

## BIOSORCIÓN DE Cr (VI) POR CÁSCARA DE LIMÓN, *CITRUS LIMONIUM*, MODIFICADA

Javier Armijo C<sup>1</sup>., Dolores Rivera<sup>2</sup>, Gliseth Mallma C.<sup>3</sup>

### RESUMEN

Se han realizado ensayos de biosorción de cromo (VI) utilizando cáscara de limón, *citrus limonium*, modificada. La cáscara de limón original pasa primero por una etapa de desmetoxilación con solución de hidróxido de sodio, 0.2M, pH 10; y en una segunda etapa es sometida a un proceso de reticulación con solución de bicloruro de calcio, 0.2M, pH 2. Los ensayos muestran que el cromo (VI) puede ser removido, de sus soluciones acuosas, hasta un 75% de su concentración inicial en veinte minutos.

**Palabras clave:** Cromo (VI), biosorción, cáscara, limón.

### BIOSORCIÓN OF Cr (VI) BY LEMON RIND, *CITRUS LIMONIUM*, TREATED

#### ABSTRACT

We tested biosorption of chromium (VI) using lemon rind, *citrus limonium*, treated. The original lemon rind passes first through a stage of desmetoxilación with sodium hydroxide solution, 0.2M, pH 10, and in a second stage is subject to a process of crosslinking with solution diclorurum calcium, 0.2M, pH 2. The tests showed that chromium (VI) can be removed from its aqueous solutions, up to 75% of its initial concentration in twenty minutes.

**Keywords:** Chromium (VI), biosorption, rind, lemon.

### INTRODUCCIÓN

El cromo es un elemento peligroso según la Agencia para la Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA). Este se encuentra presente en el agua y suelo principalmente en dos formas de oxidación Cr (III) y Cr (VI). El Cr (VI) es altamente tóxico para muchos organismos a concentraciones altas (15 mg en agua de río y 10 mg/l en agua potable), tiene efectos carcinogénicos en animales y mutagénicos en humanos y bacterias.

Hay diversos métodos convencionales para la extracción de metales pesados de efluentes industriales como: precipitación, coagulación, intercambio de iones, sedimentación, electrodiálisis, electrocoagulación y ósmosis inversa. Sin embargo, estos procesos tienen

algunas desventajas tales como ser incompleto, alta energía requerida, generación de sustancias tóxicas u otros productos de desperdicios y son generalmente muy caros cuando las concentraciones están en el rango 10-100 mg/l.

El método de biosorción ha demostrado actualmente ser una alternativa potencial para el tratamiento de diferentes efluentes industriales con respecto a otros métodos, porque éste utiliza biomasa (algas, bacterias, artrópodos, etc.) que pueden regenerarse, son baratas, abundantes, tienen una alta capacidad de adsorción de metales pesados y bajo costo de operación.

Diferentes trabajos<sup>[1, 2, 3, 4, 5]</sup> dan cuenta de la aplicación de biomasa constituido por cáscara de naranja y algas marinas en la

1 jarmijocarranza@hotmail.com, Departamento de Operaciones Unitarias, FQIQ-UNMSM.

2 driverac@unmsm.edu.pe, Departamento de Química Analítica, FQIQ-UNMSM.

3 gliseh\_18@hotmail.com, Tesisista de Ing. Química, FQIQ-UNMSM.

extracción de metales pesados tales como plomo y cobre.

Nuestro país es un gran productor de cítricos y derivados, sin embargo, sus residuos no se utilizan en toda su potencialidad.

En el presente trabajo se reporta los resultados experimentales de la biosorción de iones Cr (VI) a partir de soluciones diluidas usando cáscara de limón como material biosorbente.

### FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Biosorción<sup>[6,7]</sup> es un proceso que se define como la unión y concentración de soluciones acuosas diluidas de metales pesados mediante ciertos tipos de materiales biológicos, tales como bacterias, algas, hongos, levadura, residuos orgánicos y otros.

El proceso de biosorción involucra una fase sólida (sorbente o biosorbente, material biológico) y una fase líquida (solvente, normalmente agua) que contiene especies disueltas a ser sorbidas (sorbato, iones de metales). Debido a la alta afinidad del sorbente por el sorbato, este último es atraído y enlazado en él por diferentes mecanismos. El proceso continúa hasta que se alcanza el equilibrio entre la cantidad de sorbato unido al sólido y la cantidad que permanece en el líquido. El grado de afinidad determina la distribución del sorbato entre las fases sólido y líquido.

Se han postulado diversos mecanismos para explicar el proceso de biosorción:

- Intercambio iónico, formación de quelatos y compuestos de coordinación y complejos,
- Adsorción física,
- Microprecipitación, y
- Oxido-reducción.

Debido a la naturaleza compleja de los biomateriales usados, es muy probable que al menos algunos de estos mecanismos actúen simultáneamente en diferente grado

dependiendo del biosorbente y de la solución externa.

La eliminación de sustancias mediante el proceso de extracción sobre sólidos sorbentes requiere un conocimiento previo de las condiciones más favorables en que se produce este fenómeno. En todos los casos, los procesos de biosorción dependen de:

- La naturaleza del sorbato.
- La estructura y característica del sólido sorbente.
- Peso del biosorbente.
- El pH de la solución.
- Concentración de los metales en solución.
- La competencia con otros iones presentes en la solución.
- El tamaño de la partícula.
- Velocidad de agitación.
- Temperatura de la solución.

### Modelos matemáticos de biosorción en equilibrio

Las isotermas de Langmuir (1915) y Freundlich (1939) son los dos modelos teóricos más extensamente utilizados para describir la sorción de un único componente.

#### Isoterma de Langmuir

El modelo de Langmuir fue originalmente desarrollado para representar la adsorción gas-sólido con carbón activo. Este modelo supone que la atracción entre los iones de metal y la superficie del material sorbente se debe solamente a las fuerzas físicas (fuerzas electrostáticas o de Vander Waals) y no se tiene en cuenta las agrupaciones moleculares ni las variaciones de energía de la interacción con el material. Para aplicar la isoterma de adsorción de Langmuir hay que tener en cuenta las siguientes hipótesis:

- La superficie de adsorción es uniforme.
- La adsorción del soluto por el sorbente se produce sobre una mono capa.

- La energía de adsorción es constante y la afinidad de cada lugar de interacción por las moléculas de soluto es la misma.
- Las moléculas de soluto adsorbidas están localizadas, y por lo tanto, no se mueven sobre la superficie.

La expresión matemática de la ecuación de Langmuir es la siguiente:

$$q_e = \frac{q_{\max} b C_e}{1 + b C_e} \quad (1)$$

Donde:

$q_{\max}$ : es la máxima concentración del sorbato sobre el sorbente,

$C_e$ : es la concentración del sorbato en la solución en el estado de equilibrio,

$q_e$ : es la concentración del sorbato sobre el sólido sorbente; y

$b$ : representa la relación entre las velocidades de sorción y desorción.

### Isoterma de Freundlich

La isoterma de Freundlich, igual que la isoterma de Langmuir, no toma en cuenta la presencia de otros iones en disolución o las variaciones de pH.

El modelo de Freundlich supone que la superficie del sorbente es heterogénea y que las posiciones de sorción tienen distintas afinidades, en primer lugar se ocupan las posiciones de mayor afinidad y posteriormente se van ocupando el resto. Para aplicar la isoterma de Freundlich hay que tener en cuenta las siguientes hipótesis:

- No hay asociación de moléculas después de ser adsorbidas en la superficie del material.
- No hay adsorción química.

La expresión matemática de Freundlich es:

$$q_e = K C_e^{1/n} \quad (2)$$

Donde  $q_e$  y  $C_e$  tienen los mismos significados que en el caso de la isoterma de Langmuir;  $K$  y  $n$  son constantes empíricas.

### Pectinas

La pectina es un polisacárido de cadena larga que está constituida en su mayor parte, por 150-500 unidades de ácido galacturónico, en su estructura contiene grupos oxidrilos, carboxilos y metoxilo, como se muestra en la figura N.º 1.

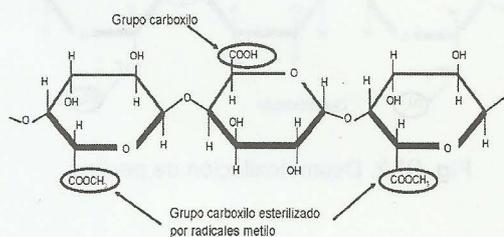


Fig. N.º 1. Estructura química de la pectina.

La pectina se considera una cadena poligalacturónica metilada al 100%, el ácido pectínico es la misma cadena poligalacturónica con grupos metoxilos menos al 100% y finalmente el ácido péctico es el ácido poligalacturónico exentos de grupos metoxilicos.

Las pectinas se encuentran principalmente en las paredes celulares y los espacios intercelulares de los tejidos vegetales. Están ligadas frecuentemente a la celulosa, especialmente en las paredes celulares, bajo la forma de un complejo insoluble en agua llamado "protopectina".

La pectina comercial se obtiene a partir de pulpa de manzana y de frutos cítricos. El contenido de pectina varía según el producto orgánico, por ejemplo:

Cáscara de limón:	2.5- 4.0
Cáscara de naranja:	3.5- 5.5
Cáscara de manzana:	1.5-2.5.

Cantidades expresadas en gramos por cada 100 gramos de materia prima.

Para que la pectina tenga propiedades de sorción adecuadas, es necesario someterla a dos tratamientos:

**Desmetoxilación**, que consiste en aumentar el contenido de grupos carboxilos (-COO-) aumentando la fuerza electrostática entre COO- y los iones de los metales pesados. Con este proceso se favorece la capacidad de sorción.

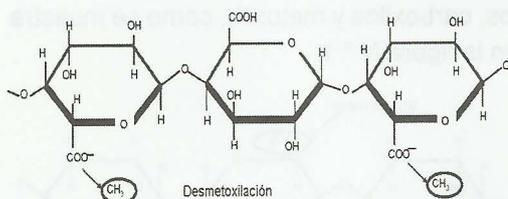


Fig. N.º 2. Desmetoxilación de pectina.

El segundo tratamiento consiste en crear el entrecruzamiento de las cadenas moleculares, formando mallas tridimensionales, como se observa en la Figura N.º 3, aumentando la estabilidad mecánica del material orgánico.

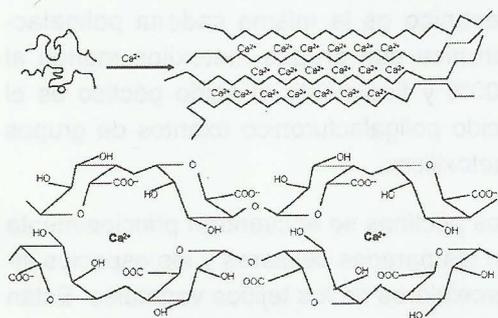


Fig. N.º 3. Formación de mallas tridimensionales con cloruro de calcio (CaCl<sub>2</sub>).

La figura N.º 4 muestra la interacción entre los iones metálicos y los grupos carboxilos.

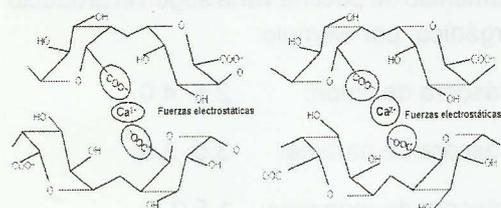


Fig. N.º 4. Interacción entre iones metálicos y grupos carboxilos.

El ión calcio (Ca<sup>+2</sup>) es reemplazado por iones cromo (Cr<sup>+2</sup>).

## PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Materiales, reactivos y equipos

- Material de origen biológico: cáscara de limón.
- Materiales de laboratorio: fioles de 500, 200, 25 ml, Clase A, vasos de precipitado de 100, 400, 600, 1000 ml, matraces erlenmeyer de 200 ml, pipetas volumétricas (1 ml, 5 ml y 10 ml) Clase A; baguetas de vidrio, embudos de vidrio de vástago largo, espátula de acero inoxidable, piscetas, papel filtro Whatman N 40, cinta de pH (0,5-5,5).
- Reactivos: solución de NaOH 0.2 M, solución de HCl 0.05 M, solución de HCl 0.1 M, solución de CaCl<sub>2</sub> 0.2 M, solución de K<sub>2</sub>CrO<sub>7</sub> 2000 ppm, solución de cromo Cr (VI) 50, 100, 200, 300, 400 y 500 ppm. Agua desionizada.
- Equipos: espectrofotómetro, pH metro, agitador magnético, balanza analítica, equipo de filtración (consta de un embudo cerámico y papel filtro).

### Tratamiento de la cáscara de limón

Los residuos de limones fueron obtenidos de diferentes centros comerciales tales como cevicherías, puestos de emolientes y otros. Estos residuos son pelados para obtener la cáscara de limón. Se obtuvo en promedio 1.5 kilogramos de cáscara de limón. Seguidamente se procedió de la siguiente manera:

1. La cáscara de limón se corta en trozos.
2. El material se coloca en agua caliente a 60 °C durante una hora. Se lava varias veces con agua desionizada para eliminar impurezas como azúcar, aceites esenciales, polímeros de bajo peso molecular y desactivar enzimas.
3. Luego se seca en una estufa, a una temperatura de 40 °C.
4. El material secado es triturado y el polvo se pasa por un tamiz de malla 180-250 um.

5. Se lava con agua desionizada y con solución de alcohol etílico de 70%, 80% y 96% para eliminar impurezas y finalmente se seca a 40 °C.

#### Desmetoxicación

1. Se toma 30 g de biomasa seca, en 500 ml de una solución NaOH 0,2 M a 4 °C, pH = 10, y agitación constante por 2 horas.
2. Se deja reposar y se filtra. Luego se lava sucesivamente con agua destilada para eliminar el exceso de NaOH.
3. Se seca en una estufa a 40 °C.

#### Entrecruzamiento

1. Se toma 20 gr del granulo desmetoxilados, se coloca en 500 ml de una solución de CaCl<sub>2</sub> 0,2 M y pH = 2, manteniendo una agitación de 150 rpm durante 10 horas a temperatura de ambiente.
2. Se deja reposar, se filtra y se lava varias veces con agua destilada para eliminar el exceso de CaCl<sub>2</sub>, luego se filtra y se seca a 40 °C.

#### El efecto de pH en la biosorción de Cr(VI)

1. Se prepara medio litro de solución de 500 ppm de Cr (VI) a partir de solución patrón, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.
2. Colocar siete muestras de 50 ml de solución preparada en siete erlenmeyers.
3. En cada erlenmeyers agregar un gramo de gránulos de cáscara de limón modificada de tamaño de partícula 180 a 250 um (malla 60-80).
4. Ajustar el pH, en cada erlenmeyers, a 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 3.5 y 4.
5. La muestra es agitada por un agitador magnético durante 8 horas a 150 rpm, la temperatura se mantiene a 24 °C hasta alcanzar el equilibrio.
6. Las muestras se filtran.
7. Se mide el pH final en cada muestra.

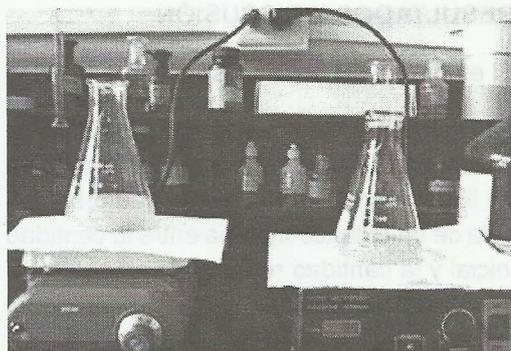


Fig N.º 5. Gránulos de cáscara de limón en solución de 500 ppm de Cr (VI), pH inicial 1 y 1,5 en agitación.

8. Se determina la cantidad de Cr (VI) en solución mediante técnica del espectrofotómetro.

#### Cinética del proceso de biosorción de Cr (VI)

1. Se prepara 200 ml de una solución de 170 ppm de Cr (VI), pH = 1,5 a 24 °C.
2. Se agrega 0.2 g de cáscara de limón modificado de tamaño de partícula 180 a 250 um (malla 60-80). Se agita constantemente a 150 rpm a temperatura ambiente (24 °C).
3. Se toma muestras de 0,1 ml periódicamente durante 5 horas.
4. Se determina las concentraciones de Cr (VI) en solución de cada muestra por método del espectrofotómetro.

#### Biosorción de equilibrio

1. Se prepara 4 soluciones de 200 ml, a concentraciones de 50, 100, 150 y 200 ppm de Cr (VI).
2. Se ajusta el pH a 1,5 de cada muestra con HCl 0.05 M.
3. A cada muestra se le agrega 0.4 gramos de gránulos de cáscara de limón. La mezcla se agita a 150 rpm durante 90 minutos y temperatura ambiente.
4. Las muestras se filtran, se mide el pH final y se determina el contenido de Cr (VI) por técnica del espectrofotómetro.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El efecto de pH en la biosorción de Cr(VI)

La Tabla N°1 muestra el efecto del pH sobre la cantidad sorbida (q, mg/g) por la cáscara de limón modificada. La cantidad q se calcula de un balance materia entre la cantidad inicial y la cantidad remanente en solución, mediante la ecuación:

$$q = \frac{V(C_0 - C_f)}{1000m}, \text{ mg/g} \quad (3)$$

Donde: V está en ml

C<sub>0</sub> y C<sub>f</sub> están en ppm

m: peso sólido en gramos

**Tabla N° 1.** Efecto del pH en la sorción de Cr (VI).

pH		Concentración		Volumen sol.	Peso sólido	q
inicial	final	ppm inicial	ppm final	mL	gramos	mg/g
1	1,5	500	209,1	50	1	14,55
1,5	2	500	121,35	50	1	18,93
2	2,5	500	265,05	50	1	11,75
2,5	3	500	283,5	50	1	10,83
3	3,5	500	212,55	50	1	14,37
3,5	4	500	268,5	50	1	11,58
4	4,5	500	205,7	50	1	14,72

De la tabla se nota que a pH=1.5 se obtiene la mayor capacidad de sorción por parte de la cáscara de limón modificada. Se observa que en todos los casos hay un aumento del pH en 0.5 unidades. A pH menores de 1.5 se tiene una elevada concentración de iones hidronio H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> por lo que éste se convierte en un fuerte competidor por sitios activos de sorción frente al cromo. Esto explicaría la tendencia de la capacidad de sorción (q) a disminuir. Para valores de pH >= 2, la capacidad de sorción oscila entre 11 y 15, lo cual estaría relacionado con la estabilidad de formación del complejo de cromo.

### Cinética del proceso de biosorción de Cr (VI)

Las figuras N° 6 y N°7 muestran la concentración de cromo (VI) en función del tiempo, en solución y en la fase sólida, respectivamente.

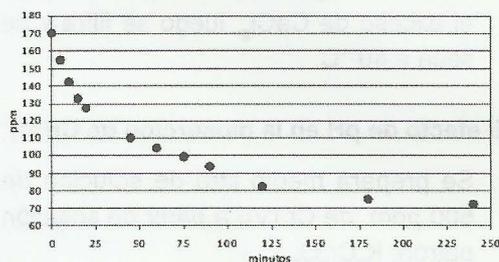
La Figura N° 6 muestra que en los primeros 20 minutos la concentración de cromo dis-

minuye en 75% de la concentración inicial (170 ppm).

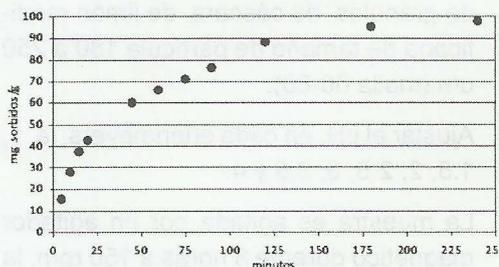
Asimismo, se observa de la Figura N° 6, que la concentración de equilibrio tiende a establecerse alrededor de 70 ppm en un tiempo mayor a 250 minutos.

Por otro lado, la Figura N° 7 muestra la cantidad sorbida por la cáscara de limón modificada en función del tiempo. De la figura se observa que la cantidad sorbida por el sólido se incrementa rápidamente en los primeros minutos para luego disminuir la velocidad de sorción hasta que el sólido se satura en el estado de equilibrio para tiempos mayores a 250 minutos y con un valor límite de 100 mg/g para la concentración en el sólido (q).

La Figura N° 8 muestra una gráfica de las concentración de equilibrio en la fase sólida (q<sub>e</sub>) frente a la concentración en solución líquida (C<sub>e</sub>). Se nota que en el rango de trabajo la relación entre los puntos se ajustan mejor a una línea recta.



**Fig. N° 6.** Concentración, en solución, de cromo (VI) frente al tiempo.



**Fig. N° 7.** Cantidad sorbida (q) de cromo (VI) frente al tiempo.

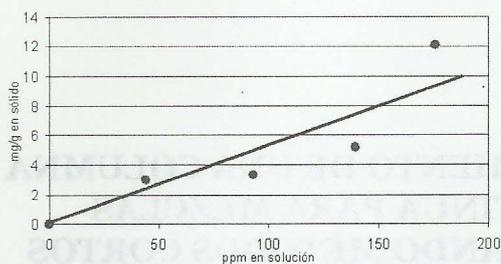


Fig. N° 8. Concentración de equilibrio en el sólido (mg/g) frente a concentración de equilibrio en el líquido (ppm).

### CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Los gránulos de cáscara de limón, previamente tratada, constituyen una alternativa para aprovechar un residuo en el tratamiento de aguas contaminadas con iones de metales pesados.

En el caso de cromo (VI) los ensayos muestran que la remoción de éste, de soluciones acuosas, puede alcanzar el 75% en veinte minutos.

Es necesario continuar los ensayos experimentales, a nivel de unidad piloto, para

determinar las mejores condiciones de operación que puedan extrapolarse a aplicaciones industriales.

### REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Tapia N, Muñoz J, Torres F, Yarango A. Rev. Per. de Química e Ing. Química. 2003 6, 39.
- [2] Tapia N, Oliveira J, Yarango A, Rojas N. Rev. Per. de Química e Ing. Química. 2003 5, 43.
- [3] Rivera J, Tapia N, Caja V, Yarango A, Reyes I, Borja A, Figueroa An Rev. Per. de Química e Ing. Química. 2004 7, 35.
- [4] Rabanal M, Tapia N. Rev. Per. de Química e Ing. Química, 2008 8, 3.
- [5] Villanueva C, Tapia N. Rev. Per. de Química e Ing. Química. 2005 11, 8.
- [6] Biosorption of heavy metals. htm, 24-07-09.
- [7] Biosortion.htm, 24-07-09.