

REMOCIÓN DE CROMO (VI) EN SOLUCIÓN ACUOSA POR LA BIOMASA DE LA CÁSCARA DE MANDARINA (*CITRUS PARADISE*)

Data de aceite: 01/03/2024

Adriana Rodríguez Pérez

Universidad Autónoma de San Luis Potosí
Centro de Investigación y Extensión de la
Zona Media. El Balandran
Cd. Fernández, San Luis Potosí
<https://orcid.org/0000-0002-6570-6579>

Juan Fernando Cárdenas González

Universidad Autónoma de San Luis Potosí
Centro de Investigación y Extensión de la
Zona Media. El Balandran
Cd. Fernández, San Luis Potosí
<https://orcid.org/0000-0002-3502-5959>

Claudia M. Martínez Rodríguez

Laboratorio de Micología Experimental
Facultad de Ciencias Químicas
Universidad Autónoma de San Luis
Potosí, S.L.P.
San Luis Potosí, S.L.P., México
<https://orcid.org/0000-0002-5335-6137>

María Eugenia Torre Bouscoulet

Laboratorio de Micología de Docencia
Facultad de Ciencias Químicas
Universidad Autónoma de San Luis
Potosí, S.L.P.
San Luis Potosí, S.L.P., México

Jose Ismael Acosta Rodríguez

Laboratorio de Micología Experimental
Facultad de Ciencias Químicas
Universidad Autónoma de San Luis
Potosí, S.L.P.
San Luis Potosí, S.L.P., México
<https://orcid.org/0000-0001-8620-2727>

RESUMEN: En este trabajo, se analizó la capacidad de remoción de Cromo (VI) en solución por la cáscara de Toronja, determinando la concentración del metal por el método de la Difenilcarbazida, encontrando que la remoción total del metal (50 mg/L), ocurre a los 70 minutos, a pH de 1.0 y 28°C. Con respecto a la temperatura, la más alta remoción se observó a 60°C, pues a los 180 minutos, el metal (1 g/L) se remueve totalmente. A las concentraciones de Cr (VI) analizadas, la cáscara de Toronja, mostró gran capacidad de remoción. También remueve eficientemente el metal in situ, (100 % de remoción, 7 días de incubación, 5 g de biomasa), y después de 1 h de incubación, la biomasa estudiada disminuye 1.0 g de Cr (VI) con la producción simultánea de Cr (III), por lo que puede utilizarse para eliminarlo de aguas residuales industriales.

PALABRAS-CLAVE: Cromo (VI), remoción, aguas residuales, biorremediación

ABSTRACT: We studied the removal capacity of Chromium (VI) in solution by the grapefruit shell, using the diphenylcarbazine method to evaluate the metal concentration. So, the highest biosorption of the metal (50 mg/L) occurs within 70 minutes, at pH of 1, and 28 °C. According to temperature, the

highest removal was observed at 60°C, in 180 minutes, when the metal (1 g/L) is completely adsorbed. At the concentrations of Cr (VI) analyzed, grapefruit shell, showed excellent removal capacity, besides, removes efficiently the metal in situ, (100% removal, 7 days of incubation, 5 g of biomass), and after of 1 hour of incubation the studied biomass reduces 1.0 g of Cr (VI) with the simultaneous production of Cr (III), so it can be used to eliminate it from industrial wastewater.

KEYWORDS: Chromium (VI), removal, wastewater, bioremediation

INTRODUCTION

Debido a las actividades industriales, como la producción de acero, minería, cemento y curtido de pieles, ciertas zonas de la República Mexicana, tienen altos niveles de cromo en suelo y agua [1]. El uso de lodos de aguas negras o de fertilizantes con diferentes concentraciones del catión, en algunas prácticas agronómicas, son otros de los factores contribuyentes a la contaminación ambiental por el metal. Pese a que este metal es un elemento esencial para hombres y animales, niveles elevados del mismo (15 mg en agua de ríos y 0.10 mg /L en agua potable) resultan tóxicos en los seres vivos. Particularmente, el Cr (VI) tiene efectos carcinogénicos y mutagénicos en humanos, animales y bacterias [1]. El cromo hexavalente, también conocido como cromo (VI) (Cr^{6+}), es la forma tóxica del cromo metálico, mientras que algunas formas menos tóxicas de cromo se encuentran naturalmente en el medio ambiente (suelo, rocas, polvo, plantas y animales). producido principalmente por procesos industriales [2]. La inhalación de este metal puede provocar efectos cancerígenos y no cancerígenos en la salud. Efectos cancerígenos: respirar cromo (VI) durante un largo período de tiempo aumenta el riesgo de cáncer de pulmón y cáncer nasal, mientras que los efectos no cancerosos, como respirar cromo (VI) en niveles altos con el tiempo, pueden causar o empeorar ciertas condiciones de salud. , que incluyen: irritación de la nariz, garganta y pulmones (goteo nasal, tos), síntomas de alergia (sibilancias, dificultad para respirar), llagas nasales y niveles muy altos de aire en los lugares de trabajo pueden causar la perforación de la membrana que separa las fosas nasales. y se reconoce cada vez más como un neurotóxico [1].

En las aguas residuales, el Cr (VI), se encuentra en solución como CrO_4^{2-} [2], puede removerse por reducción, por precipitación química, por adsorción y por intercambio iónico [2]. Actualmente, el proceso más utilizado es la adición de un agente reductor que convierta el Cr (VI) a Cr (III) y posteriormente se le precipita con soluciones básicas a $\text{Cr}(\text{OH})_3$ [3]. Lo anterior conlleva una gran cantidad de problemas en la vida del planeta, ya que en las plantas los metales pesados terminan depositados en el suelo transportados hasta ellos por ríos contaminados, provocando diferentes efectos como: disminución del crecimiento o amarillamiento de las hojas (clorosis). Además de ser muy peligroso para la vida humana, donde los efectos pueden ser erupciones cutáneas, malestar estomacal y úlceras, problemas respiratorios, debilitamiento del sistema inmunológico, daños renales y hepáticos, cáncer de pulmón, afecciones cardíacas, óseas, testiculares y centrales y periféricas. sistema nervioso o muerte [4].

Por otro lado, ya se han estudiado diferentes materiales como potenciales biosorbentes para eliminar este metal. Esos materiales incluyen microorganismos, como bacterias, hongos, algas, desechos y material lignocelulósico, y otros, como mariscos, que pueden eliminar diferentes contaminantes de la atmósfera [5,6,7], y varios estudios han demostrado que el enlace con los metales se produce especialmente a través de los grupos carboxilo e hidroxilo, de las biomásas [8]. Algunos estudios reportados en la literatura para la remoción de este metal de sitios contaminados son con las biomásas de *Avena sativa*, [9], *Pisum sativum* [10], residuos de cebolla [11], y la biomasa modificada de *Oriza sativa* [12]. Por lo anterior, el objetivo de este trabajo fue analizar la capacidad de remoción de Cr(VI) en solución acuosa por la biomasa de la cascara de toronja (*Citrus paradise*).

EXPERIMENTAL

Bioadsorbente

Se utilizó la biomasa de la cáscara de Toronja (*C. paradis*), obtenida de diferentes mercados sobre ruedas de la ciudad de San Luis Potosí, S.L.P., México, en el período mayo-julio de 2022. Para la obtención de la biomasa, la cascara se lavo 24 horas a 28°C con EDTA al 10% (p/v) en agua tridesionizada, y posteriormente 1 semana con agua tridesionizada, con cambios de agua cada 12 horas, y se hirvió durante 1 hora, se secó a 80°C durante 24 horas en una estufa bacteriológica, y se molió en una licuadora, se esterilizó a 120°C por 30 minutos, y se almacenó en frascos ámbar hasta su uso.

Metodos

Se trabajó con 100 mL de una solución de 50 mg/L de Cr (VI), obtenida por dilución de una solución patrón de 71.86 mg/L preparada en agua tridesionizada a partir de K_2CrO_4 . Se ajustó el pH de la dilución a analizar con H_2SO_4 1 M y/o NaOH 1 M, antes de adicionarla a la biomasa.

Para los estudios de remoción, 1 g de biomasa celular se mezcló con 100 mL de una solución de 50 mg/L del metal (a diferentes pH's y 28°C), y se incubaron con agitación constante (100 rpm), y a diferentes tiempos se tomaron alícuotas de 5 mL cada una, se centrifugaron a 3000 rpm (5 min), y al sobrenadante respectivo se le determinó la concentración de Cr (VI), utilizando el método colorimétrico de la Difenilcarbazida [13]. Los límites de detección se encuentran en un rango de 0.02-05 $\mu g/L$ de Cr (VI).

RESULTADOS

Effect of pH on adsorption

Inicialmente, se analizó el efecto del pH y tiempo de incubación sobre la remoción de 50 mg/L de Cromo (VI) con 1.0 g de biomasa de cáscara de toronja, encontrando que la mayor remoción se obtiene a un pH de 1.0 (100%), a los 70 minutos incubación (figura No. 1).

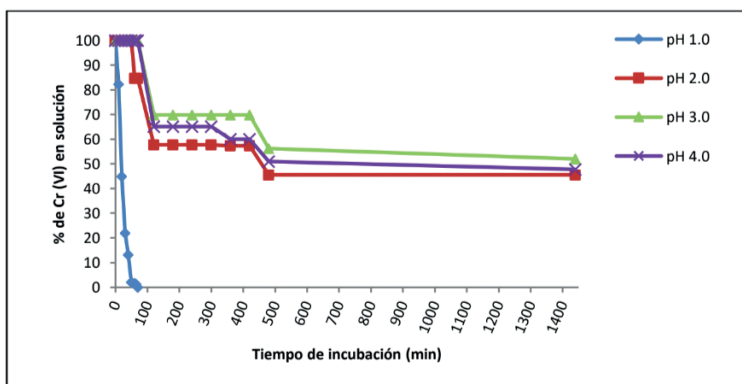


Figura 1. Efecto del pH y tiempo de incubación sobre la remoción de 50 mg/L de Cromo (VI). 28°C. 100 rpm. 1 g de biomasa.

Efecto de la temperature

En el caso de la temperatura de incubación, se observó que a la remoción es total a los 60 min, a las temperaturas analizadas (figura 2).

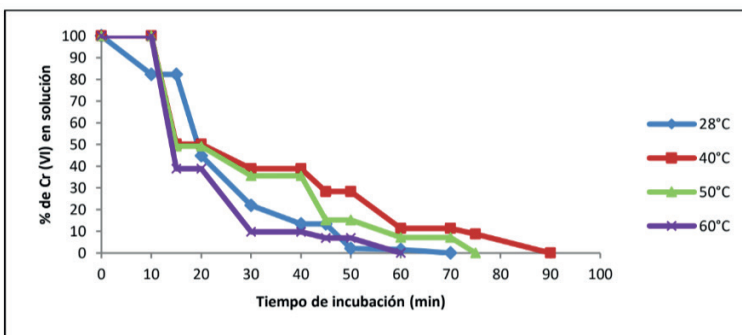


Figura 2. Efecto de la temperatura de incubación sobre la remoción de 50 mg/L de Cromo (VI). pH 1.0. 100 rpm. 1 g de biomasa

Efecto de la concentración inicial del metal

También se encontró que a una menor concentración del metal es mayor la remoción, pues 200 y 1 000 mg/L, se remueven a los 80 y 240 minutos de incubación, respectivamente, como se observa en la Figura 3.

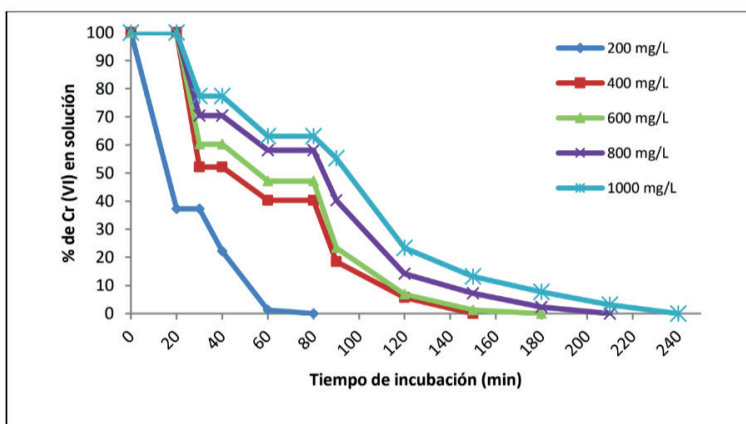


Figura 3. Efecto de concentración de Cromo (VI) sobre la remoción del mismo. 28°C. pH 1.0. 100 rpm. 1 g de biomasa.

Efecto e la concentración de biomasa

Al aumentar la cantidad de biomasa, también se incrementa la remoción de Cromo (VI) en solución como se observa en la Figura 4, pues 5 g de la cáscara remueven el 100% del metal a los 25 min, a 28°C, debido a que hay más sitios de bioadsorción del metal, ya que la cantidad de bioadsorbente añadido determina el número de sitios de unión disponibles para la bioadsorción del metal [3].

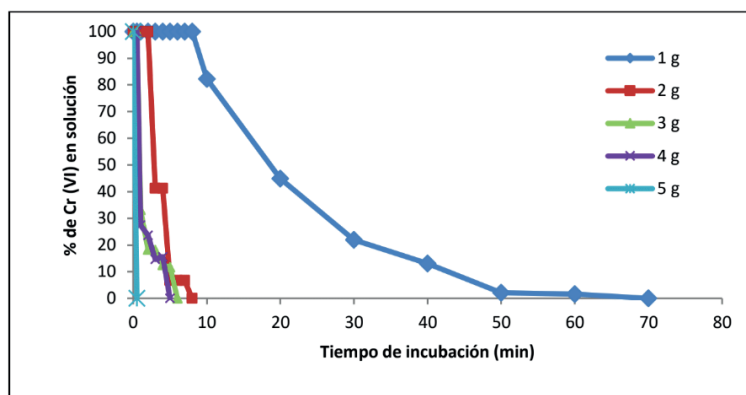


Figura 4. Efecto de concentración de la biomasa sobre la remoción de 50 mg/L de Cromo (VI). 28°C. pH 1.0. 100 rpm.

Removal of Cr (VI) de aguas residuales con la biomasa de *C. paradise*

Con el objetivo de analizar el posible uso y capacidad de la biomasa de la cáscara de toronja para eliminar Cromo (VI) de desechos industriales, se montó un ensayo de remoción en solución acuosa, en presencia de 5 g de biomasa, con suelo no estéril contaminado aproximadamente con 297 mg de Cromo (VI) / gramo de Tierra y 100 mL de agua contaminada con aproximadamente con 400 mg de Cromo (VI), resuspendiendo la tierra en agua tridesionizada a 28°C y 100 rpm observándose que a los 7 días de incubación se removió el 100 % del metal existente en ambas muestras (Figura 5).

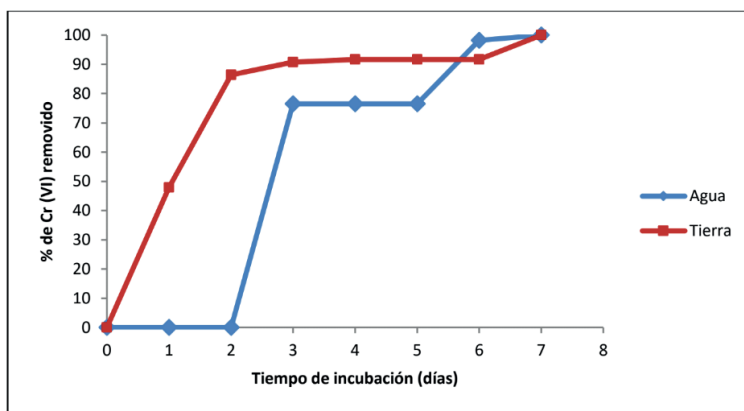


Figura 5. Biorremediación de tierra y agua contaminados con Cromo (VI) (297 mg/g de tierra y 400 mg/L de agua). 100 rpm. 5 g de biomasa. 28°C.

DISCUSION

Con respecto al efecto del pH y tiempo de incubación, nuestros resultados son menores a los reportados en la literatura, pues se ha reportado un tiempo óptimo de remoción de plomo de 60 min utilizando cáscara de naranja [14], y de 2 h para la remoción de Cromo (VI) por la corteza de eucalipto [15], y mejores a lo reportado para las semillas y la cáscara de tamarindo tratada con ácido oxálico [16,17], con tiempos de 180 y 120 min, respectivamente. Cambios en la permeabilidad, de origen desconocido, podrían explicar en parte las diferencias encontradas en el tiempo de incubación, proporcionando mayor o menor exposición de los grupos funcionales de la pared celular de la biomasa [18]. Para las biomosas naturales, la mayoría de los autores reportan un pH óptimo de 2.0 como: semillas de tamarindo [8], la corteza de eucalipto [15]; bagazo y pulpa de caña de azúcar [19] y lana [20], y un pH de 3.0 para la cáscara de tamarindo tratada con ácido oxálico [16]. El Cromo (VI) se encuentra como HCrO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-}$, $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$ [21]. Una baja en el pH causa la protonación de la superficie del adsorbente lo que induce una fuerte atracción por los iones Cromo (VI) de la solución cargados negativamente, por lo que

la bioadsorción incrementa al aumentar la acidez de la solución. Sin embargo, cuando el pH aumenta, se incrementa la concentración de iones OH⁻, induciendo cambios en la superficie del adsorbente, impidiendo la bioadsorción de los iones Cromo (VI) cargados negativamente, lo cual disminuye la adsorción del metal a esos valores de pH [22]. Los resultados obtenidos para la temperatura, son menores a los reportados para las cáscaras de litchi y naranja con un 100% de remoción a los 6 y 10 min., [23, 24] y mayores que para la cáscara de tamarindo [14], con un 98% a 58°C y 180 min para la cáscara de tamarindo. El incremento en la temperatura aumenta la velocidad de remoción de Cromo (VI) y disminuye el tiempo de contacto requerido para la completa remoción del metal, por incrementar la exposición de los grupos funcionales que reaccionan con el mismo [25].

Cuando se estudió el efecto de la remoción de diferentes concentraciones del metal, los datos obtenidos son muy similar a otros reportes de la literatura [26]. Algunos autores [27], sostienen que la cantidad de metal eliminado por las biomásas de diferentes microorganismos, tales como *Mucor hiemalis* y *Rhizopus nigricans* aumenta en proporción directa con el incremento de la concentración del ión metálico en solución. Con respecto a las otras biomásas utilizadas, la mayoría de los autores reportan menores eficiencias de remoción del metal, por ejemplo: 45 mg/L por la corteza de eucalipto [15]; 13.4 y 17.2 mg/L por bagazo y pulpa de caña de azúcar [19], 29 mg/L por fibra de coco [14], 8.66 mg/L por la lana [12].

Para el efecto de la concentración de la biomasa, se han reportado resultados similares para las cáscaras de litchi y naranja [23,24], *R. nigricans*, aunque éste último con 10 g de biomasa [25], pero son diferentes a lo reportado por Zubair y cols., [19], para la biomasa de los desechos de la mandarina (gabazo), quienes reportan una concentración óptima de biomasa de 100 mg/L.

Con respecto al ensayo que se realizó de agua y suelo contaminados se observó que a los 7 días de incubación se removió el 100 %, en ambas muestras. Esto coincide con estudios previamente analizados por diferentes investigadores, utilizando diferentes biomásas [3, 8,9 10, 11, 12, 15, 16, 20, 21,22].

CONCLUSIONES

La biomasa analizada tiene la capacidad de remover eficientemente Cr (VI) en solución, y es por esta característica que puede ser usada en la descontaminación de efluentes industriales conteniendo dicho metal, por lo que la aplicación de esta tecnología presenta un gran potencial para la eliminación de éste; además de que la biomasa es natural, fácil de obtener y transportar en grandes cantidades.

REFERENCIAS

Vitti, C, Pace A, Giovanneti L. Characterization of Cr(VI) resistant bacteria isolated from Chromium-contaminated soil by tannery activity. *Current Microbiology*. 46:1-5, 2003.

Cotton F, Wilkinson G. *Advanced Inorganic Chemistry*, 4a Ed. Chichester, Uk; John Wiley&Sons. 121. 1980.

Cervantes C, Campos-García J, Devars S, Gutiérrez-Corona F, Loza-Tavera H, Torres-Guzmán J.C, Moreno-Sánchez, R. Interactions of chromium with microorganisms and plants, *FEMS Microbiology Review*. 25, 333-347. 2001.

Razzak S.A., Faruque M.O., Alsheikh Z., Alsheikhmohamad L., Alkuroud D., Alfayez A., Zakir-Hossain S.M., Mohammad M. & Hossain M.M. 2022. A comprehensive review on conventional and biological-driven heavy metals removal from industrial wastewater. *Environmental Advances*. 7(1001689): 1-26. <https://doi.org/10.1016/j.envadv.2022.100168>

Pertile E, Dvorský T, Václavík V. & Heviánková S. 2021. Use of Different Types of Biosorbents to Remove Cr (VI) from Aqueous Solution. *Life*. 11(240): 1-22. <http://doi.org/10.3390/life11030240>

Moore D. 2020. A biotechnological expansion of shellfish cultivation could permanently remove carbon dioxide from the atmosphere. *Mexican Journal of Biotechnology*. 5(1): 1-10. <https://doi.org/10.29267/mxjb.2020.5.1.1>

Petros P., Heilweck M. & Moore D. 2021. Saving the Planet with Appropriate Biotechnology: 5. An Action Plan. *Mexican Journal of Biotechnology*. 6(2): 1-60. <https://doi.org/10.29267/mxjb.2021.6.2.1>

Boakye P., Ohemeng-Boahen G., Darkwah L, Sokama-Neuyam Y.A., Appiah-Effah E., Oduro-Kwarteng S., Osei B.A., Asilevi P.J. & Woo S.H. 2022. Waste Biomass and Biomaterials Adsorbents for Wastewater Treatment. *Green Energy and Environmental Technology*. 2022(0): 1–25. <https://doi.org/10.5772/geet.05>

Pacheco-Castillo N.C., Cárdenas-González J.F., Moctezuma-Zárate M.G., Martínez-Juárez V.M., Rodríguez-Pérez A. & Acosta Rodríguez I. 2017. Removal of chromium (VI) in aqueous solution by oat biomass (*Avena sativa*). *Mexican Journal of Biotechnology*. 2(2): 196-205. <https://doi.org/10.29267/mxjb.2017.2.2.196>

Kebede A., Kedir K., Melak F. & Girma-Asere T. 2022. Removal of Cr(VI) from Aqueous Solutions Using Biowastes: Tella Residue and Pea (*Pisum sativum*) Seed Shell. *Hindawi Scientific World Journal*. Vol. 2022, Article ID 7554133, 12 pages <https://doi.org/10.1155/2022/7554133>

Prokopov T., Nikolova M., Taneva D., Petkova N. 2022. Removal of Chromium (VI) from aqueous solution by extracted onion processing waste. *Studii și Cercetări Științifice Chimie și Inginerie Chimică, Biotehnologie, Industrie Alimentară*. 22(4): 399-410. ISSN 1582-540X

12. Rodríguez-Pérez A., Pacheco-Castillo N., Tovar-Oviedo J., Martínez-Juárez V.M., Acosta-Rodríguez I., Muñoz-Morales A. & Cárdenas-González J.F. 2022. Remoción de Cromo (VI) en solución acuosa por la biomasa modificada de la cáscara de arroz (*Oriza sativa* L.). *Tecnología y Ciencias del Agua*. Instituto Mexicano de Tecnología del Agua. 13(3): 478-502. DOI: 10.24850/j-tyca-2022-03-10.

Greenberg A.E., Clesceri L.S. & Eaton A.D. 1992. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, Washington, DC, USA, 18th edition. 3.58-3.60.

Verma A, Chakraborty S, Basu J.K. Adsorption study of hexavalent chromium using tamarind hull-based adsorbent.

Pérez A, Meseguer Zapata V, Ortuño J.F., Aguilar M, Sáez J, Lloréns M. Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption onto orange waste. *Journal of Hazardous Materials*. 139, (1), 122-131. 2007.

Sarin V, Pant K.K. Removal of chromium from industrial waste by using eucalyptus bark. *Bioresource Technology*. 97, 15-20. 2006.

Agarwal G.S, Kumar H, Chaudari S. Biosorption of aqueous chromium (VI) by *Tamarindus indica* seeds. *Bioresource Technology*. 97, 949-956. 2006.

Popuri S.R, Jammala A, Naga Suresh K.V, Abuburi K. Biosorption of hexavalent chromium using tamarind (*Tamarindus indica*) fruit shell-a comparative study. *Journal of Biotechnology*. 10(3), 358-367. 2007.

Kratochvil D, Volesky B. Advances in the biosorption of heavy metals. *TIBTECH*. 16, 291-300. 2006.

Sharma D.C, Forster C.F. A preliminary examination into the adsorption of hexavalent chromium using low-cost adsorbents. *Bioresource Technology*. 47, 257-264. 2004.

Dakiki M, Khamis M, Manassra A, Mereb M. Selective adsorption of chromium (VI) in industrial wastewater using low cost abundantly adsorbents. *Advances in Environmental Research*. 6, 533-540. 2002.

Rollinson C.L. Chromium, molybdenum and tungsten, in: T. Dickson (ed), *Comprehensive Organic Chemistry*, 3a. ed. Pergamon Press, Oxford, UK, pp. 691-694. 1973.

Gadd G.M, Griffiths A.J. Effect of copper on morphology of *Aureobasidium pullulans*. *Transactions of the British Mycological Society*. 74(2), 387-392. 1980.

Acosta-Rodríguez I, Martínez-Pérez R, Cárdenas-González J.F, Moctezuma-Zarate M.G, Martínez-Juárez V.M. Hexavalent Chromium Removal by *Litchi chinensis* Sonn Peel. *American Journal of Biochemistry and Biotechnology*. 8, (1), 7-13. 2012.

Acosta-Rodríguez I, González- Sánchez H.M, Moctezuma-Zárate M.G, Cárdenas-González J.F, Martínez-Juárez V.M. Remoción de Cromo (VI) en solución por la biomasa de la cáscara de naranja (*Citrus sinensis* Osbeck). *Tlatemoani*. 1-17. 2012.

Wittbrodt P.R, Palmer C.D. Effect of temperature, ion strength, background electrolytes, and Fe (III) on the reduction of hexavalent chromium by soil humic substances. *Environmental Science Technology*. 30, (8), 2470-2477. 1996.

Bai R.S, Abraham T.E. Biosorption of Cr (VI) from aqueous solution by *Rhizopus nigricans*. *Bioresource Technology*. 79, 73-81. 2001.

Zubair A, Bhatti H.N, Hanif M.A, Shafiqat F. Kinetic and equilibrium modeling for Cr (III) and Cr (VI) removal from aqueous solutions by *Citrus reticulata* waste biomass. *Water, Air and Soil Pollution*. 191, 305-318. 2008.

Acosta-Rodríguez I, Coronado-Quintero E, Cárdenas-González J.F, Tovar-Oviedo J, Martínez-Juárez V.M. Hexavalent Chromium Removal by *Citrus reticulata* shell. Journal of Natural Sciences. 1(1), 29-39. 2013.

Ramírez-Ramírez R, Calvo-Méndez C, Avila-Rodríguez M, Lappe P, Ulloa M, Vázquez-Juárez R, Gutiérrez-Corona J.F. Cr(VI) reduction in a Chromate-resistant strain of *Candida maltose* isolated from the leather industry. Antonie van Leeuwenhoek. 85, 63-68. 2004.

Ahemad M. Bacterial mechanisms for Cr(VI) resistance and reduction: an overview and recent advances. Folia Microbiologica. 59, 321–332. 2014.