

EVALUACIÓN DE RESIDUOS AGROINDUSTRIALES COMO BIOFILTROS: REMOCIÓN DE CR (VI) EN EFLUENTES DE CURTIEMBRES SINTÉTICOS

EVALUATION OF AGROINDUSTRIAL WASTE AS BIO-FILTERS: REMOVAL OF CR (VI) IN TANNERY SYNTHETIC EFFLUENTS

AVALIAÇÃO DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS COMO BIO-FILTROS: REMOÇÃO DE CR (VI) EM CURTUME ÁGUAS RESIDUAIS SINTÉTICAS

TATIANA ANDREA DÁVILA-MARTINEZ¹, NAZLY EFREDIS SANCHEZ-PEÑA^{2,3}, DARWIN ANDRÉS ORDOÑEZ-
ERAZO⁴, JEFFERSON FABIAN MUÑOZ-LÓPEZ⁴, RICARDO BENITEZ-BENITEZ⁵

RESUMEN

Se estima que el 85% de los insumos químicos usados por las industrias de curtiembres europeas para producir 1000 kg de cuero crudo se vierten a los afluentes de recurso hídrico en forma de contaminantes, entre ellos el Cromo VI (Cr (VI)), un compuesto tóxico de fácil adsorción. En este sentido, el presente trabajo estudia la remoción de Cr (VI) en solución acuosa sintética preparada a partir de la concentración detectada en una muestra de vertimientos de curtiembres (Cr (VI): 32,6 mg/kg). Para ello, mediante ensayos Batch, se dispusieron

Recibido para evaluación: 30 de Noviembre de 2016. **Aprobado para publicación:** 10 de Marzo de 2017.

- 1 Universidad del Valle, Instituto CINARA, Grupo de Investigación en Saneamiento Ambiental (GISAM), Grupo de Investigación en Estudios Ambientales (GEA), Ingeniera Ambiental, Popayán, Colombia.
- 2 Universidad del Cauca, Departamento de Ingeniería Ambiental y Sanitaria, Grupo de Investigación en Ingeniería Ambiental (GIIA), PhD en Ingeniería Química y Medio Ambiente, Popayán, Colombia.
- 3 Corporación Universitaria Autónoma del Cauca, Facultad de Ciencias Ambientales y Desarrollo Sostenible, Grupo de Investigación Tecnología y Ambiente (GITA), Ph.D. en Ingeniería Química y Medio Ambiente, Popayán, Colombia.
- 4 Corporación Universitaria Autónoma del Cauca, Facultad de Ciencias Ambientales y Desarrollo Sostenible, Ingeniero Ambiental y sanitario, Popayán, Colombia.
- 5 Universidad del Cauca, Grupo de investigación de productos naturales (QPN), PhD en Ciencia y Tecnología de Alimentos, Popayán, Colombia.

Correspondencia: nsanchez@unicauca.edu.co

cinco filtros a escala de laboratorio empacados con cáscara de plátano (*Musa AAB*) y naranja (*Citrus sinensis*) (Fa: 100% naranja, Fb: 70% naranja/30% plátano, Fc: 50% naranja/50% plátano, Fd: 30% naranja/70% plátano y Fe: 100% plátano). El filtro con mejor desempeño en términos de bioadsorción de Cr (VI) fue Fd. Dicho filtro mostró una eficiencia de remoción del 93%, comparado a Fa: 73%, Fb: 90%, Fc: 86% y Fe: 82%. Por otra parte, las constantes de adsorción estimadas en este estudio se encuentran entre 96-132 mg Cr (VI)/g_{adsorb}. Por tanto, los bioadsorbentes combinados con plátano y naranja podrían ser altamente recomendados para la remoción de Cr (VI) en efluentes de curtiembres.

ABSTRACT

*In order to produce 1000 kg of leather, it is estimated of 85% of chemical input, used by European tanning plants, is discharged as contaminant. Among of them, Cr (VI), this is a toxic compound of easy adsorption. In that sense, the present work is focused on the removal of Cr (VI) in synthetic solution prepared from Cr (VI) estimated concentration found in wastewater sample discharged by tanning industries (Cr (VI): 32,6 mg/kg). Thus, five filters packed with orange (*Citrus sinensis*) and plantain (*Musa AAB*) peels were used in laboratory scale (Fa: 100% orange, Fb: 70% orange/30% plantain, Fc: 50% orange /50% plantain, Fd: 30% orange /70% plantain y Fe: 100% plantain). The main results show that among filters with the best performance in adsorption was Fd. Such filter had a removal efficiency of 93%, compare to Fa: 73%, Fb: 90%, Fc: 86% y Fe: 82%. Additionally, the adsorption constants found were between 96 and 132 mg Cr (VI)/g_{adsorb}. Therefore, the combined bio-adsorbents (plantain/orange peels) could be highly recommended for Cr (VI) removal in tanning effluents.*

RESUMO

*Na indústria de curtume, estima-se que 85% dos insumos químicos utilizados na produção de 1000 Kg de couro cru são descarregados aos afluentes hídricos na forma de poluentes, como é o caso do Cromo VI (Cr (VI)), conhecido pela a sua natureza tóxica e de fácil absorção. Neste sentido, O objectivo desta pesquisa foi estudar a remoção de Cr (VI) em solução sintética preparada a partir da concentração estimada de Cr (VI) encontrada em amostras de águas residuais descarregadas pelas indústrias de curtumes (Cr (VI): 32,6 mg/kg). Assim, cinco filtros foram desenhados em escala para ser usados no laboratório sendo posteriormente embalados em casca de banana (*Musa sp. AAB*) e laranja (*Citrus sinensis*) (Fa laranja 100%; Fb: 70% de laranja/30% banana; Fc: laranja 50%/50% de banana; Fd: 30% de laranja/banana; e Fe 70%/100% de banana). Os resultados mostraram que o filtro que apresentou melhor desempenho, em termos de bio-adsorção de Cr (VI) foi o Fd, refletido numa eficiência de remoção de 93%, comparado com os filtros Fa: 73%, Fb: 90%, Fc: 86% e Fe: 82%. Além disso, as constantes de absorção, estimadas neste estudo, se encontraramse numa faixa entre 96 - 132 mg de Cr (VI)/g_{absorvidos}. Por tanto, os bio-adsorventes misturados com banana e laranja podem ser muito bem recomendados para a remoção do Cr (VI) nos efluentes de curtumes.*

PALABRAS CLAVE:

Biofiltro, Cromo VI, Cáscaras de plátano (*Musa AAB*) y naranja (*Citrus sinensis*), Metales pesados.

KEY WORDS:

Bio-filters, Chromium VI, Orange (*Citrus sinensis*) and plantain (*Musa AAB*) peels, Heavy metals.

PALAVRAS-CHAVE:

Bio-filtro, Cromo (VI), Casca de laranja (*Citrus sinensis*), Casca de banana (*Musa AAB*), Metais pesados.

INTRODUCCIÓN

Actualmente, se evidencia un aumento progresivo de la presencia de metales pesados en aguas residuales procedentes de amplios usos industriales que han afectado la calidad del recurso hídrico [1]. De ahí, el aumento del riesgo ambiental y a la salud debido a la toxicidad y persistencia de metales pesados tales como Cr (VI), Hg⁺, Ni₂O₃, CuO, Cd, entre otros. [2-12]. En el caso específico del Cr (VI), este se comporta como un elemento tóxico con efectos nocivos, que penetra rápidamente cualquier vía de exposición hasta llegar a los glóbulos rojos, hígado, bazo, riñón, tejidos blandos y huesos afectando principalmente sistemas digestivo, respiratorio, urinario y la piel [2-13].

La Agencia Internacional de Investigación en Cáncer (IARC por su sigla en inglés) de Estados Unidos, clasifica el cromo hexavalente como un agente potencialmente cancerígeno que modifica el proceso de transcripción del ADN y causa anomalías cromosómicas [5,14]. Igualmente, la Agencia para Sustancias Tóxicas y Registro de Enfermedades (ATSDR por su sigla en inglés) menciona que dentro de los efectos de exposición prolongada a Cr (VI) en ambientes ocupacionales se incluye cáncer de pulmón, siendo éste la fuente principal del aumento en la tasa de incidencia de esta enfermedad [15].

Como lo reporta *International Development Association of Chromium*, hasta el año 2009, la producción mundial de cromo fue cercano a 19 millones de toneladas, de los cuales países como Sur África aportaron el 33% de la producción, Kazakhstán 17%, India 20% y Brasil, Finlandia, Omán, Rusia y Turquía contribuyeron juntos en 21%; el porcentaje restante (9%) lo aportaron 12 países productores pequeños. Alrededor del 90 % de esta producción de cromo se usa en la industria metalúrgica y 5% en la industria de curtientes, el cuidado de la madera y los enchapados [16]. En Colombia, las principales actividades industriales con exposición a Cr (VI) son el refinado de cromo, la industria cementera, las artes gráficas y la industria del cuero y calzado [17]. Aplicando esta última actividad, se calculan en el país alrededor de 800 empresas dentro de las cuales algunos de los procesos siguen siendo artesanales, con alta exposición ocupacional, alta exposición a Cr (VI), poca protección e inadecuada disposición y manejo de residuos [18,19].

Lo anterior, se detalla en los procesos que se requieren para el tratamiento de las pieles. Según la IPCC, las industrias europeas del curtido de pieles requieren aproximadamente 500 kg de productos químicos para producir 1000 kg de cuero crudo, aprovechando únicamente 15% del peso total. Se estima que un 85% de ellos no se incorporan en el producto final, lo cual genera residuos sólidos y efluentes con concentraciones elevadas de Cr (VI) [20]. Esto crea la necesidad de tratar los efluentes contaminados por las industrias y mantener las concentraciones de metales pesados en las descargas conforme a los límites legales permitidos de cada país.

Así mismo, diversas tecnologías y métodos se han propuesto y desarrollado para hacer más eficiente la remoción de metales pesados de los vertimientos industriales. Sin embargo, algunas de las desventajas asociadas han sido los costos elevados, disposición y almacenaje, alta producción de lodos y compuestos tóxicos derivados [21]. De ahí, la necesidad en desarrollar nuevas tecnologías y métodos que contribuyan al control ambiental de los efluentes de curtientes, y logren extraer los metales contaminantes presentes en las aguas residuales.

Los métodos y tratamientos habituales son diversos y garantizan la capacidad de remoción; sin embargo, existiendo la posibilidad de reducir costos sin sacrificar eficiencias de remoción, se recurre a métodos o tecnologías económicas y eficaces con bio-adsorbentes, como los que propone esta investigación. Estudios previos han presentado resultados de bioadsorción de metales pesados empleando materiales biológicos. Entre algunos de ellos está: cascarilla de arroz [22], cascarilla de café [23], cáscara de papa [24], quitosan de camarón [25], cenizas volantes y catalizador FCC (Catalizador gastado craqueo catalítico) [26, 27], corteza de papaya [28], cáscara de huevo [29], cascarilla de garbanzo [30], cortezas de plátano (*Musa AAA*) [31] y cortezas de naranja (*Citrus sinensis*) [15]. Todos con eficiencias de remoción de metales pesados en rangos de 70 a 98%.

Dado a que los anteriores bioadsorbentes han logrado remover concentraciones significativas de metales pesados como cadmio, cobre, zinc, níquel, cobalto, hierro, plomo y cromo [22, 24, 32], el presente estudio propuso emplear dos tipos de cortezas como bioadsorbentes: la corteza de plátano (*Musa balbisiana*) [31] y de naranja (*Citrus sinensis*) [33] y en la

remoción de Cr (VI) de aguas procedentes de curtido de cuero. Esto, debido a la alta producción de plátano macho en el país y el potencial aprovechamiento de las cascaras de plátano, poco explorado en tecnologías de tratamiento de aguas residuales, en comparación al banano, que aunque forman parte de la misma especie (plátano macho: *Musa Balbisiana*, banano: *Musa Cuminata*), su composición química difiere [34].

En este contexto, el aporte significativo del presente estudio corresponde a la evaluación de la cáscara de plátano, poco estudiado por ser una biomasa no tan conocida mundialmente como la cáscara de banano, pues su producción se limita a zonas tropicales. Para lograrlo, el propósito de este estudio fue evaluar la capacidad de remoción de Cr (VI), metal pesado presente en los vertimientos de las plantas de curtido de cuero en Belén-Nariño, frente a la capacidad de adsorción de biomasa usando la cáscara de plátano y naranja [35,36,37,38], dos productos ampliamente cultivados en Colombia. Para analizar el efecto de sus combinaciones (Fa, Fb, Fc, Fd y Fe) en la remoción de Cr (VI), se realizaron ensayos en reactores Batch a escala de laboratorio controlando factores como la temperatura, pH, diámetro del adsorbente, peso inicial del adsorbente y concentración inicial de Cr (VI) [7, 13]. El conocimiento generado en este estudio aporta alternativas de bioadsorbentes de fácil acceso pero poco explorados, en el caso del plátano macho, para el tratamiento de efluentes industriales y la disminución de carga contaminante con metales pesados.

MÉTODO

Los materiales e insumos químicos para este estudio fueron de grado analítico. Se tomó y analizó una muestra del punto de vertimiento en los efluentes en la quebrada Mocondino, ubicada en Belén, Nariño (1.5955° N, 77.0164° W). Municipio destacado por su alta producción en cueros y pieles a nivel nacional. Este procedimiento se realizó con base en el instructivo para toma de muestras de aguas residuales de IDEAM.

Preparación de solución de Cr (VI)

En cuanto a la preparación de la solución madre, el método estandarizado 7196^a de la agencia de protección ambiental (EPA, por sus siglas en inglés) guio el procedimiento. Se empleó 10 mL de Difenilcarbazida al 0,5% como lo sugiere el método y se disolvió en 10 mL de acetona para prepararla. Posteriormente, se aforó 100

mL de ácido sulfúrico concentrado en un balón aforado de 200 mL con agua destilada. Finalmente, se usaron 252,4 mg de dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) (Merck) y 2,5 mL de HNO_3 (Merck) hasta aforar un matraz de 3L con agua destilada y ajustar un pH 1,5 medido en un pH- metro (PCSTESTr 35 multiparámetro).

Preparación del bioadsorbente

Las cáscaras de plátano y naranja fueron recolectadas en la plaza de mercado del barrio Bolívar en la ciudad de Popayán (2.4448° N, 76.6147° W) y fueron preparadas con base en los procedimientos sugeridos por [35] en las siguientes etapas: selección de la biomasa, limpieza, secado, reducción y clasificación por tamaños.

Se seleccionó el material bioadsorbente teniendo como requisito el mejor estado de la biomasa lejos de la descomposición. Las cortezas fueron lavadas con agua destilada a temperatura ambiente de 23°C para remover polvo adherido y componentes solubles como taninos, resinas, reducir azúcar y colorantes. Una vez limpias, las cortezas se sometieron al proceso de secado a 120°C durante 12 h hasta obtener un peso constante de los bioadsorbentes de 300 g. Finalmente, a estos se les redujo el tamaño del material pulverizando la biomasa empleando morteros y el polvillo fino derivado de la pulverización se conservó en frascos de vidrio color ámbar a temperatura ambiente.

Ensayos de adsorción Batch

Las dinámicas de adsorción de Cr (VI) con cáscaras de naranja y plátano fueron analizadas empleando reactores Batch de acuerdo a lo sugerido en la literatura [31,39]. 1 kg de cada corteza fue puesto en cada bioreactor con estructura cilíndrica de Policloruro de vinilo de diámetro 0,1 m y altura 0,5 m. Los experimentos de bio-adsorción se realizaron durante un tiempo de retención de 2 h a un pH de 1,5. Finalmente, se tomó una muestra de 50 mL para determinar concentración del Cr (VI) recuperado.

Determinación concentración cromo VI

Para cuantificar Cr (VI) a la salida de los bioreactores Batch a escala de laboratorio se aplicó el método espectrofotométrico descrito en [39] usando un espectrofotómetro SHIMADZU de 1 cm de camino óptico. Para ello, se preparó una recta de calibración con soluciones estándar en el rango de concentraciones entre 3 y 75 mg/L obteniendo un coeficiente de correlación

de 0,982. Los experimentos realizados en cada biofiltro (unidad experimental) se hicieron por triplicado y los resultados reportados son el promedio de todas las mediciones. El intervalo de confianza (IC) en todos los casos está entre 2 y 11. Para determinar la concentración de Cr (VI) recuperado luego del tiempo de adsorción en cada birreactor, se extrajo una muestra de 50 mL y se aplicó 0,5 mL de ácido sulfúrico. Posteriormente, se calculó la concentración de Cr (VI) adsorbida a partir del balance de masa y se determinó el coeficiente de adsorción de cada bioadsorbente utilizando para ello la expresión matemática indicada en la (Ec. 1):

$$Y = a_0 + \sum_{i=1}^n a_i x_i + \sum_{i=1}^n a_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=2}^n a_{ij} x_i x_j \quad (\text{Ec. 1})$$

Dónde C_o y C_f son las concentraciones iniciales y finales de Cr (VI) en la disolución expresadas en mmol/L, V_o y V_c es el volumen en L de la solución y m (g) es la masa inicial del bioadsorbente empleada en los ensayos. La eficiencia de remoción de Cr (VI) puede ser calculada como lo reporta [28], usando la (Ec. 2):

$$\text{IPA} = 100 \left(\frac{\text{AC} - \text{AA}}{\text{AC}} \right) \quad (\text{Ec. 2})$$

El tratamiento de los datos se realizó a través de herramientas estadísticas que se presentan en la sección posterior, usando el software SPSS versión 21.

RESULTADOS

Estudio de la eficiencia de remoción de Cr (VI) usando cáscara de plátano y naranja

Con el objetivo de determinar la normalidad de los resultados de eficiencia de remoción de Cr (VI), se usó la prueba de Shapiro-Wilk, con un nivel de significancia de (0,05). Para ello se calculó un P valor (Pv) para cada uno de los grupos de tratamiento (Fa, Fb, Fc, Fd y Fe). Los valores de Pv se encuentran entre 0,249 y 0,776, por lo tanto, se concluye que los datos presentan normalidad.

En la Figura 1 se muestran las medianas y los extremos de los porcentajes de remoción de Cr (VI) mediante un diagrama de cajas y bigotes. Estos datos son obtenidos para los 5 filtros con cascarillas y fue calculado usando muestras por triplicado. La concentración inicial de Cr (VI) fue de 32,6 ppm para el agua residual

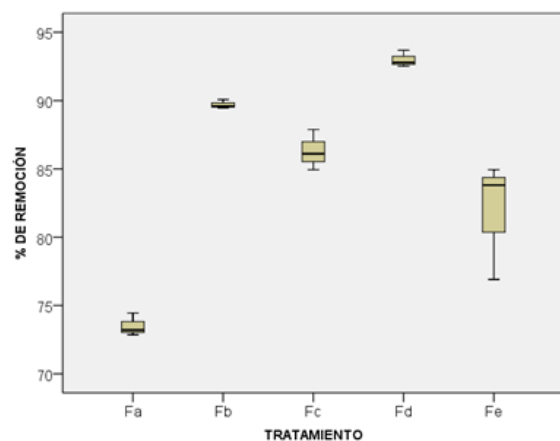
sintética de entrada en todos los tratamientos y las concentraciones finales llegaron hasta valores entre 2,0 ppm y 8,8 ppm lo que corresponde a medianas con remociones entre el 73% y 93%.

El diagrama de cajas no reportó valores atípicos (Figura 1), en otras palabras, ningún dato es reportado por fuera de los límites de los bigotes. Las dimensiones de las cajas son reducidas, excepto para el reactor Fe donde los datos presentan mayor dispersión con un IC de ± 11 . Igualmente en este caso los extremos de los bigotes con el valor máximo y mínimo de remoción son más amplios. En todos los casos la mediana es mayor para el tratamiento Fd seguido de Fb y muestran las menores dispersiones de los datos además de Fa.

A partir de este análisis en conjunto se observa que, en orden descendente, las combinaciones de bioadsorbentes más eficientes fueron $Fd > Fb > Fc > Fe > Fa$. De esta manera, la mayor presencia de plátano en la mezcla eliminó casi en su totalidad el Cr (VI) del agua residual sintética típica presente en el efluente de curtiembres.

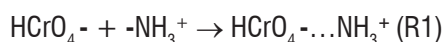
El biofiltro con un porcentaje de remoción más bajo corresponde a Fa ($73\% \pm 2,1$ IC). Resultados similares se han reportado por Pelhivan et. al. 2012 [35] en un estudio de bioadsorción de Cr (VI) usando naranja de Luisiana (*Osage orange*), donde se analizó el tiempo de contacto, pH, concentración inicial de contaminante y cantidad de bioadsorbente. Ellos encontraron una remoción de 78 % para la cáscara de naranja con pH similar al del presente trabajo. A partir de esos resultados explican que los grupos carboxilos (COOH),

Figura 1. Diagrama de cajas para los resultados de remoción de Cr (VI).



como el presente en la lignina, fueron los principales encargados de la sorción de Cr (VI), además de otros compuestos polifenólicos que contienen oxígeno con enlaces alcohólicos (OH) y grupos carbonilo (C=O). Adicionalmente, mencionan que dicho fenómeno de adsorción es facilitado por valores bajos de pH que protonan los centros activos y hace que HCrO_4^- , principal especie de Cr (VI) en solución, se absorba más fácilmente. Estos principios son mencionados también por [36,37,38,39,40]. Annadurai, Juang y Lee 2003 [41] en sus estudios sobre la adsorción de metales pesados usando bioadsorbentes muestran imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) de la cáscara de naranja y banana, encontrando que tienen una alta porosidad y por tanto pueden tener una alta posibilidad de adsorción del metal en conjunto.

Memon *et al.*, (2009) [37] reporta que además de la adsorción mediada por los grupos carboxilo, alcoholes y grupos carbonilo, la piel del banano presenta un fenómeno de adsorción en donde el grupo amino de las proteínas juega un papel muy importante, como lo muestra la reacción (R1). En este caso, las fuerzas electrostáticas de atracción desempeñan un papel importante entre la carga positiva del adsorbente y la negativa del contaminante. Adao *et al.*, (2005) [38] detectaron aminas bioactivas en el plátano como la espermidina, putrescina y serotonina que podrían favorecer la dinámica de adsorción en la cáscara de plátano y sustentar los mayores porcentajes de remoción de este en las mezclas.



Cabe anotar que el Cr (VI) adsorbido puede ser reducido hasta Cr (III) por agentes reductores presentes en la superficie de la cascarilla.

Ahmed *et al.*, (2016) [42], Anhwange *et al.*, (2009) [43] y Tejada *et al.*, (2014) [44] muestran la composición química de la cáscara de banano/plátano y naranja. El contenido de celulosa, hemicelulosa y lignina en todos los casos es mayor en la cáscara de plátano con 21%, 8% y 18%, respectivamente, comparado con 13%, 6% y 7% de la piel de la naranja. Entre la cáscara de plátano y banano, los contenidos son similares excepto en la lignina donde el plátano tiene un 11% más de contenido. Como se mencionó con anterioridad, estos compuestos orgánicos tienen enlaces que actúan en la adsorción de metales. Una razón adicional que podría explicar la mayor remoción de Cr (VI) en presencia cáscara de plátano.

Happi-Emaga *et al.*, 2007 [34] realizaron el estudio de la composición química de 6 variedades de cáscaras de banano y plátano, el banano de postre (*musa AAA*), plátano macho (*musa AAB*), plátano de cocina (*musa ABB*) e híbrido (*AAAB*) en tres estados de maduración para explorar su potencial aplicación. Estos autores encontraron que la composición química de las variedades no cambian de manera considerable y contienen un importante contenido en fibra, proteínas y aminoácidos (mayor en plátano que en banano) y ácidos grasos poli-insaturados [34]. En este sentido, se esperaría que la dinámica de adsorción de las biomasa sea similar, con una ligera ventaja del plátano que contiene una mayor cantidad de lignina, como se mencionó anteriormente

Para determinar si existe diferencias significativas en el porcentaje de remoción en al menos un grupo de tratamiento se usó ANOVA de un factor con un nivel de significancia de 0,05. Para ello se analizó el triplicado de la remoción de Cr (VI) de cada tratamiento. Los resultados muestran un $P_v(0,000) < 0,05$ y $F: 38,702$, por tanto existen diferencias significativas entre los grupos de tratamientos.

Para identificar cuáles grupos son diferentes entre sí comparando por parejas, se aplica la prueba de Tukey HSD. En el cuadro 1 se muestra la diferencia de las medias aritméticas de los tratamientos (Fa, Fb, Fc, Fd y Fe) (nivel de significancia de 0,05). El valor de la diferencia (VD) o HSD para Tukey de los datos es 5,7. Todo número en el cuadro 1 superior a VD, independiente del signo que tenga, muestra una diferencia significativa.

A partir de la Figura 1 fue posible observar que la mezcla de biomasa que removió mayor cantidad de Cr (VI) fue Fd, pero como se observa en el cuadro 1 este tratamiento no es significativamente diferente del Fb. En tal caso, las dos relaciones son igualmente eficientes para remover el metal. Este último tratamiento (Fb), a

Cuadro 1. Interacción entre pareja de tratamientos usando la prueba de Tukey HSD.

Tratamientos	Fa	Fb	Fc	Fd	Fe
Fa		-16,2	-12,8	-19,5	-8,4
Fb	16,2		3,4	-3,3	7,8
Fc	12,8	-3,4		-6,7	4,4
Fd	19,5	3,3	6,7		11,1
Fe	8,4	-7,8	-4,4	-11,1	

su vez, no tiene diferencia significativa con respecto al Fc, que tampoco muestra diferencia con Fe. Finalmente se observa que el tratamiento Fa (cáscara de naranja) es significativamente diferente en la remoción de Cr (VI) y corresponde al tratamiento menos eficiente.

Con esto se puede deducir que todos los tratamientos aquí considerados son eficientes, excepto cuando se usa exclusivamente naranja. Esto es independiente incluso del porcentaje de mezclas de cáscaras.

Estudio de las biomásas considerando su capacidad de adsorción en equilibrio

El parámetro más importante para determinar la capacidad de un adsorbente corresponde al coeficiente de adsorción. Algunos estudios han analizado la capacidad de retención de Cr (VI) para diferentes biomásas en términos del valor de equilibrio de adsorción para diferentes tipos de bioadsorbentes [35,37,45], [45]. Estos valores calculados en el presente estudio se muestran en el cuadro 2 junto con los reportados en la literatura para otros bioadsorbentes. Dichos estudios han sido llevados a cabo en ambientes ácidos con pH entre 1 y 2,5, con tiempos de adsorción entre 10 a 120 min y temperatura ambiente, además empleando reactores tipo Batch.

El coeficiente de bioadsorción del presente trabajo para Fe es similar al de cascarilla de garbanzo reportado por Sud *et al.*, (2008) [45]. En un segundo

Cuadro 2. Comparación de coeficientes de adsorción en equilibrio de Cr (VI) en reactores tipo Batch.

Parámetros	qe (mg Cr-VI/gb)	Fuentes
N	29-48	[35]
P	132	[37]
CAG	92	[45]
QHC	154	[46]
CA	3,1	[47]
Fa	96	PT
Fb	117	PT
Fc	112	PT
Fd	121	PT
Fe	107	PT

N (cáscara de naranja),PT (presente trabajo), CAG (cascarilla de garbanzo),QHC (quitosan de camarón), cascarilla de arroz (CA), P (cascarilla de plátano).

grupo se encuentra quitosan de camarón que exhibe una bioadsorción similar a la mezcla naranja-plátano (50:50). En todos los casos el quitosan de camarón tiene un mayor coeficiente de bioadsorción, seguido de los coeficientes de la cascarilla de plátano y sus mezclas y finalmente la cáscara de naranja y arroz. Este fenómeno se debe posiblemente a lo explicado en el apartado anterior.

CONCLUSIONES

El presente estudio presenta evidencias adicionales de la capacidad de adsorción de metales pesados de dos tipos de materiales, la cáscara de plátano y naranja.

El orden descendente, la mayor remoción de bioadsorbentes fue $Fd > Fb > Fc > Fe > Fa$. En este sentido, una mayor presencia de plátano en la mezcla removió casi en su totalidad el Cr (VI) del agua residual sintética típica presente en el efluente de curtiembres (% R: 93 %). Esto podría estar ligado a la composición bioquímica de la cáscara de plátano y banano con mayor contenido de celulosa, hemicelulosa, lignina y fibra cruda, además de compuestos con grupos aminos. Adicional a ello, las dos cascarillas presentan alta porosidad lo que puede promover una mayor remoción en conjunto.

Estadísticamente se comprobó que todos los tratamientos aquí considerados son eficientes y no presentan una diferencia significativa, excepto cuando se usa exclusivamente naranja.

Los coeficientes de bioadsorción (q_e) del plátano y sus combinaciones son las más altas en comparación con otras biomásas reportadas en la literatura, por lo que representa una prometedora alternativa para estudios de remediación a escala piloto.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Grupo de Química de Productos Naturales, Centro Internacional de Agricultura Tropical, CIAT-Sede Palmira, al Sistema General de Regalías (SGR) y al proyecto Red de formación del Talento Humano para la innovación social y productiva en el departamento del Cauca (InnovAcción-Cauca). Adicionalmente, se agradece a la Universidad del Cauca por su apoyo en la realización y publicación del presente estudio.

REFERENCIAS

- [1] CHOWDHURY, S., MAZUMDER, M.A.J., AL-ATTAS, O. and HUSAIN, T. Heavy metals in drinking water: Occurrences, implications, and future needs in developing countries. *Science of the Total Environment*, 569, 2016, p. 476–488.
- [2] EAGLES-SMITH, C.A. *et al.* Mercury in western North America: A synthesis of environmental contamination, fluxes, bioaccumulation, and risk to fish and wildlife. *Science of the Total Environment*, 568, 2016, p. 1213–1226.
- [3] REBELO, F.M. and CALDAS, E.D. Arsenic, lead, mercury and cadmium: Toxicity, levels in breast milk and the risks for breastfed infants. *Environmental Research*, 151, 2016, p. 671–688.
- [4] IZADYAR, A., AL-AMOODY, F. and ARACHCHIGE, D.R. Ion transfer stripping voltammetry to detect nanomolar concentrations of Cr (VI) in drinking water. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 782, 2016, p. 43–49.
- [5] LEE, S.M., LALCHHINGPUUI, L. and TIWARI, D. Synthesis of functionalized biomaterials and its application in the efficient remediation of aquatic environment contaminated with Cr (VI). *Chemical Engineering Journal*, 296, 2016, p. 35–44.
- [6] REDDY, K.S. Global Burden of Disease Study 2015 provides GPS for global health 2030. *The Lancet*, 388(10053), 2016, p. 1448–1449.
- [7] THE LANCET. GBD 2015: from big data to meaningful change. *The Lancet*, 388(10053), 2016, p. 1447.
- [8] WIERGOSZ-KOWALEWSKA, R. and TOKARZ, A. Modification of nickel accumulation in the tissues of the bank vole *Myodes glareolus* by chemical and environmental factors. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 134, 2016, p. 196–203.
- [9] HAQUE, M.A. Effects of specimen size and mix ratio on the nickel migration behavior of landfill waste mixed mortar. *Environmental Management*, 190, 2017, p. 290–301.
- [10] NADAL, M., ROVIRA, J., DÍAZ-FERRERO, J., SCHUHMACHER, M. and DOMINGO, J.L. Human exposure to environmental pollutants after a tire landfill fire in Spain: Health risks. *Environment International*, 97, 2016, p. 37–44.
- [11] YASMEEN, K., MIRZA, M.A., KHAN, N.A., KAUSAR, N., UR REHMAN, A. and HANIF, M. Trace metals health risk appraisal in fish species of Arabian Sea. *Springer Plus Journal*, 5, 2016, p. 1–7.
- [12] DAO, T.S., LE, V.N., BUI, B.T., DINH, K.V., WIEGAND, NGUYEN, C.T.S., DAO, C.T., NGUYEN, V.D., TO, T.H., NGUYEN, L.S.P., VO, T.G. and VO, T.M.C. Sensitivity of a tropical micro-crustacean (*Daphnia lumholtzi*) to trace metals tested in natural water of the Mekong River. *Science of the total environment*, 574, 2017, p. 1360–1370.
- [13] MCKENZIE, F., ZIETSMAN, A., GALUKANDE, M., ANELE, A., ADISA, C., CUBASCH, H., PARHAM, G., ANDERSON, B.O., ABEDI-ARDEKANI, B., SCHUZ, J., DOS SANTOS SILVA, I. and MCCORMACK, V. African Breast Cancer—Disparities in Outcomes (ABC-DO): protocol of a multicountry mobile health prospective study of breast cancer survival in sub-Saharan Africa. *BMJ Open*, 6, 2016, p. 11–39.
- [14] BELKHIRI, L., MOUNI, L., SHEIKHY NARANY, T. and TIRI, A. Evaluation of potential health risk of heavy metals in groundwater using the integration of indicator kriging and multivariate statistical methods. *Groundwater for Sustainable Development*, 4, 2017, p. 12–22.
- [15] AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY [Online]. 2016. Disponible: <http://www.atsdr.cdc.gov/>.
- [16] INTERNATIONAL CHROMIUM DEVELOPMENT ASSOCIATION (ICDA) [Online]. 2009. Available: http://www.icdacr.com/index.php?option=com_content&view=article&id=158:discover-chrome-mining&catid=66:general&Itemid=340&lang=en. [Accessed: 13-Nov-2016].
- [17] TÉLLEZ, J., CARVAJAL, M. y GAITÁN, A. Aspectos toxicológicos relacionados con la utilización del cromo en el proceso productivo de curtiembres. *Revista Facultad Medicina*, 52, 2004, p. 50–61.
- [18] COLOMBIA. MINISTERIO DE AMBIENTE Y DESARROLLO SOSTENIBLE. Diagnóstico nacional de salud ambiental. Bogotá (Colombia): 2012, 340 p.
- [19] UNITED STATES OF AMERICA. AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR). Exposure and Health Registries- Environmental Health Surveillance Branch. Atlanta (USA): 2009, 134 p.
- [20] INTEGRATED POLLUTION PREVENTION AND CONTROL (IPCC). Tanning of hides and skins. Industrial Emissions Directive 2010/75/EU. Sevilla (España): Institute for Prospective Technological Studies, Sustainable Production and Consumption Unit European IPPC Bureau, 2013, 272 p.
- [21] GIANNETTI, B.F., AGOSTINHO, F., MORAES, L.C., ALMEIDA, C.M.V.B. and ULGIATI, S. Multicriteria

- cost-benefit assessment of tannery production: The need for breakthrough process alternatives beyond conventional technology optimization. *Environmental Impact Assessment Review*, 54, 2015, p. 22-38.
- [22] ISLAM, S., ISLAM, S., AL-MAMUN, H., ISLAM, S.A. and EATON, D.W. Total and dissolved metals in the industrial wastewater: A case study from Dhaka metropolitan, Bangladesh. *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management*, 5, 2016, p. 74-80.
- [23] OLIVEIRA, L.S. and FRANCA, A.S. An Overview of the Potential Uses for Coffee Husks. *Research gate*, 2015, p. 283-291.
- [24] MUTONGO, F., KUIPA, O. and KUIPA, P.K. Removal of Cr (VI) from aqueous solutions using powder of potato peelings as a low cost sorbent. *Bioinorganic Chemistry and Applications*, 2014, 2014. p. 1-7.
- [25] PÁJARO, Y. and DÍAZ, F. Removal of hexavalent chromium from contaminated water using chitosan obtained from shrimp exoskeleton. *Revista Colombiana De Química*, 41(2), 2014, p. 283-298.
- [26] AMAYA, J., AMAYA, J., TRISTANCHO, A. and CASTELLANOS, F.J.S. Employing fly ash and FCC catalyser waste in recovering chrome (III) from liquid effluent emitted by tanneries. *Ingeniería e Investigación*, 25, 2010, p. 39-48.
- [27] VISA, M. Tailoring fly ash activated with bentonite as adsorbent for complex wastewater treatment. *Applied Surface Science*, 263, 2012, p. 753-762.
- [28] ABBASZADEH, S., WAN ALWI, S.R., WEBB, C., GHASEMI, N. and MUHAMAD, I.I. Treatment of lead-contaminated water using activated carbon adsorbent from locally available papaya peel biowaste. *Journal of Cleaner Production*, 118, 2016, p. 210-222.
- [29] PETTINATO, M., CHAKRABORTY, S., ARAFAT, H.A. and CALABRO, V. A green adsorbent for heavy metal removal in an MBR system. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 121, 2015, p. 57-62.
- [30] AHALYA, N., KANAMADI, R. and RAMACHANDRA, T. Biosorption of chromium (VI) from aqueous solutions by the husk of Bengal gram (*Cicer arietinum*). *Electronic Journal of Biotechnology*, 8, 2016, p. 3-12.
- [31] AGARRY, S.E., OWABOR, C.N. and AJANI, A. Modified Plantain Peel As Cellulose- Based Low-Cost Adsorbent for the Removal of 2, 6-Dichlorophenol From Aqueous Solution : Adsorption Isotherms, Kinetic Modeling, and Thermodynamic Studies. *Chemical Engineering Communications*, 200(8), 2013, p. 37-41.
- [32] ELADLANI, N., DAHMANE, E.M., RHAZI, M. TAOURIRTE, M. and HABIBI, Y. Complexation of chromium (III) ions with chitosan and its derivatives, nanoparticles and whiskers. *Fresenius Environmental Bulletin*, 23, 2014, p. 3278-3285.
- [33] ZAZOULI, M.A., EBRAHIMI, P. and ARDEBILIAN, M.B. Study of Cd (II) and Cr (VI) biosorption by mesocarps of orange and sour orange from aqueous solutions. *Environmental Engineering and Management Journal*, 13(2), 2014, p. 345-355.
- [34] HAPPI-EMAGA, T., ANDRIANAIVO, R.H., WATHELET, B., TCHANGO, J.T. and PAQUOT, M. Effects of the stage of maturation and varieties on the chemical composition of banana and plantain peels. *Food Chemistry*, 103 (2), 2007, p. 590-600.
- [35] PEHLIVAN, E., TUTAR KAHRAMAN, H. and PEHLIVAN, E. Hexavalent chromium removal by Osage Orange. *Food Chemistry*, 133(4), 2012, p. 1478-1484.
- [36] RODRÍGUEZ, L. y HUMBERTO, U.D. Plátano, para la eliminación de hierro y manganeso en aguas provenientes de pozos profundos [online]. 2016. Disponible: <http://https://www.academia.edu/13385751/> [citado 15 de Septiembre de 2016].
- [37] MEMON, J.R., MEMON, S.Q., BHANGER, M.I., EL-TURKI, A., HALLAM, K. R. and ALLEN, G.C. Banana peel: A green and economical sorbent for the selective removal of Cr (VI) from industrial wastewater. *Colloids Surfaces B: Biointerfaces*, 70(2), 2009, p. 232-237.
- [38] ADAÓ, R.C. and GLÓRIA, M.B.A. Bioactive amines and carbohydrate changes during ripening of Prata banana (*Musa acuminata* x *M. balbisiana*). *Food Chemistry*, 90(4), 2005, p. 705-711.
- [39] TORRES, L., CARDENAS, J. y MARTINEZ, J. Remoción de cromo hexavalente por la cascara de Plátano (*Musa cavendishii*). *Avances en Ciencias e Ingeniería*, 3(2), 2012, p.1-9.
- [40] PINZÓN-BEDOYA, M.L., MARÍA, A. y TAMAYO, C. Influencia del pH en la bioadsorción de Cr (III) sobre cáscara de naranja: Determinación de las condiciones de operación en proceso discontinuo. *Bistua*, 2010, p. 11-23
- [41] ANNADURAI, G., JUANG, R.S. and LEE, D.J. Adsorption of Heavy Metals From Water Using

- Banana and Orange Peels. *Water Science and Technology*, 47, 2002, p. 185–190.
- [42] AHMED, I., ZIA, M.A., HUSSAIN, M.A., AKRAM, Z., NAVEED, M.T. and NOWROUZI, A. Bioprocessing of citrus waste peel for induced pectinase production by *Aspergillus niger*; its purification and characterization. *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*, 9(2), 2016, p. 148-154.
- [43] ANHWANG, B., TORSHIAN, J. and NYATAGHER, T.D. Chemical Composition of *Musa sapientum* (Banana) Peels. *Electronic Journal of Environmental, Agricultural and Food Chemistry*, 8(6), 2009, p. 437-442.
- [44] TEJADA, B.L., TEJADA, T.C., MARIMÓN, B.W. and VILLABONA, O.A. Estudio de modificación química y física de biomasa (*Citrus sinensis* y *Musa paradisiaca*) para la adsorción de metales pesados en solución. *Revista Luna Azul*, 39, 2014, p. 124–142.
- [45] SUD, D., MAHAJAN, G. and KAUR, M.P. Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions - A review. *Bioresource Technology*, 99(14), 2008, p. 6017–6027.
- [46] SHAHEEN, S.M., EISSA, F.I., GHANEM, K.M., GAMAL EL-DIN, H.M. and AL ANANY, F.S. Heavy metals removal from aqueous solutions and wastewaters by using various byproducts. *Journal of Environmental Management*, 128, 2013, p. 514–521.
- [47] GAO, H.Y., ZENG, L., XU, W., LI, T. and XIA, W. Characterization of Cr (VI) removal from aqueous solutions by a surplus agricultural waste—Rice straw. *Journal of Hazardous Materials*, 150(2), 2008, p.446-452.