

III.6- SISTEMA BIOTECNOLÓGICO PARA REDUCCIÓN DE CROMO (VI) EN AGUAS RESIDUALES

Alejandra Tovar-Corona^{a*}; O. Vázquez-Cuchillo^b; F.B. Moreno-Luna^c, Diego Hernández-Tosca^a

^aIngeniería en Biotecnología, UPMP, Puebla, Puebla.

alejandra.tovar@metropoli.edu.mx

^bDepartamento de Ciencias Básicas, ITP, Puebla, Puebla.

odilon_vazquez_c@hotmail.com

^cInstituto Politécnico Nacional, SEPI-UPIITA, Gustavo A. Madero, México, D. F.

* Autor de correspondencia: alejandra.tovar@metropoli.edu.mx

RESUMEN

Debido a su toxicidad el Cr (VI) en aguas y sedimentos de ríos representa un serio problema de salud para las poblaciones que utilizan dichos afluentes, cuya exposición se relaciona con enfermedades tales como: retrasos en el desarrollo, diferentes tipos de cáncer, daño en riñones, e incluso, con casos de muerte [1, 2]. En el presente trabajo se describe la aplicación de un sistema bioreductor para la disminución de cromo hexavalente en aguas residuales, a través de un biofiltro compuesto por bagazo de *Agave potatorum* utilizado como soporte, extractos orgánicos polares ricos en ácido ascórbico, ácido cítrico y flavonoides, metabolitos con una alta capacidad antioxidante y el ligante *N*-donador Tris-(2-(((1E, 2E)-3-fenilaliliden)amino)etil)imina, obtenido por química verde [3-5] y caracterizado por técnicas espectroscópicas de rutina: EM por impacto electrónico, IR y UV-Vis. El último componente presenta una importante actividad quelante sobre el ion Cr (VI) el cuál es reducido y adsorbido por el sistema de origen biotecnológico eliminándolo del agua con una eficiencia del 96%, evaluando los resultados por espectrofotometría UV-Vis.

Palabras Clave: Cromo (VI), biofiltro, quelante, antioxidantes, biotecnología

ABSTRACT

Due to its toxicity, the Cr (VI) in water and sediment of rivers represents a serious health problem for people who use these flowing, whose exposure is related to diseases such as delays in development, cases of different types of cancer, damage to kidneys, and even with cases of death [1, 2]. This paper describes the application of a system bioreductor for the decrease of hexavalent chromium in wastewater, through a bio filter composed of *Agave potatorum* fiber, polar organic extracts rich in ascorbic acid, citric acid and flavonoids, metabolites with a high antioxidant capacity and ligand *N*-donator Tris-(2-(((1E, 2E)-3-fenilaliliden) amino)ethyl)imine obtained by green chemistry [3-5] and characterized by spectroscopic techniques of routine: mass spectroscopy by electron impact, FT-IR and UV-Vis. The latter compound presents an important activity chelating over ion Cr (VI) that is reduced and absorbed by the biotechnology system on deleting it from the water with an efficiency of 95%, evaluating the results by UV-Vis spectrophotometry.

Keywords: Chrome (VI), bio filter, chelation, antioxidants, biotechnology.

1. INTRODUCCIÓN

La presencia de metales pesados en el medio ambiente es una fuente de contaminación y daño potencial para cualquier ser vivo, ya que debido a su alta estabilidad no pueden biodegradarse, por lo que sólo cambian de estado de oxidación y se combinan con otras sustancias, dando lugar a formas más tóxicas del metal por lo que los seres vivos son incapaces de bio-transformarlos (no se metabolizan) [6,7].

El cromo hexavalente, Cr (VI), es el contaminante principal en las aguas residuales provenientes de industrias metalúrgicas, galvanoplásticas y del cuero. Es carcinógeno y mutagénico, así como un agente altamente oxidante. Se difunde fácilmente en los suelos, ambientes acuáticos y a través de la piel [8-10].

La cuantificación del contenido de metales pesados se puede determinar en muestras de aire, suelo, agua, sedimentos y tejidos de organismos vivos a partir de técnicas espectrofotométricas. De acuerdo a *los Criterios Ecológicos de Calidad del Agua (CE-CCA-001/89)* los valores de Cr en agua permitidos en México es de 0.05 mg /L [5] por lo cual la concentración de dicho metal en la mayoría de cuerpos de agua supera el límite establecido [11].

Es debido a estas alarmantes cifras que en los últimos años las investigaciones se han centrado en desarrollar procesos para eliminar el cromo presente en aguas residuales industriales, entre los que podemos mencionar: intercambio iónico sobre resinas poliméricas, coagulación-floculación, adsorción sobre carbón activado y reducción; precipitación química y sedimentación [12-14]. En este sentido, la síntesis química de ligantes y el uso de reductores, pretende ser un aliado en el procesamiento y mejora en la calidad de aguas contaminadas con Cr (VI), disminuyendo considerablemente el impacto que tiene en la salud y medio ambiente [15-19].

En condiciones naturales el cromo se presenta casi siempre en forma trivalente y prácticamente todo el cromo hexavalente que existe es generado por las actividades humanas.

Las especies de Cr (VI) en solución acuosa son $[\text{Cr}_2\text{O}_7]^{2-}$, $[\text{CrO}_4]^{2-}$, $[\text{HCrO}]^4$ y su distribución depende del pH de la solución y de la concentración del metal [20]. Aunado a la actividad antropogénica normal, la extensa aplicación de este metal en la industria y manufactura ha permitido que sus niveles se eleven considerablemente [21,24]. Por otro lado, como resultado del proceso de reducción la especie de Cr (VI), se transforma a Cr^{3+} . Este catión, a un pH en condiciones ambientales precipita como hidróxido, $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Este hidróxido suele formarse en estado coloidal, con lo que permanece en suspensión o bien se adhiere a otras partículas sólidas mayores, precipitando e incorporándose en el sedimento. No obstante, si el pH es menor a 5, el ion Cr^{3+} no precipita, manteniéndose en disolución. De las dos especies que se encuentran en la naturaleza, la trivalente es relativamente benigna, mientras que la hexavalente es tóxica [25,26]. El Cr (VI) es de naturaleza aniónica y no es fuertemente adsorbido por el sedimento o la materia particulada, por ello es más móvil que el Cr (III) y no es propenso a sedimentar. Tiene tendencia a reaccionar fuertemente con sustancias oxidantes, moléculas orgánicas normalmente y formar Cr (III). El cual tiene una fuerte tendencia a formar complejos estables con especies orgánicas o inorgánicas cargadas negativamente [27,28].

En este trabajo presentamos un biofiltro que se basa en el uso de la capacidad reductora de los extractos naturales obtenidos de la cascara de naranja dulce (*Citrus sinensis*) y la actividad quelante de un ligante orgánico, a partir del cual podemos disminuir las concentraciones de cromo tóxico (Cr hexavalente) en aguas residuales contaminadas.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1. Materiales y métodos

Los espectros de IR fueron registrados en un aparato Nicolet FT-IR Magna 700 en pastillas de KBr y de polietileno. Los espectros de masas mediante la técnica de impacto electrónico IE fueron registrados con un espectrómetro JEOL JMS-SX 102A operado en el modo ion positivo a 70 eV, los espectros de masas FAB⁺ se registraron con un espectrómetro JEOL JMS AX505HA; los datos están expresados en unidades masa /carga (*m/z*). Los puntos de fusión fueron medidos utilizando un aparato Melt-Temp II y no están corregidos. Las reacciones fueron monitoreadas por cromatografía en placa fina, empleando cromatoplasmas analíticas de óxido de aluminio TLC60F₂₅₄ neutras de 0.54 mm de espesor. La extracción de la fase orgánica a partir del crudo de reacción se realizó mediante extracciones con acetato de etilo y agua tridestilada. La separación de las mezclas de reacción se efectuó mediante placa preparativa DC-Fertigplatten SIL G-100 UV₂₅₄, 1,0 mm. La placa preparativa se fue eluyendo con una proporción 7:3 de Hexano/Acetato de etilo, los cuales fueron previamente destilados.

2.2. Síntesis de base de Schiff L1 y preparación de solución ligante

Se sintetizó el ligante polidentado *N*-donador mediante condensación agregando cinamaldehído con la amina primaria en una proporción estequiométrica 3:1 equivalentes en un matraz de bola, dejando en agitación durante 24 horas, posteriormente se hicieron lavados con agua destilada y extracciones con acetato de etilo [29-31]. La solución amarilla resultante fue secada sobre Na₂SO₄ anhidro. Por último, se dejó cristalizando en una mezcla AcOEt/Hexano 1:1, obteniendo cristales amarillos con un rendimiento de 96%. A partir del compuesto obtenido, se preparó una solución 3.10⁻³ M, utilizando 0.4g de ligante L1 Tris (2-(((1E, 2E)-3-fenilaliliden) amino) etil)imina y aforando a 250 ml con acetona como disolvente.

2.3. Desarrollo de biofiltro a partir de *Agave potatorum* y *Citrus sinensis*

La naranja dulce (*Citrus sinensis*) fue obtenida de manera comercial, seleccionando las frutas que presentaran color característico, que no presentaran manchas o abolladuras en la cascara.

Se pesaron 150 gr de cascara de naranja, se colocaron en el cartucho de extracción del equipo Soxhlet y se adicionaron 300 mL de etanol absoluto. Se colocó a reflujo con un tiempo de reacción de 3 horas con agitación. Una vez obtenido el extracto se concentró hasta obtener un volumen final de 50 mL utilizando vacío a presión reducida. Las muestras de *Agave potatorum* fueron hojas basales obtenidas de plantas cultivadas de 8 años de edad.

Obtenidas las hojas (100gr), se procedió a lavarlas cuidadosamente con agua tridestilada hasta obtener hojas libres de polvo, posteriormente se trituró hasta alcanzar una fase sólido líquido para ser posteriormente separada por filtración, la fase sólida (fibra) se deshidrató por convección natural para su posterior uso en la extracción. Posterior a esto se procedió a un secado en estufas a 80°C por 24hrs y la fibra seca se combinó con 50mL de la solución quelante-bioreductora, generando una masilla que fue empaquetada en una columna de vidrio.

Los 50mL de solución quelante-bioreductora fue obtenida utilizando distintas cantidades del extracto orgánico (0-25mL), 25mL del ligante L1 y completando la solución con agua tridestilada (0-25mL) hasta alcanzar un volumen constante de 50mL. Cada prueba se realizó por triplicado para garantizar la repetitividad de los resultados.

2.4. Técnica colorimétrica para cuantificación de cromo hexavalente [32]

Se pesaron 250 mg de difenilcarbazida y se disolvió en 50 mL de acetona. La solución se almacenó en frascos de color ámbar con tapa y recubierta de teflón; esta disolución es transparente al momento de prepararla, después toma un color amarillo claro. Se secó dicromato de potasio en horno a 105°C por 1hr., dejando enfriar en el desecador. Posteriormente se pesó 141,4 mg de dicromato de potasio, se disuelve con agua y se afora a 100mL. Un mililitro de esta disolución es equivalente a 500,0 µg de Cr (VI). Se adicionó una alícuota de 1 mL de la disolución madre de cromo (VI) a un matraz volumétrico de 100 mL y se aforó con agua destilada. 1 mL de esta disolución equivale a 5,0 µg de Cr (VI).

La muestra problema fue ajustada a pH<2 con ácido sulfúrico 0.2 N, se tomó una alícuota de 100 ml y se agregan 2 ml de la disolución de difenilcarbazida, se mezcla y se deja reposar por 10 min para desarrollar el color completamente.

2.5. Curva de calibración

Se midieron volúmenes de disolución estándar de Cr (VI) 5,0 µg/mL entre 2,0 mL y 20,0 mL. de esta disolución con 10 disoluciones para obtener estándares en el intervalo de 10 ppm a 100 ppm de Cr (VI), en matraces aforados de 100 mL. Después se transfirieron a matraces Erlenmeyer de 250 mL; para agregar ácido sulfúrico 0,2 N hasta llegar pH<2 y se siguió el procedimiento que se indica a la muestra para el desarrollo de color, posteriormente se transfirió una alícuota de cada estándar a una celda de cuarzo de 1cm y se midió su absorbancia en el espectro UV-VIS a 540nm.

2.6. Evaluación quelante y bioreductora

Con la finalidad de evaluar la capacidad quelante y bioreductora de nuestros distintos componentes, llevamos a cabo tres experimentos (cada uno por triplicado), en el primero de ellos (Experimento A) se busca conocer la proporción metal-ligante ideal para poder obtener la mayor cantidad de complejos, suponiendo una unión 1:1 entre cada molécula orgánica y cada uno de los iones metálicos Cr⁶⁺. Sin embargo, al tratarse de un ligante polidentado, se puede pensar en que dicha proporción cambie.

Posteriormente debido a los altos volúmenes (100mL) de solución problema y hasta 70mL de solución orgánica utilizados en el primer experimento de decidieron realizar procedimientos de prueba más alineados con la química verde (señalado como B) con un modelo a escala manejando volúmenes máximos de 5mL.

Por último, se integró el ligante orgánico, al sistema bioreductor y el bagazo de *Agave potatorum* para evaluar la eficacia del sistema biotecnológico desarrollado para la adsorción-reducción del metal tóxico (experimento C).

Experimento A

Se prepararon soluciones estándar de Cr (VI) con un volumen final de 100 ml, a las cuales se les agregó el ligante L1 en las proporciones descritas en la tabla 1. Estas soluciones se hicieron reaccionar de acuerdo a la técnica antes mencionada para el desarrollo de color y se leyeron a los 10 minutos en una celda de cuarzo a 540 nm.

Tabla1: Componentes de aguas modelo experimento A

Cr (VI) [100ppm]	SOLUCIÓN L1	Difenilcarbazida
100 ml	0 ml	2ml
33,3ml	66,6ml	2ml
50,0ml	50,0ml	2ml
66,6ml	33,3ml	2ml
45,0ml	25,0ml	2ml

Experimento B

Se realizó un segundo experimento alineándonos a la química verde, preparando soluciones modelo a escala con 5 ml como volumen final, se tomaron alícuotas de la disolución estándar de Cr (VI) y de la solución de ligante con las proporciones señaladas en la tabla 2. A cada una de las muestras se les hicieron reaccionar de acuerdo a la técnica para el desarrollo de color y se leyeron en celda de cuarzo a 540 nm a los 10 minutos. Se dejan reposar las soluciones 24 hrs, se agitan por 10 min y se repite la lectura

Tabla2: Componentes de aguas modelo experimento B

Cr (VI) [100ppm]	LIGANTE L1	DIFENILCABAZIDA
5,0ml	0 ml	0,1ml
4,5 ml	0,5ml	0,1 ml
4,0 ml	1,0 ml	0,1 ml
3,5 ml	1,5 ml	0,1ml
3,0 ml	2,0 ml	0,1 ml
2,5ml	2,5 ml	0,1 ml
2,0ml	3,0 ml	0,1 ml
1,5ml	3,5ml	0,1 ml
1,0ml	4,0ml	0,1 ml
0,5ml	4,5ml	0,1 ml

Experimento C

La mezcla preparada según la descripción del apartado 2.3 y según las proporciones señaladas en la tabla 3, se dejó secar a temperatura ambiente y fue colocada en columnas cromatográficas de vidrio.

Sobre la misma se hicieron pasar 50mL de una solución estándar de Cromo (VI) con una concentración de 100ppm, la cual fue recuperada y tratada de acuerdo a la norma correspondiente para conocer su concentración por espectrofotometría UV-Vis.

Tabla 3: Proporciones de mezcla quelante-bioreductora

No.	Solución Ligante L1	Extracto orgánico (mL)	H2O (mL)
1		0	25
2		5	20

3	25 mL	10	15
4		15	10
5		20	5
6		25	0

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Ligante L1 Tris (2-(((1E, 2E)-3-fenilaliliden) amino)etil)imina

El ligante L1 se obtuvo con un rendimiento del 96% como un sólido cristalino amarillo con p.f.=85°C en su espectroscopia FT-IR se encuentran bandas de absorción con frecuencias de 1666.49 cm^{-1} (ν) C=N; 1624.752 cm^{-1} (ν) (C=C), 1115.654 cm^{-1} (ν) (C-N); 680.10 cm^{-1} (ν) (C-H) fuera de plano. En el espectro de masas por impacto electrónico se observa el ion molecular del compuesto $m/z = M^+ + \text{H}_2\text{O} = 501$ y confirmando la fórmula molecular propuesta $\text{C}_{33}\text{H}_{36}\text{N}_4$. Los picos con relación m/z 258,155, 90, 31,27, corresponden a los fragmentos ($M^+ - 243$) $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{N}_4^+$, (-346) $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{N}_4^+$, ($M^+ - 411$) $\text{C}_7\text{H}_6^{2+}$, ($M^+ - 470$) C_2H_6^+ , ($M^+ - 474$) $\text{C}_2\text{H}_2^{4+}$. Estos parámetros permiten determinar cuantitativamente los componentes del ligante sintetizado *N*-donador, los cuales representan la abundancia de los diferentes tipos de iones en función de la relación masa/carga de cada uno de ellos presentes en el sistema orgánico.

3.2 Curva de calibración

Se realizaron diluciones con diferentes concentraciones de cromo hexavalente que fueron desde aquella que tenía 10ppm hasta la que su concentración era de 100ppm de dicho metal, posteriormente se sometió a la técnica de desarrollo de color para realizar las lecturas de absorbancia en el espectrofotómetro UV-VIS, después de hacer las lecturas de absorbancia a 540nm observadas en la tabla 4, este gráfico no ayudo como referencia para determinar la cantidad de Cr (VI) presente las siguientes muestras estudiadas [32].

Tabla 4: Curva de calibración $A_{540\text{nm}}$

[Cr ⁶⁺]ppm	$A_{10 \text{ min}}$
10	0.0128
20	0.0526
30	0.1194
40	0.2054
50	0.2335
60	0.3123
70	0.3492
80	0.4064
90	0.4592
100	0.5882

Espectro 1. UV-VIS curva de calibración.

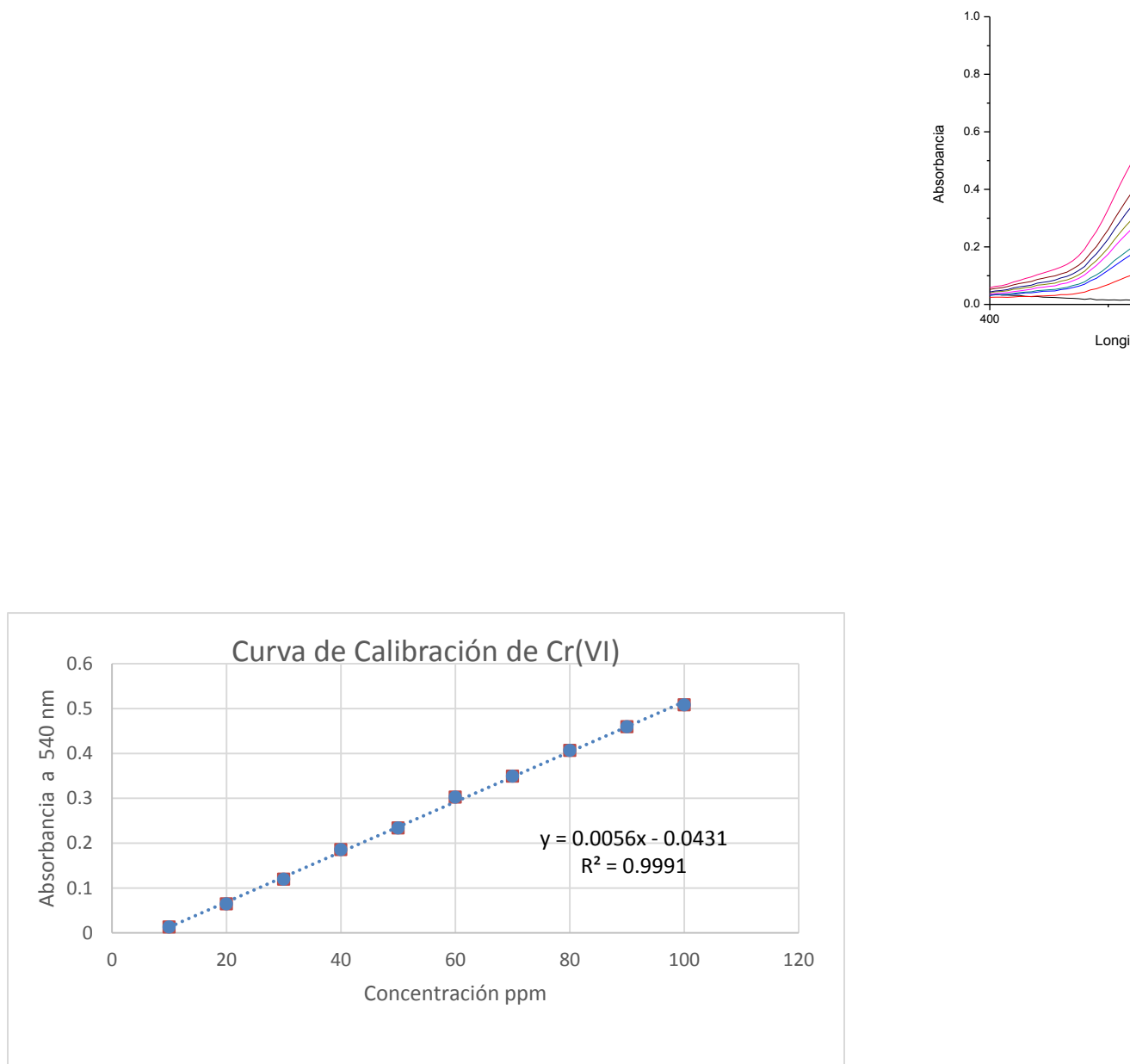
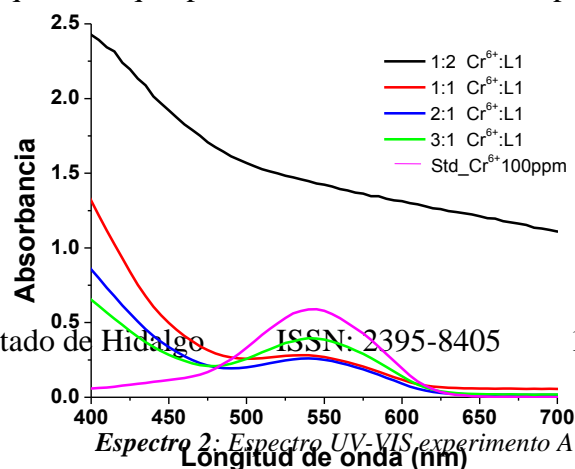


Figura 1. Curva de calibración de Cr.

3.3 Experimento A

En el espectro 2 verificamos que el ligante sintetizado tiene la capacidad de reducir en diferentes proporciones la cantidad de Cr(VI) gracias al efecto quelante que presenta, formando un complejo metal-ligante, el cual macroscópicamente se puede observar en forma de precipitado. Las muestras que contenían una mayor cantidad de ligante respecto al Cr, no mostraron lectura a 540nm, puesto que prevalecía la cantidad de ligante y el cromo hexavalente es atrapado en su totalidad; mientras que aquellas en las que había una cantidad menor



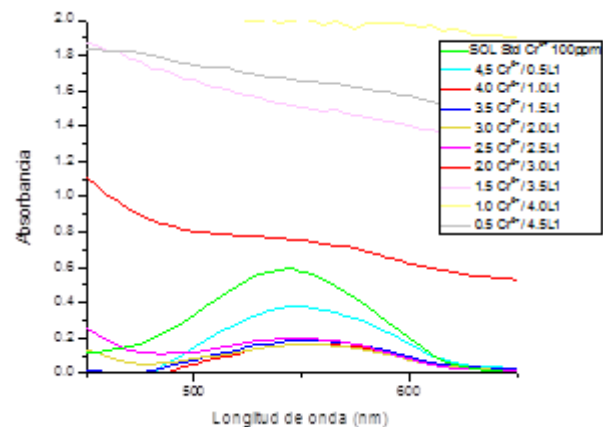
de ligante contra la cantidad de Cr (VI) (muestras 2:1 y 3:1), mostraron una reducción considerable, siendo aquella que contiene 2:1 equivalentes de Cr (VI):L1 (curva color azul). La efectividad de la actividad quelante se evaluó con base en la curva de calibración correspondiente de acuerdo a la norma NMX-044, observando una disminución del ion hexavalente hasta en un 87%, esto nos permite verificar no sólo la eliminación del ion libre en aguas modelo sino la proporcionalidad quelante superior a la proporción 1:1 comprobando que nuestro ligante tiene un mayor efecto quelante que el esperado.

3.3 Experimento B

Se trabajaron disoluciones a escala con un volumen final de 5ml apegándonos al fundamento del experimento A. Repitiendo la metodología, se tiene una dilución estándar 100 ppm de Cr (VI), otra cuya cantidad de cromo es la misma al ligante, así como en las que hay un exceso de L1 y otras donde prevalece en mayor proporción el Cr (VI) con respecto al ligante (Tabla 4). La curva de color verde es nuestro estándar con una concentración de 100ppm de Cr VI, las muestras que están bajo esta curva son aquellas donde existe una concentración igual o menor de ligante con respecto al metal, en las cuales se observa una disminución en la concentración del Cr hexavalente. Por lo tanto se reitera que la capacidad quelante de metales pesados del ligante Tris (2-(((1E, 2E)-3-fenilaliliden)amino)etil)imina L1, es realmente efectiva ya que se reduce hasta en un 87%, gracias a la formación de quelatos que precipitan y a los cuales posteriormente se les puede hacer un diferente tratamiento de purificación para el control de contaminación por dicho metal.

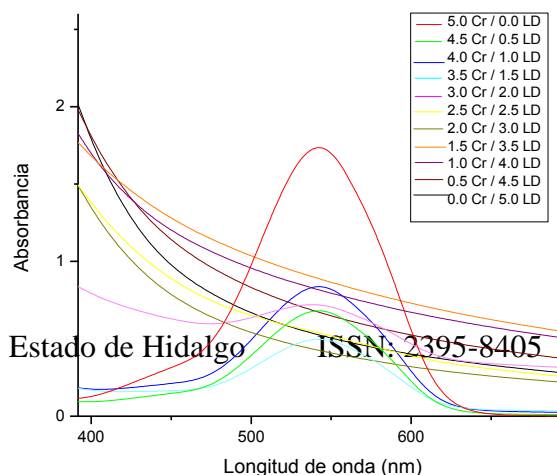
Tabla 5. Absorbancias T_{10min} y T_{24hrs} experimento B

No.	A $\lambda=540nm$ 10 min	A $\lambda=540nm$ 24 hrs.
1	0,588	0,588
2	0,368	0,314
3	0,155	0,199
4	0,177	0,260
5	0,157	0,204
6	0,195	0,225
7	0,764	0,149
8	1,522	0,053
9	1,986	0,373
10	1,671	0,106



Espectro 3. UV-VIS Experimento B ($t=10$ min).

Las muestras 7, 8, 9, 10 contienen un exceso de ligante, por lo tanto ya no se observa en la presencia de Cr (VI) en estas aguas modelo ya que prevalece L1. Los agentes quelantes



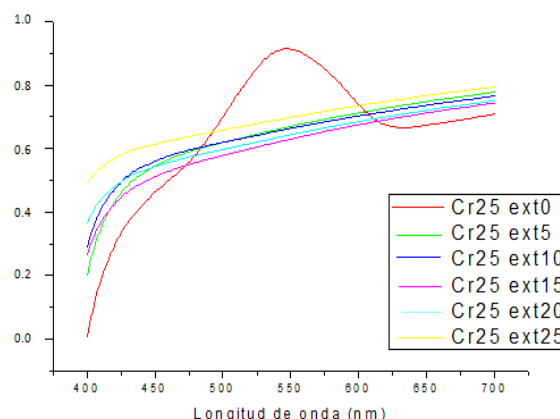
poseen diversas características, como la gran estabilidad en la formación de complejos sin toxicidad partiendo de elementos que si son tóxicos como el Cr (VI), por tal razón se decidió dejar en reposo durante 24 horas estas aguas modelo para cerciorar que se cumpla dicha propiedad, pasado este tiempo se realizaron las lecturas de absorbancia (espectro 4).

Espectro 4: UV-VIS Experimento B (t=24hrs).

3.4 Experimento C

La solución pasada por el biofiltro no presenta la absorción característica a los 540nm lo que corrobora la eliminación cuantitativa del ion Cr^{6+} , el sistema estudiado mostró propiedades de adsorción comparables a las de la alúmina comercial (97%) de eliminación de Cr(VI) [33,34]. En todas las repeticiones, la columna que mostró la menor absorbancia es la que contiene la mezcla 4: 25ml de ligante L1/ 15 mL de extracto bioreductor/ 10mL de H_2O soportados sobre el adsorbente de *Agave portatorum* (ver tabla 3), obteniendo una efectividad de reducción- adsorción hasta del 96%, lo que nos permite estandarizar las proporciones en nuestro biofiltro.

Cabe mencionar que el color natural de la solución bioreductora genera un color característico (café) en la solución resultante por lo que se observa una absorbancia interferente típica. Por otro lado el espectro obtenido nos muestra la gran estabilidad del complejo formado por el ligante L1 y el Cr (VI), al igual que en el experimento A, donde en cada disolución se muestra la reducción en la concentración de Cr hexavalente, al dejar reaccionar por mayor tiempo nuestros componentes en estudio se tuvo una mayor interacción entre los pares electrónicos libres de los nitrógenos presentes en el ligante Tris (2-(((1E, 2E)-3-fenilaliliden)amino)etil)imina con el ácido de Lewis (Cr(VI)) y una reducción casi total en la concentración de cromo hexavalente.



Espectro 5. UV-Vis experimento C

4. CONCLUSIONES

El presente estudio permitió establecer el enorme potencial de un producto biotecnológico en la adsorción/eliminación de Cr(VI) en medio acuoso, en concentraciones de metal equivalentes a las halladas en aguas residuales provenientes de industrias en México. Este biofiltro se desarrolló a partir de la bagazo de *Agave potatorum* como adsorbente, extracto etanólico de *Citrus sinensis* y el ligante orgánico Tris (2-(((1E, 2E)-3-fenilaliliden)amino)etil)imina el cual fue sintetizado mediante procesos sustentables y se caracterizó con métodos espectrofotométricos infrarrojo, ultravioleta-visible y espectrometría de masas. Al evaluar la actividad quelante de dicho ligante frente a Cr (VI) en aguas

modelo de concentración conocida mediante el seguimiento por espectrofotometría ultravioleta-visible, de acuerdo a la NORMA OFICIAL MEXICANA NMX-AA-044-SCFI-2001 se obtuvo una efectividad de hasta el 96% en la remoción de Cr (VI). Además se integró con un adsorbente orgánico realizado a partir de bagazo de *Agave potatorum* y el extracto etanólico obtenido a partir de *Citrus sinensis*, dicho sistema además de la propiedad quelante tiene adicionado un sistema bioreductor natural convirtiendo al ion tóxico Cr(VI) en iones biocompatibles, asegurando no solo el saneamiento acuoso sino la disminución en la toxicidad de los sedimentos.

AGRADECIMIENTOS

Este proyecto fue desarrollado gracias al financiamiento PRODEP DSA/103.5/15/10800 y de la Universidad Politécnica Metropolitana de Puebla, así como con la colaboración del Instituto Tecnológico Nacional (Campus Puebla).

REFERENCIAS

- [1] Oze, C., Bird, D. K., & Fendorf, S. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2013, 104(16), 6544-6549.
- [2] Martínez, R. M. Q., Chacón, G. S., Arias, H. R., Prieto, J. R. E., Licón, C. H., & Acosta, J. C. Evaluación de parámetros físico químicos y contenido de metales en sedimentos de la Laguna de Bustillos en Chihuahua, México. Investigación no publicada, 2011.
- [3] Anastas, P. a. (2000). Green Chemistry: Theory and Practice. *J. C. Green Chemistry: Theory and Practice, New York, Oxford University*, pp. 30-36.
- [4] Newman Stephen G., Jensen Klays F. *Green Chem.*, 2013, 15, 1456-1472
- [5] Clark James, Sheldon Roger, Raston Colin, Poliakov Martyn, Leitner Walter, *Green Chem.*, 2014,16, 18-23
- [6] Gutiérrez, R. L., Rubio-Arias, H., Quintana, R., Ortega, J. A., & Gutierrez, M. *International journal of environmental research and public health*, 2008, 5(2), 91-98.
- [7] Reyes-Gutiérrez, L. R., Romero-Guzmán, E. T., Olmos-Salinas, M. G., & Rodríguez-Castillo, R. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 2009, 26(1), 104-116.
- [8] Fiedler, S., Siebe, C., Herre, A., Roth, B., Cram, S., & Stahr, K., *Water, air, and soil pollution*, 2009, 197(1-4), 35-47.
- [9] Rubio-Arias, H., Quintana, C., Jimenez-Castro, J., Quintana, R., & Gutierrez, M. *International journal of environmental research and public health*, 2010, 7(5), 2071-2084.
- [10] Rubio-Arias, H., Rey, N. I., Quintana, R. M., Nevarez, G., & Palacios, O. *International journal of environmental research and public health*, 2011, 8(6), 2386-2400. 6
- [11] Villalobos-Aragón, A., Ellis, A. S., Armienta, M. A., Morton-Bermea, O., & Johnson, T. M. *Applied Geochemistry*, 2012, 27(9), 1783-1794.
- [12] Steffy, D. A., Nichols, A. C., Morgan, L. J., & Gibbs, R. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2013, 224(11), 1-11.

- [13] Wise Jr, J. P., Wise, J. T., Wise, C. F., Wise, S. S., Gianios Jr, C., Xie, H., & Wise Sr, J. P. *Environmental science & technology*, 2015, 48(5), 2997-3006.
- [14] Cai, Y., Rooker, J. R., Gill, G. A., & Turner, J. P. *Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 2007, 64(3), 458-469.
- [15] Guentzel, J. L., Portilla, E., Keith, K. M., & Keith, E. O. *Science of the Total Environment*, 2007, 388(1), 316-324.
- [16] Trefry, J. H., Trocine, R. P., McElvaine, M. L., Rember, R. D., & Hawkins, L. T. *Environmental geology*, 2007, 53(2), 375-385.
- [17] García-Hernández, J., Cadena-Cárdenas, L., Betancourt-Lozano, M., García-De-La-Parra, L. M., García-Rico, L., & Márquez-Farías, F. *Toxicological & Environmental Chemistry*, 2007, 89(3), 507-522. 7
- [18] Lewis, M., & Chancy, C. *Chemosphere*, 2008, 70(11), 2016-2024.
- [19] Gutiérrez-Galindo, E. A., Casas-Beltrán, D. A., Muñoz-Barbosa, A., Daesslé, L. W., Segovia-Zavala, J. A., Macías-Zamora, J. V., & Orozco-Borbón, M. V. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 2008, 80(2), 123-127.
- [20] DeLaune, R. D., Devai, I., Hou, A., & Jugsujinda, A. *Soil & Sediment Contamination*, 2008, 17(2), 98-106.
- [21] Osuna-Martínez, C. C., Páez-Osuna, F., & Alonso-Rodríguez, R. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 2012, 85(3), 339-343.
- [22] Shah, A. Q., Kazi, T. G., Baig, J. A., Afridi, H. I., Kandhro, G. A., Khan, S., & Wadhwa, S. K. *Food and Chemical Toxicology*, 2010, 48(6), 1550-1554.
- [23] Leal-Acosta, M. L., Shumilin, E., Mirlean, N., Sapozhnikov, D., & Gordeev, V. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 2010, 85(6), 609-613.
- [24] Macias Medrano, R., Hinojosa Reyes, L., Hernandez-Ramirez, A., & Acuna-Askar, K. *Journal of the Chilean Chemical Society*, 2010, 55(4), 486-490.
- [25] Trasande, L., Cortes, J. E., Landrigan, P. J., Abercrombie, M. I., Bopp, R. F., & Cifuentes, E. *Environmental Health*, 2010, 9(1),
- [26] Páez-Osuna, F., Calderón-Campuzano, M. F., Soto-Jiménez, M. F., & Ruelas-Inzunza, J. *Marine pollution bulletin*, 2011, 62(6), 1320-1323.
- [27] Evan P. Beaumier, Brennan S. Billow, Amrendra K. Singh, Shannon M. Biros and Aaron L. Odom *Chem. Sci.*, 2016, 7, 2532-2536
- [28] Jie Liu, Yuan-Ye Bao, Ye Liu, Wei-Min Ren, Xiao-Bing Lu, *Polym. Chem.*, 2013, 4, 1439-1444
- [29] Guo, B. L.-J.-G.-P.-Y. *Inorganica Chimica Acta*, 2012, 392, 4987-4994.
- [30] Bao-Lin Liu, Yan-Xia Wang, Fan-Hong Kong, Ruo-Jie Tao, *Inorganica Chimica Acta*, 2012, 392, 469-472
- [31] Kusai Alomar, Vincent Gaumet, Magali Allain, Pascal Richomme, Gilles Bouet, *Inorganica Chimica Acta*, 2012, 433-439
- [32] CONAGUA, *Norma Mexicana NMX-AA-044-SCFI-2014 Análisis de agua, medición de cromo hexavalente en aguas naturales, salinas residuales y residuales tratadas-Método de Prueba*, 2014.

[33]Vargas-Nieto C., Carriazo J.G., Castillo E., *Ing. Investig*, 2011, 31,154-162.

[34]Glorias-García F., Arriaga-Merced J.M., Roa-Morales G., Varela-Guerrero V., Barrera-Díaz C.E., Bilveu B., *Journal on Industrial and Engineering Chemistry*, 2014, 20, 2477-2483