



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
**FACULTAD DE QUÍMICA**

---

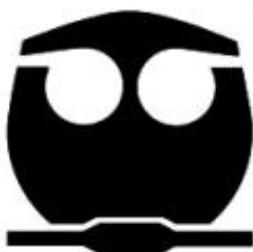
---

**BIOSORCIÓN DE CR (VI) Y CR (III)**  
**POR CÁSCARA DE TUNA**

**T E S I S**  
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:  
**QUÍMICO**

**P R E S E N T A :**

**DAMIÁN PALMA NÚÑEZ**



México, D. F.

2013



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## **JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:**           **Profesor: Pedro Villanueva González**

**VOCAL:**               **Profesor: José Luz González Chávez**

**SECRETARIO:**       **Profesora: María del Rosario Covarrubias Herrera**

**1er. SUPLENTE:**     **Profesora: Silvia Citlalli Gama González**

**2° SUPLENTE:**       **Profesora: Olivia Zamora Martínez**

## **SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA**

**LABORATORIO 104, DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**

**EDIFICIO B, FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM.**

## **ASESOR DEL TEMA:**

**Dr. José Luz González Chávez**

---

## **SUSTENTANTE:**

**Damián Palma Núñez**

---

Investigar es ver lo que todo el mundo ha visto, y pensar lo que nadie más ha pensado.

**Albert Szent Gyorgi**



## ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
2. ANTECEDENTES	3
2.1 Agua	3
2.2 Contaminación	4
2.2.1 Tipos de contaminantes	4
2.2.2 Contaminación por metales pesados	5
2.2.3 Métodos de eliminación de contaminantes	6
2.3 Biosorción	9
2.3.1 Bioacumulación	11
2.3.2 Elución	12
2.3.3 Factores que influyen en la biosorción	12
2.4 Generalidades del cromo	14
2.4.1 Propiedades y estado natural	14
2.4.2 Aplicaciones industriales	18
2.4.3 Datos biológicos del cromo	19
2.4.4 Toxicidad	20
2.4.5 Fuentes antropogénicas	21
2.5 Polarografía	22
2.5.1 Celda polarográfica	22
2.5.2 Electrodo de gota de mercurio	24
2.5.3 Polarografía Diferencial de Impulsos	26
2.5.4 Aplicaciones de la Polarografía diferencial de impulsos	27
3. METODOLOGÍA	29
3.1 Caracterización de la biomasa	29
3.1.1 Preparación de labiomasa	29
3.1.2 Características ácido-base	29
3.2 Determinación del Cromo	30
3.2.1 Espectrofotometría Uv-Visible	30
3.2.2 Polarografía diferencial de impulsos	32
3.3 Biosorción de cromo	34
3.3.1 Cromo VI y Cromo III	34
3.3.2 Caracterización de la biomasa en contacto con cromo VI y cromo III	40
3.3.3 Carga superficial del hidróxido de cromo (Cr(OH) <sub>3</sub> )	40
3.4 Biosorción de cromo en columna	41
3.4.1 Cromo VI	41
3.4.2 Cromo III	42
3.4.3 Mezcla cromo VI/cromo III	42



---

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	44
4.1 Caracterización de la biomasa	44
4.1.1 Características ácido-base	44
4.2 Determinación del cromo	47
4.2.1 Espectrofotometría Uv-Visible	47
4.2.2 Polarografía diferencial de impulsos	53
4.3 Biosorción de cromo	59
4.3.1 Cromo VI y cromo III	59
4.3.2 Caracterización de la biomasa en contacto con cromo VI y cromo III	66
4.3.3 Carga superficial del hidróxido de cromo (Cr(OH) <sub>3</sub> )	69
4.4 Biosorción de cromo en columna	71
5. CONCLUSIONES	74
6. BIBLIOGRAFÍA	76

---



---

OBJETIVO GENERAL:

- Estudiar la biosorción de Cr (VI) y Cr (III) por cáscara de tuna

Objetivos específicos y particulares

- Determinar las condiciones óptimas para la biosorción de Cr (VI) y Cr (III)
  - Obtener las características superficiales de la cáscara de tuna
  - Establecer las diferencias superficiales de la biomasa antes y después de la biosorción de Cr (VI) y Cr (III)
  - Elucidar el mecanismo mediante el cual el Cr (VI) y el Cr (III) se fijan en la biomasa.
- 
-



## 1. INTRODUCCIÓN

Los metales existen naturalmente en varias concentraciones en el medio ambiente, como puede ser en las rocas, la tierra, las plantas y en los animales. Todos los metales a niveles altos de concentraciones presentan un impacto negativo, ya que se pueden acumular fácilmente en los lugares y alimentos de los seres vivos. El cadmio, mercurio, plomo, cobre y zinc han recibido especial atención en los años recientes. Por otra parte, para las funciones biológicas son necesarios algunos metales como: cobalto, cobre, manganeso, molibdeno, zinc y cromo. Éstos se pueden encontrar en la naturaleza en diferentes formas: como iones en agua, como vapor, sales o minerales, arena y suelo.

La actividad humana ha provocado grandes cambios en los ciclos y balance de algunos de los metales en el medio ambiente. Por lo que ha provocado una acumulación en los suelos, agua de mar, agua dulce y sedimentos. Altos niveles de metales pesados en el mar pueden afectar el ecosistema marino y ser un peligro para los humanos al momento de consumir especies marinas. Es por eso que en las últimas tres décadas se le ha puesto una considerable atención a los problemas que tienen que ver con los efectos negativos de los metales pesados en los diferentes ecosistemas.

El cromo es un metal tóxico de amplio uso en la industria, son dos sus estados de oxidación más comunes, Cr (VI) y Cr (III), el cromo hexavalente es considerado cancerígeno para el ser humano. Como el cromo tiene diversos usos es muy común que los efluentes de la industria contengan alrededor de  $100 \text{ mgL}^{-1}$  de Cr (VI), que es mucho más alto que el límite permisible de  $0.05\text{-}1 \text{ mgL}^{-1}$ . Los métodos físico-químicos convencionales utilizados para remover los iones de cromo de las aguas son: ósmosis inversa, intercambio iónico, neutralización, precipitación y coagulación, la desventaja es que estos métodos son muy caros, además son ineficientes para alcanzar los límites permitidos y generan grandes cantidades de lodos tóxicos.

La biosorción de metales pesados por medio de biomasa ha sido propuesta como una alternativa a los métodos físico-químicos en el tratamiento de aguas contaminadas por metales pesados, la biosorción por medio de biomasa inactiva se da por medio de intercambio de iones, formación de complejos con la superficie de la biomasa, etc. Esta tecnología está basada en biomasa seca o fresca, donde los iones metálicos forman enlaces con los grupos funcionales de las



paredes de la biomasa, llamado mecanismo pasivo.

La interacción entre los iones metálicos y los grupos funcionales de la biomasa, no sólo depende de la naturaleza del biosorbente sino también de las condiciones de trabajo, como son: pH, tamaño de partícula, cantidad de biomasa, fuerza iónica y temperatura.



---

## 2. ANTECEDENTES

### 2.1 Agua

El agua es esencial para todos los seres vivos y cubre aproximadamente el 70 % de la superficie de la tierra; pero solamente el 3 % de ésta es agua potable, la cual es indispensable tanto en la vida animal como vegetal. El agua pura es incolora, inodora e insípida; es muy fácil de contaminar por las sustancias con las que está en contacto. Las impurezas del agua incluyen sólidos suspendidos y disueltos. Los sólidos suspendidos son partículas que no están solubles en el agua y están presentes como partículas, provocando turbidez. Por otro parte los sólidos disueltos y suspendidos están presentes en muchas aguas superficiales<sup>[1]</sup>.

El agua se mantiene constantemente en el ciclo hidrológico. El agua líquida se evapora, pasa a la atmósfera, cae en forma de lluvia y parte de ella queda en estado sólido, retardándose muchas veces el ciclo<sup>[2, 3]</sup>, por lo que garantizar la cantidad y calidad del agua se ha vuelto una tarea de gran importancia para la protección del medio ambiente<sup>[4]</sup>.

El agua para beber y para la preparación de comida debe estar libre de microorganismos que sean capaces de provocar enfermedades; así como de minerales y de sustancias orgánicas que provoquen efectos adversos contra la salud<sup>[5]</sup>. Esta calidad se ha visto amenazada, tanto por la contaminación que sufre el agua superficial como el agua subterránea, debido a la presencia de residuos domésticos e industriales.

Las descargas industriales, el consumo municipal, los desechos agrícolas, la contaminación del terreno y la sedimentación, son las vías más frecuentes de introducción de agentes tóxicos al ambiente marino. Aunque los contaminantes también pueden provenir de procesos fisiológicos naturales<sup>[6]</sup>.



---

## 2.2 Contaminación

Un contaminante es una sustancia presente en concentración más alta de lo natural, como resultado de las actividades humanas y antropogénicas, cuya presencia tiene efectos perjudiciales sobre el medio ambiente o sobre cualquier cosa perteneciente a él. Algunos contaminantes no llegan a ser perjudiciales, pero otros pueden modificar drásticamente al medio ambiente y ser dañinos.

Las actividades domésticas, industriales y agrícolas, generan grandes cantidades de productos de desechos, y la vía del agua es un método barato y eficaz para deshacerse de éstos.

El control de la contaminación del agua se ha vuelto un tema muy importante no sólo por motivos de bienestar público, sino también por el suministro de agua limpia para aplicaciones domésticas e industriales. Uno de los factores que más importancia tiene es acerca de la contaminación de los seres vivos, incluyendo al mismo hombre.

A través del tiempo las empresas han ido cambiando su mentalidad, ya que antes sólo se preocupaban por producir y ahora también se interesan por cumplir otros requisitos como es la calidad, la seguridad y el cuidado del medio ambiente. Ahora existen normativas o medidas preventivas en cuanto al manejo de residuos, debido a que se debe cumplir con la normatividad ecológica para que las emisiones o efluentes de las empresas sean tratados en forma adecuada y no dañen el medio ambiente.

Entendiendo por ambiente al conjunto de elementos naturales y artificiales que hacen posible la existencia y desarrollo de los seres humanos y organismos que interactúan en un espacio y tiempo determinado.

### 2.2.1 Tipos de contaminantes



Los contaminantes tóxicos se pueden clasificar como:

- Metales pesados: níquel, cadmio, cinc, plomo, cobre, cromo y mercurio, provenientes subproductos de muchos procesos industriales y algunos agrícolas.
- Compuestos orgánicos: Pesticidas organoclorados, herbicidas, hidrocarburos alifáticos clorados, detergentes de cadena lineal, disolventes, hidrocarburos derivados del petróleo, hidrocarburos aromáticos, compuestos organometálicos, fenoles, etc.
- Gases: cloro y amoníaco.
- Aniones: cianuro, fluoruro, sulfuro y sulfito.
- Ácidos y bases.

### 2.2.2 Contaminación por metales pesados

Entre los contaminantes más preocupantes están los metales pesados, ya que se sabe que el consumo de ciertos metales pesados puede causar daños severos a la salud, aún cuando la concentración de dichos metales sea en partes por millón, y en algunos casos, en partes por billón.

Se denominan metales pesados, en la química del agua, a todo los metales, excepto los alcalinos y los alcalinotérreos. Sin embargo, no a todos se les puede considerar pesados en lo que se refiere a peso atómico y algunos ni siquiera tienen carácter totalmente metálico, tal como es el caso del arsénico.

De la tabla periódica, aproximadamente 80 elementos pueden considerarse metálicos. Algunos elementos son esenciales para la vida y otros son considerados tóxicos. Micronutrientes como calcio, magnesio, hierro, potasio y sodio son particularmente importantes en la vida, pero pueden ser tóxicos en concentraciones excesivas<sup>[7]</sup>. Son relativamente pocos los que son considerados con carácter tóxico (arsénico, berilio, cadmio, cromo, cobalto, cobre, magnesio, manganeso, mercurio, molibdeno, níquel, plata, plomo, selenio, estaño, cinc, los lantánidos y los actínidos)<sup>[8]</sup>. Cabe mencionar que la toxicidad de los metales se ve afectada por las condiciones ambientales tales como la temperatura, el pH y la dureza del agua.



El mayor problema de contaminación se presenta en el medio marino, debido a que la mayoría de los desechos de la actividad humana se depositan en éste, ya sea por depósito natural a través de la lluvia, la atmósfera y los ríos, o por vertederos hechos por el hombre. La contaminación en dicho medio puede traer como consecuencia epidermis o enfermedades de la piel entre los usuarios de la playa.

Todos los metales pesados pueden llegar a las aguas subterráneas y superficiales, al suelo o al mar, por numerosas vías, ya que son vertidos con frecuencia a las alcantarillas y de allí llegan a los ríos y posteriormente al mar, o bien penetran en el medio marino por vertidos directos. Siendo sus principales orígenes los efluentes industriales, aunque las aguas residuales urbanas también los contienen, aunque en mucha menor cantidad.

Los metales pesados procedentes de procesos industriales y especialmente de la minería ocupan un lugar importante entre los contaminantes. Los cuales son perjudiciales para la salud pública debido a que muchos organismos de la cadena trófica pueden bioacumularlos<sup>[9]</sup>.

### 2.2.3 Métodos de eliminación de contaminantes

El objetivo del tratamiento de las aguas residuales no es solamente la purificación de dicha agua para cumplir los requisitos legales, sino también para su reutilización o reciclado parcial o total.

Los procesos de separación se refieren a todas las operaciones que convierten una mezcla de sustancias en dos o más productos de composición diferente. Se han desarrollado y aplicado diversas técnicas para la separación y purificación de las aguas residuales. Estos métodos se han desarrollado con respecto a las necesidades de los vertidos industriales al medio ambiente.

El tipo de tratamiento de las aguas contaminadas con metales puede variar. Para el caso de los residuos industriales seriamente contaminados, va desde los procesos principales hasta el refinamiento utilizado para la eliminación de los elementos que pueden permanecer en



concentraciones a nivel de trazas. Por lo que el proceso o combinación a utilizar depende del metal y de la concentración final deseada.

Los métodos utilizados para la remediación de las aguas residuales contaminadas con metales pesados incluyen alguno de los siguientes procesos: neutralización y precipitación química, separación sólido/líquido (filtración, sedimentación o flotación), oxidación o reducción química (cementación), membranas permeables (ósmosis inversa, electrodiálisis y diálisis), resinas intercambiadoras de iones, adsorción con carbón activado, extracción con disolventes, dilución y recuperación por evaporación<sup>[10, 11, 12]</sup>.

Una de las mayores desventajas de estas tecnologías es la producción de lodos, ya que estas tecnologías transforman la contaminación acuática en un problema asociado con la eliminación de los desechos sólidos generados. La cantidad de éstos varía en función de los productos químicos utilizados y del tipo de metal involucrado<sup>[10]</sup>. Otra desventaja es que resultan poco efectivos y extremadamente caros, especialmente cuando la concentración de los metales en forma disuelta en el agua a tratar es baja y se sitúa en el intervalo de 1 a 100 mgL<sup>-1</sup><sup>[11]</sup>.

#### 2.2.3.1 Neutralización y precipitación<sup>[13]</sup>

Para la purificación de las aguas residuales contaminadas con metales pesados se deben de tener en cuenta las siguientes características:

- pH
- Contenido de metales pesados
- Aniones presentes

El reactivo a seleccionar debe de poder reajustar las características mencionadas anteriormente, como neutralizar la acidez y precipitar los metales pesados y/o aniones. Debido a esto en algunas ocasiones es necesario el uso de más de un reactivo.

Los neutralizantes más utilizados son el óxido, el hidróxido y el carbonato de calcio. Ya que estos compuestos no solamente neutralizan la acidez, sino que también forman compuestos insolubles con metales pesados y en general con distintos tipos de aniones y cationes. La baja



solubilidad de los reactivos limita la eficiencia del proceso, debido a que se requieren tiempos de reacción relativamente largos. El hidróxido sódico y el carbonato se pueden considerar buenos agentes de neutralización/precipitación, sin embargo, no son capaces de conseguir la precipitación de los aniones.

Los procesos de neutralización/precipitación se llevan a cabo en reactores tipo batch.

#### 2.2.3.1 Membranas permeables

Se pueden basar en dos tipos de procesos:

- Ósmosis inversa
- Electrodialisis

La ósmosis inversa consiste en hacer pasar el agua aplicando presión a través de la membrana semipermeable que sólo permite el paso del agua. Este proceso depende de la adsorción preferente del agua en la superficie de la membrana, la cual está compuesta normalmente de acetato de celulosa o poliamida porosa, lo que hace que el agua pura contenida en la capa adsorbida sobre la membrana fluya a través de la misma por la presión aplicada.

La electrodialisis consiste en aplicar una corriente eléctrica continua a través de una masa de agua dividida por compartimientos verticales de membranas permeables, colocándolas alternativamente para los cationes y aniones. En el proceso los cationes migran al cátodo y los aniones hacia el ánodo.

#### 2.2.3.2 Intercambio iónico

En el proceso de intercambio iónico los iones del material insoluble (resina) son desplazados por iones de la especie en disolución. Para una buena eliminación de los compuestos disueltos, se deben de usar resinas de intercambio catiónicas y aniónicas.

Por lo general los intercambiadores de iones operan en columnas de lecho compacto con



flujo descendente. Pasando el agua por la parte superior de la columna bajo presión, entrando en contacto con la resina al momento que va descendiendo por la columna, evacuándose por el fondo. Cuando la resina catiónica se ha agotado se regenera con un ácido fuerte como: ácido clorhídrico, ácido sulfúrico o ácido nítrico, para el caso de la resina aniónica se regenera con hidróxido de sodio.

Algunas de las limitaciones que tienen las resinas son la saturación que llegan a presentar y la eficiencia con el uso y la regeneración. Otra es el crecimiento bacteriano en su alrededor causando una baja fijación. Además, cada resina presenta una cierta selectividad provocando una baja eliminación de los iones, y una eliminación parcial al final de cada serie<sup>[14]</sup>.

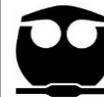
### 2.2.3.3 Adsorción

La adsorción es un fenómeno superficial que ocurre entre una fase fluida (gaseosa o líquida) y otra sólida. A la especie adsorbida se le llama adsorbato y puede haber uno o más en una operación de adsorción. La sustancia sólida sobre cuya superficie ocurre la adsorción se denomina adsorbente. Por tratarse de un fenómeno superficial, un buen adsorbente es aquel que ofrece una gran área superficial por unidad de peso o volumen<sup>[15]</sup>.

Uno de los adsorbentes más utilizados es el carbón activado. La producción de éste se lleva a cabo calcinando y por lo tanto carbonizando una variedad de materiales con alto contenido en carbono, seguido por una etapa de activación, la cual consiste en una oxidación parcial, utilizando CO<sub>2</sub> a altas temperaturas, lo cual desarrolla cierta porosidad, aumentando su área y su afinidad por los solutos<sup>[16]</sup>.

## 2.3 Biosorción

En las últimas décadas los métodos de intercambio iónico y de adsorción han sido los más utilizados para la separación de los iones metálicos de las disoluciones acuosas. Recientemente el uso de biomasa ha abierto nuevas expectativas para la eliminación de los metales tóxicos y radioactivos que contaminan las aguas residuales, logrando así que las descargas que se vierten en la naturaleza sean de forma aceptable, o para la recuperación de los metales valiosos<sup>[17]</sup>.



La biosorción es la eliminación de las especies metálicas y/o de sus compuestos que se hallan en la disolución en contacto con materia orgánica llamada biomasa. La biosorción es el resultado de la formación rápida de enlaces covalentes o iónicos entre una especie metálica y algunos componentes particulares de la biomasa<sup>[18]</sup>.

La biomasa puede tener naturaleza muy diversa, ya que ésta puede estar viva o muerta, libre o inmovilizada sobre algún soporte, tratarse de un compuesto celular (diferentes tipos de polímeros) o incluso de productos de excreción<sup>[19, 20]</sup>.

El mecanismo de biosorción puede ser de una manera o de una combinación de fenómenos como:

- Transporte activo de los iones metálicos a través de la pared celular del biosorbente.
- Ingestión de partículas por un mecanismo pinocitosis.
- Atrapamiento de partículas por órganos o excrementos extracelulares.
- Intercambio iónico.
- Complejación o quelación.
- Adsorción física.
- Precipitación.

Los tres primeros están ligados con la actividad metabólica del biosorbente, mientras que el resto pueden llevarse a cabo por biomasa viva o muerta.

Es importante señalar que la cantidad de metal adsorbido es diferente para cada tipo de biomasa, debido a que muchos microorganismos pueden contener en su pared una gran cantidad de grupos funcionales, y por lo tanto el mecanismo y los lugares de adsorción pueden ser diferentes de un microorganismos a otro, manifestando también diferentes capacidades de adsorción para diferentes metales<sup>[21]</sup>.

El fenómeno de biosorción puede ser aprovechado para la recuperación de los metales que se encuentran en las aguas residuales. Sin embargo, para ser un proceso factible, éste debe competir



de manera tecnológica y económica con los procesos ya existentes. Por lo tanto la biomasa debe tener ciertas características tales como:

- Gran eficiencia para la retención de los metales y capacidad de adsorción.
- Bajo costo de producción<sup>[22]</sup>.
- Poder ser reutilizada en varios ciclos de adsorción-desorci

La desorción debe conducir a:

- Efluente con concentraciones metálicas altas.
- Biomosas bien conservadas al momento de regenerarlas.
- Evitar la contaminación de la disolución tratada con productos que la misma biomasa pueda generar<sup>[23]</sup>.

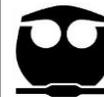
Además del bajo costo, la biosorción tiene otras ventajas:

- Operación simple.
- Procesos muy rápidos. El 90 % de la adsorción ocurre por lo regular en los primeros cinco minutos.
- Posibilidad de recuperación de los metales, por medio de desorción.
- Puede utilizarse biomasa de procesos existentes y que normalmente se consideran un desecho.

### 2.3.1 Bioacumulación

La bioacumulación o la biosorción activa es el resultado de la retención de metales por microorganismos vivos. La energía del fenómeno de bioacumulación es el triple que la necesaria para el proceso de biosorción.

La biosorción es un fenómeno rápido e independiente de la presencia de nutrientes, mientras que la bioacumulación es lenta y depende de la presencia de nutrientes.



### 2.3.2 Elución

Es muy importante que la unión biomasa-metal pueda romperse por agentes apropiados (desorción o elución), y así poder regenerar la biomasa para un posterior uso. Las disoluciones más utilizadas por lo general son ácidos minerales como: ácido sulfúrico, clorhídrico, nítrico, o bien ácidos orgánicos, tales como: ácido acético, láctico, o bien se puede recurrir al empleo de agentes complejantes como el EDTA. No obstante, por lo general, la biomasa pierde capacidad de adsorción en cada ciclo de adsorción-desorción. Como no siempre es posible la regeneración, una alternativa a la recuperación del metal, es el uso de la incineración, lo que podría llevarse a cabo sólo cuando se trata de biomasa barata y de fácil accesibilidad<sup>[24]</sup>.

### 2.3.3 Factores que influyen en la Biosorción

La capacidad de la biomasa es afectada tanto por factores químicos como físicos, los cuales se analizan a continuación:

#### 2.3.3.1 Tipo de biomasa

Hay una gran variedad de biomasas como: hongos, bacterias, algas, lodos activados, que se han utilizado para la biosorción de metales. Se ha observado que no sólo las especies de la biomasa, las condiciones del medio de cultivo, el estado fisiológico y la edad de los microorganismos, influyen en la adsorción<sup>[25]</sup>.

La cantidad de metal atrapado en el biosorbente, no sólo depende del biosorbente seleccionado, sino también del tipo de ion metálico, su concentración y otros factores físico-químicos de la disolución como: el pH, la temperatura, y la fuerza iónica.

En muchos casos la adsorción por materia muerta provee más efectividad que los organismos vivos<sup>[26, 27]</sup>.



### 2.3.3.2 Efecto de la concentración de la biomasa

La concentración de biomasa es un factor que afecta la biosorción del metal. La capacidad de sorción disminuye, conforme aumenta la concentración de biomasa, debido posiblemente a la disminución de los sitios de unión causada por interacciones electrostáticas<sup>[28]</sup>.

### 2.3.3.3 Efecto del pH

El pH de la disolución es de gran importancia, en la adsorción ya que tiene influencia tanto en los sitios de unión de la superficie de la biomasa, como en las características químicas de la disolución. El comportamiento general observado para diferentes tipos de metales y biosorbentes, es que la biosorción del metal es despreciable a valores de pH entre 1 y 2 y se incrementa conforme éste aumenta, hasta alcanzar un máximo entre valores de 5 y 7<sup>[29, 30]</sup>.

Se pueden encontrar 3 formas en las cuales el pH puede influir en la bioadsorción del metal.

1. El estado de los sitios activos puede ser cambiado. A bajos valores de pH, en donde existe una alta concentración de protones, los cationes metálicos y los protones compiten por los sitios de unión de la pared celular, lo cual da como resultado, que debido a las fuerzas de repulsión, la captura del metal aumenta conforme el pH se incrementa, se exponen más sitios de unión con carga negativa, lo cual da como resultado que la atracción por los iones positivamente cargados se incrementa. Por otra parte también se ha observado que aún a valores de pH bajos, ocurre captura de iones cargados positivamente, por lo que se sugiere que el mecanismo de sorción se debe además a fenómenos no electrostáticos<sup>[31]</sup>.
2. A valores de pH muy bajos, como los empleados en la regeneración del adsorbente, la estructura de éste puede ser dañada.
3. La especiación de los metales en disolución es dependiente de los valores de pH. Debido a que en disoluciones acuosas se encuentran como cationes hidratados, cuando el pH es bajo, a pH's mayores se presentan como hidróxidos, especialmente los cationes más cargados.



#### 2.3.3.4 Temperatura

Cuando se utilizan células metabólicamente inactivas como sorbentes en procesos de biosorción, no se observa efecto de la temperatura en la captación del metal, particularmente a temperatura entre 25 y 40 °C. Por otro lado cuando se utilizan células vivas, ésta influye bastante, ya que éstas necesitan un cierto intervalo de temperatura óptimo para poder sorber el metal, por lo que este intervalo depende de cada tipo de célula<sup>[32,33]</sup>.

#### 2.3.3.5 Efecto del pretratamiento químico y físico

La capacidad de adsorción de una determinada biomasa puede ser aumentada por un pretratamiento de la misma; este procedimiento puede ser químico o físico. Bajo diferentes condiciones de procesamiento, se ha demostrado que tanto el tamaño de partícula como la modificación química de la biomasa, pueden tener influencia significativa en la sorción de los metales<sup>[34]</sup>.

Una explicación es que el pretratamiento químico puede cambiar la permeabilidad de la pared celular de la biomasa, lo cual genera espacios más accesibles a los sitios de unión.

#### 2.3.3.6 Efecto de la concentración de cationes

La captación del metal por biomasa metabólicamente inactiva es significativamente afectada por la presencia y concentración de otros cationes metálicos en la disolución, dependiendo de las interacciones químicas de las otras especies iónicas con el metal de interés y la biomasa, muchos de los grupos funcionales presentes en la pared celular no son específicos y los diferentes cationes compiten por los sitios de unión. Por lo tanto, la captación de metales de la disolución con más de una especie es menor que aquellas en las que sólo se encuentra una especie presente<sup>[35, 36]</sup>.

### 2.4 Generalidades del cromo



### 2.4.1 Propiedades y estado natural

El elemento fue descubierto en 1798 por Vauquelin y debido a que todos sus compuestos presentan color, le dio el nombre de cromo, que se deriva del vocablo griego “chroma”, que significa color. Es un metal de transición cuya masa atómica es de 52.94 UMA, pertenece al grupo VI de la tabla periódica, teniendo la siguiente configuración electrónica:  $[\text{Ar}]3d^54s^1$ , por lo cual presenta estados de oxidación de 0-6, sin embargo los más estables termodinámicamente son el (III) y el (VI)<sup>[37]</sup>.

El cromo se encuentra en la corteza terrestre en un 0.0102 % en peso, siendo la mayor parte cromo (III), el mineral más abundante es la cromita ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ) y el cromo (VI) se encuentra en la naturaleza como mineral crocoita ( $\text{PbCrO}_4$ ) y fenicrocoita [ $\text{Pb}_3\text{O}(\text{CrO}_4)_2$ ] en algunas áreas muy limitadas<sup>[38]</sup>.

El cromo se disuelve en ácidos no oxidantes con desprendimiento de hidrógeno, como el ácido fluorhídrico, agua regia, pero es insoluble en bases. A temperaturas elevadas reacciona con casi todos los no metales.

La producción industrial del cromo comenzó en 1898, el cual fue obtenido por reducción con el trióxido de aluminio, por el proceso llamado aluminotermia de Goldschmidt<sup>[39]</sup>, que al realizarlo al vacío produce cromo del 99-99.3 % de pureza. Otra manera de obtener cromo metálico de 99.95 % de pureza, es por electrólisis de sales de Cr (III)<sup>[40]</sup>.

La mayoría de los compuestos de cromo existen como haluros, óxidos y sulfuros. La forma hexavalente es un agente oxidante fuerte, especialmente en medio ácido, lo encontramos principalmente como óxidos u oxohaluros. La reducción del dicromato y cromatos a su forma trivalente se incrementa conforme disminuye el pH.

Los valores de los potenciales de reducción ( $E^\circ$ ), de las especies de cromo se muestran en el cuadro 1., indicando que la oxidación de Cr (III) a Cr (VI), se favorece en medio básico y la



reducción del Cr (VI) a Cr (III) en medio ácido. Cuando el Cr se encuentra en estado de oxidación VI pierde todos sus electrones de valencia, lo que lo convierte en un fuerte oxidante, por lo que posee una estabilidad menor a la del Cr (III).

Especies	E° (V)	Reacción
Cr (III)/Cr (0)	-1.3	$\text{Cr(OH)}_3 + 3\text{e} \rightarrow \text{Cr}_{(s)} + 3\text{OH}^-$
Cr (II)/Cr (0)	-0.8	$\text{Cr}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Cr}_{(s)}$
Cr (III)/Cr (0)	-0.7	$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e} \rightarrow \text{Cr}_{(s)}$
Cr (III)/Cr (II)	-0.5	$\text{Cr}^{3+} + 1\text{e} \rightarrow \text{Cr}^{2+}_{(s)}$
Cr (VI)/Cr (III)	-0.12	$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{e} \rightarrow \text{Cr(OH)}_3 + 5\text{OH}^-$
Cr (VI)/Cr (III)	1.29	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e} \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$
Cr (VI)/Cr (III)	1.31	$\text{HCrO}_4^- + 7\text{H}^+ + 3\text{e} \rightarrow \text{Cr}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$

Cuadro 1. Potenciales normales de reducción para especies del cromo.

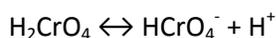
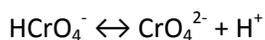
Por lo antes mencionado, el Cr (III) presenta un comportamiento geoquímico diferente al Cr (VI) en el medioambiente, debido a que forma compuestos de baja solubilidad en agua entre pH 4 y 11, con excepción de las sales de nitrato, cloro y acetato. Sin embargo, a pesar de ser la especie termodinámicamente más estable, puede transformarse a Cr (VI), dependiendo del pH, pE y temperatura, aunque bajo condiciones ambientales la oxidación no es favorable<sup>[41]</sup>. Por otro lado el Cr (VI) puede formar compuestos muy solubles, tiende a reducirse en medio ácido y en presencia de materia orgánica u otro agente reductor a su forma trivalente. En el estado de



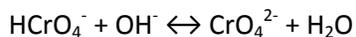
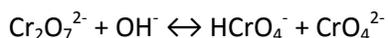
oxidación hexavalente solamente forma compuestos insolubles con plomo, bario y plata.

Las especies del cromo presentan propiedades ácido-base, además de las de óxido-reducción.

Equilibrios en medio ácido



Equilibrios en medio alcalino



El comportamiento de las distintas especies de cromo en medio acuoso depende del pH. A concentraciones menores a 10 mM, el Cr (VI) puede existir como  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{HCrO}_4^-$  y  $\text{CrO}_4^{2-}$ . Con un pH mayor a 6.5 la especie predominante es  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  predomina a pH menor a 0.9 y en el intervalo de pH 0.9 a 6.5 predomina  $\text{HCrO}_4^-$ . La presencia de iones cromatos ( $\text{HCrO}_4^-$  y  $\text{CrO}_4^{2-}$ ) en agua contaminada por cromo puede ser distinguida por la presencia de un color amarillo a concentraciones superiores a  $1 \text{ mgL}^{-1}$ , mientras que la presencia de ion dicromato ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ), tiñe el agua de un color naranja<sup>[42]</sup>.

La forma predominante de Cr (III)- $\text{H}_2\text{O}$  a un pH menor a 3 es  $\text{Cr}^{3+}$ , si se incrementa de manera continua el pH se presenta la hidrólisis, encontrando que las respectivas especies de Cr (III) para cada reacción de hidrólisis son:  $\text{CrOH}^{2+}$ ,  $\text{Cr(OH)}_2^+$ ,  $\text{Cr(OH)}_3$  y  $\text{Cr(OH)}_4^-$ . El  $\text{Cr(OH)}_2^+$  se encuentra presente entre pH 6.27-6.84<sup>[42]</sup>. La especie  $\text{Cr(OH)}_4^-$  sólo se encuentra presente a pH superior a 11.5<sup>[43]</sup>.



En la figura 1 se muestra un diagrama conjunto de potencial redox y pH para las especies de Cr (III) y Cr (VI) en medio acuoso.

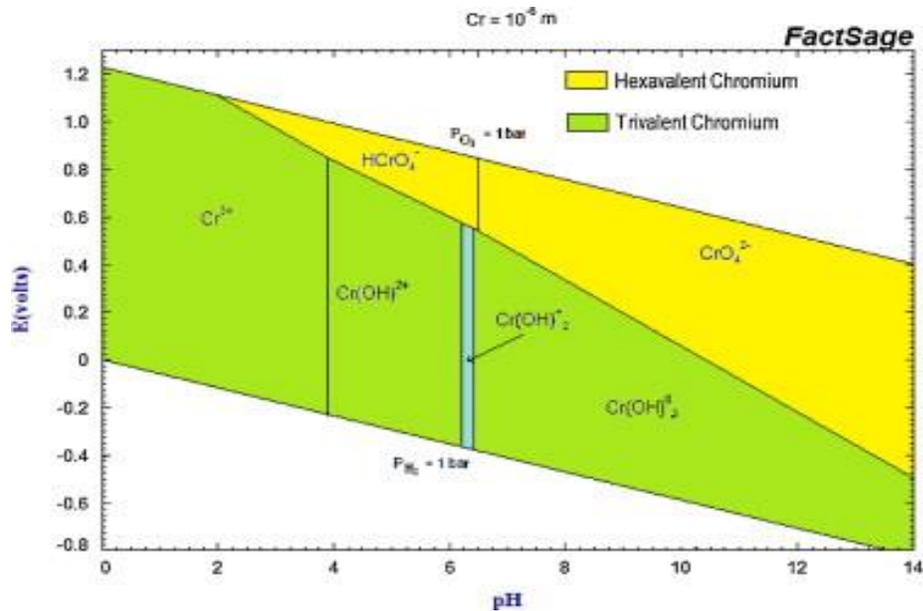


Figura 1. Diagrama Potencial redox vs pH para el sistema Cr-agua a 25 °C.

#### 2.4.2 Aplicaciones industriales

Como todos los compuestos de cromo son coloridos; siendo los más importantes los cromatos de sodio, los de potasio (amarillos) y los dicromatos (naranjas), los alumbres de cromo, potasio y amonio (violetas), se utilizan como materia prima para la fabricación de colorantes. La cromita se utiliza para fabricar materiales refractarios como: ladrillos y moldes, debido a su alto punto de fusión, moderada dilatación y su estabilidad química.

La industria metalúrgica lo utiliza en la formación de aleaciones y aceros especiales. También es utilizado en el proceso de galvanizado con cromo para cubrir metales o materiales y darles así una mayor resistencia a la acción de agentes ambientales. El proceso que se sigue es



electrolítico, utilizando como electrolito una disolución de ácido sulfúrico, después de esto se le agrega ácido crómico o nítrico<sup>[44]</sup>.

Otro uso que se le da al cromo, es en la fabricación de vidrio, ya que le imparte un color verde esmeralda y en esmaltes cerámicos, como inhibidores de la corrosión y fungicidas oxidantes. En el curtido de las pieles se utiliza sulfato de cromo (III), el cual se hidroliza para mantenerlo como trivalente en disolución,  $\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$ , el cual se obtiene por la reducción del cromato de sodio con  $\text{SO}_2$  o cualquier otro agente rico en electrones, se ocupa en disolución para que penetre en la piel y reaccione con los componentes orgánicos, formando complejos bioinorgánicos de cromo trivalente con las proteínas, que son los que imparten la estabilidad e impiden su degradación. Las sales de Cr (VI) por su poder oxidante, también se utilizan para cuantificar sustancias reductoras como el Fe (II)<sup>[45]</sup>.

La industria textil utiliza algunas sales de cromo como mordientes, los cuales son llamados alumbres que forman hidróxidos u oxi-hidróxidos sobre el textil y adsorben de la disolución al colorante, impartiendo un color estable y duradero.

### 2.4.3 Importancia del cromo en los seres vivos

El cromo en su estado trivalente se considera benéfico para todos los seres vivos, debido a que ayuda en el crecimiento y en la reproducción, además de que es un elemento esencial para los mamíferos incluyendo a los humanos, pues funciona como actor de tolerancia de la glucosa<sup>[46]</sup>.

Sus requerimientos diarios son del orden de 50 a 200  $\mu\text{g}$ , con un valor medio diario de alrededor de 75  $\mu\text{g}$ <sup>[47]</sup>.

Las fuentes más ricas de cromo son las proteínas animales, encontrándolas especialmente en el hígado y carnes, en los vegetales se encuentran en los almidones, pero en menor abundancia que en los alimentos animales, debido a que la mayoría de las plantas adsorben relativamente poco cromo del suelo. Pero algunas especies tienen una mayor concentración en las raíces



(zanahorias y nabos) y otras en las partes verdes (tomates, cebollas y coles)<sup>[48]</sup>.

En los mamíferos, incluyendo a los humanos, la deficiencia de cromo puede dar lugar a la intolerancia a la glucosa o producir neuropatía, así como la disminución del crecimiento, opacidad cornea y degeneración necrótica del hígado<sup>[49]</sup>.

Los compuestos de coordinación del Cr (III) con moléculas orgánicas se adsorben mejor que las formas inorgánicas, por lo que los complementos vitamínicos contienen picolinato de cromo, que es el segundo suplemento nutricional más popular, después de los suplementos de calcio<sup>[50]</sup>.

El Cr (III) se une al colágeno de la piel e impide su degradación biológica, pero la mantiene flexible<sup>[51]</sup>.

#### 2.4.4 Toxicidad

El Cr (III) es poco tóxico y relativamente inmóvil en medio acuoso debido a su fuerte adsorción en suelos. En contraste, el Cr (VI) es móvil, pues es poco adsorbido en los suelos en condiciones naturales. Los compuestos de Cr (VI) resultan nocivos e irritantes a causa de su alta solubilidad y difusividad, lo que les permite atravesar fácilmente las membranas biológicas<sup>[52]</sup>. Los efectos a la salud del Cr (VI) pueden variar dependiendo de la vía de entrada al organismo (inhalación, ingestión o contacto directo) y pueden afectar al sistema hematológico, inmunológico y reproductor<sup>[53]</sup>.

Los efectos primarios no cancerígenos asociados con la exposición a los compuestos de Cr (VI) son:

- a) Afecciones respiratorias (irritación nasal y pulmonar)
- b) Alteración de la función pulmonar



- c) Daños gastrointestinales (irritación, ulceración y lesiones de estómago e intestino)
- d) Inmunológicos, hematológicos y anemia
- e) Efectos en los órganos reproductores masculinos
- f) Desarrollo.

Existen informes de irritación ocular y dérmica por contacto directo. Otra es que induce rupturas en las cadenas de ADN y reticulación de las proteínas del ADN. El mayor efecto inmunológico se presenta como alergia, en la epidermis producido por exposiciones en la piel de individuos sensibles<sup>[53]</sup>.

En cuanto a la toxicidad del Cr (III) sus principales efectos se han observado en los sistemas respiratorios e inmunológicos. Los efectos respiratorios están asociados a la inhalación de la sustancia, mientras que los efectos inmunológicos están asociados al contacto con la piel de personas alérgicas. Estudios de exposición oral crónica a compuestos de Cr (III) en animales ha demostrado que no existen efectos gastrointestinales, hematológicos, hepáticos, renales, cardiovasculares o endócrinos relacionados con su ingestión. No hay estudios epidemiológicos que demuestren incremento en el riesgo de contraer cáncer en poblaciones expuestas a compuestos de Cr (III)<sup>[54]</sup>.

#### 2.4.5 Fuentes antropogénicas

Se estima que la quema de combustible es la mayor fuente de emisiones de Cr (VI) a la atmósfera<sup>[55]</sup>. Otra es durante la producción de aleaciones de Cr (VI), donde puede escapar a la atmósfera en forma de polvo. Así mismo, durante el proceso de galvanización de metales, grandes volúmenes de desperdicios acuosos que contienen Cr (VI). Siempre existiendo el peligro de que el Cr (VI) contenido en líquidos y aerosoles escape al ambiente.

Los efluentes de la industria curtidora contienen Cr (III). El Cr (VI) no se encuentra en altas concentraciones en residuos de curtidos, sin embargo, los efluentes de curtido y todos los bienes de cuero constituyen una fuente potencial de contaminación. Especialmente representan un riesgo cuando son utilizados como fuentes de energía en hornos de ladrilleras y de otro material



orgánico con Cr (III)<sup>[44]</sup>.

El residuo sólido que queda después de la extracción de Cr (VI) de mineral de cromita, suele ser depositado en sitios de confinamiento y representa un problema de contaminación debido a que los cromatos que están contenidos en el residuo tienden a lixiviar y pueden contaminar el suelo y los mantos acuíferos cuando escapa del confinamiento. La concentración total de cromo en este residuo es de aproximadamente 0.5 % y puede contener hasta 2 % de Cr (VI) en base seca<sup>[56]</sup>.

## 2.5 Polarografía

La polarografía pertenece a una serie de métodos llamados electroquímicos, que son técnicas electroanalíticas que dependen de la medida de corriente en función del potencial aplicado. En los métodos voltamperométricos se usan condiciones que facilitan la polarización del electrodo de trabajo o indicador. De manera general para favorecer la polarización, los electrodos de trabajo que se utilizan son relativamente pequeños, por lo que los métodos voltamperométricos son esencialmente una electrólisis a microescala usando un microelectrodo de trabajo.

La polarografía de barrido lineal fue el primer tipo de voltamperometría desarrollado y utilizado. Difiere de los otros métodos voltamperométricos en dos aspectos: en primer lugar no hay ni migración ni convección, por lo que únicamente la difusión controla las corrientes polarográficas; y, en segundo lugar se utiliza un electrodo de gota de mercurio (EGM) como electrodo de trabajo.

En la polarografía, al ser un método voltamperométrico, se mide la corriente que circula en la celda electrolítica, en donde se oxida o se reduce el analito, en función del potencial del electrodo de trabajo, la cual suele ser proporcional a la concentración del analito. Las técnicas polarográficas más sensibles tienen un límite de detección próximo a  $10^{-9}$  M y precisión cercana al 5 %. Los métodos polarográficos menos sensibles, que se aplican cuando la concentración del analito es de  $10^{-3}$  M, pueden tener precisión de algunos décimos de unidad porcentual, aunque lo común es que sea de 2 a 3 %.



---

### 2.5.1 Celda polarográfica

Una celda polarográfica (figura 4) consiste de un electrodo de gota de mercurio (electrodo de trabajo), un electrodo auxiliar o contraelectrodo y un electrodo de referencia, que por lo general es un electrodo saturado de calomel (ESC). En la celda se emplea un potencióstato para controlar el potencial. La corriente del electrodo de trabajo se registra en función de su potencial medido contra el electrodo de referencia, pero el voltaje se aplica entre el electrodo de trabajo y el de referencia, y la corriente pasa también entre estos dos últimos.

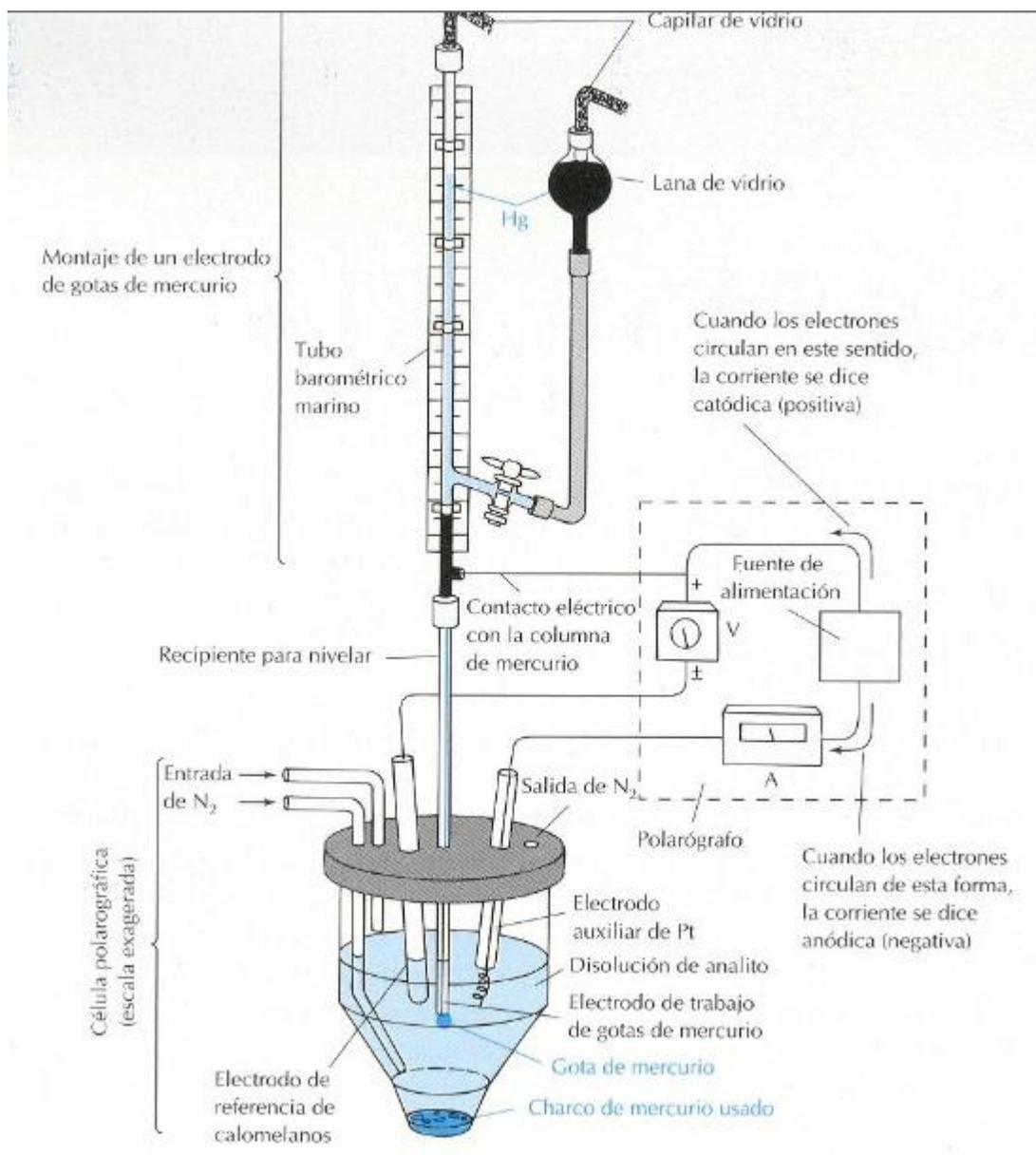


Figura 4. Aparato clásico de polarografía.



### 2.5.2 Electrodo de gota de mercurio

El electrodo clásico de gotas de mercurio (figura 4) consiste en un tubo de vidrio capilar largo conectado a un depósito de mercurio. La frecuencia de las gotas, se controla elevando o bajando el depósito. La gota crece continuamente hasta que cae, y de nuevo comienza a formarse otra.

El electrodo moderno (figura 5), utiliza una válvula controlada electrónicamente, para formar una gota de mercurio, que se mantiene suspendida un tiempo en la base del capilar. Después de medir la corriente y el voltaje se desprende la gota mecánicamente, para después formar una nueva gota, y se hace la siguiente medida.

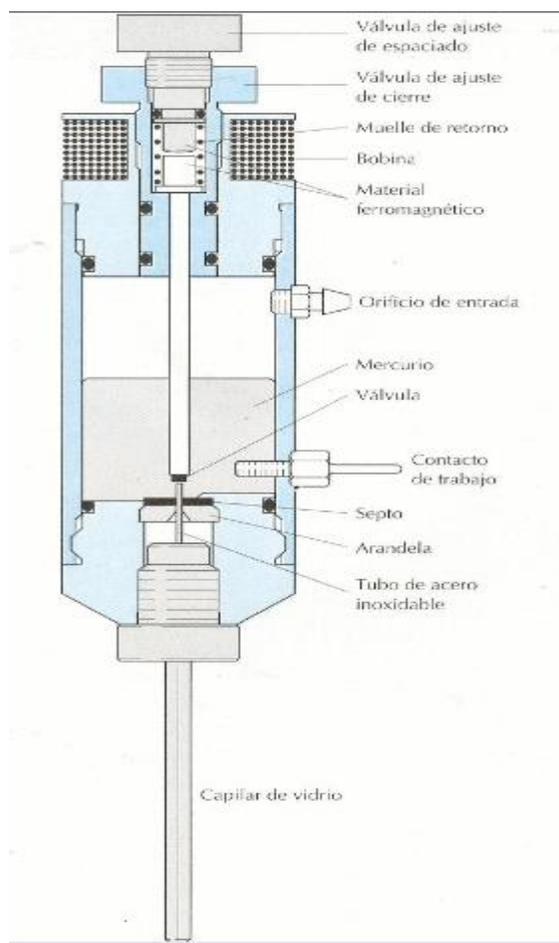
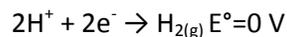


Figura 5. Sistema actual de formación y desprendimiento de la gota de mercurio

Se utiliza un electrodo de gota de mercurio, porque la superficie del mercurio tiene un comportamiento reproducible en función del potencial. Esta característica se le puede atribuir a la renovación continua de la gota. Con cualquier otro electrodo de trabajo (como Platino), la corriente depende del estado de la superficie del electrodo, y por consiguiente del tratamiento que haya sufrido anteriormente. Otra razón para utilizarlo es que puede operar a potenciales más negativos que la mayoría de los otros electrodos. El gran sobrevoltaje que tiene la reducción de  $H^+$  en la superficie de mercurio implica que el  $H^+$  se reduce a potenciales muy reductores y por tanto, no interfiere en muchas reducciones.



La gran mayoría de las reacciones estudiadas con un electrodo de mercurio son



reducciones.

En disoluciones neutras o básicas, aún los cationes de metales alcalinos pueden reducirse más fácilmente que el  $H^+$ , a pesar de que su potencial de reducción es más bajo. Esto se debe en parte a que el potencial de reducción de un metal que forma amalgamas es más positivo que su potencial de reducción en estado sólido.

El electrodo de mercurio no es adecuado para estudiar reacciones de oxidación, debido a que el mercurio se oxida fácilmente. Por lo que para estudiar reacciones de oxidación se utiliza como electrodo de trabajo, en los disolventes apropiados, Pt, Au o C, ya que suministran un amplio intervalo de potenciales redox.

Otra desventaja importante del electrodo de gota de mercurio es la corriente de carga o residual no faradaica, que limita la sensibilidad del método clásico a concentraciones de aproximadamente  $10^{-5}$  M. A concentraciones bajas la corriente residual puede ser mayor que la de difusión, lo cual impide la medida exacta de esta última.

### 2.5.3 Polarografía diferencial de impulsos

La polarografía diferencial de impulsos utiliza pequeños impulsos superpuestos a una rampa lineal de voltaje, estos impulsos son de una magnitud de 5-100 mV, los cuales se aplican durante los últimos 60 ms de vida de la gota de mercurio. El polarógrafo resta la primera corriente de la segunda, representando la diferencia frente al potencial aplicado.

El Polarograma diferencial de impulsos resultante, se parece a la derivada del polarograma de corriente continua (figura 6).

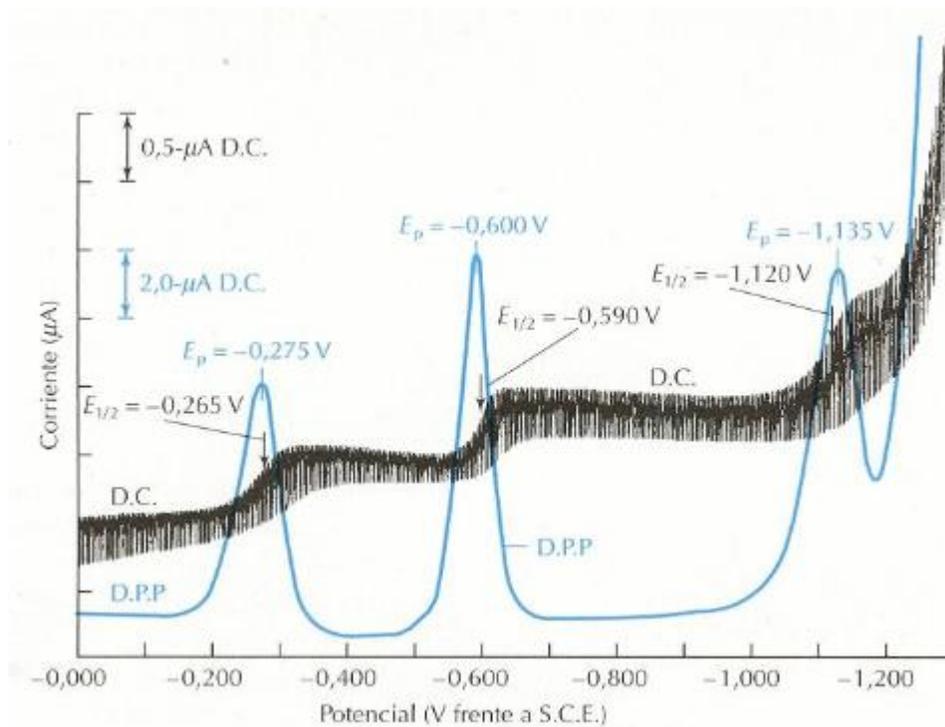


Figura 6. Comparación de polarografía de corriente continua (DC) y polarografía diferencial de impulsos (Pdp).

La figura 7 muestra que a medida que aumenta la amplitud aumenta la altura de la señal pero disminuye la señal entre los picos próximos. Por lo que si la amplitud es demasiado grande, el polarograma diferencial de impulsos ya no tiene la forma clara de una derivada. La polarografía diferencial de impulsos proporciona mayor sensibilidad y mejor resolución que la polarografía de corriente continua, ya que es muy fácil distinguir los máximos en el polarograma, además de ser más grandes los picos.

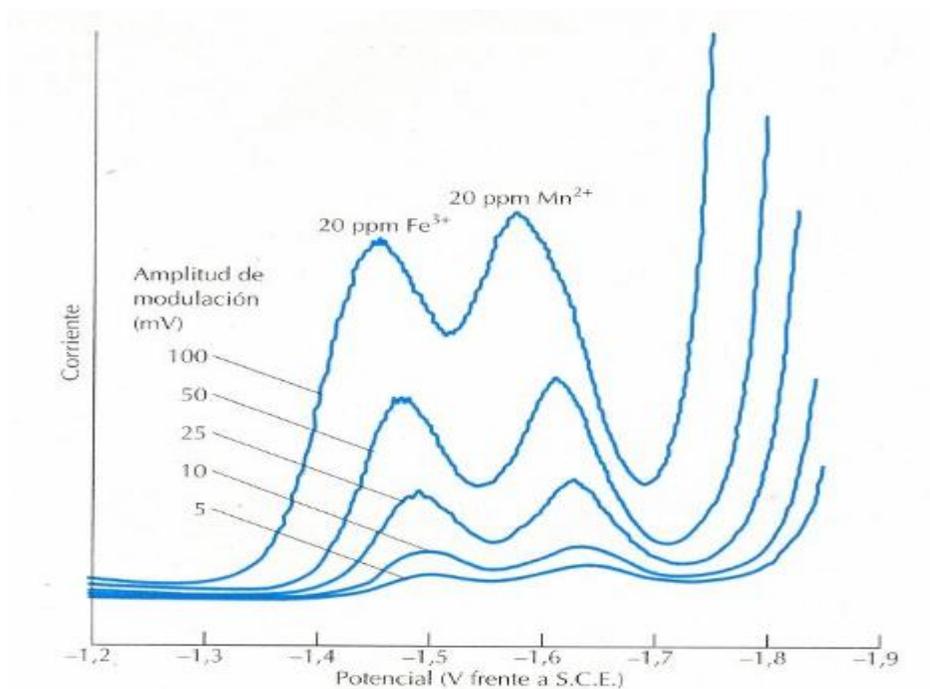


Figura 7. Influencia de la amplitud de impulso en la altura del pico y en la resolución en la polarografía diferencial de impulsos

#### 2.5.4 Aplicaciones de la Polarografía diferencial de impulsos

En el pasado la Polarografía de barrido lineal se utilizó en la determinación cuantitativa de una gran variedad de especies orgánicas e inorgánicas, entre ellas moléculas de interés biológico y bioquímico. Hoy en día los métodos de impulsos han sustituido casi por completo al método clásico, dada su mayor sensibilidad, comodidad y selectividad. Por lo general, las aplicaciones cuantitativas se basan en curvas de calibración, donde se representa el área o la altura de los picos en función de la concentración del analito.

##### 2.5.4.1 Aplicaciones inorgánicas



El método polarográfico es aplicable en general al análisis de sustancias inorgánicas, ya que muchos cationes metálicos se reducen en el electrodo de gota de mercurio. Incluso se pueden reducir los metales alcalinos y alcalinotérreos, siempre que el electrolito soporte no reaccione a los altos potenciales necesarios para ello. La viabilidad de una determinación polarográfica de cationes suele depender del electrolito soporte empleado.

La Polarografía de impulsos también es aplicable al análisis de aniones inorgánicos, como el bromato, yodato, dicromato, vanadato, selenito y nitrito. En general, los polarogramas de estas sustancias dependen del pH de la disolución, ya que en su reducción participan los iones hidrógenos. Por tanto, es necesario tamponar bien la disolución hasta un valor de pH fijo para obtener datos reproducibles.

#### 2.5.4.2 Análisis orgánico polarográfico

La polarografía se ha utilizado casi desde su invención en el estudio y análisis de compuestos orgánicos. Hay varios grupos funcionales comunes que se reducen en el electrodo de gota de mercurio, lo que hace posible determinar una amplia variedad de compuestos orgánicos<sup>[57, 58]</sup>.

Las reacciones de compuestos orgánicos en los electrodos voltamétricos son más lentas y más complejas que con especies inorgánicas. Por consiguiente, la interpretación teórica de los datos suele ser más difícil o imposible. A pesar de estas desventajas, la polarografía orgánica ha resultado fructífera en la determinación de la estructura, el análisis cuantitativo de mezclas y, en ocasiones, la identificación cualitativa de compuestos<sup>[59]</sup>.



### 3. METODOLOGÍA

#### 3.1 Caracterización de la biomasa

##### 3.1.1 Preparación de la biomasa

La cascara de tuna se junto y se colocó en una charola justo después de haber pelado la tuna, la cual se metió a la estufa a una temperatura de 60 °C para que se deshidratara esta, posteriormente se molió con un mortero hasta tener partículas homogéneas. La biomasa ya molida se colocó en un matraz Erlenmeyer dentro de la estufa y solo se sacaba de esta en el momento en que se ocupaba para después volverla a meterla y evitar que se hidratara.

##### 3.1.2 Características ácido-base

###### 3.1.2.1 Titulación ácida

Se realizó la titulación de la biomasa con ácido clorhídrico 0.1 M, para lo cual se colocaron 100 mg de biomasa (cáscara de tuna) en 50 mL de agua destilada. Ésta se puso en agitación y se fue agregando ácido clorhídrico y midiendo el pH de la disolución, se dejó de titular hasta que no se observaba cambio en el valor de pH. Esto se hizo con un pH-metro marca Orion Research modelo 701A.

###### 3.1.1.2 Titulación básica

Para el caso de la titulación con hidróxido de sodio 0.1 M se siguieron los mismos pasos que para la titulación con ácido clorhídrico, se agregó el hidróxido de sodio 0.1 M hasta el momento en que no se observaron cambios en el pH.

###### 3.1.1.3 Espectro de Infrarrojo

Con el objeto de establecer la posibilidad de existencia de ciertos grupos funcionales capaces



de interactuar con cationes metálicos a través de las señales observadas en el infrarrojo de la biomasa, se trazó el espectro de infrarrojo de la biomasa, para lo cual la cáscara de tuna se secó colocándola en la estufa a una temperatura de 60 °C, después se molió con un mortero hasta obtener partículas homogéneas y el producto fue caracterizado por espectroscopía de infrarrojo.

#### 3.1.1.4 Carga superficial

Para determinar la carga superficial de la biomasa se determinó el potencial zeta, para lo cual se preparó una suspensión de la biomasa en agua destilada, la suspensión se dividió en porciones de aproximadamente 50 mL y a cada una se le fijó el pH entre 3 y 11 con ácido clorhídrico o hidróxido de sodio, según corresponda. A cada suspensión se le midió el potencial zeta, la desviación estándar y el número de mediciones. Las lecturas se realizaron con una diferencia de potencial de 75 V, en la escala completa del Zeta-metro. El equipo utilizado para medir el potencial zeta fue de la marca Zeta-meter, modelo 3.0+.

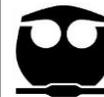
### 3.2 Determinación del Cromo

Para la determinación del cromo en las disoluciones se utilizaron tanto métodos espectrofotométricos (visible) como electroquímicos (polarografía diferencial de impulsos).

#### 3.2.1 Espectrofotometría Uv-Visible

##### 3.2.1.1 Cromo VI

Se preparó una disolución estándar de Cr (VI) de 100 ppm en agua, a partir de esta disolución se tomaron diferentes alícuotas con las cuales se prepararon nuevas disoluciones a concentraciones menores. El Cr (VI) utilizado se preparó utilizando ya sea cromato de potasio o dicromato de sodio.



#### 3.2.1.1.1 Determinación de la longitud de onda de máxima absorbancia del cromato de potasio

Para seleccionar la longitud de onda para el análisis del Cr (VI) se determinó la longitud de onda de máxima absorción de esta especie. Para esta determinación se preparó una disolución de Cr (VI) de 10 ppm, se tomó una alícuota de 3 mL y se trazó el espectro de absorbancia en función de la longitud de onda en el intervalo de longitud de onda de 250 a 550 nm, de 10 en 10 nm, como blanco se utilizó agua destilada en un espectrofotómetro marca Milton Roy modelo Spectronic 21D con una celda de vidrio.

#### 3.2.1.1.2 Determinación de la longitud de onda de máxima absorbancia del dicromato de sodio

El procedimiento fue el mismo que para el caso del cromato de potasio, se leyó la absorbancia de la disolución de dicromato de potasio de 10 ppm en un intervalo de longitud de onda de 250 a 550 nm, de 10 en 10 nm.

#### 3.2.1.1.3 Curva de calibración del cromato de potasio

Una vez determinada la longitud de onda de máxima absorción para el cromato de potasio se trazó la curva de calibración, para lo cual se realizó lo siguiente: de la disolución madre de cromo preparada anteriormente, se tomaron alícuotas para preparar 8 disoluciones con concentraciones 0, 1, 3, 5, 7, 9, 11 y 12 ppm de Cr (VI). Estas disoluciones se leyeron a una longitud de onda de 370 nm, que es la longitud de onda correspondiente a la máxima absorbancia del cromato de potasio. Con los datos obtenidos se trazó la curva de calibración de absorbancia en función de la concentración de cromato.

#### 3.2.1.2 Cromo III

Se preparó una disolución madre de Cr (III) de 100 ppm, a partir de esta disolución se



tomaron diferentes alícuotas con las cuales se prepararon nuevas disoluciones a concentraciones menores.

#### 3.2.1.2.1 Determinación de la longitud de onda de máxima absorbancia del cloruro de cromo

Para esta determinación se preparó una disolución de Cr (III) de 200 ppm, se tomó una alícuota de 3 mL y se leyó en un espectrofotómetro marca Milton Roy modelo Spectronic 21D con una celda de vidrio, en el intervalo de longitud de onda de 250 a 800 nm, de 10 en 10 nm para obtener el espectro de absorbancia en función de la longitud de onda utilizando como blanco agua destilada y determinar la longitud de onda de máxima absorción.

### 3.2.2 Polarografía diferencial de impulsos

#### 3.2.2.1 Cromo VI

##### 3.2.2.1.1 Selección del pH adecuado para el electrolito soporte

Como electrolito soporte se probaron borato de sodio y amortiguador de amonio/amoniaco.

El electrolito del amortiguador de amonio/amoniaco no presenta buenas señales, por lo que se procedió a trabajar con el de borato de sodio. Se utilizó borato de sodio 0.01 M como electrolito soporte para la determinación del Cr (VI). Para la selección del pH adecuado se trazaron los polarogramas a diferentes valores de pH con un polarógrafo marca Princeton Applied Research modelo 174<sup>a</sup>, con electrodo de referencia de Ag/AgCl y contraelectrodo de platino, con un registrador marca Princeton Applied Research modelo RE0074 en las siguientes condiciones:

Volumen de electrolito soporte	20 mL	Intervalo de trabajo	1.5 V
Tiempo de purga con N <sub>2</sub>	3 min	Sensibilidad	5 μA
E <sub>in</sub>	0 V	Goteo	0.5 s
V <sub>barrido</sub>	10 mV/s	Amplitud	25 mV



El pH del electrolito soporte se ajustó con ácido nítrico 0.1 M a los siguientes valores: 9.5, 8.9, 8.5 y 7.9. Primero se trazó la curva de la corriente residual del borato de sodio para después agregarle 50  $\mu\text{L}$  de la disolución madre de Cr (VI) de 100 ppm, se burbujó nitrógeno y después se trazó el polarograma, a esta disolución se le agregaron otros 50  $\mu\text{L}$  de la disolución madre siguiendo los mismos pasos anteriormente descritos, esto mismo se repitió hasta tener un total de cuatro adiciones. Para cada valor de pH del electrolito y para cada adición de Cr (VI) se trazó su polarograma en las condiciones especificadas anteriormente.

#### 3.2.2.1.2 Curva de calibración del cromo VI

El pH seleccionado del electrolito soporte fue de 7.9 por tener una mejor linealidad, se trazó la corriente residual del electrolito soporte, para después agregar 10  $\mu\text{L}$  de la disolución madre de Cr (VI) de 100 ppm y trazar el polarograma, se hicieron adiciones de diferentes cantidades de la disolución estandar de Cr (VI) para obtener los siguientes volúmenes agregados, en total: 20, 30, 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350 y 400  $\mu\text{L}$ , y se trazó el polarograma de cada disolución. Las condiciones del polarógrafo utilizadas para el trazo de la curva de calibración son las mismas que las utilizadas para la selección del pH adecuado del electrolito soporte.

#### 3.2.2.2 Cromo III

##### 3.2.2.2.1 Selección del electrolito soporte

Como electrolito soporte se utilizó tiocianato 0.01 M, el cual se preparó pesando la sal de KSCN y disolviéndola en ácido sulfúrico 0.01 M hasta la marca del aforo. El trazo de los polarogramas se realizó con un polarógrafo marca Princeton Applied Research modelo 174<sup>a</sup>, con electrodo de referencia de Ag/AgCl y contraelectrodo de platino, con un registrador marca Princeton Applied Research modelo RE0074 en las siguientes condiciones:

Volumen de electrolito soporte	20 mL	Intervalo de trabajo	1.5 V
Tiempo de purga con N <sub>2</sub>	3 min	Sensibilidad	1 $\mu\text{A}$



$E_{in}$	-0.3 V	Goteo	0.5 s
$V_{barrido}$	10 mV/s	Amplitud	25 mV

#### 3.2.2.2.2 Curva de calibración

Se trazó la corriente residual del electrolito soporte después de haber burbujeadado nitrógeno, posteriormente se agregaron porciones de 10  $\mu$ L de la disolución madre de cromo (III) de 100 ppm y se trazo el polarograma, se hicieron adiciones de diferentes cantidades de la disolución madre de cromo (III) para obtener los siguientes volúmenes agregados, en total: 10, 20, 30, 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350 y 400  $\mu$ L, y se trazó el polarograma de cada disolución.

### 3.3 Biosorción de cromo

Se realizaron estudios de biosorción del Cr (VI) y Cr (III) para determinar las mejores condiciones para su fijación y evaluar varios efectos como el pH, la influencia de la cantidad de biomasa, de la concentración de cromo y del tamaño de partícula.

#### 3.3.1 Cromo VI y Cromo III

##### 3.3.1.1 Efecto del pH

Para estudiar la influencia del pH y establecer el valor de pH de máxima fijación para el Cr (VI) y para el Cr (III), se colocaron alícuotas de 50 mL de la disolución madre de Cr (VI) o de Cr (III) de 100 ppm, según corresponda, agregándole a cada una de ellas 100 mg de biomasa seca, y se les ajustó el pH con ácido clorhídrico o hidróxido de sodio a valores comprendidos entre 1.2-12 para el Cr (VI) y entre 0.5-4.7 para el Cr(III). Estas suspensiones se pusieron en agitación durante 30 minutos y posteriormente se filtraron y se trazaron los polarogramas de las disoluciones para establecer la cantidad de cromo remanente.

Las condiciones de operación del polarógrafo para el Cr (VI) fueron las siguientes:



Volumen de electrolito soporte	20 mL	Intervalo de trabajo	1.5 V
Tiempo de purga con N <sub>2</sub>	3 min	Sensibilidad	5 μA
E <sub>in</sub>	0 V	Goteo	0.5 s
V <sub>barrido</sub>	10 mV/s	Amplitud	25 mV

Las condiciones de operación del polarógrafo para el Cr (III) fueron las siguientes:

Volumen de electrolito soporte	20 mL	Intervalo de trabajo	1.5 V
Tiempo de purga con N <sub>2</sub>	3 min	Sensibilidad	1 μA
E <sub>in</sub>	-0.3 V	Goteo	0.5 s
V <sub>barrido</sub>	10 mV/s	Amplitud	25 mV

Primero se trazó la corriente residual del electrolito soporte, después se hicieron 4 adiciones de 50 μL de cada una de las suspensiones a cada uno de los pH estudiados. Entre cada adición se trazó el polarograma de la disolución resultante, previo burbujeo de nitrógeno.

Para cada valor de pH y concentración de cromo se repitió el mismo procedimiento.

#### 3.3.1.2 Influencia de la cantidad de biomasa

En diferentes vasos de precipitados se colocaron 50 mL de la disolución estandar de Cr (VI) o Cr (III) de 100 ppm con diferentes cantidades de biomasa, las cantidades colocadas para el Cr (VI) fueron las siguientes: 100, 200, 250, 300, 350 y 400 mg y el pH se ajustó a 1.6 y 8, mientras que para el Cr (III) las cantidades colocadas fueron las siguientes: 100, 150, 200, 300 y 350 mg y el pH



se ajustó a 4.7, todas éstas se pusieron en agitación por 30 min y posteriormente se trazó el polarograma de cada disolución, previa filtración de la suspensión.

Las condiciones de operación del polarógrafo para el Cr (VI) fueron las siguientes:

pH= 1.6

Volumen de electrolito soporte	20 mL
Tiempo de purga con N <sub>2</sub>	3 min
E <sub>in</sub>	0 V
V <sub>barrido</sub>	10 mV/s
Intervalo de trabajo	1.5 V
Sensibilidad	5 µA (100 y 200 mg) 2 µA (250 mg) 1 µA (300 mg) 0.05 µA (350 y 400 mg)
Goteo	0.5 s
Amplitud	25 mV

pH=8

Volumen de electrolito soporte	20 mL
Tiempo de purga con N <sub>2</sub>	3 min
E <sub>in</sub>	0 V
V <sub>barrido</sub>	10 mV/s
Intervalo de trabajo	1.5 V
Sensibilidad	5 µA (100 y 200 mg) 1 µA (250, 300, 350 y 400 mg)



Goteo	0.5 s
Amplitud	25 mV

Las condiciones de operación del polarógrafo para el Cr (III) fueron las siguientes:

Volumen de electrolito soporte	20 mL	Intervalo de trabajo	1.5 V
Tiempo de purga con N <sub>2</sub>	3 min	Sensibilidad	0.5 μA
E <sub>in</sub>	-0.3 V	Goteo	0.5 s
V <sub>barrido</sub>	10 mV/s	Amplitud	25 mV

Para la polarografía se procedió de la siguiente manera: se trazó la corriente residual del electrolito soporte, y posteriormente se realizaron 4 adiciones de 50 μL de muestra previamente filtrada, para después burbujearle nitrógeno y trazar el polarograma, los volúmenes finales añadidos de muestra fueron: 50, 100, 150 y 200 μL.

Para cada suspensión en donde se varía la cantidad de biomasa se procedió de la misma manera.

### 3.3.1.3 Influencia de la concentración de cromo

Para estudiar la influencia de la concentración de Cr (VI) en la biosorción, se trabajó con concentraciones de cromo de 50 y 100 ppm, para el Cr (III) se trabajó con concentraciones de cromo de 50, 100, 150 y 200 ppm.

De la disolución estándar de Cr (VI) de 100 ppm se preparó una nueva disolución de cromo



con una concentración de 50 ppm, se tomaron 50 mL de la disolución de Cr (VI) de 100 ppm y se colocaron en un vaso de precipitados con 100 mg de biomasa, esto mismo se repitió pero ahora con la disolución de Cr (VI) de 50 ppm. El valor de pH se ajustó a 1.6 y 8, colocándolo en agitación por 30 min.

Igualmente, de la disolución estándar de Cr (III) de 100 ppm se preparó una nueva disolución de cromo con una concentración de 50 ppm, se tomaron 50 mL de la disolución de Cr (III) de 100 ppm y se colocaron en un vaso de precipitados con 100 mg de biomasa, esto mismo se repitió pero ahora con la disolución de Cr (III) de 50 ppm. Asimismo se realizó el estudio con disoluciones de Cr (III) de 150 y 200 ppm. El valor de pH se ajustó a 4.7 colocándolo en agitación por 30 min.

Se trazó el polarograma de las suspensiones resultantes, después de filtrarlas en las siguientes condiciones para el Cr (VI):

Volumen de electrolito soporte	20 mL	Intervalo de trabajo	1.5 V
Tiempo de purga con N <sub>2</sub>	3 min	Sensibilidad	2 μA
E <sub>in</sub>	0 V	Goteo	0.5 s
V <sub>barrido</sub>	10 mV/s	Amplitud	24 mV

Las condiciones para el Cr (III) fueron las siguientes:

Volumen de electrolito soporte	20 mL	Intervalo de trabajo	1.5 V
Tiempo de purga con N <sub>2</sub>	3 min	Sensibilidad	5 μA
E <sub>in</sub>	-0.3 V	Goteo	0.5 s



$V_{\text{barrido}}$	10 mV/s	Amplitud	25 mV
----------------------	---------	----------	-------

Para el trazo del polarograma se siguieron los mismos pasos que los descritos en el inciso anterior.

#### 3.3.1.4 Influencia del tamaño de partícula

Para el estudio de la influencia del tamaño de partícula, la biomasa se pasó por dos tamices para pruebas físicas marca Montinox, el primero de ellos de abertura 53 micrones, US número 210, el segundo de abertura 105 micrones, US número 140.

En diferentes vasos de precipitados se colocaron 100 mg de biomasa de cada uno de los tamaños en contacto con 50 mL de la disolución de Cr (VI) o de Cr (III) de 100 ppm, para el estudio con Cr (VI) el pH se ajustó a 1.6, porque es el pH de mayor fijación del Cr (VI), colocándolo en agitación por 30 min. Esto mismo se repitió para el Cr (III), sólo que para éste el pH al que se ajustó fue de 4.7, colocándolo en agitación por 30 min. Después de transcurrido el tiempo se filtraron las suspensiones y se trazó el polarograma de las disoluciones resultantes.

Las condiciones de operación del polarógrafo fueron las siguientes para el Cr (VI):

Volumen de electrolito soporte	20 mL	Intervalo de trabajo	1.5 V
Tiempo de purga con $N_2$	3 min	Sensibilidad	5 $\mu A$
$E_{\text{in}}$	0 V	Goteo	0.5 s
$V_{\text{barrido}}$	10 mV/s	Amplitud	25 mV



Las condiciones de operación del polarógrafo para el Cr (III) fueron las siguientes:

Volumen de electrolito soporte	20 mL	Intervalo de trabajo	1.5 V
Tiempo de purga con N <sub>2</sub>	3 min	Sensibilidad	5 μA
E <sub>in</sub>	-0.3 V	Goteo	0.5 s
V <sub>barrido</sub>	10 mV/s	Amplitud	25 mV

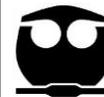
### 3.3.2 Caracterización de la biomasa en contacto con Cr (VI) y Cr (III)

#### 3.3.2.1 Carga superficial de la biomasa en contacto con Cr (VI) o con Cr (III)

Para determinar la carga superficial de la biomasa en contacto con Cr (VI) o con Cr (III) se midió el potencial zeta en función del pH de la suspensión, para lo cual se preparó una suspensión de la biomasa en agua destilada con disolución estándar de Cr (VI) o de Cr (III) de 100 ppm, la suspensión se dividió en porciones de aproximadamente 50 mL y a cada una se le fijó el pH entre 3 y 11 con ácido clorhídrico o hidróxido de sodio, según corresponda. A cada suspensión se le midió el potencial zeta, la desviación estándar y el número de mediciones. Las lecturas se realizaron aplicando una diferencia de potencial de 75 V, en la escala completa del Zeta-metro. El equipo utilizado para medir el potencial zeta fue de la marca Zeta-meter, modelo 3.0+.

#### 3.3.2.2 Espectro de infrarrojo de la biomasa en contacto con Cr (VI) o con Cr (III)

De la cáscara de tuna que se molió anteriormente, se tomaron 100 mg y se colocó en agitación con 50 mL de Cr (VI) o de Cr (III) de 300 ppm a un pH de 1.6 y de 4.7 respectivamente, posteriormente se filtró la biomasa y se lavó con agua destilada, dejándola secar por un día y posteriormente se trazó el espectro de infrarrojo para evaluar posibles diferencias con respecto a la biomasa sin estar en contacto con el cromo.



### 3.3.3 Caracterización superficial del hidróxido de cromo (Cr(OH)<sub>3</sub>)

#### 3.3.3.1 Determinación del potencial zeta del hidróxido de cromo (Cr(OH)<sub>3</sub>)

En diferentes vasos de precipitados se colocaron 50 mL de la disolución madre de Cr (III) de 100 ppm, ajustando el pH con ácido clorhídrico o hidróxido de sodio según corresponda; los valores de pH estudiados fueron los siguientes: 3.1, 4.0, 5.15, 6.4, 7.4, 8.1, 9.3, 10.1 y 11.15. A cada suspensión se le determinó el potencial zeta, con las condiciones y aparato descritos en incisos anteriores.

### 3.4 Biosorción de cromo en columna

Con el fin de evaluar las diferencias de comportamiento cuando se trabaja en batch y en columna, se realizaron estudios de biosorción en columnas empacadas con la biomasa (cáscara de tuna).

#### 3.4.1 Cromo VI

Se empacó una columna de 0.5 cm de diámetro y 3.5 cm de altura con 100 mg de biomasa y una columna de 0.5 cm de diámetro y 6.5 cm de altura con 200 mg de biomasa, a estas dos columnas se les ajustó el pH, haciéndole pasar a través de ella agua a un pH de 1.6, después de cierto tiempo se le hizo pasar 50 mL de la disolución madre de Cr (VI) de 100 ppm a una velocidad de 0.002 mL/min, a cada una de las columnas.

Se colectó la disolución después de pasar por la columna y se trazaron los polarogramas de estas disoluciones.

Las condiciones polarográficas fueron las siguientes:

Volumen de electrolito soporte	20 mL	Intervalo de trabajo	1.5 V
--------------------------------	-------	----------------------	-------



Tiempo de purga con N <sub>2</sub>	3 min	Sensibilidad	5 μA
E <sub>in</sub>	0 V	Goteo	0.5 s
V <sub>barrido</sub>	10 mV/s	Amplitud	25 mV

Para el trazo del polarograma se siguieron los mismos pasos que para las mediciones anteriores de Cr (VI) con biomasa.

#### 3.4.2 Cromo III

Para el caso del Cr (III) se empacó una columna de 0.5 cm de diámetro y 3.5 cm de altura con 100 mg de biomasa, el pH de la biomasa se ajustó haciéndole pasar agua a pH 4.7, después se le comenzó a pasar 50 mL de la disolución estándar de Cr (III) de 100 ppm a una velocidad de 0.02 mLmin<sup>-1</sup>.

Las condiciones polarográficas fueron las siguientes:

Volumen de electrolito soporte	20 mL	Intervalo de trabajo	1.5 V
Tiempo de purga con N <sub>2</sub>	3 min	Sensibilidad	5 μA
E <sub>in</sub>	-0.3 V	Goteo	0.5 s
V <sub>barrido</sub>	10 mV/s	Amplitud	25 mV

Para el trazo del polarograma se siguieron los mismos pasos que se siguieron para las mediciones anteriores de Cr (III) con biomasa.



### 3.4.3 Mezcla Cromo VI/Cromo III

Se empacaron dos columnas con 100 mg de biomasa, se les ajustó el pH a 1.6 a una y a la otra a 4.7. Se hizo pasar por la columna 50 mL de una disolución preparada con 25 mL de la disolución estándar de Cr (VI) y 25 mL de la disolución estándar de Cr (III) de 100 ppm, por lo que después de preparada la mezcla contenía 50 ppm de cada uno, a cada disolución se le ajustó el pH a un valor de 1.6 y 4.7 agregándole ácido clorhídrico, posteriormente se trazó el polarograma de las disoluciones después de pasar por la columna correspondiente, en las siguientes condiciones experimentales:

pH: 1.6

Volumen de electrolito soporte	20 mL	Intervalo de trabajo	1.5 V
Tiempo de purga con N <sub>2</sub>	3 min	Sensibilidad	5 μA
E <sub>in</sub>	0 V	Goteo	0.5 s
V <sub>barrido</sub>	10 mV/s	Amplitud	25 mV

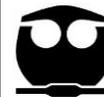
pH: 4.7

Volumen de electrolito soporte	20 mL	Intervalo de trabajo	1.5 V
Tiempo de purga con N <sub>2</sub>	3 min	Sensibilidad	5 μA
E <sub>in</sub>	-0.3 V	Goteo	0.5 s
V <sub>barrido</sub>	10 mV/s	Amplitud	25 mV



---

Para el trazo del polarograma se siguieron los mismos pasos que para las mediciones anteriores de Cr (VI) y Cr (III) con biomasa.



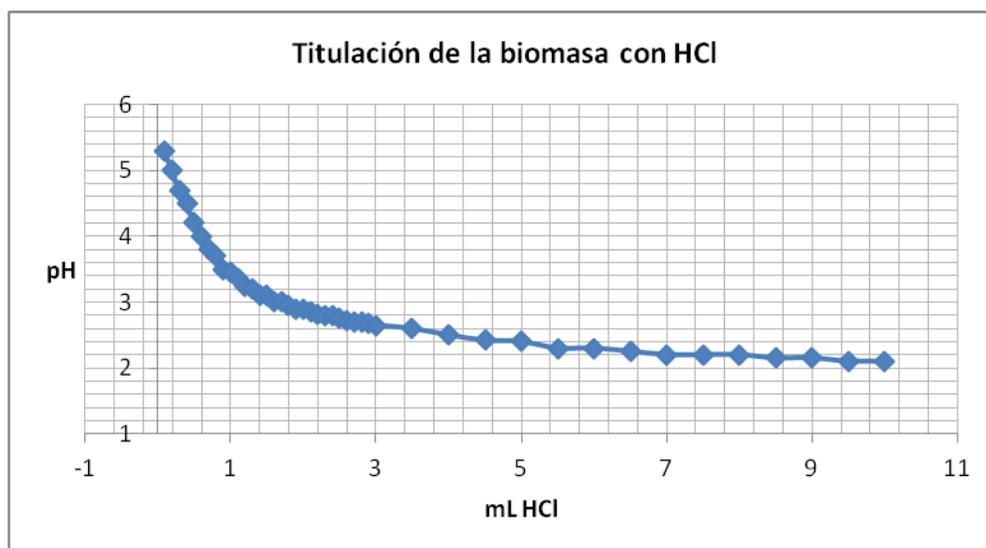
## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

### 4.1 Caracterización de la biomasa

#### 4.1.1 Características ácido-base

##### 4.1.1.1 Titulación ácida

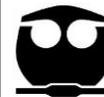
Se colocaron 100 mg de biomasa (cáscara de tuna) en 50 mL de agua destilada, registrando un pH inicial de 5.3, la disolución se mantuvo en agitación y se tituló con ácido clorhídrico 0.1 M, obteniendo los resultados mostrados en la gráfica 1.



Gráfica 1. Titulación de la biomasa con ácido clorhídrico 0.1 M

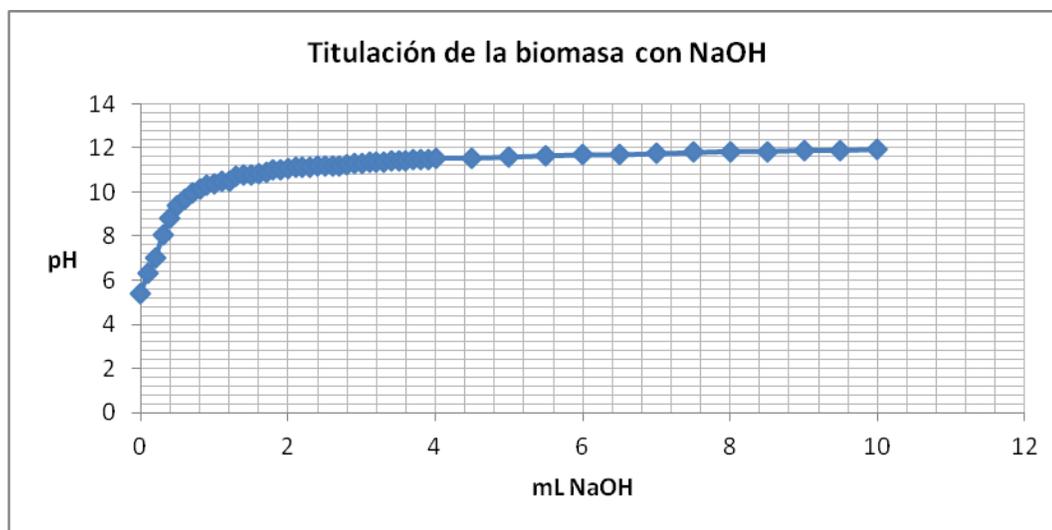
Como se observa en la gráfica 1, el pH de la disolución disminuyó conforme se le agregaba el ácido clorhídrico hasta llegar a un valor de 2.1. Al comenzar la titulación se hicieron adiciones de 0.1 en 0.1 mL de ácido clorhídrico hasta un pH de 3, y posteriormente las adiciones fueron de 0.5 mL hasta llegar a un volumen de 10 mL.

Durante la titulación el pH se estabiliza rápidamente después de cada adición del reactivo titulante. Por la forma de la curva de titulación se puede decir que no hay consumo de protones y los cambios ocurridos se deben a las características ácido-base del agua.



#### 4.1.1.2 Titulación básica

Se colocaron 100 mg de biomasa en 50 mL de agua destilada con un pH inicial de 5.4, la disolución se mantuvo en agitación y se tituló con hidróxido de sodio 0.1M, obteniendo los resultados mostrados en la gráfica 2.



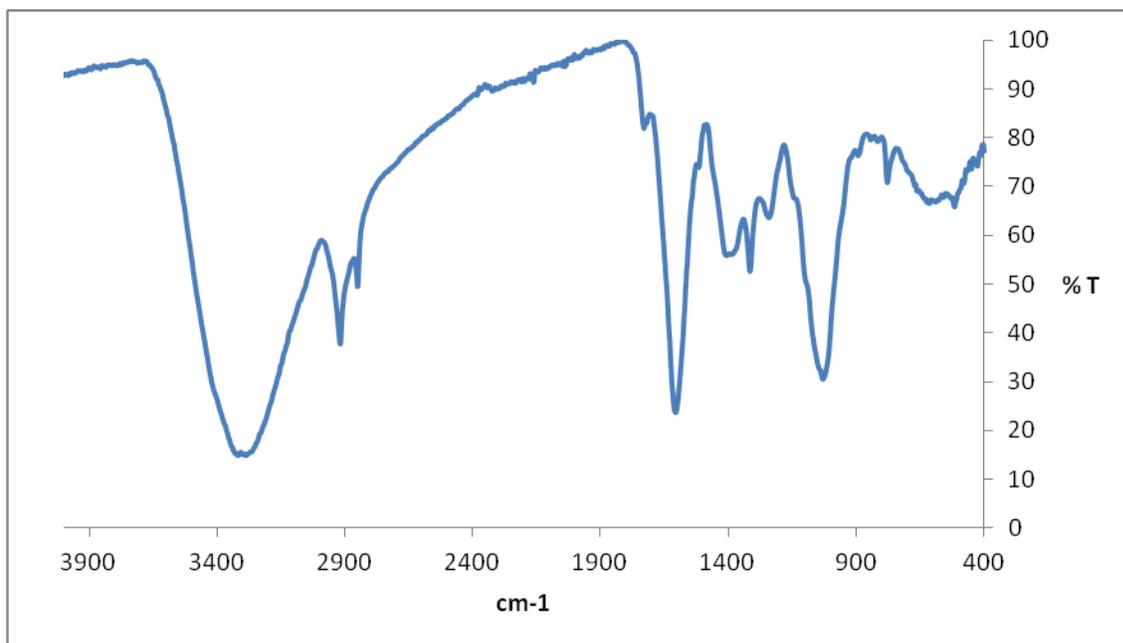
Gráfica 2. Titulación de la biomasa con hidróxido de sodio 0.1 M

Conforme se va agregando el titulante el pH de la disolución aumenta constantemente hasta llegar a un pH de 11.95, mostrando una rápida estabilización. Podemos decir que no hay consumo de iones hidroxilo y que los cambios ocurridos se deben a las características ácido-base del agua.

Por medio de la titulación de la biomasa con ácido clorhídrico e hidróxido de sodio se puede afirmar que la biomasa no presenta propiedades ácido-base.

#### 4.1.1.3 Espectro de Infrarrojo

En la gráfica 3 se presenta el espectro de IR obtenido para la biomasa sola a pH de la muestra de biomasa.

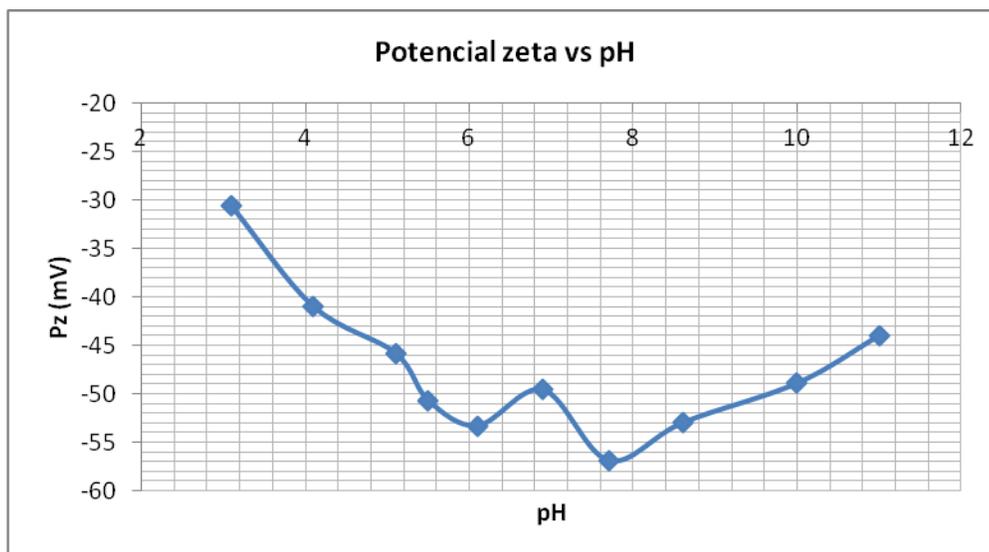


Gráfica 3. Espectro de infrarrojo de la biomasa sola a pH natural

El espectro de infrarrojo de la biomasa (gráfica 3), muestra 5 bandas principales, a 3318.32, 2918.53, 2850.58, 1607.11 y 1031.72  $\text{cm}^{-1}$ . La banda a 3318.32  $\text{cm}^{-1}$  se puede atribuir a un grupo hidroxil y a la humedad de la biomasa. Las bandas a 2918.53 y 2850.58  $\text{cm}^{-1}$  fueron asignadas al estiramiento C-H de grupos metilenos, la banda a 1607.11  $\text{cm}^{-1}$  puede ser asignada a C=O y la banda en 1031.72  $\text{cm}^{-1}$ , muestra la presencia de un alcohol primario. Existe la posibilidad de que la banda en 3318.32  $\text{cm}^{-1}$  se deba a una amida y por lo tanto logre un desplazamiento del grupo carbonilo a valores más bajos.

#### 4.1.1.5 Carga superficial

Se obtuvieron los valores de potencial zeta para la biomasa sola para cada uno de los valores de pH, éstos se muestran en la gráfica 4.



Gráfica 4. Potencial zeta de la biomasa en función del pH.

En la grafica 4, se observa que para valores de pH de 3 a 11, la biomasa presenta valores de potencial negativos, teóricamente si la biomasa tuviera una adsorción por mecanismo electrostático, para especies positivas ésta se llevaría de manera efectiva en estos valores de pH, donde las partículas presentan los valores de potencial zeta más negativos, que es de 5.5 a 8.5, encontrando el valor más negativo a un pH de 7.7, donde el catión se vería fuertemente atraído por la carga de la biomasa.

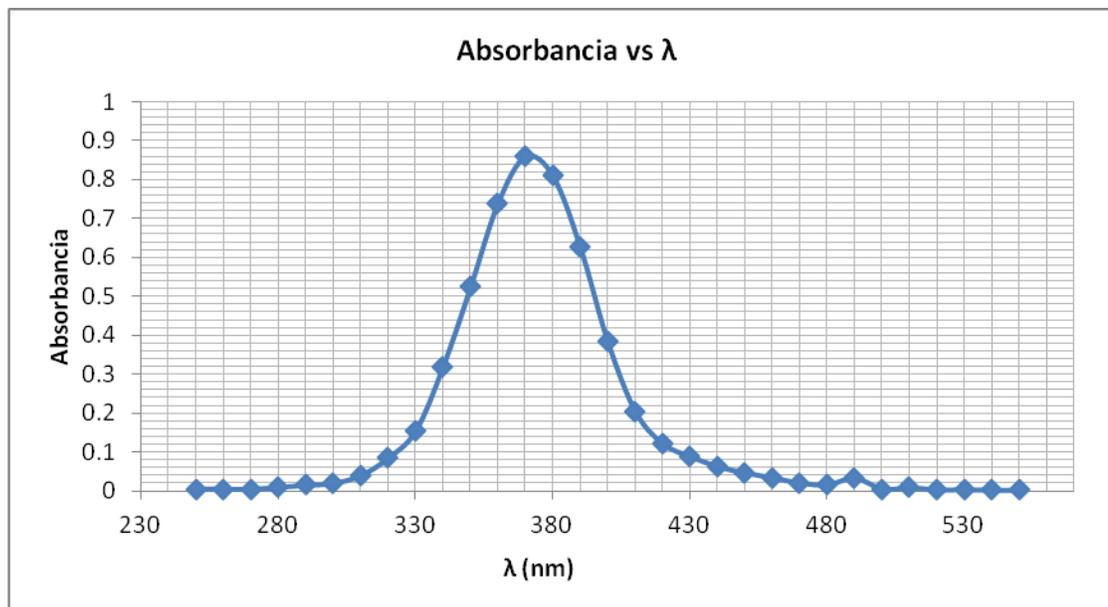
## 4.2 Determinación del Cromo

### 4.2.1 Espectrofotometría Uv-Visible

#### 4.2.1.1 Cromo VI

##### 4.2.1.1.1 Determinación de la longitud de onda de máxima absorbancia del cromato de potasio

El cromato de potasio presenta una coloración amarillenta en disolución acuosa a pH de 9 (natural), lo que hace que absorba en la región del visible. El espectro de absorción en función de la longitud de onda para el cromato de potasio a una concentración de 20 ppm se muestra en la gráfica 5.

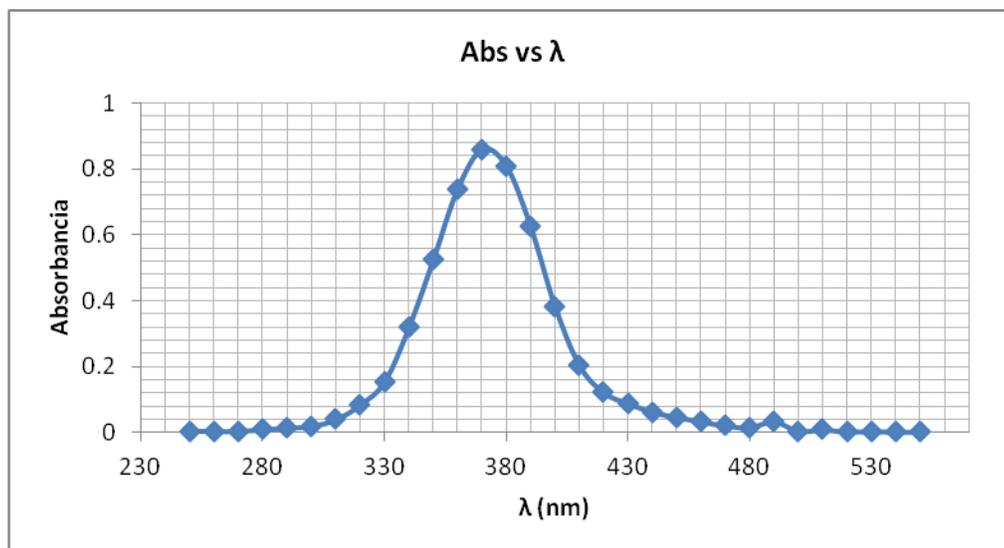


Gráfica 5. Espectro de absorción para cromato de potasio

Como se puede observar en la gráfica 5, la longitud de onda de máxima absorbancia para el cromato de potasio es de 370 nm, este valor está de acuerdo con la coloración amarilla, que presenta la disolución, la literatura señala que el máximo debe presentarse entre 435 y 480 nm<sup>[60]</sup>.

#### 4.2.1.1.2 Determinación de la longitud de onda de máxima absorbancia del dicromato de sodio

El dicromato de sodio presenta una coloración amarilla en disolución acuosa, lo que hace que absorba en la región del visible. El espectro de absorción en función de la longitud de onda para el dicromato de sodio obtenidos para una concentración de 20 ppm se muestra en la gráfica 6.



Gráfica 6. Espectro de absorción para el dicromato de sodio

En la gráfica 6 se muestra la longitud de onda de máxima absorbancia para el dicromato de sodio, siendo la misma que para el cromato de potasio, es decir de 370 nm. La disolución de dicromato de sodio es de color naranja, pero al momento de preparar la disolución nos da una coloración amarilla a un pH de 5.7, por lo que la longitud de onda es la misma en ambos casos.

Se sabe que existe un equilibrio ácido base entre el dicromato y el cromato, y que en función del pH predominará en disolución, ya sea el dicromato o el cromato, independientemente de con qué se haya preparado la disolución. El dicromato predomina en medios muy ácidos. Por tanto es lógico haber obtenido la misma longitud de onda que en el caso anterior.

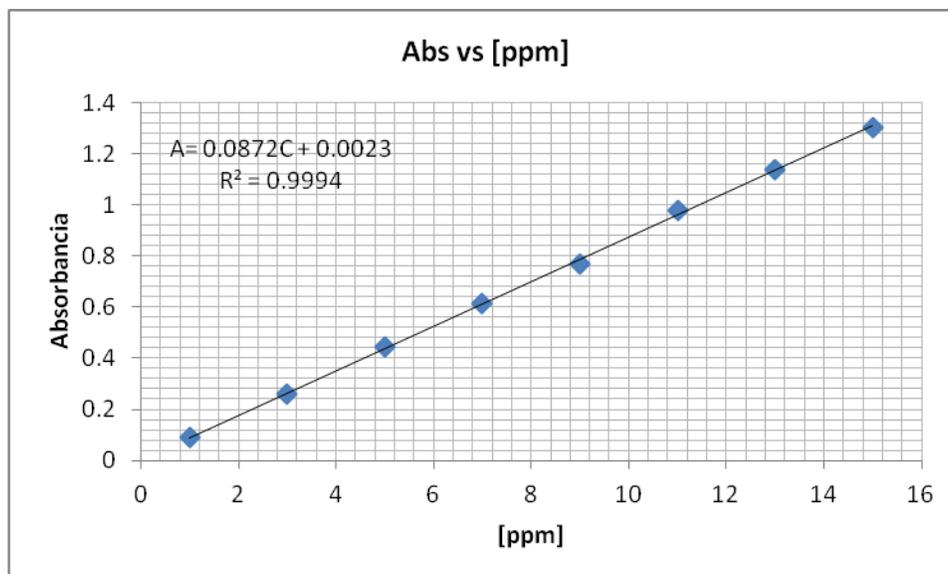
#### 4.2.1.1.3 Curva de calibración del cromato de potasio

Con los datos obtenidos de absorbancia de cada disolución a diferentes concentraciones de cromato de potasio se trazó la curva de calibración del mismo. Los resultados se presentan en la tabla 1 y en la gráfica 7.



[Cr (VI)] ppm	Absorbancia
1	0.088
3	0.262
5	0.442
7	0.615
9	0.77
11	0.98
13	1.14
15	1.3

Tabla 1. Valores de absorbancia para diferentes concentraciones [ppm] de Cr (VI)





#### Gráfica 7. Curva de calibración para el cromato de potasio

Se puede notar que la curva de calibración presenta un comportamiento lineal, el coeficiente de correlación de la curva de calibración es de 0.9994, lo que indica una buena correlación entre la absorbancia y la concentración.

A partir de la curva de calibración se obtiene la fórmula para determinar la concentración de cromato de potasio y es:

$$C = \frac{A - 0.0023}{0.0872}$$

Donde C es la concentración de Cr (VI) en ppm y A es el valor de la absorbancia a 370 nm.

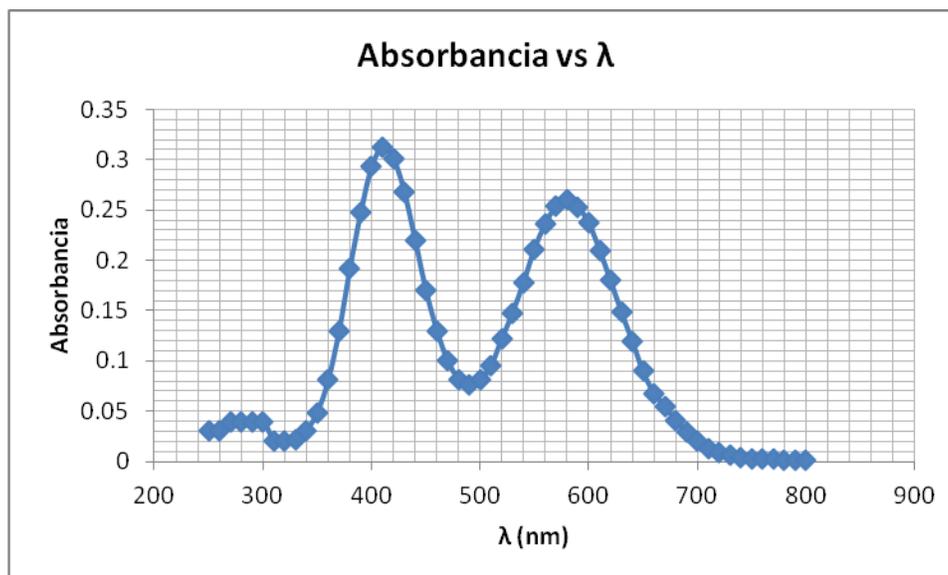
#### 4.2.1.1.4 Determinación espectrofotométrica

Desafortunadamente no fue posible realizar la cuantificación del cromato de potasio por espectrofotometría en las muestras con la biomasa, debido a que la biomasa imparte una cierta coloración a la disolución, dando valores de absorbancia muy grandes y no permite registrar el valor de absorbancia de la disolución debida a la concentración de Cr (VI), se filtró la suspensión, pero aún así la coloración permanecía igual que sin filtrarla, por lo que se decidió realizar la cuantificación del cromo por polarografía diferencial de impulsos.

#### 4.2.1.2 Cromo III

##### 4.2.1.2.1 Determinación de la longitud de onda de máxima absorbancia del cloruro de cromo (III)

El cloruro de cromo presenta una coloración verdosa en disolución acuosa, lo que hace que absorba en la región del visible. El espectro de absorción en función de la longitud de onda del cloruro de cromo para una concentración de 200 ppm se muestra en la gráfica 8.



Gráfica 8. Espectro de absorción para cloruro de cromo

El espectro de absorción del cloruro de cromo (gráfica 8), presenta dos longitudes de onda de máxima absorción, esto se debe a la coloración del mismo, la primera longitud de onda de máxima absorción se encuentra a 420 nm, que corresponde a una coloración amarillo-verdosa lo cual coincide con lo reportado en la literatura que se encuentra de 400 a 435 nm, y la otra longitud de onda de máxima absorción se encuentra a 600 nm, la cual resulta de la combinación del color azul-verde y verde-azul reportado en la literatura<sup>[60]</sup> de 595 a 650 y de 595 a 750 nm respectivamente, bajo las condiciones y tratamiento mencionado anteriormente en la metodología a un pH de 2.8.

El espectro de absorción del cloruro de cromo se trazó para una concentración de 200 ppm, la cual es muy grande para nuestra investigación tomando en cuenta que se quiere trabajar y cuantificar concentraciones menores a las 100 ppm, por lo que este método no es de utilidad en este estudio y por consiguiente no se trazó la curva de calibración para el Cr (III).



#### 4.2.2. Polarografía diferencial de impulsos

##### 4.2.2.1 Cromo VI

###### 4.2.2.1.1 Selección del pH adecuado para el electrolito soporte

Para la determinación polarográfica del Cr (VI) se trabajó con polarografía diferencial de impulsos. Como electrolito soporte se probaron borato de sodio y amortiguador de amonio/amoniaco.

Con el electrolito soporte del amortiguador amonio/amoniaco los polarogramas obtenidos no se definen bien. El electrolito de borato presenta polarogramas mejor definidos y sin interferencias con las señales de Cr (VI). Por este motivo se trabajó con el electrolito de borato.

Con el fin de obtener polarogramas para el Cr (VI) lo mejor definidos y sin interferencias, es necesario establecer el pH adecuado para este electrolito.

Los valores de pH con los cuales se trabajó fueron: 9.5, 8.9, 8.5 y 7.9. Para cada valor de pH se trazó el respectivo polarograma y las curvas de calibración correspondientes realizando adiciones de Cr (VI) de la disolución estándar, graficando la altura de cada pico obtenido en el polarograma para cada adición de Cr (VI) y se obtuvieron las regresiones lineales para cada valor de pH. Los valores obtenidos se muestran en las tablas 2 y 3 y en la gráfica 9. Cabe mencionar que los polarogramas a los tres valores de pH están muy bien definidos.

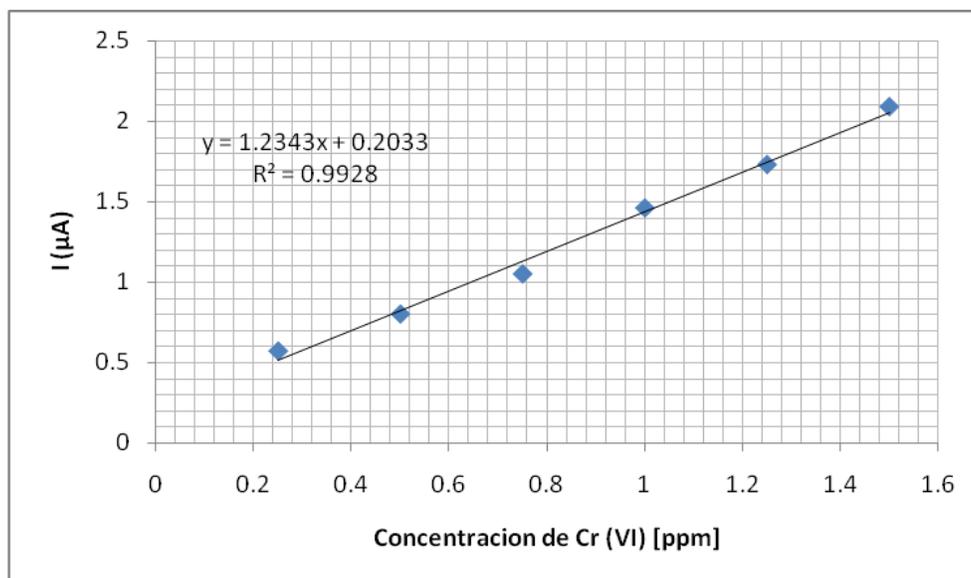
Volumen Cr (VI) ( $\mu\text{L}$ )	Concentración Cr (VI) [ppm]	I ( $\mu\text{A}$ )
50	0.25	0.57
100	0.5	0.80
150	0.75	1.05
200	1.0	1.46
250	1.25	1.73
300	1.5	2.09



Tabla 2. Intensidad de los picos polarográficos en función del volumen en  $\mu\text{L}$  agregados de Cr (VI) y de la concentración [ppm] a pH 7.9.

pH	Coefficiente de correlación
9.5	0.974
8.9	0.9798
8.5	0.9802
7.9	0.9932

Tabla 3. Valores de coeficientes de correlación de las curvas de calibración obtenidos a los diferentes valores de pH estudiados



Gráfica 9. Gráfica de intensidad de corriente en función de la concentración de Cr (VI) a pH=7.9



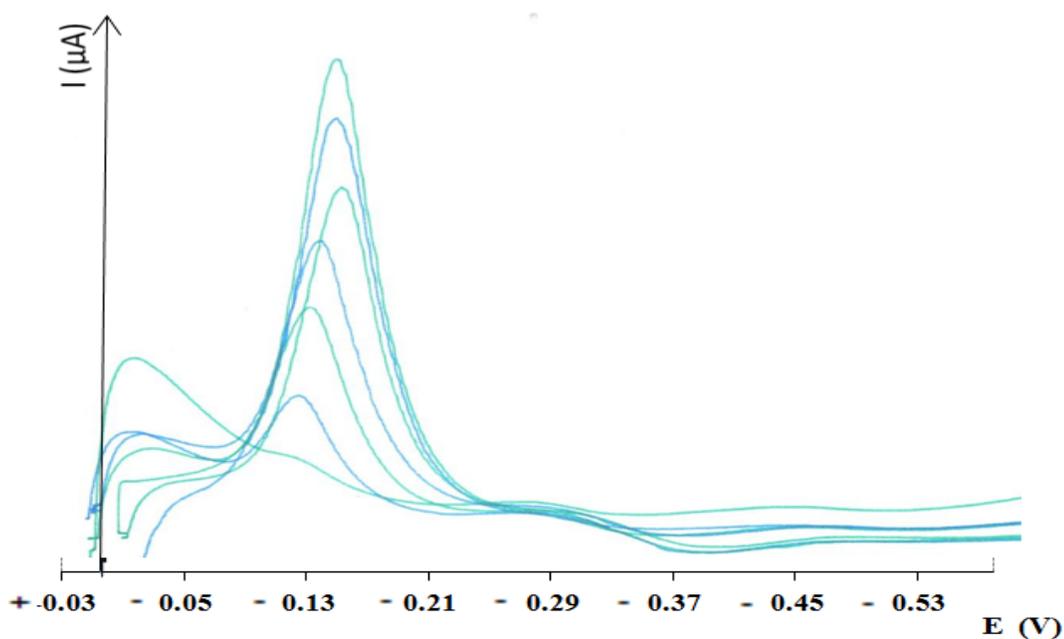
Como se observa en la tabla 3, el pH que muestra mejor linealidad es el de 7.9 y conforme el pH se vuelve más alcalino la linealidad va disminuyendo. Por lo mismo el pH que se escogió para las posteriores pruebas es de 7.9.

Para este valor de pH, la corriente residual del electrolito soporte no presentó alguna señal desde 0 V hasta la aparición del barrera de reducción, lo que nos dice que el electrolito soporte no interfiere en la señal de reducción del Cr (VI).

La literatura recomienda un pH de 9.4, sin embargo, el que mejor resultado nos dio fue a pH 7.9<sup>[61]</sup>.

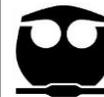
Los polarogramas del Cr (VI) a diferentes valores de pH muestran que la señal de reducción del Cr (VI) se va desplazando hacia valores más negativos de potencial, conforme el pH del electrolito se va haciendo más básico.

El polarograma obtenido a un pH de 7.9 se presenta en la gráfica 10.



Gráfica 10. Polarogramas de una disolución de Cr (VI) a diferentes concentraciones en electrolito soporte de borato 0.01 M a un pH de 7.9.

El polarograma del Cr (VI) muestra una señal de reducción a un potencial de -0.13 V/ESC.

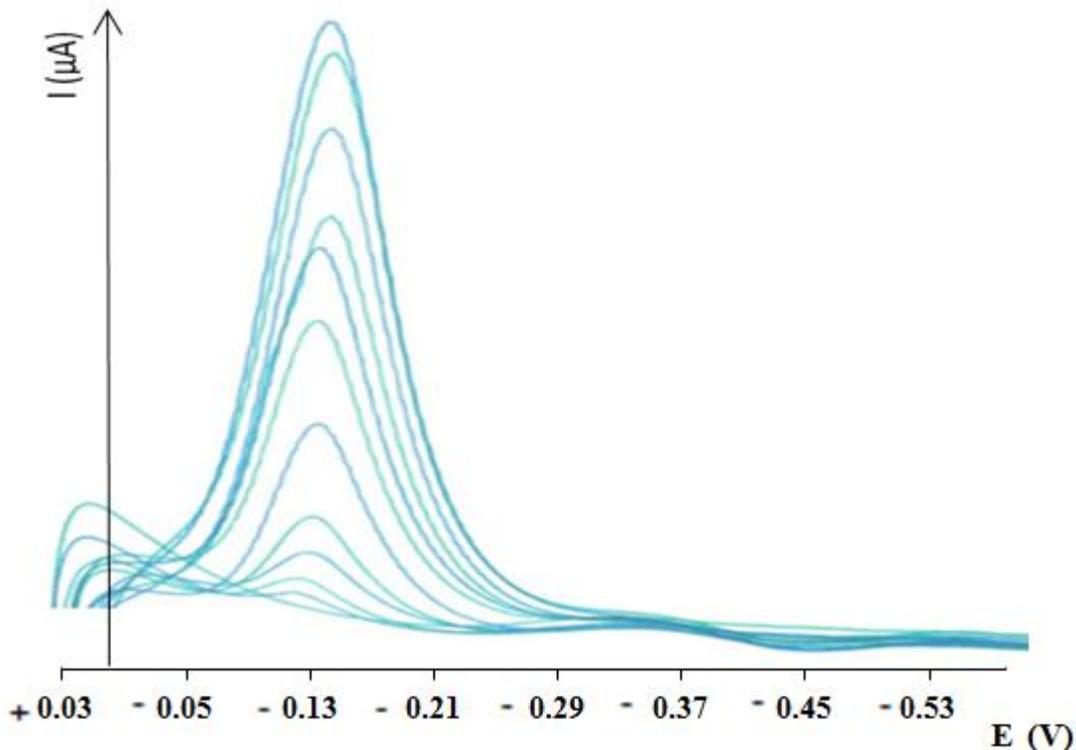


Esta señal de reducción corresponde a la reducción del Cr (VI) a Cr (III).

La polarografía da buenos resultados en la determinación del Cr (VI), presentando señales bien definidas de la reducción de éste y sin ninguna interferencia del electrolito soporte y una relación lineal bastante aceptable.

#### 4.2.2.1.2 Curva de calibración de cromo VI

Para el trazo de la curva de calibración, después de trazar la curva residual, se realizaron adiciones de Cr (VI) y se trazaron los polarogramas para cada disolución, los cuales se presentan en la gráfica 11.

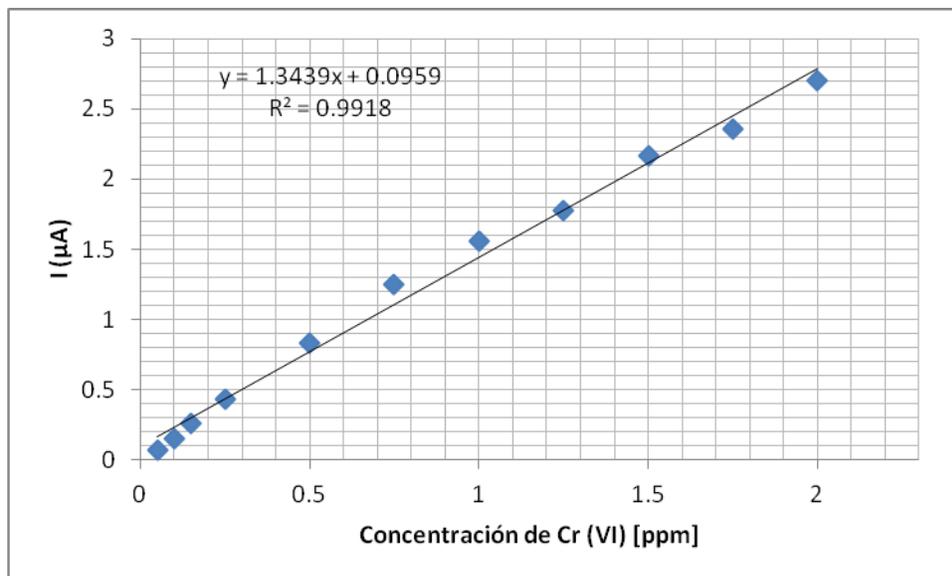


Gráfica 11. Polarogramas de Cr (VI) a diferentes concentraciones en electrolito soporte de borato 0.01 M a pH de 7.9.

Para el trazo de la curva de calibración, se realizaron tres repeticiones. Los tres polarogramas se trazaron de la misma manera, la curva de calibración se trazó con el promedio de

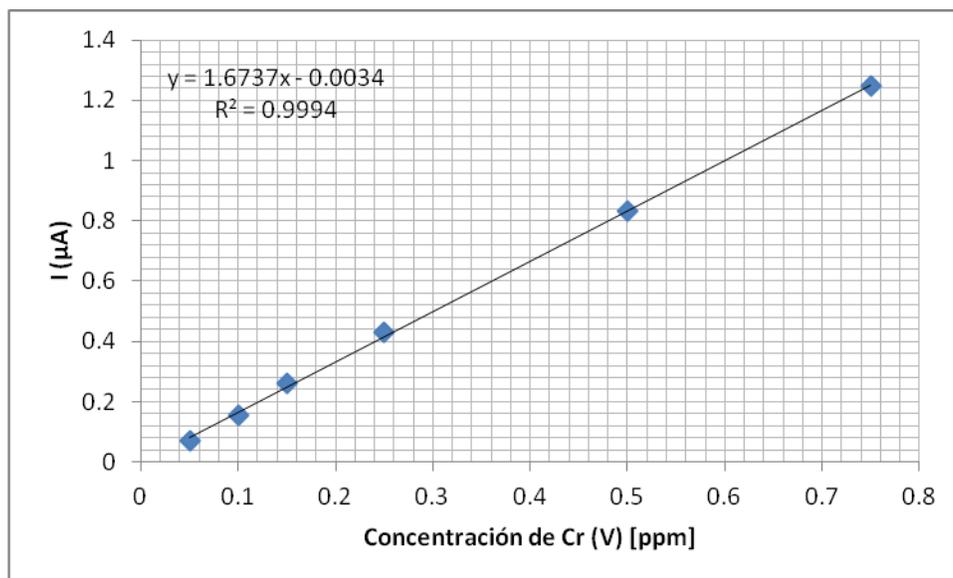


los tres polarogramas (gráfica 12).



Gráfica 12. Curva de calibración de cromo VI a pH 7.9 en borato

En la gráfica 12 se puede observar que la correlación lineal es mayor a 0.99, se puede decir que es buena, sin embargo, si sólo se toman los 6 primeros puntos la correlación lineal mejora (gráfica 13), debido a que en la práctica se van a manejar concentraciones de [ppm] muy cercanos a 0, se puede ocupar la ecuación de la gráfica 13 para obtener las concentraciones.



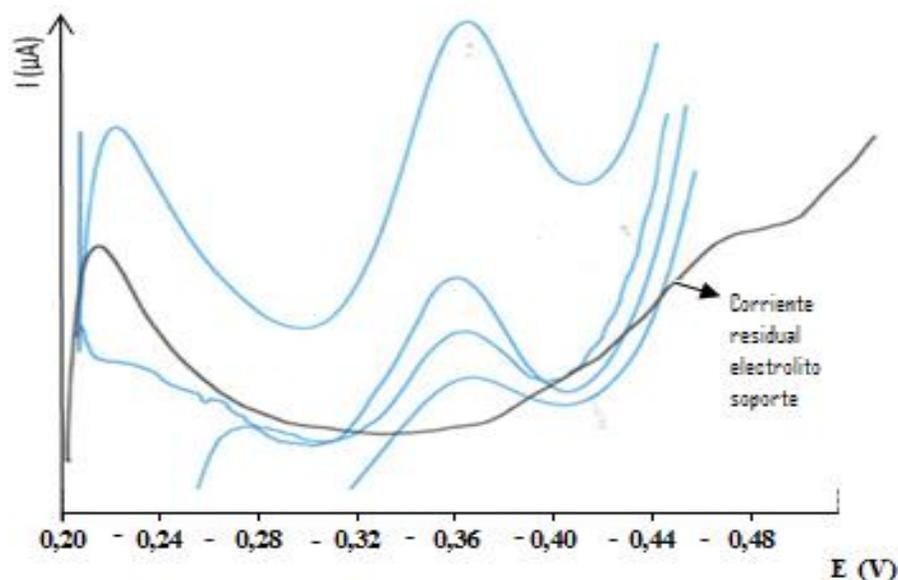
Gráfica 13. Curva de calibración de cromo VI (2) a pH 7.9 en borato.

#### 4.2.2.2 Cromo III

##### 4.2.2.2.1 Selección del electrolito soporte

Como electrolito soporte se utilizó tiocianato ( $\text{SCN}^-$ ) 0.01 M.

Para la determinación polarográfica del Cr (III) se trabajó con Polarografía Diferencial de Impulsos, encontrando que los resultados eran aceptables en la determinación del Cr (III), las señales que se presentaron al momento de trazar el polarograma no están muy bien definidas y se tuvo que trabajar con mucho cuidado para poder obtener la señal adecuada y bien definida.

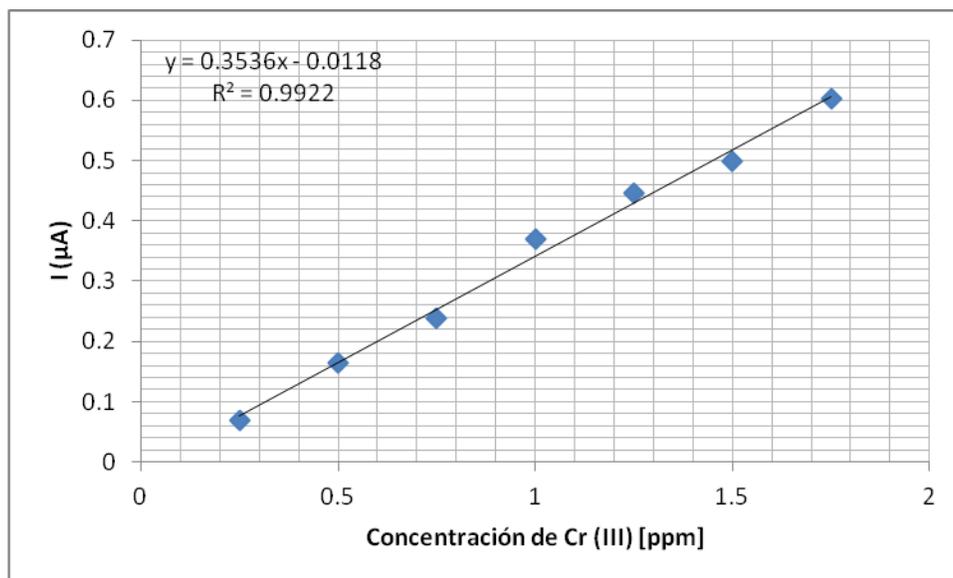


Gráfica 14. Polarograma de disoluciones de Cr (III) en presencia de tiocianato 0.01 M.

La corriente residual del electrolito soporte presenta varias señales, una primera señal en -0.22 V, una segunda en -0.40 V y una tercera (que no se muestra en la gráfica), que es aún más importante, y aparece a un potencial de -0.85 V. La señal de reducción del Cr (III) aparece en un potencial de: -0.36 V, es decir, entre las dos primeras señales y muy cercana a la señal del electrolito soporte ubicada en -0.4 V, lo que hace que la medición sea un poco más complicada que para el caso del Cr (VI), donde no aparecen señales del electrolito soporte cercanas a la señal de éste.

#### 4.2.2.2.2 Curva de calibración

En la gráfica 15 se presenta la curva de calibración obtenida para la determinación de Cr (III) por polarografía diferencial de impulsos.



Gráfica 15. Curva de calibración del cromo III en tiocianato 0.001 M

La curva de calibración del Cr (III) (Gráfica 15) presenta un comportamiento lineal, el coeficiente de correlación es de 0.991. La ecuación obtenida de la curva de calibración se puede ocupar para obtener la concentración de las muestras problema.

### 4.3 Biosorción de cromo

#### 4.3.1 Cromo VI y Cromo III

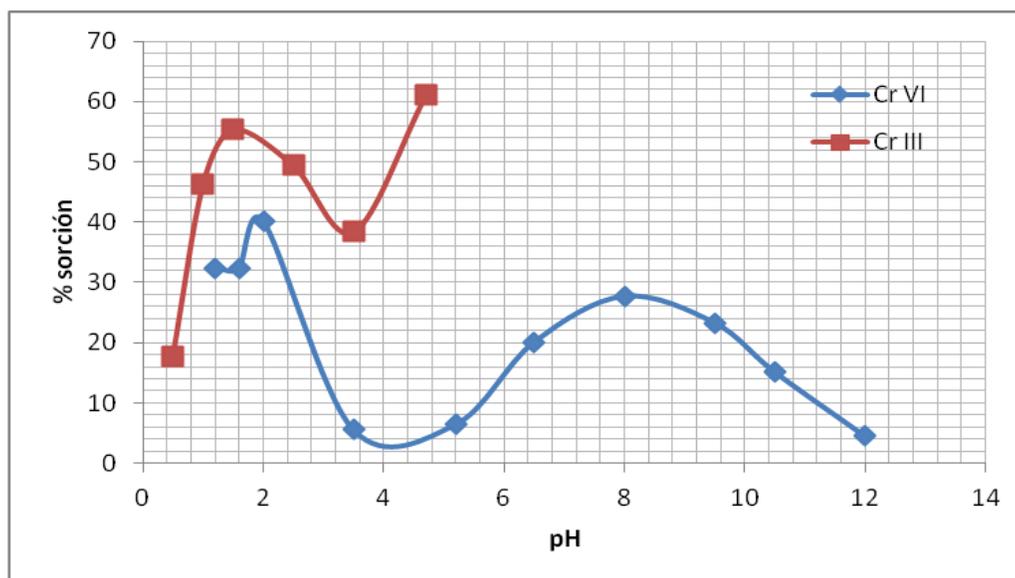
##### 4.3.1.1 Efecto del pH

La adsorción del catión está relacionada con las condiciones de fijación, el pH juega un papel importante en la cantidad de catión fijado y así mismo en el predominio de especies del mismo, por lo que para cada catión se tiene un pH adecuado para la mayor fijación del mismo. El pH se considera el más importante de los parámetros en la biosorción, ya que éste influye en la actividad de los grupos funcionales de la biomasa, en la solubilidad del catión y determina la forma en que se encuentra el catión en la disolución.

Los resultados obtenidos para la biosorción del Cr (VI) y Cr (III) a diferentes valores de pH se



presentan en la gráfica 16.



Gráfica 16. % de sorción del Cr (VI) y Cr (III) en función del pH. 100 mg de biomasa en contacto con 50 mL de disolución de Cr (VI) y Cr (III) a una concentración de 100 ppm.

Para el Cr (VI) (gráfica 16) se tiene una mayor fijación a pH entre 1.5 y 2, siendo del 40 % a pH de 2, conforme aumenta el pH la fijación va disminuyendo hasta un pH de 5.2, donde comienza a aumentar, a pH 8 se logra alcanzar otro máximo, y conforme el pH aumenta la fijación disminuye.

El Cr (III) presenta un comportamiento diferente al Cr (VI). Con el Cr (III) sólo se puede trabajar con valores de pH menores a 5, para evitar que precipite éste.

La mayor fijación del Cr (III) por la biomasa se lleva a cabo a un pH de 4.7, que es el pH natural que resulta del contacto del Cr (III) con la biomasa, llegando a adsorber un 60 % de cromo, el segundo punto es a un valor de pH de 1.5 donde adsorbe 55.4 %.

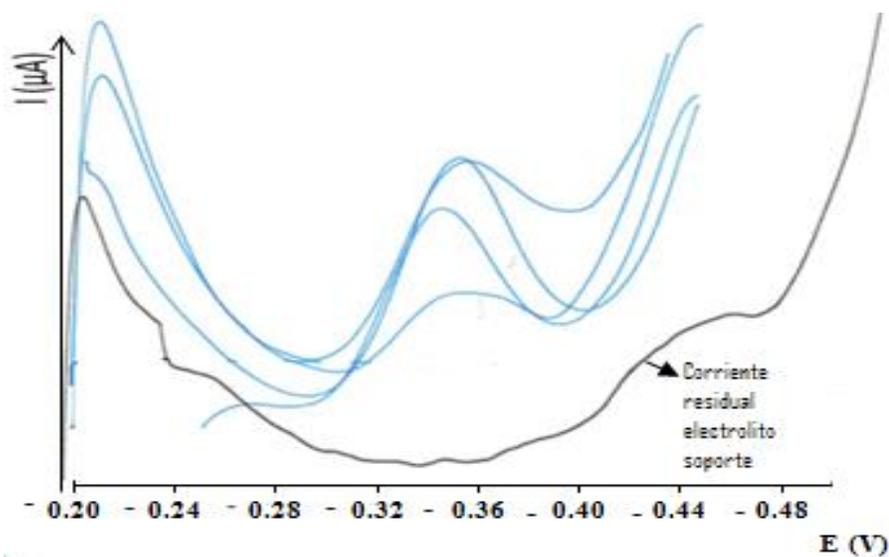
El pH que se seleccionó para posteriores pruebas con el Cr (VI) fue de 1.6, mientras que para el Cr (III) fue de 4.7.

Como podemos observar la biomasa retiene en mayor porcentaje al Cr (III) con respecto al Cr (VI). Esto se debe probablemente a la carga superficial de la biomasa, que es negativa y por lo



tanto podrá atraer a los iones positivos.

A continuación se presenta a manera ilustrativa los polarogramas obtenidos de las diferentes disoluciones estudiadas para el Cr (III) en función del pH. En este caso se presenta el polarograma de las pruebas corridas a pH 4.7.



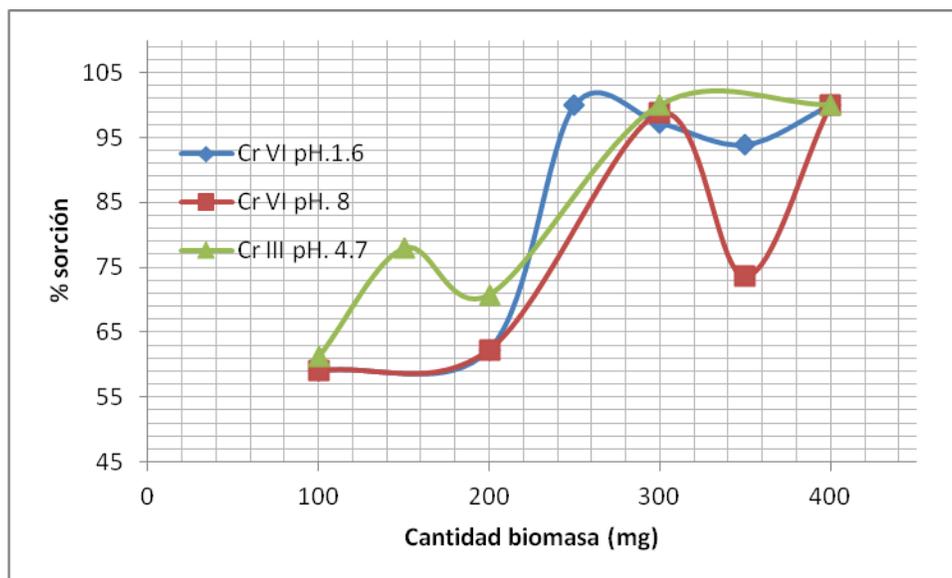
Gráfica 17. Polarogramas del Cr (III) en electrolito soporte de tiocianato a pH 4.7.

En los polarogramas realizados para el estudio de fijación en función del pH, se puede observar que la señal del Cr (III) aparece entre las señales del electrolito soporte.

#### 4.3.1.2 Influencia de la cantidad de biomasa

Otro parámetro importante en la sorción del catión es la cantidad de biomasa presente en la disolución, ya que la cantidad de biomasa puede aumentar o disminuir los sitios y área de contacto en donde se puede fijar el catión.

Los resultados obtenidos para la sorción del Cr (III) a pH 4.7 y del Cr (VI) a pH 1.6 y 8 en función de la cantidad de biomasa utilizada se presentan en la gráfica 18.



Gráfica 18. % sorción del Cr (VI) a pH 1.6 y 8 y del Cr (III) a pH 4.7 en función de cantidad de biomasa (mg).

Como se puede ver en la gráfica 18, con 100 mg de biomasa en contacto con Cr (VI) a pH 1.6 se llega a fijar un 60 % aproximadamente, por lo que al agregarle otros 100 mg de biomasa, considerando proporcionalidad, se esperaría que se llegara al 100 % de fijación, lo cual no ocurre, la diferencia que se logra en la fijación con esta cantidad de biomasa es insignificante, por otro lado, al agregarle 250 mg de biomasa se llega al 100 % de sorción, pero conforme aumenta la cantidad de biomasa, la sorción disminuye, probablemente porque las partículas llegan a tener menor área de contacto con la disolución.

Para el Cr (VI) a pH 8, el 100 % de sorción se logra con 300 mg de biomasa, es decir 50 mg más que a un pH 1.6 y al aumentar la cantidad de biomasa se produce una disminución en la sorción, alcanzando de nuevo el 100 % de sorción con 400 mg de biomasa, como se puede notar, al principio presenta un comportamiento muy parecido al de pH 1.6, lo cual corrobora que la cantidad de biomasa si influye en la sorción.

No hay una relación proporcional entre la cantidad de biomasa y el rendimiento de fijación del Cr (III), con 100 mg de biomasa se fija 60 %, con 200 mg se fija un 71 %, y se llega a un 100 % de fijación con 300 mg de biomasa.

La fijación del catión aumenta ligeramente conforme aumenta la cantidad de biomasa, llegando a un punto (200 mg) donde la fijación disminuye, para después volver a aumentar al



aumentar la cantidad de biomasa y después de 300 mg la fijación permanece prácticamente constante.

La cantidad de biomasa en la suspensión tiene una influencia en la sorción del catión. El aumento en la cantidad de la biomasa, puede hacer que llegue a ver una interferencia por el bloqueo de los sitios activos por aglomeración y esto hace que disminuya el área de contacto de la biomasa con el catión.

#### 4.3.1.3 Influencia de la concentración de cromo

La concentración de cromo también puede tener una influencia en la cantidad que de él mismo se puede fijar en la biomasa, al haber una mayor cantidad de cromo en la disolución éste puede tener más oportunidad de tener contacto con la biomasa.

En la tabla 3 se muestran los resultados obtenidos de rendimiento de fijación de Cr (VI) y Cr (III) manteniendo fija la cantidad de biomasa (100 mg) y el mismo volumen de disolución (50 mL) en función de la concentración del cromo.

<i>Concentración Inicial [ppm]</i>	<i>Cr<sup>VI+</sup></i>		<i>Cr<sup>3+</sup></i>	
	<i>% sorción</i>	<i>[ppm] sorbidos</i>	<i>% sorción</i>	<i>[ppm] sorbidos</i>
50	92.1	46.05	74.1	37.2
100	59	59	61	61
150	-----	-----	40.8	61.5
200	-----	-----	57.3	114.6

Tabla 3. % y [ppm] de sorción de Cr (VI) y Cr (III) en función de la concentración de éstos

En la tabla 3, se observa que para una concentración inicial de Cr (III) 100 y 150 ppm, la



biomasa fija prácticamente las mismas concentraciones (ppm) del catión, por otro lado al colocar la disolución de 200 ppm se llega a tener una sorción de 115 ppm. Por lo que se puede decir que la biomasa sólo adsorbe un poco más del 50 % del cromo presente en la disolución, en la mayoría de los casos.

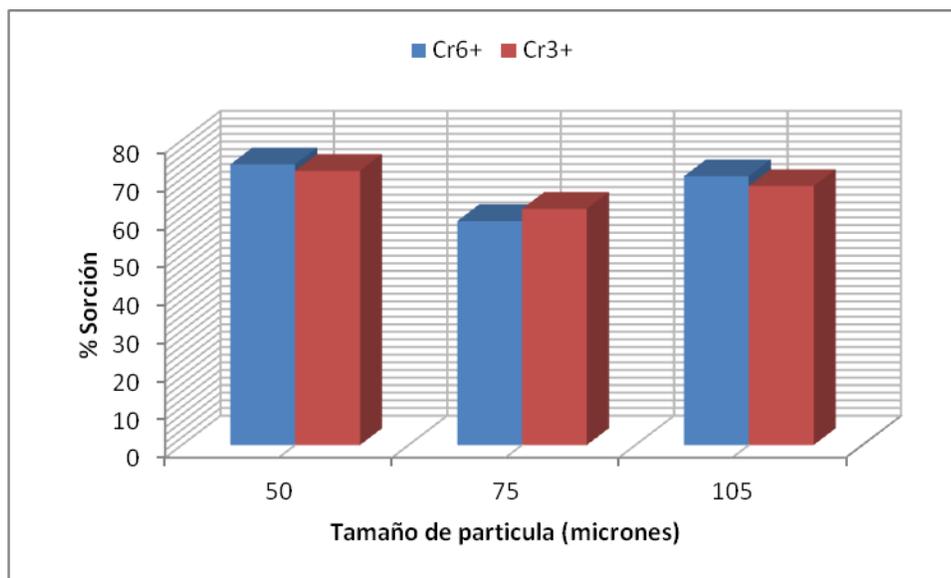
Para el Cr (VI) tiene un comportamiento un poco diferente, ya que con una concentración de 50 ppm de Cr (VI) en la disolución se llega a tener más del 90 % de fijación de éste, pero al aumentar la concentración a 100 ppm la sorción es del 59 %, entonces la concentración del cromo presente no influye en la sorción del mismo, al ponerla en contacto con la biomasa, en ambos casos la biomasa está fijando prácticamente las mismas ppm de Cr (VI), independientemente de la concentración inicial de este.

La concentración inicial de Cr (VI) no tiene influencia en la fijación de éste por la biomasa, mientras que la concentración de Cr (III) si la tiene.

#### 4.3.1.4 Influencia del tamaño de partícula

El tamaño de las partículas de la biomasa determinan el área de la superficie de ésta, siendo éste un factor que puede influir en el proceso de biosorción, ya que esto puede determinar el número de enlaces que se puedan formar entre la superficie y el catión, sin mencionar los grupos funcionales que pueden quedar expuestos para formar enlaces con los iones metálicos de la disolución.

En la gráfica 19 se presentan los resultados obtenidos para la sorción del Cr (III) y Cr (VI) con tres diferentes tamaños de partícula de la biomasa.



Gráfica 19. % sorción de la biomasa en función de su tamaño de partícula para Cr (III) y para el Cr (VI).

Los mayores rendimientos de fijación se obtuvieron para el menor tamaño de partícula ( $< 50 \mu\text{m}$ ), seguido de las más grandes (entre 75 y  $105 \mu\text{m}$ ) y finalmente las partículas intermedias (entre 50 y  $75 \mu\text{m}$ ).

En la gráfica 19, se observa como el tamaño de partícula influye en la sorción del cromo, esto se puede deber a que mientras más pequeña sea la partícula, ésta presenta mayor área de contacto y por lo tanto más sitios de contacto con el catión, pudiendo dejar más sitios activos de fijación al momento de realizar la molienda, por lo que mientras más pequeña sea la partícula mayor es la sorción del catión.

Para el Cr (VI) la biomasa de menor tamaño llega a tener una sorción de 15 % más que la biomasa mixta, mientras que la biomasa de mayor tamaño llega a tener una sorción de 12 % más que la biomasa mixta, por lo que es mejor trabajar con biomasa de menor tamaño para tener una mayor fijación.

Para el Cr (III) la biomasa de menor tamaño tiene una sorción de 10 % más que la biomasa mixta y la biomasa de mayor tamaño, sólo un 6 % más que la biomasa mixta, por lo que para el Cr (III) el tamaño óptimo de mayor fijación es de  $< 50 \mu\text{m}$ .

Esta tendencia ocurre tanto para el Cr (VI) como para el Cr (III), variando muy poco los



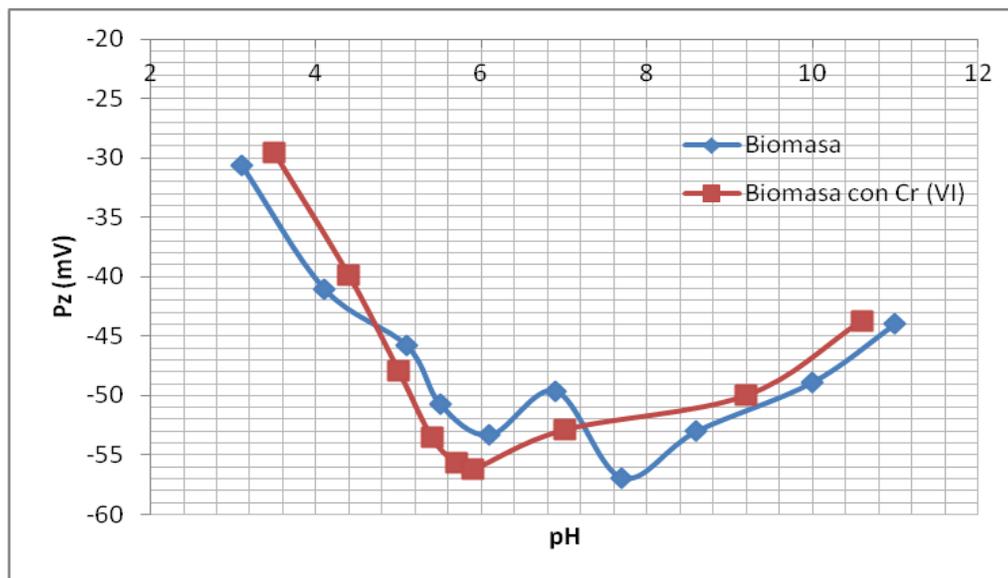
resultados de sorción, pero mostrándonos que es mejor trabajar con biomasa de menor tamaño.

#### 4.3.2 Caracterización de la biomasa en contacto con cromo VI y cromo III

Con el fin de evaluar las posibles modificaciones que pueda sufrir la biomasa al estar en contacto con el Cr, se realizó su caracterización superficial, tanto a través de la medida de potencial zeta, como a través de su espectro de infrarrojo.

##### 4.3.2.1 Carga superficial de la biomasa en contacto con Cr (VI) y Cr (III)

En las gráficas 20 y 21 se muestran los valores de potencial zeta obtenidos en función del pH, para la biomasa (cáscara de tuna) y para la biomasa una vez que ha estado en contacto con el Cr (VI) (gráfica 20) y con el Cr (III) (gráfica 21).

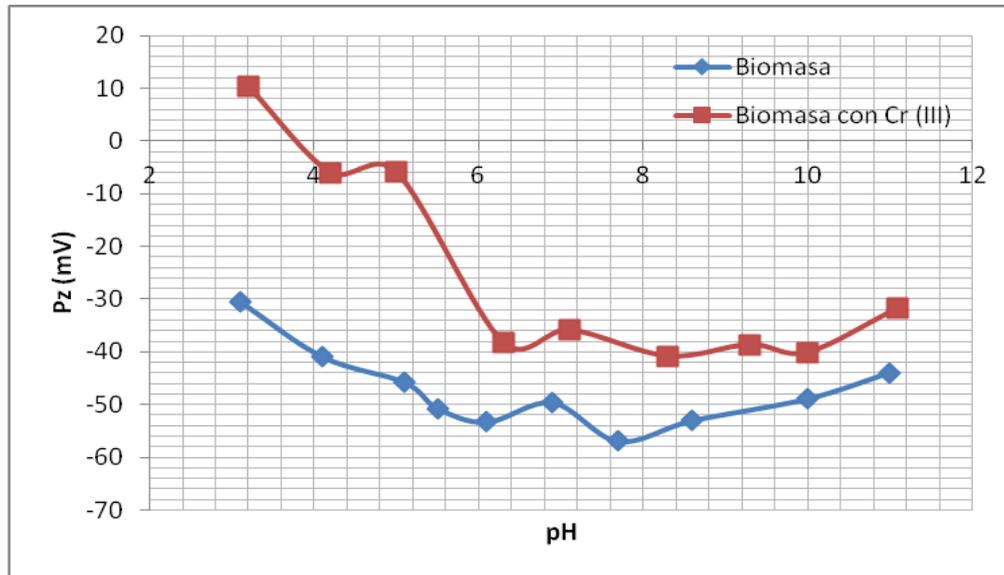


Gráfica 20. Potencial zeta de la biomasa sola y de la biomasa en contacto con Cr (VI) en función del pH.

En la gráfica 20, se observa que el potencial zeta de la biomasa en contacto con el Cr (VI), es muy parecido al potencial zeta de la biomasa sola, al compararlas podemos encontrar que son negativos, de pH 3-6 los valores son muy parecidos, lo mismo que de pH 8-11. Se nota sólo una



pequeña diferencia a pH 7, ya que el de la biomasa sola es más pequeño que el que se encuentra con la biomasa en contacto con el cromo, por lo que la carga superficial de la biomasa con cromo no cambia significativamente siendo muy semejantes éstos, por lo tanto la sorción del Cr (VI) no se lleva a cabo de manera electrostática.



Gráfica 21. Potencial zeta de la biomasa sola y de la biomasa en contacto con Cr (III) en función del pH.

El potencial zeta de la biomasa en contacto con el Cr (III) (gráfica 21) es diferente principalmente a pH menores a 6. A pH 3 el potencial zeta es positivo, lo cual nos indica que el Cr(III) fijado tiene un efecto sobre la carga de la biomasa, de pH 4- 6 la biomasa en contacto con cromo presenta valores muy cercanos a cero, la biomasa en contacto con Cr (III) muestra una carga superficial más positiva que la biomasa sola, por otro lado a partir de pH 6 la biomasa sola y la biomasa en contacto con Cr (III) muestran una tendencia muy parecida, la única diferencia es en cuanto a los valores obtenidos ya que la biomasa sola presenta valores más negativos.

Al compararlo con el potencial zeta del hidróxido de cromo (gráfica 24), a un pH 9-11, la tendencia es muy parecida a la de potencial zeta del hidróxido de cromo (III), mostrándose la tendencia menos marcada y los valores muy parecidos, por lo que podemos decir que después de un pH de 6, los valores de potencial corresponden al hidróxido de cromo III formado ya sea en la

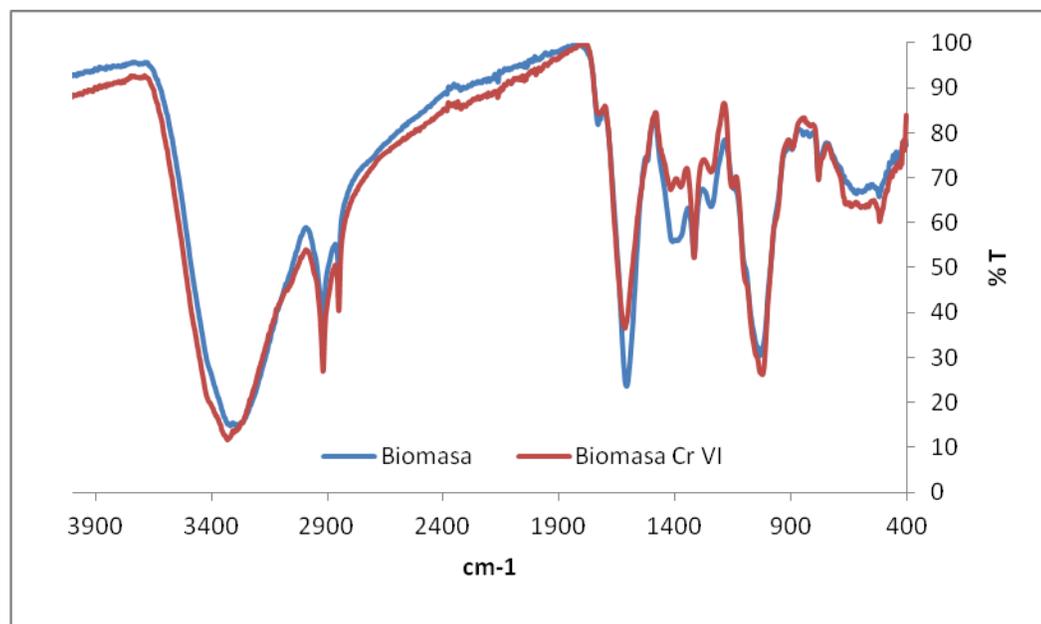


superficie de la biomasa o en la disolución.

Considerando que la biomasa en contacto con el Cr (III) presenta valores de potencial zeta positivos o menos negativos que los que presenta la biomasa sola, es probable que el mecanismo de fijación del Cr (III) por la biomasa tenga cuando menos una componente electrostática, así que una vez que la biomasa capta al catión, su carga es menos negativa o incluso positiva.

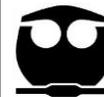
#### 4.3.2.2 Espectro de infrarrojo de la biomasa en contacto con Cr (VI) y Cr (III)

En la gráfica 22 y 23 se presentan los espectros de IR obtenidos para la biomasa previamente puesta en contacto con Cr (VI) y con Cr (III).

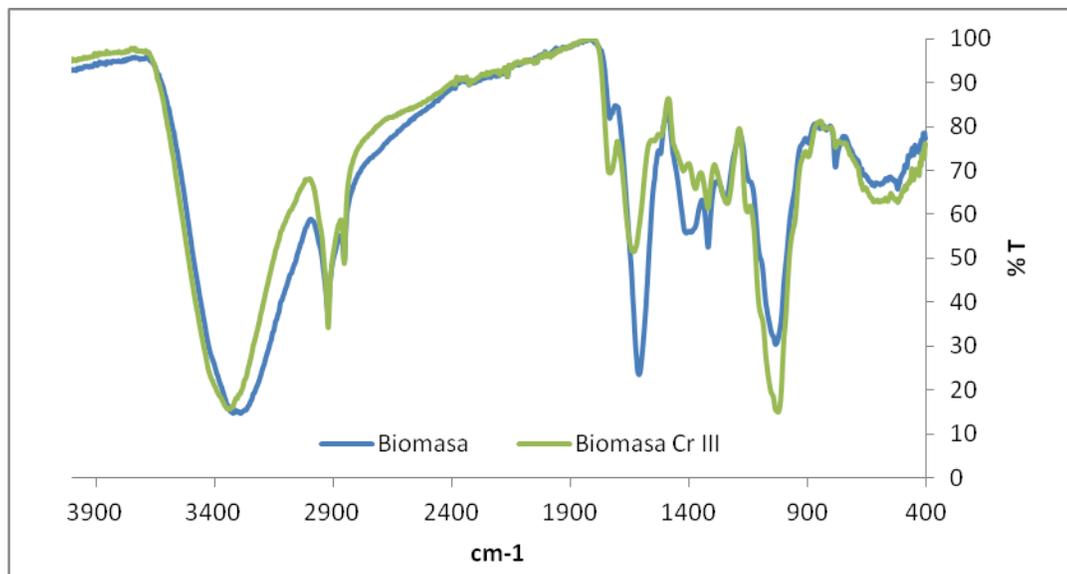


Gráfica 22. Espectro de Infrarrojo de la biomasa sola y biomasa en contacto con Cr (VI).

Al observar la gráfica 22 en donde se muestra el espectro de infrarrojo de la biomasa en contacto con el Cr (VI), podemos ver que los picos más intensos son muy parecidas a los del espectro de infrarrojo de la biomasa sola, por lo que se puede decir que la biomasa no presenta cambios en presencia de Cr (VI) ya que no forma enlaces con los grupos funcionales o



estructurales que se pueden ver en el infrarrojo.



Gráfica 23. Espectro de Infrarrojo de la biomasa sola y biomasa en contacto con Cr (III).

Por otro lado, en la gráfica 23 observamos el espectro de infrarrojo de la biomasa en contacto con el Cr(III), donde podemos ver las mismas señales que con la biomasa sola, sólo que ahora la señal en  $1631\text{ cm}^{-1}$  es menos intensa y por el contrario la señal en  $1021.58\text{ cm}^{-1}$  es más intensa, esto se puede deber a que si hay grupo carboxilo, forme complejos con el catión y por lo tanto hay un cambio en la intensidad de las señales por la formación de éste, en cuanto a las demás señales son las mismas.

Los cambios que se presentan son sobre todo cuando se pone en contacto la biomasa con el Cr (III), hecho que concuerda con lo observado en los rendimientos de fijación y en las mediciones de potencial zeta, realizadas en presencia de Cr (VI) y de Cr (III).

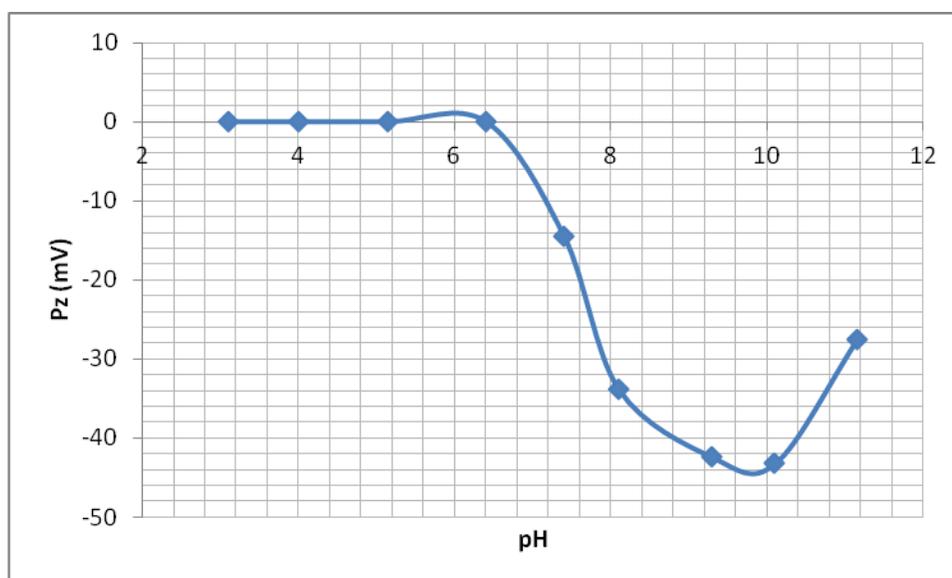
#### 4.3.3 Caracterización superficial del hidróxido de cromo ( $\text{Cr}(\text{OH})_3$ )

##### 4.3.3.1 Determinación del potencial zeta del hidróxido de cromo $\text{Cr}(\text{OH})_3$



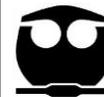
Al momento de ajustarle el pH a las disoluciones, se notó que éstas presentaban un color verde y conforme se les agregaba hidróxido de sodio éstas iban cambiando de color, de verde en los valores ácidos a amarillo muy tenue en los valores neutros y conforme se aumentaba la basicidad el color amarillo se hacía más intenso, hasta el momento que llega a ser turbia la disolución.

Los valores de potencial zeta medidos para cada valor de pH, se obtuvieron determinando la carga superficial de las partículas de la biomasa, los cuales se muestran en la gráfica 24.



Gráfica 24. Potencial zeta del hidróxido de Cr (III) en función del pH.

Como podemos observar (Gráfica 24), el hidróxido de cromo III presenta un potencial zeta de 0 desde pH 3 hasta un pH de 6.5, después de este valor empieza a tener valores cada vez más negativos conforme el pH se vuelve más alcalino, probablemente sea debido a la formación de los hidróxidos del catión, llegando a valores más negativos a un pH de 9 y 10, después se observa que el último valor de pH presenta un valor menos negativo, debido a la adsorción del contraion de la base con la que se ajusta el pH de la suspensión.



#### 4.4 Biosorción de cromo en columna

Otra manera de poner en contacto la biomasa con el cromo, es pasándola a través de una columna empacada con biomasa, dándole un tratamiento previo para acondicionarla a las condiciones adecuadas para la mayor fijación del cromo.

En la tabla 4 se presentan los resultados obtenidos para la fijación del Cr (III), Cr (VI) y mezcla Cr (VI)/Cr (III) a diferentes valores de pH en batch y en columna.

		columna		Batch	
pH		1.6	4.7	1.6	4.7
Cr <sup>VI+</sup>		100 %	-----	32.4 %	-----
Cr <sup>3+</sup>		-----	85.6 %	-----	61.2 %
Cr <sup>VI+</sup> /Cr <sup>3+</sup>	Cr <sup>VI+</sup>	100 %	94.3 %	92.2 %	60.5 %
	Cr <sup>3+</sup>	52.5 %	58.6 %	49.2 %	59.6 %

Tabla 4. % sorción de Cr (VI) y Cr (III) en columna y tipo batch.

Como se observa en la tabla 4 al pasar el Cr (VI) por la columna, se obtiene una mayor sorción que en tipo batch llegando a tener una eliminación del 100 % y en el otro de 32.4 %, por lo que se necesita menor cantidad de biomasa pero mayor tiempo de contacto, ya que se tardó en pasar 50 mL de Cr (VI) alrededor de 2 semanas.

Para el Cr (III) la sorción no se incrementó mucho como con el caso del Cr (VI), pero como



para el caso del Cr (VI) el tiempo de contacto fue de 2 semanas y el incremento no es muy grande, sería mejor trabajar con el reactor tipo batch, obteniendo buenos resultados en sólo 30 min.

Para la mezcla de Cr (VI) y Cr (III) en columna acondicionada a un pH de 1.6, el cual es el óptimo para la mayor fijación del Cr (VI), se observa que hay una eliminación del 100 % de Cr (VI) y 52.5 % de Cr (III), teniendo una mayor eliminación del Cr (VI) como se esperaba. A un pH de 4.7, el cual es el óptimo para el Cr (III), disminuye muy poco la sorción para el Cr (VI) comparada con la prueba a pH 1.6, llegando a eliminar un 94.3 % de Cr (VI) y para Cr (III) de 58.6 %, semejante al de Cr (III) en un reactor tipo batch cuando están solos. Al observar los resultados se puede ver que la eliminación del Cr (VI) aumenta cuando se trabaja en columna y la de Cr (III) permanece prácticamente igual.

En un reactor tipo batch a un pH de 1.6 se llega a eliminar un 92.2 % de Cr (VI) y 49.2 % de Cr (III), en el cual se nota que la sorción del Cr (VI) aumenta de manera notoria y disminuye la del Cr (III) a 49.2 %. A un pH de 4.7 la sorción del Cr (VI) es menor que en los casos anteriores, y la de Cr (III) se puede decir que es la misma.

Con estos resultados se observa que al tener en contacto el Cr (VI) con Cr (III), hay una mayor eliminación de Cr (VI), ya sea en las condiciones óptimas para el Cr (VI) o para el Cr (III) y permanece la fijación del Cr (III) prácticamente igual en todas las pruebas.



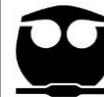
## 5. CONCLUSIONES

- El uso de la cáscara de tuna como biosorbente resultó ser factible para retener al Cr (VI) y al Cr (III) de acuerdo con los resultados obtenidos y mostrados en este trabajo.
- Se encontraron las condiciones óptimas para la mayor fijación del Cr (VI) y Cr(III) de manera independiente y también al momento en que los dos se encontraban en la misma disolución. En los estudios independientes, el pH óptimo para la sorción del Cr (VI) es de 1.6 y para el Cr (III) de 4.7, en los estudios en los que se encontraban en la misma disolución Cr (VI) y Cr (III), se obtuvo un aumento en la sorción de Cr (VI) tanto a un pH de 1.6 como a pH de 4.7.
- Por otra parte también se encontró la cantidad de biomasa necesaria para eliminar el 100 % tanto de cromo (VI) como de Cr (III), observando que la cantidad de biomasa es muy importante, ya que si se tiene una gran cantidad de biomasa la sorción disminuye.
- La cantidad de Cr (III) fijada por la biomasa depende de la concentración inicial de éste, mientras que la fijación del Cr (VI) no se ve influenciada por la concentración inicial del Cr (VI).
- El tamaño de partícula de la biomasa influye sobre la cantidad de cromo fijado en ella; mientras más pequeña aumenta su área superficial y ésta presenta más sitios activos o de contacto, en los cuales se puede unir el cromo y por lo tanto aumenta la fijación del cromo.
- Se logró obtener las características y propiedades superficiales de la biomasa tanto sola como en contacto con el metal. No se observa una gran diferencia entre la biomasa sola y la biomasa en contacto con el Cr (VI), y sólo cambia un poco la biomasa en contacto con Cr (III).
- El mecanismo por el que se fija el Cr (VI) a la biomasa no es del tipo electrostático, ya que al medir la carga superficial de la biomasa sola y de la biomasa en contacto con cromo sigue teniendo una carga superficial negativa, mientras que para la fijación de Cr (III) hay por lo menos una componente electrostática, ya que al fijar a este catión, en medios ácidos se vuelve menos negativo, incluso llega a ser ligeramente positivo.
- El trabajar en columna da una mayor fijación de Cr (VI), pero es más tardado ya que se necesita de más de dos semanas para lograr el 100 % de eliminación para que tenga un mayor tiempo de contacto, por lo que es mejor trabajar en un reactor tipo batch y agregarle mayor cantidad de biomasa. Para el Cr (III) la cantidad de éste fijada, por la biomasa es muy parecida en ambos casos en columna y en reactor tipo batch, pero para tener un mejor tiempo y resultado es mejor trabajar en reactor tipo batch.
- La cáscara de tuna es una alternativa para el tratamiento de agua contaminada con cromo (VI) y Cr (III), con la cual se puede llegar a eliminar hasta el 100 % de éstos, siendo al



---

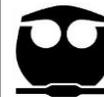
mismo tiempo amigable con el medio ambiente y económico, comparado con otras técnicas y procedimientos que existen.



---

## 6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Betz, 1991. "Handbook of Industrial Water Conditioning", 9<sup>th</sup> Ed., Betz Laboratories, Inc U.S.A.
- [2] Margalef, R., 1995. "Ecología". Ediciones Omega, España, pp. 15-21.
- [3] Zakrzewsky, S. F. 1991. "Principles of Environmental Toxicology". Am. Chem. Soc. Washington, D.C. U.S.A.
- [4] Mason, C. F., 1984. "Biología de la Contaminación del Agua dulce". Ed. Alhambra, España, pp. 6-7.
- [5] American Water Work Association, 1999. "Water Quality and Treatment", 5<sup>th</sup> Ed., U.S.A.
- [6] Cockerham, L. G., Shane, B. S., 1994. "Basic Environmental Toxicology". CR Press, Inc. U.S.A, pp. 109-121.
- [7] Meyer, E., 1990. "Chemistry of Hazardous Materials", 2<sup>nd</sup> Ed. Prentice Hall, U.S.A.
- [8] Myers, G. J., Davidson, P. W., Weitzman, M., Lanphear, B. P., 1997. "Contribution of heavy metals to developmental disabilities in children. Mental retardation and developmental disabilities". Research Review. Vol. 3, pp. 239-245.
- [9] MOPU, Dirección General de Medio Ambiente, 1982. "Los residuos tóxicos y peligrosos". Capítulo 9. Ed. Arte Gráfica Sagres, S. L Madrid.
- [10] Fosrter, C. F., D.A. J., 1997. Biosorbent for Metal Ions, "Biosorption of Heavy Metals: An Introduction". Taylor & Francis Ltd, Great Britain. ISBN. pp. 141-163.
- [11] Volesky, B., 1990. "Biosorption of heavy metals", Chapter 1.2: Removal and recovery of Heavy Metals by biosorption". CRC Press, Inc, U.S.A. ISBN. pp. 17-24.
- [12] Allen, S. J., Brown, P. A., 1995. "Isotherm Analyses for Single Component and Multi-component Metal Sorption onto Lignine". J. Chem. Tech. Biotechnol. Vol. 62, pp. 17-24.
- [13] Modak, J. M., Natarajan, K. A., 1995. "Biosorption of metals using nonliving biomass". Mineral and Metalurgical Processing, Vol. 12 [4], pp. 189-196.
- [14] Stanley E. M., 1994. "Water Treatment". Enviromental Chemistry, 6<sup>th</sup>Ed. CRC Press LLC, Florida 33431. ISBN: 1-56670-088-7, pp. 223-262.
- [15] Forster, C. F., Wase, D. A. J., 1997. Biosorbent for Metal Ions, "Biosorption of Heavy Metals:



---

An Introduction". Taylor & Francis Ltd, Great Britain. 1-10.

[16] Volesky, B., 1990. "Biosorption of Heavy Metals". Chapter 1.2 Removal and Recovery of Heavy Metals by Biosorption. CRC Press. TNC, U.S.A, pp. 7-43.

[17] Allen, S. J., & Brown, P. A., 1990. "Isotherm Analyses for Single Component and Multi-Component Metal Sorption onto Lignite". J. Chem. Tech. Biothechnol. Vol. 62, pp. 17-24.

[18] Wehrheim, B. & Wetterm, M., 1994. "Comparatives Studies of the Heavy Metal Uptake of Whole Cells and Different Types of cell Wall from *Chiorella Fusca*". Biotech. Tech. Vol. 8, pp. 227-232.

[19] Torma, A. E. & Apel, W. A., 1991. Residues and Effluents-Processing and Environmental Considerations, "Recovery of Metals from Dilute Effluent Streams by Biosorption Methods". Ed. Ramans G. Reddy. William P. Imrie & Paul B. Queneau. The Minerals, Metals & Materials Society.

[20] Tsezos, M. Remeudaki, E. & Angelatou, V., 1995. "A Systematic Study on Equilibrium and Kinetics of Biosorptive Accumulation. The case of Ag and Ni". Internatonal Biodeterioration & Biodegradation, pp. 129-153.

[21] Volesky, B., 1990. "Biosorption of Heavy Metals". Chapter 4.3, Economics, CRC. Press Tnc, U.S.A., pp. 371-378.

[22] Volesky, B., 1999. "Biosorption for the next Century". Biohydrometallurgy and the environment toward the mining of the 21<sup>st</sup> Century, Memorias del Congreso IBS99. Madrid, Spain.

[23] Butter, T. J., Evison, L. M., Hancock, L. C. & Holland, F. S., 1998. "The Kinetics of Metal Uptake by Microbial Biomass Implications for the Design of a Biosorption Reactor". Wat. Sci. Tech. vol. 38, pp. 279-286.

[24] Modak, J. M. & Natarajan, K. A., 1995. "Biosorption of Metals using Nonliving Biomass. Minerals and Metallurgical Processing", vol. 12, pp. 184-196.

[25] Volesky, B., in B, Volesky ed., 1990. "Biosorption of Heavy Metals", CRC Press, Boca Raton, pp. 3-6.

[26] Volesky, B., May-Phillips, H. A., 1955. "Biosorption of Heavy Metals by *Scharomycescerevisiae*". J. Appl. Microbiol. Biotechnol. Vol. 42, pp. 797-806.

[27] Tsezos, M., Ehrlich, H. L.; Brierley, C. L., 1990. "Mricrobial Mineral Ecovery". McGraw Hill, U.S.A., New York, pp. 325-340.

[28] Ruíz-Manríquez, A., Yeomans-Reina, H., Noriega-Rodriguez, J. A., 1998. "Biosorción de



- metales pesados por *Thiobacillus ferrooxidans*”, Rev. Soc. Química. México. Vol. 42 [4]
- [29] Tsezos, M. & Volesky, B., 1981. “Biosorption of uranium and Thorium”. *Biotechnol. Bioeng.* Vol. 23, pp. 593-604.
- [30] Gadd, G. M. & White, C., 1989. “Removal of Thorium from Simulated Acid Process Stream by Fungal Biomass”. *Biotechnol. Bioeng.* Vol. 33, pp. 592-597.
- [31] Modak, J. M.; Natarajan, K. A., 1995. “Biosorption of metals using nonliving biomass”. *Mineral and Metallurgical Processing*, Vol. 12 [4], pp. 189-196.
- [32] Asku, Z. & Kutsal, T., 1991. “A Bioseparation Process for Removing Lead (II) Ions from Waste by Using *c. Vulgaris*”. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* Vol. 52, pp. 109-118.
- [33] Fourest, E. & Roux, J. C., 1991. “Heavy Metals Biosorption by Fungal Mycelial by Products: Mechanisms and Influence of pH”. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* Vol. 37, pp. 399-403.
- [34] Stanley, E. M., 1994 “Water Treatment”. *Environmental Chemistry*, 6<sup>th</sup> Ed., CRC Press LLC, Florida 33431. pp. 223-262.
- [35] Wehrheim, B., Wettren, M., 1994. “Biosorption of cadmium, cooper and lead by isolated mother cell walls and whole cells of *Chlorella fusca*”. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, pp. 725-800.
- [36] Rippka, R., 1988. “Recognition and identification of Cyanobacteria”. *Methods Enzymol.*, pp. 28-67.
- [37] Keenan C., Kleinfelter D., Wood J. 1985. “Química General Universitaria”, México 3a edición, Ed. Continental.
- [38] Poschenrieder Ch., Barcelo J., Gunse B., 1986. “El impacto del cromo en el Ambiente. 1. Presencia Natural y Antropogénica del cromo en el Ambiente”. *Circular Farmacéutica* 290, Barcelona.
- [39] Babor, J. A. & Ibarz, A. J., 1964. “Trace Elements in Soils”, Elsevier Scientific, 1<sup>st</sup> edition, 2<sup>nd</sup> impression, Amsterdam.
- [40] Kirk & Othmer, 1979. *Encyclopedia of Chemical Technology*. 3<sup>rd</sup> edition, John Wiley and sons, New York.
- [41] Guha H., J. E. Saiers, 2001 “Chromium Transport, Oxidation, and Adsorption Within b-MnO<sub>2</sub>-coated Sand”. *Journal of Contaminant Hydrology*, Vol 49, pp. 567-569.
- [42] Palmer, C. D., 1991. “Processes Affecting the Remediation of Chromium Contaminated Sites.



---

Environmental Health Perspectives". 92, 25-40.

[43] Xiong, H. F., Zhai, L. M., Tan, Q. F. & Zhao, W., 2006. "The Controlling Effect of pH on Oxidation of Cr (III) by Manganese Oxide Minerals". Journal of Colloids and Interface Science, 298, 258-266.

[44] Gaulhofer, J. & Bianchi, V., 1991. "Chromium Metals and their Compounds in the Environment". En Whwnheirmer. VCH.

[45] Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Vol. A7, Chromium and Chromium Alloys, Germany, 1996.

[46] Mert, W., 1969. "Chromium Occurrence and Function in Biological Systems", Physiol. Rev., Vol. 49, pp. 33-37.

[47] Anderson R. A., 1980. "Nutritional Role of Cr", Sci Total Environ, 17.

[48] Kumupulainen, J. T., 1992. "Chromium Content of Foods and Diets", Boil, Trace Elem, Res, 32, pp. 68-73.

[49] Zielhuis, R. L., 1981. "Exposure Limits No Metals for the General Population", Proc. Int Conf Heavy Metals in the Environment, CEC-WHO, Amsterdam.

[50] Dion, D. H. & Vincent, J., 2002. "In Vivo Distribution of Chromium from Chromium Picolinate in Rats and Implications for the Safety of the Dietary Supplement". Chemical Research in Toxicology, vol 15, num 2. pp. 56-58.

[51] Ullman, F., 1950. "Enciclopedia de Química Industrial. Industria Química Inorgánica y sus Productos", Tomo II, Sección II, editorial Gustavo Gil.

[52] Weng, C. H. D., 1994. "Chromium leaching behavior in soil derived from Chromite Ore Processing Waste". The Science of the Total Environment, 154, 71-86.

[53] U S DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES. 2008. DRAFT TOXICOLOGICAL PROFILE FOR CHROMIUM. Agency for toxic Substances and Disease Registry, Public Health Service.

[54] Langard, S., 1989. "Basic Mechanisms of the Carcinogenic Action of Chromium: Animal and Human Data". Technological and Environmental Chemistry, 24, 1-7.

[55] Katz, A. S., 1994. "Environmental Fate of Chromium Compounds. In the Biological and Environmental Chemistry of Chromium". Vol. 22, pp. 43-63.

[56] Jagupilla, S. C., Moon, D. H., Wanze, M. & Kim, G. M., 2009. "Effects of Particle Size and Acid



---

Addition on the Remediation of Chromite Ore Processing Residue using Ferrous Sulfate”. *Journal of Hazardous Materials*, 168, 121-128.

[57] P. Zuman., 1964. “Organic Polarographic Analysis”. Oxford: Pergamon Press.

[58] W. F. Smyth., 1979. “Polarography of Molecules of Biological significance”. Nueva York: Academic.

[60] M. R. Hackman, M. A. Brooks, J. A. F. da Silva y T. S. Ma., 1974. *Anal. Chem.*, 46, 1075.

[61] Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J., Crouch, S.R., 2005. *Fundamentos de Química Analítica*, 8 ed. Thomson, pp. 675-703.



## Referencias bibliográficas

---