

REDUCCIÓN DE CROMO (VI) A CROMO (III) USANDO CAMU CAMU

D. Rivera C.¹, I. Delmás R.², J. Armijo C.³

RESUMEN

Se hicieron pruebas de laboratorio para determinar el efecto reductor del ácido ascórbico, ácido cítrico y camu camu (*Myrciana dubia*). Las pruebas con ácido ascórbico y ácido cítrico se hicieron usando 2, 3.5 y 7 equivalentes de ácido, a 100 rpm y pH inicial de 10. El contenido de ácido ascórbico y cítrico se determinó en 2 y 1.9 gramos, respectivamente, por cada 100 gramos de fruta fresca de camu camu. Los resultados indican que el ácido ascórbico reduce el cromo (VI) hasta un 98% en 90 segundos. El ácido cítrico no muestra ninguna actividad.

Palabras claves: Cromo (VI), reducción, camu camu, ácido ascórbico.

EXPERIMENTAL STUDY ON THE REDUCTION OF CHROMIUM (VI) TO CHROMIUM (III) USING CAMU CAMU

ABSTRACT

Laboratory tests were done to determine the reducing effect of ascorbic acid, citric acid and camu camu (*Myrciana dubia*). Tests with ascorbic acid and citric acid were made using 2, 3.5 and 7 equivalents of acid to 100 rpm and initial pH of 10. The content of ascorbic and citric acid was determined at 2 and 1.9 grams, respectively, per 100 grams of fresh fruit camu camu. The results indicate that ascorbic acid reduces chromium (VI) up to 98% in 90 seconds. Citric acid shows no activity.

Keywords: Chromium (V), reduction, camu camu, ascorbic acid.

1. INTRODUCCIÓN

El efecto carcinógeno de los compuestos del cromo (VI) no sólo ha sido demostrado experimentalmente con animales sino también ha sido confirmado por los resultados de estudios epidemiológicos realizados con grupos de humanos expuestos a esta sustancia en su lugar de trabajo. Se considera que el período de latencia correspondiente oscila entre 10 y 27 años. Contrariamente a lo que ocurre con los compuestos del cromo (VI), no ha sido posible demostrar en forma concluyente el efecto carcinógeno de los compuestos del cromo (III).

Por lo tanto, existe una constante preocupación en desarrollar procesos químicos y/o biológicos para reducir cromo (VI) a cromo (III) que sean simples, económicos efectivos y que no generen residuos de manejo complicado.

Diferentes patentes dan cuenta de procesos químicos que usan diferentes agentes reductores para el Cr(VI): uso de azúcar, glucosa y maltosa^[1], compuestos insolubles de plomo que precipitan cromato de plomo^[2], carbonato de bario para directa precipitación^[3], uso de hierro^[4] para reducir Cr(VI) a Cr(III); uso de peróxido de hidrógeno, ácido maleico y

1 dolores.riveracastilla@gmail.com, Departamento Académico de Química Análítica, FQIQ, UNMSM.

2 dinesunmsm@gmail.com, Departamento Académico de Química Análítica, FQIQ, UNMSM.

3 jarmijocarranza@hotmail.com, Departamento Académico de Operaciones Unitarias, FQIQ, UNMSM.

oxálico con alcohol polivinílico y cal para precipitar^[5] Cr(OH)₂ de Cr(VI).

Además de métodos químicos, se han propuesto procesos de bioremediación para reducir Cr(VI) a Cr(III). Por ejemplo, se ha propuesto usar una bacteria anaeróbica sulfato-reductoras^[6,7] o mezcla de materia orgánica^[8] (estiércol).

Otras técnicas para la remoción de cromo (VI) incluye la adsorción con carbón activado^[9,10], adsorción sobre perlas de quitosano^[11], adsorción sobre gel de taninos condensados y por intercambio iónico usando resinas^[12].

Muchas de las propuestas mencionadas tienen serias desventajas como su poca efectividad debido al gran poder oxidante del cromo (VI) que hace inestable cualquier técnica de atrapamiento del cromo (VI) (adsorción, intercambio iónico, procesos de membranas, etc.), así mismo, muchas técnicas generan grandes cantidades de material residual que plantean el problema de reuso o de deposición y además son demasiado costosas por el elevado uso de reactivos químicos.

El presente trabajo pretende mostrar el uso del camu camu (*Myrciana dubia*) como agente reductor del cromo (VI) a cromo (III).

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

El camu camu (*Myrciana dubia*) es una fruta que crece en la Amazonía peruana, principalmente en zonas inundables; el árbol alcanza en promedio 5 metros de altura. La fruta es de forma globosa y esférica de aprox. 3 cm de diámetro y 20 g de peso, semejante a la cereza. La pulpa del fruto maduro es comestible, de agradable sabor ácido, parecido a la cereza y el limón. La principal característica de la fruta es su alto contenido de ácido ascórbico. El camu camu

contiene más vitamina C que cualquier otra fruta conocida en el planeta. El contenido de vitamina C oscila entre 1,800 y 2,780 mg por 100 g de pulpa de camu camu.

El ácido L-ascórbico (C₆H₈O₆), comúnmente llamado vitamina C, es considerado uno de los más potentes agentes antioxidantes del organismo, es hidrosoluble y posee propiedades ácidas y fuertemente reductoras. Tales propiedades se deben a su estructura enediol y a la posibilidad de ionizar el hidroxilo situado sobre el carbono 3, formando un anión que queda estabilizado por resonancia. Eventualmente puede disociarse el hidroxilo del carbono 2, formando un bi-anión, aunque no adquiere la misma estabilidad que la del carbono 3. La forma natural de la vitamina es el isómero L que posee propiedades nutricionales; el isómero óptico del carbono 4 D-tiene alrededor de 10% de la actividad del isómero L-pero sin fines vitamínicos (Figura 1).

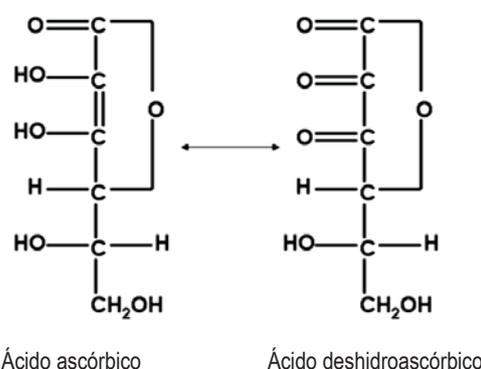


Figura 1. Estructura química de los isómeros de la vitamina C.

Por otro lado, el ácido cítrico (C₆H₈O₇) es un sólido cristalino incoloro o blanco, inodoro y de fuerte sabor agrio, soluble en alcohol, éter y agua. El ácido cítrico es un ácido triprótico, es decir, solo tres de sus ocho hidrógenos (los que pertenecen a los grupos carboxilo) se ionizan (Figura 2).

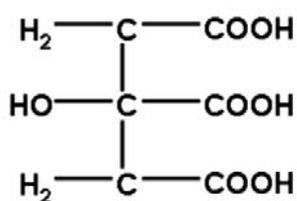
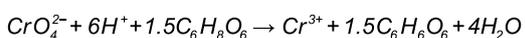


Figura 2. Estructura del ácido cítrico.

3. MÉTODOS Y RESULTADOS

Para el análisis de las muestras con cromo se utiliza el método espectrofotométrico de la difenilcarbazida^[13].

En base a la ecuación química siguiente:



Y considerando que el contenido de Cr^{6+} en aguas residuales industriales varía entre 0.5 a 470 ppm se trabajó con muestras de concentraciones entre 200-400 ppm, en volúmenes de 300 ml de Cr^{6+} a partir de la sal $\text{K}_2\text{Cr}_4\text{O}_7$ llevadas a CrO_4^{2-} mediante NH_4OH al 25%.

De acuerdo a la reacción química, se calculó la cantidad de ácido ascórbico puro que debería usarse para obtener 2, 3, 5 y 7 equivalentes de ácido. En todos los casos, se añade el ácido ascórbico a las soluciones de Cr^{6+} , con agitación constante a 100 rpm. Se determinó la concentración de Cr^{6+} y el pH inicial. Posteriormente se tomaron alícuotas de 25 a 50 μL de solución en tiempos definidos, se determinó también el pH.

El procedimiento fue similar para el caso del ácido cítrico. Se trabajó con 2, 3, 5 y 7 equivalente de ácido.

En el caso del camu camu, primero se determinó el contenido de ácido ascórbico y cítrico, el resultado fue de 2 y 1.9 gramos por cada 100 gramos de fruta fresca, respectivamente. Para el análisis de ácido ascórbico se usó el método volumétrico con KIO_3 , y el

ácido cítrico se evaluó mediante titulación con NaOH de 0.01 N. Se determinó el peso del camu camu para lograr los equivalentes de 2, 3, 5 y 7 de ácido ascórbico. El procedimiento seguido con las muestras de cromo es similar a los casos anteriores, excepto que el camu camu es triturado previamente y agregada a cada muestra de solución de cromo.

La Tabla 1 muestra los resultados del método espectrofotométrico con difenilcarbazida para la determinación de cromo (VI).

Tabla 1. Curva de calibración de Cr_6^+ .

ppm Cromo (VI)	Absorbancia %
0,1	0,065
0,2	0,135
0,3	0,21
0,4	0,274
0,8	0,54

La Tabla 2 detalla el peso de ácido ascórbico puro en función de los equivalentes de ácido.

Tabla 2. Peso de ácido ascórbico en función de equivalentes usados.

ppm Cr_6^+	Ácido ascórbico - equivalentes gramos		
	2	3,5	7
200	0,612	1,071	2,142
400	1,224	2,141	4,284

Las Tablas 3, 4, 5 y 6 muestran los resultados de la cinética de reducción de cromo (VI) a cromo (III) para diferentes equivalentes de ácido ascórbico.

Las pruebas con ácido cítrico no muestran ningún efecto reductor.

Tabla 3. Cinética de reducción de cromo (VI) mediante ácido ascórbico puro. Muestra inicial aprox. de 200 ppm, pH = 10.

minutos	2 equiv		3,5 equiv		7 equiv	
	pH	ppm Cr ⁶⁺	pH	ppm Cr ⁶⁺	pH	ppm Cr ⁶⁺
0	10,15	248,28	10,15	248,28	10,15	248,28
5	9,04	114,48	6,05	0,34	6,02	5,52
10	8,93	93,79	5,65	ND	6,03	ND
15	8,8	82,76	5,32	ND		ND
30	8,57	44,83	4,91	ND		ND
60	8,36	3,02	4,72	ND		ND
90	8,11	0,43	4,59	ND		ND
120	8	ND				
150	7,24	ND				

ND: no detectable

Tabla 4. Cinética de reducción de cromo (VI) mediante ácido ascórbico puro. Muestra inicial aprox. de 200 ppm, pH = 11.

minutos	2 equiv		3,5 equiv		7 equiv	
	pH	ppm Cr ⁶⁺	pH	ppm Cr ⁶⁺	pH	ppm Cr ⁶⁺
0	11	224,07	11	224,07	11	224,07
5	10,49	185,52	10,42	115,17	10,08	51,72
10	10,49	153,79	10,41	108,28	10,06	31,72
15	10,48	151,72	10,4	111,03	10	34,48
30	10,45	152,41	10,38	92,41	10,05	14,48
60	10,42	120,69	10,34	87,59	10,03	13,79
90	10,3	118,62				
120	10,25	102,76	10,18	75,17	9,97	12,41
150	10,2	91,72				
180	10,09	59,31	10,2	49,66	9,94	1,38
240	10	41,72			9,83	
300	9,96	18,62	10,04	7,59		
360	9,94	16,55				
1440	9,92	6,9	9,98	4,05		
2880	9,77	7,59	9,03	ND		
4320	9,63	6,21				

Tabla 5. Cinética de reducción de cromo (VI) mediante ácido ascórbico puro. Muestra inicial aprox. de 400 ppm, pH = 10.

minutos	2 equiv		3,5 equiv		7 equiv	
	pH	ppm Cr ⁶⁺	pH	ppm Cr ⁶⁺	pH	ppm Cr ⁶⁺
0	10,11	448,27	10,11	433,1	10,12	433,1
5			8,83	ND	4,9	ND
10			8,82	ND	4,89	ND
15	9,37	45,51	8,79	ND	4,89	ND
30	9,4	23,45		ND	4,88	ND
60	9,35	1,38	8,72	ND	4,86	ND
90						
120						
150						
180	9,01	1,37	8,59	ND		
240			8,46	ND		
300			8,35	ND		
1440	8,92	3,44	8,17	ND	4,59	ND

Tabla 6. Cinética de reducción de cromo (VI) mediante camu camu Muestra inicial aprox. de 200 ppm, pH = 10.

minutos	2 equiv		3,5 equiv		7 equiv	
	pH	ppm Cr ⁶⁺	pH	ppm Cr ⁶⁺	pH	ppm Cr ⁶⁺
0	10,15	248,28	10,15	248,28		
5	9,05	114,48	6,05	ND		
10	8,93	93,79	5,65	ND		
15	8,8	82,76	5,32	ND		
30	8,57	44,83				
60	8,36	3,02				
90	8,11	0,43				
120	8	ND				
150	7,24	ND				
180	6,87	ND				
300	6,87	ND				

4. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN

Los resultados con ácido ascórbico puro indican que a mayor pH más lento es el proceso de reducción, como se observa de las Tablas 3 y 4. Así mismo, a medida que aumentamos el equivalente de ácido más rápida es la reducción.

En el caso del camu camu el comportamiento es similar y se debe principalmente a la presencia del ácido ascórbico y no por la presencia de ácido cítrico.

Para pH = 10 y utilizando 2 equivalentes de ácido ascórbico se alcanza una reducción de cromo (VI) del 90% aproximadamente en 1 hora; y para pH = 11 se requiere alrededor de 4 horas tal como se muestra en la Figura 1.

La Figura 2 muestra el porcentaje de reducción de cromo (VI) para pH = 10 y con la cantidad correspondiente de camu camu para obtener 2 equivalentes de ácido ascórbico. Se consigue en aproximadamente una hora la reducción del 90%.

Si se trabaja con más de dos equivalentes de ácido ascórbico, la reducción es inmediata.

Los valores de pH determinan la ausencia de cromo (VI) y su reducción a cromo (III), en general hasta 99%.

El tratamiento solamente con ácido ascórbico puro o del camu camu forman un complejo de gran estabilidad que no se descompone ni en medio ácido ni en medio básico.

Los resultados indican que el tratamiento de aguas contaminadas con cromo (VI) puede realizarse agregando *in situ* el camu camu, siempre que se pueda acondicionar el pH para acelerar la reducción, sin necesidad de implementar el reactor o la columna empacada.

Es posible usar camu camu en descomposición para la reducción de cromo (VI) aunque en estas condiciones se requiera más de este material.

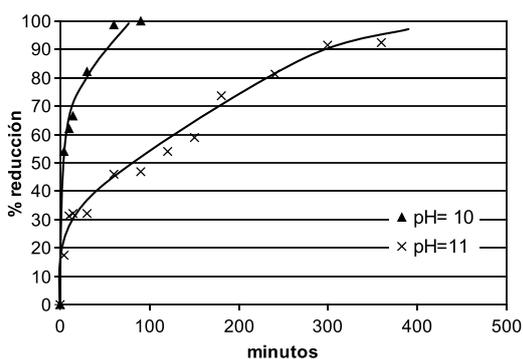


Figura 1. Reducción porcentual de cromo (VI) a cromo (III) a pH = 10 inicial y con 2 equivalentes de a. ascórbico.

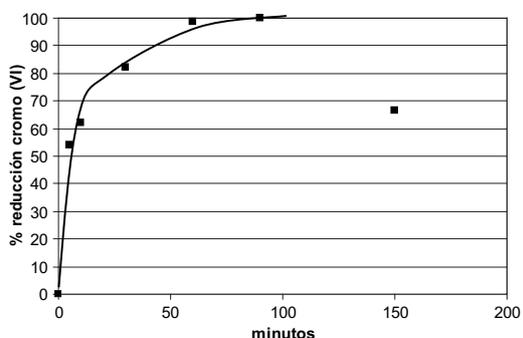


Figura 2. Reducción porcentual de cromo (VI) a pH inicial = 10 y con camu camu de 2 equivalentes de a. ascórbico.

5. CONCLUSIONES

- El ácido ascórbico contenido en el camu camu cumple con el papel reductor esperado y, como muestran los resultados, el ácido cítrico no tiene ningún efecto reductor.

6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] Elges III Carl, Philip Haskett, Donald J. Bauer and Roald Lindstrom, Reno, Nev, assignors to the USA. Recovery of metal values from chrome etching solutions. *U.S Patente* N.º 3,784,669. Jan 8, 1974.

[2] Nieuwenhuls G.inventor. Process for treating water contaminated with hexavalent chromium. *U.S. Patente* N.º 3,791,520. Feb 12, 1974.

[3] Feltz E, R.Cunningham, inventors, assignee J. Cunningham. Chromium removal and recovery process. *U.S. Patente* N.º 3, 969,246, July 13, 1976.

[4] Roy C, inventors.Chromium reduction process. *U.S. Patent* N.º 4,108,770. August 22, 1978.

[5] Hawxhurst M., Walter Slobbe, inventors, assignee GTE products Corporation. Process for removing multivalent metals from waste effluents. *U.S. Patente* N.º 4,321,149, March 23, 1982.

[6] Lupton S. Louis De Filippi, Mt. Prospect; James Goodman, inventors, assignee Allied-Signal Inc. Bioremediation of Chromium (VI) contaminated aqueous systems by sulfate reducing bacteria. *U.S. Patente* N.º 5,062,956. Nov. 5, 1991.

[7] Lupton S., Louis DeFillipi, James Goodman, inventors. Bioremediation of Chromium (VI) contaminated solid residues. *U.S. Patente* N.º 5,155,042, October 13, 1992.

[8] Higgins T., inventor, assignee Maxus Energy Corporation. Process for the in situ bioremediation of Cr(VI)-bearing solids. *U.S. Patente* N.º 5,562,588. October 8, 1996.

[9] Landrigan R.B., J.B. Hallowell; Removal of Chromium from plating rinse water using activated carbon, U.S: EPA-672/2-75-055, June 1975.

[10] Huang C.P., A.R: Bower, Activated carbon process for treatment of wastewater containing hexavalent chromium, U.S: EPA Grant N.º R-804656.

[11] Bosinco S.E., Guibal, J. Roussy, P.Le Cloirec, Adsorption of hexavalent chromium on chitosan beads: sorption isotherms an kinetics; paper presented at Third International Conference on Minerals Bioprocessing and Biorecovery/Bioremediation in mining, Blg Sky Montana, August 25-30, 1996.

- [12] Armijo J., D. Rivera, D. Delmás; Estudio de la cinética de recuperación de cromo hexavalente proveniente de aguas residuales: Parte I sistemas agitados; Re. Per. Quím. Ing. Quím., Vol. 6, N.º 1, pp. 11-16, 2003.
- [13] Annual Book of ASTM Standard Am. Chem. Soc. For Testing and Material, Vol. 11.01 Water, pp. 334-339, 1990.