ong et al., 2005).

En la Tabla 1, se pueden observar los distintos metales pesados que suelen estar presentes en los efluentes generados por estas industrias.

Tabla 1. Metales pesados presentes en efluentes industriales.

	Fe	Mn	Zn	Cu	Ni	Hg	Pb	Cd	Cr	As	Al	Sn
Refinerías de petróleo	X		X	X	X		X		X	X		
Pulpa y papel			X	X	X	X	X		X			
Textiles	X	X	X	X	X		X	X	X			
Metalúrgicas	X		X		X		X	X	X	X		
Químicos orgánicos	X		X			X	X	X	X	X	X	X
Químicos inorgánicos	X		X			X	X	X	X	X	X	
Plásticos	X											
Curtiembres									X			
Mineras		X		X		X	X	X		X		
Drenaje ácido de minas	X	X	X	X							X	
Galvanoplastia		X	X	X	X		X		X			

Fuente: (Manzoor et al., 2006; Mohan y Pittman, 2006; Sial et al., 2006; Cavaco et al., 2007).

2.2 Métodos convencionales utilizados en el tratamiento de aguas contaminadas

La contaminación por metales pesados y el impacto a la salud pública, ha conducido al hombre a buscar alternativas para resolver este problema, utilizando métodos tradicionales (Ahalya N, 2005), como son:

- a. Osmosis inversa: consiste en pasar un efluente por membranas semipermeables, para separar y quitar los sólidos disueltos, los orgánicos, los pirogénicos, la materia coloidal, microorganismos, virus y bacterias del agua. La ósmosis inversa es capaz de remover hasta el 99.5 % de la contaminación.

- b. Electrodialisis: este método aprovecha la propiedad que tienen los iones en solución de migrar, al aplicarles un potencial eléctrico, los iones positivos se desplazan hacia el electrodo negativo (cátodo) y los iones negativos se desplazan hacia el electrodo positivo (ánodo) y el agua purificada se conduce al recipiente de almacenamiento.
- c. Ultrafiltración: es una operación de separación que comparte características de una filtración normal y de la ósmosis inversa. Consiste en la remoción de partículas coloidales y dispersas de un líquido que consiste en hacer pasar el mismo a través de una membrana aplicando alta presión.
- d. Intercambio iónico: proceso por el cual ciertos iones no deseados son cambiados por otros iones, que están unidos a las partículas de una resina; normalmente los iones hidrógeno de la resina, se cambian por los cationes y los iones hidroxilo de la resina se cambian por los aniones. Los iones hidrógeno e hidroxilo se combinan, formando agua pura.
- e. Precipitación química: se entiende la formación, por acción de los reactivos apropiados, de compuestos insolubles de los elementos indeseables contenidos en un agua residuales.

Además de los métodos descritos anteriormente, la tecnología de membranas, también han sido usadas para remover estos metales pesados de las aguas residuales de las industrias. Estos procesos pueden ser inefectivos o costosos, especialmente cuando los iones de estos metales están disueltos en soluciones acuosas en el orden de 1- 100 mg/l (Volesky, 1990a: 473-482., Volesky, 1990b:7-43), además requieren una gran inversión de dinero en la capacitación del personal (Gupta S y Babu B, 2009).

La adsorción es un proceso mediante el cual se extrae materia de una fase y se concentra sobre la superficie de otra fase (generalmente sólida). Por ello se considera como un fenómeno subsuperficial. La sustancia que se concentra en la superficie se llama "adsorbato" y la fase adsorbente se llama "adsorbente". Por contra, la absorción es un proceso en el cual las moléculas o átomos de una fase interpenetran casi uniformemente en los de otra fase constituyéndose una "solución" con esta segunda. El proceso en el cual las moléculas se concentran en una capa interfacial se conoce como adsorción. Si las moléculas penetran al interior de la fase sólida, el proceso es conocido como absorción. El término sorción generalmente es utilizado cuando los procesos de adsorción y absorción ocurren simultáneamente y no se pueden distinguir uno de otro, mientras que si la adsorción de una o varias especies iónicas es acompañada por la desorción simultánea de una cantidad equivalente de especies iónicas, el proceso se denomina como intercambio iónico (Dabrowski A, 2001).

La adsorción puede ser resultado de interacciones de Van der Waals (adsorción física o fisisorción) o puede ser resultado de procesos de carácter químico (adsorción química o quimisorción). La diferencia fundamental entre ambas es que en el caso de la fisisorción la especie adsorbida (fisisorbida) conserva su naturaleza química, mientras que durante la quimisorción la especie adsorbida (quimisorbida) sufre una transformación, dando lugar a una especie distinta.

En el proceso de adsorción intervienen las propiedades de los compuestos que se requiere extraer, las características del adsorbente y las condiciones de contacto entre las fases fluida y sólida. Propiedades del adsorbato tales como peso molecular, concentración, grupos funcionales, solubilidad en el líquido, al igual que las propiedades del sólido adsorbente (tales como distribución de tamaño de poros y los grupos químicos de superficie, entre otras) son determinantes en la mayor o menor afinidad del adsorbato por el sólido adsorbente (Tuñón I, 2007).

2.3 Bioadsorción

La bioadsorción es un proceso de adsorción que consiste en la captación de diversas especies químicas por una biomasa (viva o muerta), a través de mecanismos fisicoquímicos como la adsorción o el intercambio iónico (Pinzon-Bedoya M y Vera-Villamizar LE, 2009).

El proceso de bioadsorción implica una fase sólida -biomasa- (sorbente o adsorbente) y una fase líquida (solvente) que contiene las especies disueltas (adsorbatos) que van a ser retenidas por el sólido. Para que este proceso se lleve a cabo debe existir afinidad del adsorbente por los adsorbatos, para que estos últimos sean transportados hacia el sólido donde van a ser retenidos por diferentes mecanismos. Esta operación continúa hasta que se establece un equilibrio entre el adsorbato disuelto y el adsorbato enlazado al sólido. (Cañizares-Villabuena RO, 2000.)

El uso de biomasa muerta tiene ventajas sobre la utilización de biomasa viva, ya que en este último no es necesario adicionar nutrientes, el adsorbente resulta inmune a la toxicidad o a condiciones de operación adversas, los procesos no están gobernados por limitaciones biológicas, la recuperación de metales es más fácil y la biomasa se comporta como un intercambiador de iones. No obstante, se deben tener en cuenta los inconvenientes que este proceso conlleva tales como: una rápida saturación del sólido, alta sensibilidad hacia los cambios de pH, y el hecho que el estado de valencia del metal no puede ser alterado biológicamente, entre otros (Macaskie LE, 1990.)

Desde los primeros intentos en la aplicación de la bioadsorción, han transcurrido más de 65 años, pero solo desde hace dos décadas y por razones fundamentalmente de tipo económico y ambiental, las investigaciones desarrolladas se han centrado principalmente en el empleo de esta técnica para la eliminación de especies metálicas presentes a bajas concentraciones en efluentes líquidos, utilizando materiales bioadsorbentes de bajo costo (Pinzon-Bedoya M, 2009).

3. REVISIÓN DE LA ADSORCIÓN DE CROMO CON DIVERSAS BIOMASAS

3.1. Bioadsorción de cromo (VI) usando cáscara de tamarindo

Rao Popuri et al, (2007), investigaron la adsorción de cromo (VI) en soluciones acuosas utilizando como material bioadsorbente la cáscara de tamarindo. Los experimentos se llevaron a cabo teniendo en cuenta diferentes parámetros experimentales como: pH, concentración inicial de iones de cromo y dosis de adsorbente en sistemas de lotes.

En este trabajo se utilizó para el cálculo de la cinética de adsorción el modelo propuesto por Lagergren, el cual usa la siguiente ecuación cinética de primer orden:

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - \left(\frac{K_{ad}}{2.303} \right) t \quad \text{Ecuación (1) (Rao Popuri et al, 2007)}$$

Donde q_e y q_t es la cantidad de metal absorbido por unidad de masa, k_{ad} es la rata de adsorción y t es el tiempo.

Los resultados obtenidos han demostrado que las conchas de tamarindo tanto en su forma natural y tratadas con ácido oxálico y clorhídrico, son excelentes bioadsorbentes para la eliminación de los iones de cromo hexavalente, produciendo la muestra de cáscara de tamarindo tratada con ácido oxálico, una remoción máxima a pH 3.0 de 151.5 mg/g.

3.2. Adsorción de cromo (VI) con residuos de bellota (*quercus ithaburensis*).

Malkoc E y Nuhoglu Y, (2007), estudiaron la eficiencia de los residuos de bellota (WAQI) como adsorbente para remover iones de Cr (VI) de soluciones acuosas. Se encontró que la máxima adsorción del metal fue de 31.48 mg/g con un pH inicial de 2.0, para una concentración inicial de Cr (VI) de 400 mg L⁻¹ a 25°C. El análisis demostró que los resultados obedecieron el ajuste entre la ecuación cinética de pseudo-segundo orden, de pseudo-primer orden y la ecuación de Elovich, con un mejor ajuste a la ecuación de pseudo-segundo orden. Se demostró que la técnica de remoción de metales pesados usando este tipo de adsorbentes puede ser un método efectivo para el tratamiento económico de aguas residuales.

3.3. Remoción de cromo (VI) en soluciones acuosas utilizando espiga de arroz.

Gao H et al, (2008), investigaron el uso de la espiga de arroz como bioadsorbente de Cr (VI) en soluciones acuosas. Se encontró que la velocidad de eliminación aumenta con la temperatura y con concentraciones iniciales de Cr (VI) bajas. La disminución del tamaño de las partículas del bioadsorbente aumenta su capacidad de remoción. El equilibrio se logra en 48 horas en condiciones normales. Las pruebas mostraron que las isotermas de equilibrio los datos de adsorción estaban mejor representados por el modelo de Langmuir y la capacidad de sorción de la espiga de arroz presentó un máximo de 3,15 mg / g.

3.4. Bioadsorción de cromo (VI) en soluciones acuosas utilizando cáscara de nuez, avellana y almendra.

Pehlivan E y Altun T, (2008), investigaron en experimentos por lotes, el potencial que tienen las cáscaras de nuez (*Juglans regia*), de avellana (*Corylus avellana*) y de almendra (*Prunus dulcis*) para eliminar Cr (VI) en soluciones acuosas. El equilibrio de adsorción está determinado por el tiempo de contacto de la solución y la concentración inicial. Los experimentos cinéticos revelaron que las soluciones diluidas de cromo alcanzan el equilibrio a los 100 minutos. La adsorción de iones de Cr (VI) en todos los casos depende del pH, dándose los máximos valores de adsorción 2.0 y 3.5. La isoterma de Langmuir da como máxima adsorción de Cr (VI) 8.01 mg/ g para la cáscara de nuez, 8.28 mg/g para la de avellana, y 3.40 mg / g con la de almendra.

Estos bioadsorbentes se encuentran fácilmente disponibles, y pueden, por tanto, ser utilizados en reactores por lotes de pequeñas industrias que tienen bajas concentraciones de Cr (VI) en las aguas residuales.

3.5. Remoción de cromo (VI) en soluciones acuosas utilizando la cáscara de la fruta de bael.

Anandkumar J y Mandal B, (2009), utilizaron la cáscara de la fruta de bael como un adsorbente de bajo costo para remover Cr (VI) de soluciones acuosas. Se hicieron experimentos por lotes, donde se tuvo en cuenta el pH de la solución, el tiempo de agitación, la concentración inicial y la dosis de adsorbente. La máxima eliminación de Cr se logra después de 240 min, a un pH de 2. Una evaluación utilizando la ecuación de Langmuir dió que la capacidad de adsorción máxima es de 17,27 mg/g. La cinética de adsorción fue descrita por el pseudo-modelo de segundo orden. Los resultados obtenidos en este estudio demuestran que la cáscara de la fruta de bael es un adsorbente eficaz y económicamente viable para remoción de Cr (VI) en medio acuoso.

3.6. Remoción de cromo (VI) en aguas contaminadas utilizando residuos de girasol

Jain M et al., (2009), investigaron el potencial de los residuos del girasol, para remover Cr (VI) en aguas residuales simuladas en condiciones de procesos diferentes como pH, concentración del metal, dosis de adsorbente y tiempo de contacto. Los residuos de girasol tienen una máxima capacidad de adsorción de 7.9 mg/g. Los altos coeficientes de correlación indicaron que la cinética de adsorción se rige por el modelo de pseudo-segundo orden.

3.7. Bioadsorción de cromo (VI) con cáscara de maní

Kaiser et al., (2009), estudiaron la biosorción de cromo con cáscara de maní, se realizaron experimentos para encontrar el equilibrio entre el tiempo, la capacidad de biosorción y el efecto de parámetros como el pH, la temperatura y la concentración inicial del contaminante estudiado.

El pseudo modelo de segundo orden (Ho y Mckay, 1999) fue con el que mejores resultados se obtuvo, la ecuación utilizada fue:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad \text{Ecuación (2)}$$

Donde K_2 es la constante de equilibrio del modelo cinético de segundo orden, q_e es la capacidad de equilibrio y q_t la capacidad de adsorción.

La máxima capacidad de biosorción de cromo (VI) se encontró en $30,21 \pm 0,74$ mg/g. El pH óptimo para la eliminación de cromo (VI) fue de $2 \pm 0,1$ y la temperatura de 40 ± 2 ° C.

3.8. Remoción de cromo (VI) usando tallos de maíz

Chen S et al., (2011), estudiaron la capacidad de adsorción de Cr (VI) de soluciones acuosas usando tallos de maíz modificados químicamente con epíclorohidrina y otros, variando dosis de adsorbente, concentración inicial de Cr(VI), pH, tiempo de contacto y temperatura. La adsorción máxima de Cr (VI) fue de 200.00 mg/g a 303 K. los resultados mostraron que la adsorción del Cr (VI) depende significativamente del pH y la temperatura. El proceso sigue el modelo descrito por la expresión cinética de pseudo-segundo orden.

3.9. Remoción de cromo (VI) usando cáscara de nuez

Altun T y Pehlivan E, (2012), estudiaron la remoción de Cr (VI) de soluciones acuosas después de un tratamiento con ácido cítrico. La tasa de adsorción se estudió teniendo en cuenta la concentración inicial de Cr (VI), la cantidad de adsorbente, el pH, la temperatura y el tiempo de contacto. La máxima adsorción fue de 0.1540 mmol/g con pH de 2.0 y temperatura de 120C. La capacidad de adsorción fue calculada usando el modelo de Langmuir.

3.10. Remoción de cromo (VI) de soluciones acuosas utilizando aserrín

Gupta S y Babu B, (2009), utilizaron el aserrín natural como bioadsorbente debido a la abundancia de este residuo. Los experimentos se llevaron a cabo mediante el sistema de lotes, investigando el efecto de parámetros importantes como pH inicial, el cambio en el pH durante la adsorción, el tiempo de contacto, cantidad de adsorbente y la concentración inicial de cromo (VI). Se encontró que el modelo de isoterma de Langmuir es el más adecuado para la adsorción de cromo

(VI) con aserrín y la máxima capacidad de adsorción obtenida fue de 41.5mg/g a un valor de pH de 1. El proceso de adsorción sigue la cinética de pseudo-segundo orden.

3.11. Remoción de cromo (VI) de efluentes industriales utilizando cáscara de plátano

Memon J et al., (2009), describen el uso de cáscara de plátano, un desperdicio de fruta que se produce habitualmente, para la eliminación de cromo (VI) de aguas residuales industriales. Se investigaron parámetros como pH, tiempo de contacto, la concentración inicial de iones metálicos, y la temperatura. La cinética de adsorción sigue una ecuación seudo primer orden. La máxima remoción encontrada fue de 131.56 mg/g. Por lo tanto, se concluye que este material puede utilizarse eficazmente como un adsorbente para eliminar iones de cromo (VI) en aguas residuales industriales.

3.12. Remoción de cromo (VI) usando salvado de trigo

Singh K et al., (2009), analizaron la posibilidad de usar salvado de trigo como adsorbente para remover cromo (VI) de soluciones acuosas. La adsorción máxima de Cr (VI) fue de 310.58 mg/g a un pH de 2.0 bajo condiciones iniciales de concentración de 200 mg/L y temperatura de 40°C. Los resultados demuestran que el proceso se basa en la expresión de pseudo-segundo orden. Además, la remoción de Cr (VI) fue rápida en las etapas iniciales por la difusión entre la frontera de las capas y se fue volviendo lenta a medida que avanzaba el proceso por la difusión de intrapartículas.

3.13. Bioadsorción de cromo (VI) en aguas residuales con cáscara de pistacho

Moussavi G y Barikbin B, (2010), investigan el uso del polvo de la cáscara de pistacho como bioadsorbente en la remoción de Cr (VI) de aguas residuales. Se estudiaron los efectos que producían diferentes parámetros como el pH, la concentración inicial del ion metálico, la temperatura y el tiempo de contacto. Los resultados revelaron que el polvo de cáscara de pistacho adsorbe más del 99% de cromo de soluciones que contienen de 50 a 200 mg/l de Cr (VI) con un pH de 2 y una concentración de adsorbente de 5 g/l, después de 60 min de equilibrio. El porcentaje de cromo adsorbido en la solución aumentó con la temperatura en el rango de 5 a 40°C. Los estudios cinéticos y la isoterma de modelado demostraron que los datos experimentales se adaptan mejor a una ecuación de pseudo-segundo orden y al modelo de Langmuir, respectivamente. La máxima capacidad de adsorción de Langmuir fue 116,3 mg/g. En resumen, la adsorción con cáscara de pistacho es un proceso asequible y sencillo para el tratamiento de Cr (VI) de aguas residuales industriales.

3.14. Remoción de cromo (VI) usando residuos de trigo

Chen S et al., (2010), estudiaron la capacidad de adsorción de Cr (VI) del residuo de trigo modificado (MWR) químicamente usando epíclorohidrina y otros. Los resultados demostraron que la máxima capacidad de adsorción del MWR es de 322.58 mg/g a 328K y se debe a la existencia de varios grupos amino y al valor de pH usado, que fue de 5.0. El análisis se basó en la ecuación cinética de pseudo-segundo orden y el modelo de difusión intrapartículas. Los resultados sugieren que el MWR es un adsorbente efectivo y económico para la remoción de Cr (VI) de soluciones acuosas.

3.15. Remoción de cromo (VI) en aguas residuales utilizando la fruta de gular

Rao R y Rehman F, (2010), estudiaron la adsorción de Cr (VI) con la fruta de gular (*Ficus Glomerata*) en un sistema por lotes. Se investigó el efecto del pH, la temperatura y la concentración inicial de Cr (VI). Los resultados mostraron que la adsorción de Cr (VI) aumenta con la concentración inicial, y está fuertemente afectada por el pH. La adsorción máxima se produce a pH 2 y fue de 46.73 mg/g. Los datos cinéticos muestran que la ecuación de pseudo-segundo orden es la que mejor se ajusta.

3.16. Adsorción de cromo (III) con aserrín de meranti

Rafatullaha M et al., (2009), proponen el uso del aserrín de meranti en la eliminación de iones de Cu (II), Cr (III), Ni (II) y Pb (II) de soluciones acuosas a concentraciones de 200 mg/l. La máxima adsorción para todos los metales se obtuvo a pH 6, con un tiempo de contacto de 120 min, una dosis de adsorbente de 10 g/l, una temperatura de 30 °C y una velocidad de agitación de 100 rpm. La cinética de adsorción fue modelada con las ecuaciones de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden los cuales arrojaron valores altos del coeficiente de correlación R^2 de 0.850 a 0,932 y 0,999 a 0.991, respectivamente.

La ecuación de la cinética de adsorción que mejor se ajusta a los datos experimentales es la ecuación de pseudo-segundo orden de Ho y Mckay obteniéndose la máxima adsorción de Cr (III) de 37,88 mg/g. Además, el aserrín de meranti fue encontrado rentable y tiene una buena eficiencia para eliminar estos iones metálicos tóxicos de las soluciones acuosas.

3.17. Remoción de cromo (III) usando residuos de naranja

Pérez A et al, (2009), estudiaron la habilidad de los residuos de naranja para remover Cr (III) de soluciones acuosas, se realizaron estudios por lote, la cinética e isotermas se llevaron a cabo a escala de laboratorio para evaluar la capacidad de adsorción de estos residuos. Se investigaron los efectos del tamaño de partícula, la dosis adsorbente y el pH de la solución. Los resultados mostraron que cuanto mayor sea la dosis adsorbente y el pH, mayor es el porcentaje de eliminación de metal. Una influencia significativa de tamaño de partícula sobre la capacidad de sorción se observó en las condiciones experimentales estudiadas. Un estudio cinético reveló que la adsorción de Cr (III) con residuos de naranja fue un proceso gradual y el equilibrio se alcanza en tres (3) días. El modelo de pseudo-segundo orden es el más apropiado para describir los datos experimentales cinéticos. Los ensayos de equilibrio muestran una capacidad máxima de sorción que va desde 0,57 mmol/g hasta 1,44 mmol/g cuando el pH se incrementó de 3 a 5. Se concluyó que la capacidad de adsorción en los ensayos por lotes fue mayor que en los ensayos continuos.

3.18. Remoción de cromo (III) usando residuos de rosa

Iftikhar A et al., (2009), estudiaron la capacidad de adsorción de los residuos de pétalos de rosa para remover Cr (III) de soluciones acuosas. Los resultados demostraron la dependencia de la adsorción del metal de: la dosis de adsorbente, el tamaño, la concentración inicial, tiempo y temperatura. La adsorción máxima del cromo fue de 67.34 mg/g con pH y temperatura optimas de 5 y 303±1K, respectivamente. Los resultados mostraron que los residuos de rosa son un material potencial para remover iones de Cr (III) con alta capacidad de adsorción. Los resultados mostraron que el proceso sigue el modelo de pseudo-segundo orden.

3.19. Bioadsorción de cromo (III) en soluciones acuosas utilizando cáscara de maní

Witek-Krowiak A et al., (2011), describen el uso de la cáscara de maní como bioadsorbente ecológico para la remoción de metales pesados. En este trabajo se examinó la eficacia para la remoción de iones de Cr (III) en soluciones acuosas. La bioadsorción se vio afectada por varios parámetros, como la concentración de bioadsorbente, pH y temperatura. Este estudio demostró que en condiciones óptimas (pH= 5,0, concentración de biomasa= 10 g/l; temperatura= 20°C, y tiempo de contacto= 1h), según el modelo de Langmuir, la máxima capacidad de adsorción obtenida fue de 27.86mg/g. Experimentos cinéticos demostraron que el proceso de biosorción fue rápido, con el equilibrio alcanzado prácticamente a los 20 min. La cinética del proceso se describe mejor mediante la ecuación de pseudo-segundo orden. Los resultados obtenidos y su comparación con diferentes biosorbentes mostraron que la biomasa de cáscara de maní es un biosorbente eficaz para remover iones metálicos.

3.20. Capacidad de remoción de cromo de las biomásas investigadas

Con respecto a la información recopilada, se puede resaltar las biomásas de cáscara de pistacho, cáscara de plátano, residuos de trigo, salvado de trigo y tallos de maíz, puesto que, reportan la mayor capacidad de remoción que van desde 116,3 hasta 322,28 mg de cromo (VI)/g de biomasa, esto se debe a que las biomásas han sido sometidas a algún tipo de modificación física o química.

Para la remoción de Cr (VI) la biomasa que mostró la máxima capacidad de adsorción fueron los residuos de trigo con 322,58 mg/g, y las condiciones más favorables se dieron a una temperatura de 328K y un valor de pH de 5, además se le atribuye la capacidad del trigo a la existencia de varios grupos amino (Chen S et al., 2010), para el Cr(III) los residuos de naranja mostraron el mejor resultado con 74.87 mg/g a un pH de 5, comprobándose que la adsorción del metal está fuertemente influenciada por la dosis de adsorbente y el pH, donde el tamaño de particular del adsorbente no tuvo efectos significativos (Pérez A et al., 2009). Se muestra en la Tabla 2 un resumen de la información organizada de acuerdo al tipo de biomasa e ion metálico de cromo removido.

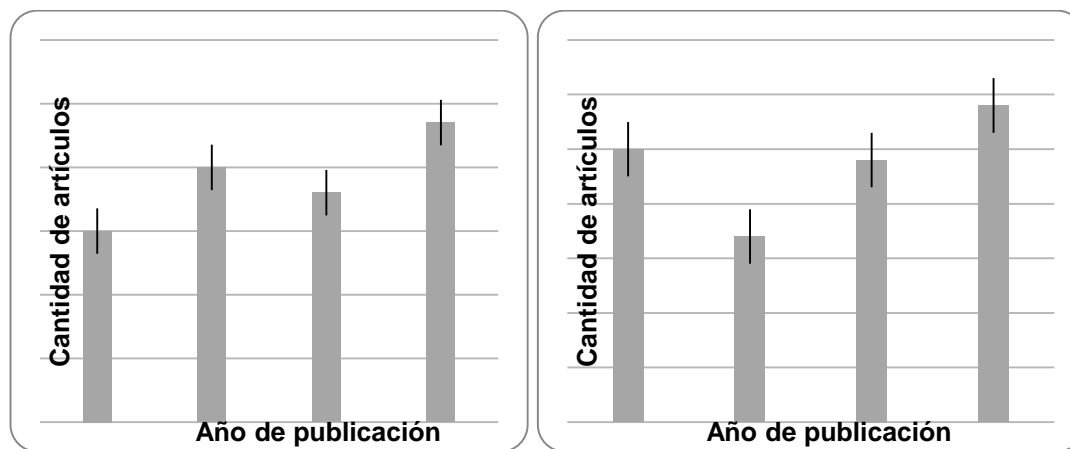
Tabla 2. Capacidad de remoción de las biomásas

BIOMASA UTILIZADA	METAL REMOVIDO	CAPACIDAD REMOCIÓN (mg/g)	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICA
Aserrín	Cr(VI)	41.5	Gupta S y Babu B, 2009
Residuos de trigo	Cr(VI)	322.58	Chen S et al., 2010
Cáscara de tamarindo	Cr(VI)	151.5	Rao Popuri et al.,2007
Espiga de arroz	Cr(VI)	3.15	Gao H et al., 2008
Cáscara de almendra	Cr(VI)	3.4	Pehlivan E y Altun T, 2008
Cáscara de avellana	Cr(VI)	8.28	Pehlivan E y Altun T, 2008
Salvado de trigo	Cr(VI)	310.58	Singh K et al., 2009

Cáscara de nuez	Cr(VI)	8.01	Pehlivan E y Altun T, 2008
Cáscara de nuez	Cr(VI)	8	Altun T y Pehlivan E, 2012
Cáscara de pistacho	Cr(VI)	116.3	Moussavi G y Barikbin B, 2010
Cáscara de plátano	Cr(VI)	131.56	Memon J et al., 2009
Cáscara fruta de bael	Cr(VI)	17.27	Anandkumar J y Mandal B, 2009
Residuos de bellota	Cr(VI)	31.48	Malkoc E y Nuhoglu Y, 2007
Residuos de girasol	Cr(VI)	7.9	Jain M et al., 2009
Tallos de maíz	Cr(VI)	200	Chen S et al., 2011
Residuos de naranja	Cr(III)	74,87	Pérez A et al., 2009
Residuos de rosa	Cr(III)	67.34	Iftikhar A et al., 2009
Aserrín de meranti	Cr(III)	37.88	Rafatullaha M et al., 2009
Cáscara de maní	Cr(III)	27.86	Witek-Krowiak A et al., 2011

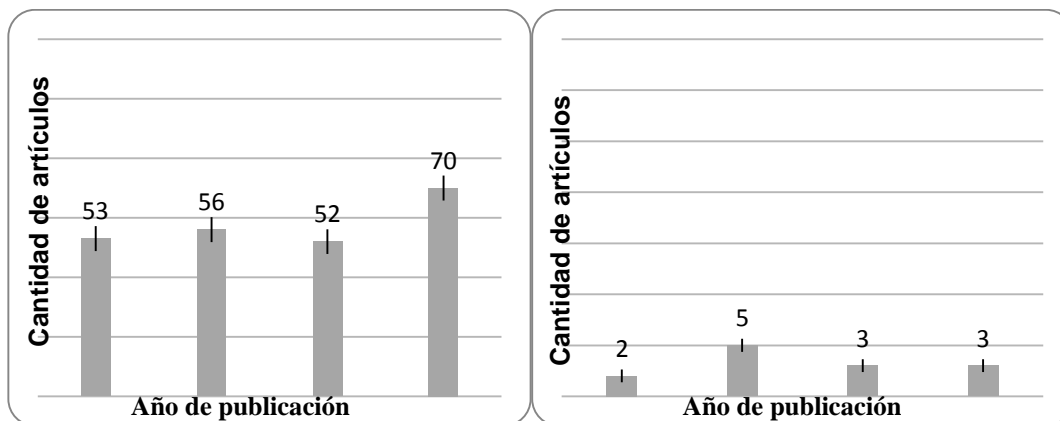
Fuente: Elaborada en la presente investigación

Por último, se presentan las gráficas donde se muestra las tendencias de la investigación de artículos mediante el uso de diferentes biomásas aplicadas a la adsorción de cromo, mostrando en cada una de ellas el error típico. Estos datos fueron tomados de la base de datos Sciverse- Scopus.

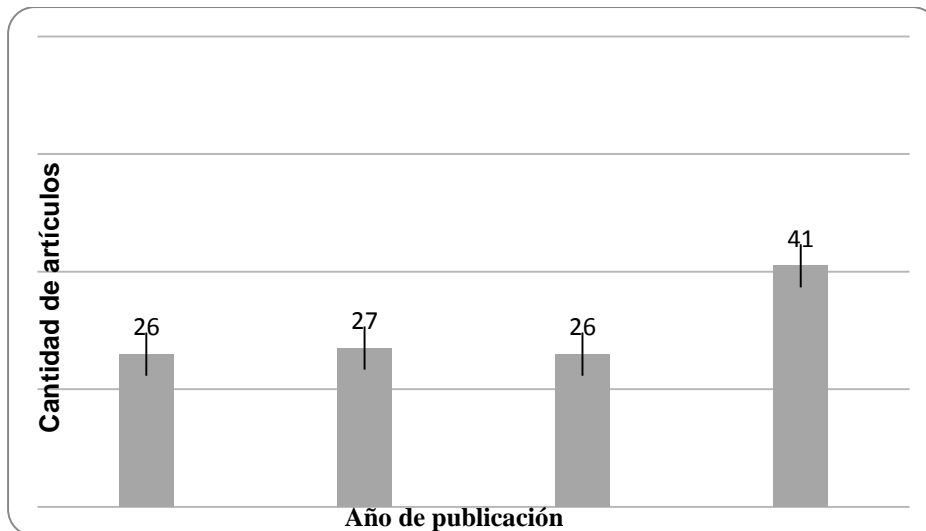


Gráfica 1. Artículos relacionados con la adsorción de Cr usando cáscara de naranja (Izq) y residuos de caña de azúcar (Der).

Fuente: Presente investigación



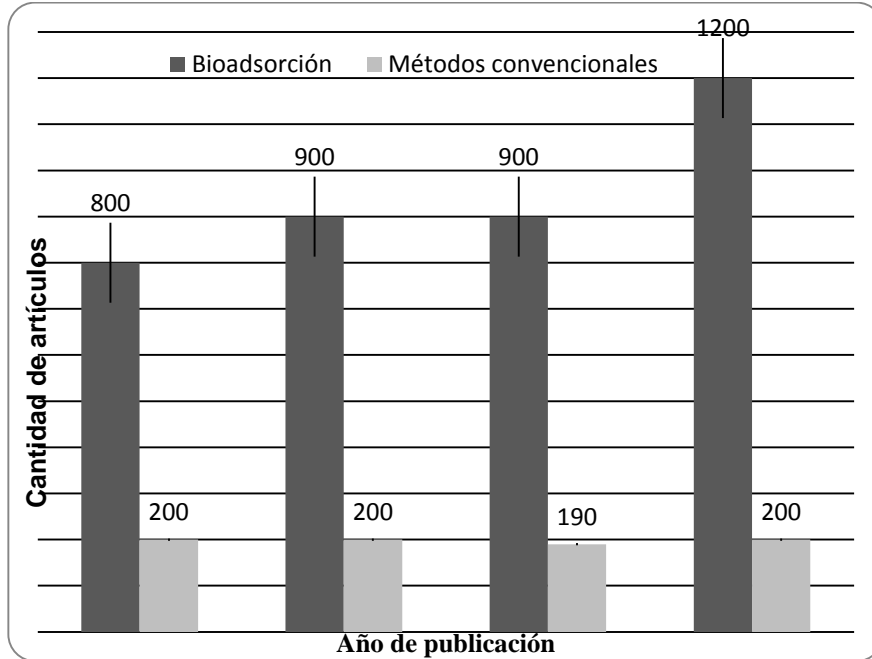
Gráfica 2. Artículos publicados relacionados con la adsorción de Cr utilizando residuos de trigo (Izq) y cáscaras de plátano (Der).
Fuente: Presente investigación



Gráfica 3. Artículos publicados relacionados con la adsorción de Cr utilizando cáscara de arroz
Fuente: Presente investigación

De las imágenes reportadas en la serie de gráficas de la 1 a la 3, se puede observar que la biomasa más investigada en la actualidad es la cáscara de naranja, seguida de residuos de trigo, cáscara de arroz y residuos de caña de azúcar, mostrando un aumento progresivo hasta la fecha, no siendo así con la cáscara de plátano, que al parecer ha bajado el interés de la comunidad científica por explorar esta biomasa.

Ahora se muestra la gráfica 4, en la cual se realiza una comparación entre la cantidad de artículos de acuerdo al método de remoción usado.



Gráfica 4. Comparación métodos convencionales y la adsorción para remoción de metales pesados
Fuente: Elaborada en la presente investigación

De acuerdo a la gráfica anterior se confirma que las investigaciones sobre la utilización de biomásas para remover metales pesados han sido mucho más amplias que los estudios sobre el uso de los métodos convencionales (Intercambio iónico, precipitación química y ósmosis inversa), en los últimos cinco años. Esto demuestra que la tendencia actual es la utilización de bioadsorbentes naturales como método para remover los iones metálicos.

4. CONCLUSIONES

En los últimos seis años se ha investigado el uso de una amplia variedad de biomásas lignocelulósicas residuales para la remoción de iones de cromo en aguas contaminadas, entre las que se incluye cortezas de árboles, residuos de madera, semillas y hojas de diferentes árboles, cáscaras de frutos secos, residuos de cereales, flores, cítricos y plátanos. Para el caso del cromo el 80% de las biomásas estudiadas se utilizan para remover Cr (VI) y el 20 % para Cr (III). Además, los materiales más utilizados son las cáscaras de frutos secos como la nuez, el pistacho, el maní, la almendra.

Cada biomasa tiene una capacidad de remoción para un ion metálico específico. Se encontró que para la remoción de Cr (VI) la biomasa que mostro la máxima capacidad de adsorción fueron los residuos de trigo con 322,58 mg/g y para el Cr (III) los residuos de cáscaras de naranja con 74.87 mg/g.

Se concluye que la tendencia en investigación respecto a la búsqueda de métodos para la remoción de cromo está en el uso de bioadsorbentes dejando de lado los métodos convencionales, además, la biomasa más estudiada ha sido la de residuos de naranja.

5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Ahalya N, Ramachandra T y Kanamadi R. (2005). Biosorption of heavymetals. <http://144.16.93.203/energy/water/paper/biosorption/biosorption.htm>. Consultado el 02 de septiembre de 2011.

Alonso J.(2008). Los metales pesados en las aguas residuales. <http://www.madrimasd.org/blogs/remtavares/2008/02/02/83698>. Consultado el 02 de septiembre de 2011.

Altun T y Pehlivan E. (2012). Removal of Cr (VI) from aqueous solutions by modified walnut shells. *Food Chemistry* 132. pp. 693–700.

Alzate AM. (2008). “Proyecto gestión ambiental en la industria de curtiembre en Colombia. Diagnóstico y estrategias”, Disponible: en <http://www.tecnologiaslimpias.org/Curtiembres/EstrategiasDiagnostico.pdf>). Consultado el 03 de septiembre de 2011.

Anandkumar J y Mandal B. (2009). Removal of Cr (VI) from aqueous solution using bael fruit (Aegle marmelos correa) shell as an adsorbent. *Journal of Hazardous Materials* 168. pp. 633–640.

Arias M, Pérez-Novio C, Osorio F, López E y Soto B. (2005). "Adsorption and desorption of copper and zinc in the surface layer of acid soils". *Journal of Colloid and Interface Science* 288: 21-29. Citado por: Agouborde, L. (2008). Remoción de metales pesados por medio de adsorbentes no convencionales.

Bermeo A. (2009). <http://medioambienteperiodismo.blogspot.com/2009/11/contaminacion-por-metales-pesados-y-sus.html>. Consultado el 03 de septiembre de 2011

Cañizares-Villanueva RO. (2000). Biosorción de metales pesados mediante el uso de biomasa microbiana. *Revista Latinoamericana de Microbiología*, 42: pp. 131-143.

Cavaco SA, Fernandes S, Quina MM y Ferreira LM. (2007). "Removal of chromium from electroplating industry effluents by ion exchange resins". *Journal of Hazardous Materials* 144: pp. 634-638. Citado por: Agouborde, L. (2008). Remoción de metales pesados por medio de adsorbentes no convencionales.

Chen S, Yue Q, Gao B, Li Q, Xu X. (2011). Removal of Cr (VI) from aqueous solution using modified corn stalks: Characteristic, equilibrium, kinetic and thermodynamic study. *Chemical Engineering Journal* 168. pp. 909–917.

Chen S, Yue Q, Gao B, Xu X. (2010). Equilibrium and kinetic adsorption study of the adsorption removal of Cr (VI) using modified wheat residue. *Journal of colloid and Interface Science* 349. pp. 256-264.

Colombia Minera. (2011). Mitos y verdades. *Químico maldito. Publicaciones Semana*. pp. 160.

Dabrowski A. (2001). "Adsorption - from theory to practice". *Advances in Colloid and Interface Science* 93: pp. 135-224. Citado por: Agouborde, L. (2008). Remoción de metales pesados por medio de adsorbentes no convencionales.

Farajzadeh MA y Monji AB. (2004). "Adsorption characteristics of wheat bran towards heavy metal cations". *Separation and Purification Technology* 38: pp. 197-207. Citado por: Agouborde, L. (2008). Remoción de metales pesados por medio de adsorbentes no convencionales.

Gao H, Liu Y, Zeng G, Xu W, Li T, Xia W. (2008). Characterization of Cr(VI) removal from aqueous solutions by a surplus agricultural waste—Rice straw. *Journal of Hazardous Materials* 150. pp. 446–452.

Gupta S y Babu B. (2009). Removal of toxic metal Cr(VI) from aqueous solutions using sawdust as adsorbent: Equilibrium, kinetics and regeneration studies. *Chemical Engineering Journal* 150. pp. 352–365.

Ho YS y McKay G. (1999) Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34 (5). pp. 451-465.

Iftikhar A, Bhatti H, Han Hanif, Nadeem R. (2009). Kinetic and thermodynamic aspects of Cu(II) and Cr(III) removal from aqueous solutions using rose waste biomass. *Journal of Hazardous Materials* 161. pp. 941–947.

Inglezakis VJ, Loizidou MD y Grigoropoulou HP. (2003). "Ion exchange of Pb²⁺, Cu²⁺, Fe³⁺, and Cr³⁺ on natural clinoptilolite: selectivity determination and influence of acidity on metal uptake". *Journal of Colloid and Interface Science* 261: pp. 49-54. Citado por: Agouborde, L. (2008). Remoción de metales pesados por medio de adsorbentes no convencionales.

Jain M, Garg VK, Kadirvelu K. (2009) Equilibrium and kinetic studies for sequestration of Cr(VI) from simulated wastewater using sunflower waste biomass. *Journal of Hazardous Materials* 171. pp. 328–334.

Jarup L. (2003). "Hazards of heavy metal contamination". *British Medical Bulletin* 68: pp. 167-182. Citado por: Agouborde, L. (2008). Remoción de metales pesados por medio de adsorbentes no convencionales.

Kizilkaya R, Askin T, Bayrakli B y Saglam M. (2004). "Microbiological characteristics of soils contaminated with heavy metals". *European Journal of Soil Biology* 40: pp. 95-102. Citado por: Agouborde, L. (2008). Remoción de metales pesados por medio de adsorbentes no convencionales.

Macaskie LE. (1990). An immobilized cell bioprocess for the removal of heavy metals from aqueous flows. *J. Chem. Tech. Biotechnol*, 49, pp. 357-379.

Malkoc E y Nuhoglu Y. (2007). Determination of kinetic and equilibrium parameters of the batch adsorption of Cr(VI) onto waste acorn of *Quercus ithaburensis*. *Chemical Engineering and Processing* 46. pp. 1020-1029.

Manzoor S, Shah MH, Shaheen N, Khalique A y Jaffar M. (2006). "Multivariate analysis of trace metals in textile effluents in relation to soil and groundwater". *Journal of Hazardous Materials* 137: pp. 31-37. Citado por: Agouborde, L. (2008). Remoción de metales pesados por medio de adsorbentes no convencionales.

Memon J, Memon S, Bhangar M, El-Turki A, Hallam K, Allen G. (2009). Banana peel: A green and economical sorbent for the selective removal of Cr(VI) from industrial wastewater. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 70. pp. 232–237.

Mohan D y Pittman CU. (2006). "Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water". *Journal of Hazardous Materials* 137: pp. 762-811. Citado por: Agouborde, L. (2008). Remoción de metales pesados por medio de adsorbentes no convencionales.

Moussavi G y Barikbin B. (2010). Biosorption of chromium(VI) from industrial wastewater onto pistachio hull waste biomass. *Chemical Engineering Journal* 162. pp. 893–900.

Nurdan YB, Tulay AO y Oz HO. (1997). "Combined effects of Cu²⁺ and Cd²⁺ on activated sludge process". *Water Research* 31: pp. 699-704. Citado por: Agouborde, L. (2008). Remoción de metales pesados por medio de adsorbentes no convencionales.

Ong SA, Lim PE, Seng CE, Hirata MH y Hano T. (2005). "Effects of Cu(II) and Cd(II) on the performance of sequencing batch reactor treatment system". *Process Biochemistry* 40: pp. 453-460. Citado por: Agouborde, L. (2008). Remoción de metales pesados por medio de adsorbentes no convencionales.

Pehlivan E y Altun T. (2008). Biosorption of chromium(VI) ion from aqueous solutions using walnut, hazelnut and almond shell. *Journal of Hazardous Materials* 155. pp. 378–384.

Pérez A, Aguilar M, Meseguer V, Ortuño J, Sáez J, Lloréns M. (2009). Biosorption of chromium (III) by orange (*Citrus cinensis*) waste: Batch and continuous studies. *Chemical Engineering Journal* 155. pp. 199–206.

Pinzón-bedoya ML y Vera-Villamizar LE. (2009). Modelamiento de la cinética de bioadsorción de Cr (III) usando cáscara de naranja. *Dyna*, vol. 76, núm. 160, diciembre, pp. 95-106

Qaiser, Suleman, Saleemi, Anwar R, Umar, Muhammad. (2009). Biosorption of lead(II) and chromium(VI) on groundnut hull: Equilibrium, kinetics and thermodynamics study. *Electronic Journal of Biotechnology*, Octubre-Sin mes, 1-17

Rafatullaha M, Sulaimana O, Hashima R, Ahmadb A. (2009). Adsorption of copper (II), chromium (III), nickel (II) and lead (II) ions from aqueous solutions by meranti sawdust. *Journal of Hazardous Materials* 170. pp. 969–977

Rao Popuri, Srinivasa, Jammala, Ajithapriya, Naga Suresh Reddy, Kachireddy Venkata, Abburi, Krishnaiah. (2007). Biosorption of hexavalent chromium using tamarind (*Tamarindus indica*) fruit shell-a comparative study. *Electronic Journal of Biotechnology*, Julio-Sin mes, pp. 358-367.

Rao R y Rehman F. (2010). Adsorption studies on fruits of gular (*Ficus glomerata*): Removal of Cr (VI) from synthetic wastewater. *Journal of Hazardous Materials* 181. pp. 405–412.

Rodríguez A, Letón P, Rosal R, Dorado M, Villar S, Sanz J. (2006). Tratamientos avanzados de aguas residuales industriales.

Santos MJ y De Oliveira E. (2003). "Heavy metals removal in industrial effluents by sequential adsorbent treatment". *Advances in Environmental Research* 7: pp. 263-272. Citado por: Agouborde, L. (2008). Remoción de metales pesados por medio de adsorbentes no convencionales.

Sharma KP, Sharma S, Sharma S, Singh PK, Kumar S, Grover R y Sharma PK. (2007). "A comparative study on characterization of textile wastewaters (untreated and treated) toxicity by chemical and biological tests". *Chemosphere* 69: pp. 48-54. Citado por: Agouborde, L. (2008). Remoción de metales pesados por medio de adsorbentes no convencionales.

Sial RA, Chaudhary MF, Abbas ST, Latif MI y Khan AG. (2006). "Quality of effluents from Hattar industrial estate". *Journal of Zhejiang University Science* 7: pp. 974-980. Citado por: Agouborde, L. (2008). Remoción de metales pesados por medio de adsorbentes no convencionales.

Singh K, Hasan S, Talat M, Singh V, Gangwar S. (2009). Removal of Cr (VI) from aqueous solutions using wheat bran. *Chemical Engineering Journal* 151. pp.2009) 113–121.

Tuñón I. (2007). "Superficies sólidas: adsorción y catálisis heterogénea." Citado por: Agouborde, L. (2008). Remoción de metales pesados por medio de adsorbentes no convencionales. http://www.uv.es/tunon/pdf_doc/Superficies_Solidas_A.pdf. Valencia.

Volesky B (a). (1990). Biosorption of Cd and Cu by different types of sargassum biomass. In: AMILS, R. and BALLESTER, A. eds. *Biohydrometallurgy and the Environment towards the mining of 21st century (part B): International Biohydrometallurgy Symposium-Proceedings*. Amsterdam, Elsevier. pp. 473-482.

Volesky B (b).(1990). Removal and recovery of heavy metals by biosorption. In: *Biosorption of heavy metals*. Boston, USA, CRC press, 1990b. , pp. 7-43.

Witek-Krowiak A, Szafran R, Modelski S. (2011). Biosorption of heavy metals from aqueous solutions onto peanut shell as a low-cost biosorbent. *Desalination* 265. pp. 126–134

