

Adsorción de Cr(VI) por *Cocos nucífera* L. en residuales de Fibrocemento en Santiago de Cuba

Cr(VI) adsorption by *Cocos nucífera* L. in wastewater of fibrocement from Santiago de Cuba

*Pérez Silva, Rosa María**; *Calzado Lamela, Orlindes***; *Cascaret Carmenaty, Dannis Adrián****; *Tur Naranjo, Enieyis*****

Resumen

La adsorción y/o formación de complejos de metales pesados basados en la actividad química de la biomasa, es el proceso conocido como biosorción y es la base de una nueva tecnología para su remoción en efluentes industriales y su posterior recuperación. En esta tecnología se pueden utilizar diferentes tipos de biomasa tales como: algas, microorganismos y sub-productos agrícolas. Este trabajo estudió la adsorción de Cr(VI) utilizando la cáscara del fruto de la planta *Cocos nucífera* L. como biomasa orgánica. Los valores óptimos de adsorción de Cr(VI) son: pH de 3 unidades; tamaño de partícula menor que 0,074 mm; dosis de adsorbente de 5 g.dm⁻³ y tiempo de contacto de 1 hora. A valores bajos de concentración del metal (1,0; 1,5 y 1,84 mg.dm⁻³) se obtuvo porcentaje de remoción superiores a 90, sin embargo a altos valores de concentración (2,5 y 3 mg.dm⁻³), se obtienen valores inferiores al 90 %. El proceso pudo ser estudiado a través de los modelos de Langmuir y de Freundlich, ya que el coeficiente de correlación para ambos modelos fue de 0,994 y 0,991 respectivamente. Se logra remover los iones Cr(VI) a valores de pH de 3 y 7 unidades en una matriz real, alcanzando valores de remoción de 96,85 % y 93,71 % respectivamente.

Palabras clave: biosorción, Cr⁶⁺, biomasa vegetal, Langmuir, Freundlich.

Abstract

Adsorption and/or formation of complexes of heavy metals based on the chemical activity of the biomass, it is the process known as biosorption and it is the base of a new technology for its removal in industrial effluent and its posterior recuperation. In this technology, different kinds of biomasses can be utilized such as: algae, microorganisms and agricultural sub-products. In this work, the adsorption of Cr(VI) was studied utilizing the nutshell of the fruit of the plant *Cocos nucífera* L as organic biomass. The optimal values of adsorption of Cr(VI) are: pH of 3 units, size of particle smaller than 0.074 mm, doses of adsorbent of 5 g.dm⁻³ and contact time of 1 hour. At low values of concentration of the metal (1.0, 1.5 and 1.84 mg.dm⁻³) percentage of removal superior to 90% were obtained, however, at high values of concentration (2.5 and 3 mg.dm⁻³) values inferior to 90 % are obtained. The process can be studied by the models of both, Langmuir and of Freundlich, because the coefficient of correlation for these two models was 0.994 and 0.991 respectively. The ions Cr(VI) can be removed at values of 3 and 7 units in a real matrix, reaching removal values of 96.85% and 93.71% respectively.

Key words: biosorption, Cr(VI), vegetal biomass, Langmuir, Freundlich.

Recibido: junio 15 de 2013

Aprobado: abril 1 de 2014

Introducción

La pared celular de los tejidos vegetales, está compuesta por sustancias químicas muy complejas, polímeros

sustituidos con grupos funcionales expuestos hacia el exterior celular, ejemplo de esto son los grupos carboxilos, aminos, hidroxilos, fosfatos y sulfidrilos, los

* Doctora en Ciencias Químicas. Centro de Estudios de Biotecnología Industrial (CEBI), Facultad de Ciencias Naturales (FCN), Universidad de Oriente (UO), Santiago de Cuba, Cuba. Tel.: 22632095, 22632263, e-mail: rmaria@cebi.uo.edu.cu.

** Licenciada en Química. Departamento de Química, FCN, UO. Tel: 22632263, e-mail: lamelat@cnt.uo.edu.cu.

*** Máster en Biotecnología. Departamento de Química, FCN, UO. Tel: 22632263, e-mail: dncascaret@cnt.uo.edu.cu.

**** Licenciada en Biología. Departamento de Biología, FCN, UO. Tel: 22632263, e-mail: etur@cnt.uo.edu.cu.

cuales pueden retener elementos metálicos presentes en disolución a través de interacciones físico-químicas. Este fenómeno es conocido como adsorción y se caracteriza por ser un mecanismo de cinética rápida que no presenta una alta dependencia con la temperatura (Jong, T. and P.D. L., 2004).

Los subproductos agrícolas son fuente valiosa de materias primas que pueden ser aprovechados en la aplicación de nuevos procedimientos, que contribuyan a aportar soluciones a los problemas de contaminación ambiental, creados por el vertido de residuales líquidos en el medio ambiente.

La biomasa obtenida a partir de los desechos de las agroindustrias, involucran la generación de grandes volúmenes de sólidos de origen vegetal; en estado seco, se convierte en un adsorbente eficaz para la remoción de especies metálicas de los efluentes. La remoción de metales por este medio, desempeña un papel determinante en los ciclos de las especies orgánicas e inorgánicas que interactúan en el medio ambiente, siendo la base para nuevos procesos de tratamiento de efluentes contaminados (Lloyd *et al.*, 2003).

Los metales son especies químicas no degradables. Por tal motivo, una vez presentes en el medio ambiente, sólo pueden distribuirse entre los ecosistemas aire - agua - suelo, ya sea cambiando su estado de oxidación o incorporándose a los seres vivos. Los procesos de adsorción y la formación de complejos en medios naturales son responsables de la acumulación de la mayor parte de los vestigios de metales pesados en los sólidos en suspensión, incorporándose rápidamente a los sedimentos, donde se presentan los mayores niveles de concentración de estos contaminantes. Como resultado de estas interacciones, los sedimentos juegan un papel muy importante en la regulación de la calidad del agua (Buffle and Scott, 1987, Hursthouse 2001, Kalbitz and Wennric, 1998, Kim *et al.*, 2002).

La fábrica de fibrocemento de Santiago de Cuba, durante el proceso productivo, vierte considerable volumen de residuales líquidos con contenido de Cr(VI), producto de las materias primas que ingresan en el proceso tecnológico, los cuales se vierten al río Yarayó afectando el equilibrio ecológico e influyendo de forma negativa en el medio ambiente. Este fenómeno tiene gran impacto en la sociedad, ya que este tipo de contaminante es el causante de desarrollar diferentes enfermedades que afectan al ser humano. Los peces y los invertebrados marinos, son especialmente sensibles a la exposición y pueden transmitirse de forma directa a la cadena alimentaria, por esto un tratamiento sustentable de los residuales con este contaminante, constituye una tecnología, que básicamente permite la recuperación del medio en un período de tiempo a través de la aplicación de técnicas de adsorción, siendo el objetivo de este trabajo estudiar el proceso de adsorción de Cr(VI) utilizando la cáscara del fruto de la planta de *Cocos nucifera* L. para el tratamiento de

las aguas residuales generadas en la fábrica de fibrocemento de Santiago de Cuba.

Materiales y métodos

Adsorbente estudiado: La adsorción de Cr(VI) se lleva a cabo empleando la cáscara seca del fruto de la planta *Cocos nucifera* L. obtenida de los alrededores de la Universidad de Oriente. Ésta es secada al sol previa a las operaciones de cortado, molienda y tamizado utilizando un vibrador con tamices de porosidad de 0,42; 0,297; 0,149; 0,125 y 0,074 mm., siendo utilizada las fracciones de menor diámetro. Posteriormente se lava con agua bidestilada para eliminar cualquier material soluble que se encuentre presente y pueda interferir en el proceso de adsorción y se seca en estufa a 105 °C.

Muestreo, conservación y análisis de las de muestras: Las muestras para el análisis (matrices reales) fueron tomadas antes y después del sistema de tratamiento (decantador) procedentes del taller 1 de la fábrica de fibrocemento de Santiago, en envases de plástico de 1,5 L de capacidad. La toma y conservación de las mismas, se realizó mediante la metodología establecida en el Standard Methods (APHA, 1998).

Métodos analíticos: Teniendo en cuenta que en el proceso de adsorción influyen los parámetros químicos-físicos: temperatura (T), pH, Conductividad Eléctrica (λ) y concentración del metal de interés, se procede a la determinación de estos en las muestras tomadas, según el procedimiento establecido en el Standard methods (APHA, 1998).

El seguimiento a la variación de la concentración de Cr(VI) en el estudio de adsorción por el adsorbente (cáscara seca de *Cocos nucifera* L.), se realiza por el método espectrofotométrico de la difenilcarbazida reportado en el Standard methods, basado en una reacción de oxidación-reducción entre el cromo hexavalente y la 1,5- difenilcarbazida (Uni-chem) en medio ácido para dar cromo III y 1,5-difenilcarbazona de color rojo-violeta que se lee espectrofotométricamente a una longitud de onda de 540 nm.

Los datos fueron procesados por el programa estadístico Statgraphics plus, versión 5.1. Se realizó un análisis de varianza simple (ANOVA-S), tomando como factor la variable: pH, tiempo, cantidad de biomasa y concentración y como variables dependientes: porcentaje de eficiencia de remoción (EBA) y capacidad de adsorción (Q_e). Para detectar diferencias significativas entre las medias de las concentraciones determinadas luego de realizados los experimentos, se realizó un contraste hipótesis.

Determinación de las condiciones más adecuadas para la adsorción de Cr(VI): Los parámetros estudiados fueron a. Selección del pH para la adsorción del Cr(VI), b. Determinación de la influencia del tamaño de la partícula en el proceso, c. Evaluación de la in-

fluencia de la dosis de adsorbente, *d*. Determinación del tiempo para la adsorción de Cr(VI) y *e*. Evaluación de la influencia de la concentración inicial del metal, para la remoción de este en las muestras analizadas.

a. - Selección del pH para la adsorción de Cr(VI): Los experimentos de adsorción fueron realizados por triplicado en matraces enlarmeyers de 250 mL de capacidad, utilizando 5 g.dm⁻³ de biomasa seca de 1 mm de tamaño de partícula y un nivel de concentración de Cr(VI) de 1,84 mg.dm⁻³, con agitación en zaranda rotacional (Selecta) a 175 rpm (2,91 s⁻¹) durante 1 h a temperatura ambiente. Las soluciones de Cr(VI) fueron preparadas a partir de un patrón primario de K₂Cr₂O₇ y obtenidas de una solución estándar de 5,0 mg.dm⁻³ en volumétricos de 100 mL. Para el ajuste del pH en el intervalo de estudio (2- 8 unidades) se utiliza un pH-metro marca Patrocinic por adición de soluciones diluidas de HCl (Uni-chem) y NaOH (Uni-chem). La solución sobrenadante luego del experimento es filtrada por un *filtro Milipore* (White GSWP, 0,22 ± 0,2 μm) de 47 mm de diámetro. Una vez alcanzado el tiempo de contacto establecido de la solución con el adsorbente, se procede a la determinación de Cr(VI).

b.- Influencia del tamaño de partícula en la adsorción de Cr(VI): Previa a la evaluación de la influencia del tamaño de partícula en la remoción del Cr(VI), se realizó un análisis de la granulometría utilizando un vibrador con tamices de porosidad de 0,42; 0,297; 0,149; 0,125 y 0,074 mm. Posteriormente se procedió a la realización de los experimentos de adsorción en matraces enlarmeyers ajustándose al pH seleccionado según lo descrito en el epígrafe 2.2.a, utilizando 5,0 g.dm⁻³ de biomasa a temperatura ambiente, a un nivel de concentración de Cr(VI) de 1,84 mg.dm⁻³, con agitación en zaranda a 175 rpm (2,91 s⁻¹), durante 1h. Pasado este tiempo se procede de igual forma que en el experimento anterior.

c.- Influencia de la dosis de adsorbente en la adsorción de Cr(VI): Los experimentos fueron realizados por triplicado, utilizando 1, 2, 3, 4, 5 y 6 g.dm⁻³ de biomasa seca a temperatura ambiente, con agitación en zaranda a 175 rpm (2,91 s⁻¹) durante 1h. Dicha experiencia se realiza a los valores de pH y granulometría del adsorbente, obtenidos en experimentos anteriores, a un nivel de concentración de Cr(VI) de 1,84 mg.dm⁻³. La solución sobrenadante, pasado el tiempo de contacto, es filtrada con un *filtro Milipore* (White GSWP, 0,22± 0,2 μm) de 47 mm de diámetro, previa a la cuantificación de Cr(VI).

d.- Determinación del tiempo de bioadsorción: Se determina el tiempo donde más se adsorbe el metal, ensayando a los tiempos 30, 60, 90 y 120 min en las mismas condiciones de agitación y nivel de concentración del metal; así como al pH, granulometría y dosis de adsorbente seleccionados en los experimentos anteriores, la concentración de Cr(VI) fue determinada al inicio (tiempo 0) y al final de la experimentación.

e.- Evaluación de la influencia de concentración inicial del metal para la remoción de Cr(VI) en las muestras analizadas: Esta se realiza en las mismas condiciones de experimentación anterior. Los niveles de concentración estudiados fueron 1,0; 1,5; 1,84; 2,5 y 3,0 mg.dm⁻³, escogidos de acuerdo a los estudios reportados en la literatura y a los niveles de concentración en que se encuentra el cromo hexavalente, en los residuales más frecuentes en la provincia de Santiago de Cuba, Cuba.

Determinación de los parámetros de equilibrio en la adsorción de Cr(VI), por la cáscara de coco seca:

Para este estudio se trabaja la modelación del proceso de adsorción de Cr(VI) por los modelos de Langmuir y de Freundlich. En el primero el consumo de metal (mg de metal.g⁻¹ de biomasa) es calculado de acuerdo a la ecuación (1):

$$q = (C_0 - C_e)/X \quad (1)$$

donde: q-capacidad de bioadsorción, X- concentración de biomasa, C₀- concentración inicial y C_e- concentración del metal en disolución en función del tiempo.

El modelo cinético para la bioadsorción del metal fue:

$$\frac{dC}{dt} = K_1(q_m - q)C + K_2 * q \quad (2)$$

donde: K₁ y K₂: son coeficientes de velocidad de adsorción y desorción respectivamente; C: concentración del ión metálico y q_m: capacidad máxima de adsorción.

$$\frac{C_e}{q} = \frac{K_d}{a_m} + \frac{1}{a_m} C_e \quad (3)$$

$$Kd = \frac{K_1}{K_2} \quad (4)$$

Los parámetros de equilibrio K_d y q_m para la isoterma de Langmuir (Ecuación 3) fueron determinados con los valores de la pendiente (1/q_m), e intercepto (K_d/q_m) por la regresión lineal obtenida de C_e/q vs C_e. (Pérez *et al.*, 2009).

La ecuación general y la forma linealizada del modelo de la isoterma de Freundlich se expresa en las ecuaciones 5 y 6 como sigue:

$$q_e = K_f * C_e^{1/n} \quad (5)$$

$$\ln q = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (6)$$

En las ecuaciones 5 y 6, K_f es la capacidad máxima de adsorción (mol.g⁻¹) y n es la intensidad de la adsorción, la cual está relacionada con la afinidad o fuerza de unión; K_f y 1/n son determinados de la pendiente e intercepción resultantes de la gráfica lnq vs lnC_e.

Evaluación de la remoción de Cr(VI) por el adsorbente estudiado en una matriz real:

Para la realización

de este estudio, la matriz real a estudiar fue el residual generado en el taller 1 de la fábrica fibrocemento de Santiago de Cuba. La experiencia se realiza a escala de laboratorio por triplicado en matraces erlenmeyers de 250 mL de capacidad a temperatura ambiente y en agitación ($2,91s^{-1}$). La concentración del adsorbente, granulometría y tiempo de contacto escogidos fueron los que mostraron mejores resultados en soluciones sintéticas, según lo descrito en las experiencias anteriores. En cambio el proceso de adsorción fue llevado a cabo al pH del residual de la fábrica. Las determinaciones de cromo hexavalente se hicieron por triplicado y utilizando el procedimiento descrito en el epígrafe 2.1.c.

Resultados y discusión

Las industrias que se dedican a la producción de materiales de fibrocemento como tanques, bebederos, caballetes, conexiones sanitarias, entre otras, se encuentran entre las que más inciden en la contaminación de las aguas. Esto se debe a que los residuos que generan en muchas de las operaciones, contienen metales en disolución que alcanzan rápidamente las aguas naturales, contaminando de esta manera los ecosistemas que impactan. Para lograr que estas industrias minimicen la contaminación al medio ambiente, se hace necesaria la búsqueda de alternativas de tratamiento para el vertimiento de residuales con contenido de metales, así como dar un mayor uso a los residuales que se generan.

Selección de las condiciones adecuadas para el proceso de adsorción de Cr(VI) por la cáscara seca de Cocos nucifera L.

La influencia de algunos factores como el pH, tamaño de partícula, tiempo, concentración de adsorbente y del metal en el proceso de bioadsorción, se deben tener en cuenta al estudiar detalladamente este proceso, por lo que se precisa la optimización de estas variables.

a. Selección del pH para la adsorción del Cr(VI)

El intervalo de pH objeto de estudio fue de 2 - 8 unidades. Ésta es una de las variables más importantes en el proceso de remoción de metales pesados, ya que la especiación del metal en la solución puede cambiar dependiendo de este valor (Volesky, 1990). La figura 1 muestra los resultados obtenidos, el mayor porcentaje de remoción de Cr(VI) fue observado en un valor de pH igual a 3 unidades, al cual corresponde un porcentaje de remoción de 85,9; a este valor de pH la especie predominante en la solución es el dicromato (Gaballah *et al.*, 1997). Entre 4 y 6 unidades se observa una disminución del porcentaje de remoción con valores inferiores al 80 %, mientras que a un valor de 7 unidades se observa un ligero incremento (83,8 %),

pero disminuye a 72,3 % a un valor de 8 unidades de pH. Según Huamán y Torem, el mejor porcentaje de remoción de Cr(VI) en cáscaras de coco fue observado en un valor de pH igual a 2 unidades alcanzando una remoción superior a 80 % (Huamán and Torem, 2008). A partir del valor de pH de 2,5 unidades la remoción disminuye a valores aproximadamente de 68 %. Muchos autores indican mejor remoción de Cr(VI) en un rango de pH de 2,0 a 3,0 unidades, sin embargo existen autores que reportan una mejor adsorción de este metal a 2 unidades de pH por cepas de hongos *Rhizopus arrhizus* y en levaduras *Saccharomyces cerevisiae* en un rango de 1,5 - 2,5 unidades durante un tiempo de contacto de 4 h (Nourbakhsh *et al.*, 1994, Tewari *et al.*, 2005). Con respecto a las biomásas naturales, algunos autores reportan resultados satisfactorios a pH de 2,0 unidades para la corteza de eucalipto (Sarin and Pant, 2006) y para bagazo y pulpa de caña de azúcar (Sharma and Foster, 1994).

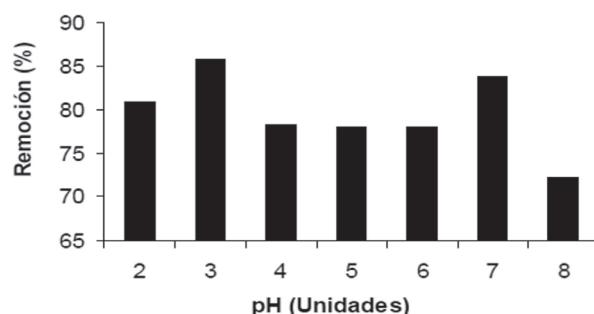


Figura 1. Influencia del pH en la remoción de Cr(VI) por cáscara de coco seca. Condiciones experimentales: $C_0 = 1.84 \text{ mg/dm}^3$; $a = (2,91 \text{ s}^{-1})$; $C \text{ (biomasa)} = 5 \text{ g/dm}^3$ y tiempo de contacto de 1 hora.

Los resultados obtenidos muestran claramente la importancia del pH en el proceso de remoción de metales pesados. Su influencia en el proceso de biosorción de iones metálicos, se da por la competencia entre los iones del metal y los iones hidronio, presentes en la solución, por los sitios activos en la superficie de la biomasa. La dependencia de la captura de los iones por la biomasa en función del pH, puede justificarse por la asociación o disociación de algunos grupos funcionales presentes, como por ejemplo, los grupos carboxilo. Es conocido que a bajos valores de pH la mayoría de estos grupos no se encuentran disociados, no pudiéndose unir a los iones de los metales presentes en la solución; sin embargo pueden participar en reacciones de formación de complejos. Cuando el valor del pH aumenta, existe una mayor cantidad de grupos funcionales (carboxilo), que se encuentran cargados negativamente y son capaces de atraer iones con carga positiva (Chubar *et al.*, 2004; Selatnia *et al.*, 2004).

La influencia del pH en el proceso de biosorción de iones metálicos, se da por la competición entre los iones del metal y los iones H⁺, presentes en la solución, por los sitios activos en la superficie de la biomasa. La dependencia de la captura de los iones por la biomasa en función del pH puede justificarse por la asociación o disociación de algunos grupos funcionales presentes, como por ejemplo, los grupos carboxilo. Es conocido que a bajos valores de pH la mayoría de estos grupos no se encuentran disociados, no pudiéndose unir a los iones de los metales presentes en la solución, sin embargo pueden participar de reacciones de formación de complejos.

Cuando el valor del pH aumenta, una mayor cantidad de grupos funcionales (carboxilo) se encuentra cargada negativamente y es capaz de atraer iones con carga positiva (Chubar *et al.*, 2004; Selatnia *et al.*, 2004).

Según el comportamiento que debe ocurrir con el cromo VI a pH ácido, se debió observar una mayor eficiencia de remoción a pH 2 sin embargo no ocurrió así, esto pudo estar condicionado 1. A errores experimentales, es decir adición de menor cantidad de adsorbente, mayor volumen de disolución del metal, etc. 2. Error en la lectura de la muestra, 3. Pudo haberse formado conglomerado del adsorbente provocando una disminución en la adsorción.

Es importante mencionar que el Cr(VI) en solución acuosa puede formar diferentes hidrocomplejos, los cuales son estables, dependiendo del pH de la disolución y de la concentración total de Cr(VI) (Cr₂O₇²⁻, HCrO₄⁻, CrO₄²⁻ y HCr₂O₇⁻), estos dependen para su formación de la concentración de cromo y del pH de la disolución acuosa.

El cromo al estado de oxidación 6⁺, aparece en forma de cromato o dicromato. Estas dos especies coexisten en un equilibrio ácido-base representado por: 2CrO₄^{2-(ac)} + 2H₃O^{+(ac)} = Cr₂O₇^{2-(s)} + 3H₂O (amarillo a naranja). Es decir, los cromatos solo son estables en medio básico (pH mayor o igual a 7), en tanto que en medio ácido existirá el ión dicromato, de ahí que a pH de 7 unidades se observe un incremento en la adsorción.

Los valores bajos de pH provocan la protonación de la superficie del adsorbente, lo cual induce una fuerte atracción por los iones Cr(VI) de la solución cargados negativamente, por tanto la adsorción 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 adsorción de los iones Cr(VI) cargados negativamente por la biomasa, lo cual conlleva a la disminución de la adsorción del metal a esos valores de pH.

El mejor porcentaje de remoción fue observado en un valor de pH igual a 2 unidades, teniendo una remoción superior a 80 %. A partir del valor de pH de 2,5 la remoción disminuye para valores de aproximadamen-

te 68 %. Los resultados obtenidos muestran claramente la importancia del pH en el proceso de remoción de metales. Su influencia en el proceso de biosorción de iones metálicos, se da por la competición entre los iones del metal y los iones H⁺, presentes en la solución, por los sitios activos en la superficie de la biomasa. La dependencia de la captura de los iones por la biomasa en función del pH puede justificarse por la asociación o disociación de algunos grupos funcionales presentes, como por ejemplo, los grupos carboxilo.

b. Determinación de la influencia del tamaño de partícula en el proceso de adsorción.

Otro parámetro estudiado es el tamaño de partícula de la cáscara de coco; es conocido que la capacidad de adsorción de diferentes materiales varía de acuerdo con el tamaño de partícula; consecuentemente, la superficie de contacto entre el sorbente y la fase líquida (solvente) también tiene un papel importante (Huamán and Torem., 2008). Para el estudio de la influencia del tamaño de partícula de cáscara de coco en la eficiencia de remoción de los iones Cr(VI), fueron realizados experimentos utilizando diferentes rangos de granulometría. El tamaño de partícula osciló entre 0,41 mm hasta un tamaño de partícula menor que 0,074 mm. La concentración de biomasa utilizada fue de 5 g.dm⁻³, siendo el pH ajustado a 3 unidades, tiempo de contacto de 1 hora y posteriormente fue determinada la concentración de cromo hexavalente en el equilibrio (Ce).

La tabla 1 muestra los resultados alcanzados en el estudio de la influencia del tamaño de partícula en el proceso de bioadsorción. Se observa un incremento en los porcentajes de adsorción de Cr(VI) de 69,0 a 94,3 % de remoción con la reducción del tamaño de partícula. Huamán y Torem del estudio realizado sobre la adsorción de metales con tamaño de partícula de la cáscara de coco entre 0,297 y 0,044 mm, obtuvieron un ligero incremento en la adsorción de Cr(VI) con la reducción del tamaño de partícula (Huamán and Torem, 2008).

Tabla 1. Influencia del tamaño de partícula (PS) en la remoción de Cr(VI).

Tamaño de partícula (mm)	Ce (mg. dm ⁻³)	Porcentaje de remoción (%)
0,41-0,296	0,57	69,02
0,296 - 0,149	0,40	73,36
0,148 - 0,125	0,49	78,26
<0,074	0,11	94,29

Es válido resaltar que la forma de la superficie de las partículas influye en la adsorción. Según Volesky (Volesky, 1090) las partículas de mayor tamaño con for-

mas esféricas, en general, presentan una adsorción mejor, debido a que tienen una mayor transferencia de masa comparadas con las partículas pequeñas; en este caso, esta mayor adsorción es atribuida a la transferencia de masa dentro de las partículas del sorbente. Cuando el proceso de adsorción de los iones de un metal en un sólido, se basa en la adsorción en la superficie de la partícula, ocurre una mayor adsorción en partículas más pequeñas. La capacidad de intercambio varía con el tamaño de la partícula, siendo más elevado en tamaños finos, por ser mayor su superficie específica.

c. Evaluación de la influencia de la dosis de adsorbente en la adsorción de Cr(VI)

La cantidad de adsorbente es el factor que va a limitar hasta cierto punto la concentración de metal que se adsorbe, es decir, a mayor cantidad de adsorbente, obtendremos una mayor adsorción, pero lo ideal es llegar a una relación de equilibrio, entre la cantidad de adsorbente y la concentración de metal, para lograr un resultado óptimo de adsorción. La experiencia fue realizada a un valor de pH de 3 unidades, a un tamaño de partícula menor que 0,074 mm, C_0 de 1,84 mg.dm⁻³, a 2,91 s⁻¹ y tiempo de contacto de 1 hora.

La tabla 2 muestra un incremento en el porcentaje de remoción de cromo hexavalente a medida que aumenta la dosis de adsorbente de 1 g.dm⁻³ a 6 g.dm⁻³, para alcanzar porcentajes de remoción de 64,2 y 94,6 respectivamente. Para la determinación de la existencia o no de diferencias significativas entre las medias de las concentraciones en el equilibrio, obtenidas para una dosis de adsorbente de 5 y 6 g.dm⁻³, fue realizado un contraste hipótesis donde:

Hipótesis Nula: $\mu_1 - \mu_2 = 0,0$

Hipótesis Alternativa: $\mu_1 - \mu_2 \leq 0,0$

Como resultado se obtuvo que dada una muestra de 3 observaciones con una media de 0,1 y una desviación típica de 0,03 y una segunda muestra, de 3 observaciones con una media de 0,099 y una desviación típica de 0,02, el estadístico t calculado es igual a 0,0012. Puesto que el p-valor para el test es superior o igual a 0,05, la hipótesis nula no puede rechazarse para el 95,0 % del nivel de confianza. Por lo antes expuesto se puede inferir que a partir de una dosis de cáscara de coco igual a 5 g.dm⁻³ en la adsorción de Cr(VI), se alcanza rápidamente el equilibrio, lo cual coincide con lo reportado por Huamán y Torem, 2008.

d. Determinación del tiempo para la adsorción de Cr(VI) por la cáscara de coco seca.

El estudio del tiempo para la bioadsorción de Cr(VI), se determinó la cantidad de Cr(VI) adsorbida por la biomasa en el tiempo, (tabla 3). Los resultados infieren

que la adsorción del Cr(VI) es dependiente del tiempo, lo cual sugiere que la retención del ión, puede ser a través de la interacción con grupos funcionales localizados en la superficie de la biomasa utilizada. A partir de los 60 minutos de contacto del bioadsorbente con la solución estudiada, se absorbe el 94,6 % del Cr(VI) existente en el medio, alcanzando rápidamente el equilibrio. Autores reportan un tiempo óptimo de 60 min, para la remoción de plomo por cáscara de naranja (Pérez et al., 2007) y de 2 h para la remoción de Cr(VI) por la corteza de eucalipto (Sarín and Pant, 2006).

Tabla 2. - Porcentaje de remoción de Cr(VI) en función de la dosis de adsorbente.

Concentración del adsorbente (g.dm ⁻³)	Ce (mg.dm ⁻³)	Remoción (%)
1	0,65	64,2
2	0,53	70,7
3	0,45	75,5
4	0,4	78,3
5	0,1	94,6
6	0,099	94,6

Tabla 3. Influencia del tiempo de contacto de la cáscara de coco seca con la disolución de Cr(VI) en los porcentajes de remoción de este metal.

Tiempo (min)	Ce (mg.dm ⁻³)	Remoción (%)
30	1,02	44,6
60	0,1	94,6
90	0,098	94,7
120	0,097	94,7

e. Evaluación de la influencia de concentración inicial del metal en la remoción de Cr(VI)

La influencia de la concentración inicial del metal en la remoción de Cr(VI), fue estudiada a los mejores valores de pH (3 unidades), tamaño de partícula (PS <0,074 mm), dosis de adsorbente (5 g.dm⁻³) y tiempo de contacto (1 hora) a 2,91 s⁻¹. A valores bajos de concentración del metal (1,0; 1,5 y 1,84 mg.dm⁻³) la biomasa estudiada mostró los mayores valores de porcentaje de remoción (superiores al 90 %), sin embargo, para valores altos de concentración (2,5 y 3 mg.dm⁻³) se obtienen valores de remoción inferiores al 90 % (tabla 4). Algunos autores sostienen que la cantidad de metal adsorbido por biomasa de diferentes microorganismos, tales como *Mucor hiemalis* y *Rhizopus nigricans*, aumenta en proporción directa con el incremento de la concentración del ión metálico en disolución (Tewari et al., 2005; Bai and Abraham, 2001). Sin

embargo, en este trabajo la biomasa utilizada mostró la mayor capacidad de remoción a bajas concentraciones, resultados que coinciden con los obtenidos por Cárdenas *et al.*, (2011), quienes trabajaron en la adsorción de Cr(VI) con el hongo *Paecilomyces sp.*

Tabla 4. Influencia de concentración inicial del metal en la remoción de Cr(VI).

Concentración Cr(VI) (g.dm ⁻³)	Ce (mg.dm ⁻³)	Remoción (%)
1,0	0,02	98,0
1,5	0,08	94,7
1,84	0,12	93,5
2,0	0,33	86,8
3,0	0,56	81,3

Determinación de los parámetros de equilibrio en la adsorción de Cr(VI) por la cáscara de coco seca

Las isothermas de adsorción han sido ampliamente usadas para modelar el equilibrio de bioadsorción y para predecir la retención de los metales por los grupos funcionales de la pared celular en la superficie del adsorbente a diferentes concentraciones de metal y condiciones ambientales. Estas también predicen varios parámetros cinéticos y termodinámicos, que pueden ser utilizados para entender claramente el mecanismo involucrado en el proceso. El experimento para estudiar la capacidad que posee la biomasa obtenida a partir de la cáscara del fruto de la planta *Cocos nucifera L.*, se desarrolló en matraces erlenmeyers de 100 mL de capacidad, ajustándose los parámetros óptimos obtenidos para la adsorción de iones Cr(VI) en disoluciones acuosas estudiadas, a los niveles de concentración establecidos (tabla 4).

Determinación de los parámetros de equilibrio (Kd y qmax) para el modelo de Langmuir

La bioadsorción de iones metálicos, usualmente puede modelarse utilizando el modelo de Langmuir, el cual plantea que el aumento del consumo de metal por la biomasa, alcanza el equilibrio en función del tiempo (Chang and Hong, 1994). La tabla 5 describe los parámetros del modelo de Langmuir y el coeficiente de correlación para la bioadsorción del Cr(VI). La capacidad máxima de adsorción del metal (qm), alcanza un valor de 0,52 mg de Cr(VI) por g de cáscara de coco seca, a un valor de pH de 3 unidades, tamaño de partícula menor que 0,074 mm, dosis de adsorbente igual a 5 g.dm⁻³ y tiempo de contacto de 1 hora.

La isoterma de Langmuir en el proceso de adsorción de cromo hexavalente por cáscara de coco seca, tiene un comportamiento lineal (0,9947). La tendencia lineal de este comportamiento en las condiciones del

experimento ($C_{(biomasa)} = 5 \text{ g/dm}^3$; $PS < 0,074 \text{ mm}$; $pH = 3$ unidades; a $2,91 \text{ s}^{-1}$ y tiempo de contacto de 1 hora) demuestra que el proceso puede estudiarse utilizando el modelo seleccionado; aunque normalmente este es más usado para el estudio de sistemas al estado gaseoso (Pérez *et al.*, 2010).

Tabla 5. Parámetros de equilibrio para del modelo de Langmuir en la adsorción de Cr(VI) por el polvo de la cáscara de coco.

q _{máx} (mg/g)	Intercepto	Kd	R ²
0,52	0,1075	0,056	0,9947

Determinación de las constantes de Freundlich

El modelo Freundlich considera que la afinidad de los sitios de unión en la superficie de la biomasa, varía con la interacción entre las moléculas adsorbentes, debido a que los sitios con una afinidad fuerte, son los que se ocupan primero y el aumento del consumo del metal por la biomasa, incrementa con el tiempo. Los resultados obtenidos por este modelo se observan en la tabla 6, donde la capacidad máxima de adsorción es de 1,862 mg de Cr(VI)·g⁻¹ de biomasa de cáscara de coco seca y la intensidad de la adsorción es de 3,604. La intensidad está relacionada con la afinidad o fuerza de unión y con la distribución de los iones unidos a los sitios activos en la biomasa. Los valores de las constantes k_f y n (constantes de Freundlich) muestran que hay adsorción de Cr(VI) en la cáscara de coco seca.

Tabla 6. Constantes Freundlich, en la adsorción de Cr(VI) por el polvo de la cáscara de coco.

q _{máx} (mg/g)	n	R ²
1,862	3,604	0,9918

El comportamiento del proceso de adsorción, según el modelo de la isoterma de Freundlich tuvo una tendencia lineal en las condiciones experimentales estudiadas ($C_{(biomasa)} = 5 \text{ g/dm}^3$; $PS < 0,074 \text{ mm}$; $pH = 3$ unidades; a $2,91 \text{ s}^{-1}$ y tiempo de contacto 1 hora) lo que demuestra, que el proceso puede estudiarse utilizando el modelo seleccionado y que existen condiciones heterogéneas en la superficie del adsorbente; esto sugiere que todos los sitios de unión no van a estar igualmente favorecidos.

Del análisis realizado se puede deducir que el proceso de adsorción de Cr(VI) en la cáscara de coco seca, puede ser estudiado por los dos modelos, ya que los coeficientes de correlación están por encima de 0,98 (Langmuir (0,9947) y Freundlich (0,9918)) demostrando la tendencia lineal de cada proceso, aunque es ligeramente mayor por el modelo de Langmuir. La ca-

capacidad de adsorción de Cr(VI), es mayor por el modelo de Freundlich (1,862 mg de Cr(VI). g⁻¹ de cáscara de coco seca). Para obtener valores de capacidad máxima de adsorción superior, se debe realizar el estudio de los grupos funcionales que se encuentran en la superficie del adsorbente y aumentar su disponibilidad, utilizando diferentes sustratos. Según Almeida y col, se obtienen valores mayores de capacidad máxima de adsorción por la fibra de coco modificada que por la fibra natural (Sousa *et al.*, 2007).

La eficiencia de adsorción de Cr(VI), por diferentes biomazas de microorganismos se muestra en la tabla 7. Si bien reportan valores de capacidad máxima de adsorción, superior por biomazas de especies microbianas, la capacidad máxima obtenida por la biomasa vegetal (cáscara de coco seca) utilizada en este estudio, se encuentra dentro de los valores reportados y es capaz de remover el 94 % del cromo presente en disolución, disminuyendo la concentración desde 1,84 mg.dm⁻³ a 0,10 mg.dm⁻³.

El uso de la cáscara de coco como bioadsorbente, es ventajoso desde el punto de vista medio ambiental por dos razones: una, es capaz de remover cromo hexavalente el cual es perjudicial para todos los seres vivos y dos, permitirá aprovechar como materia prima, un desecho que se expone al medio ambiente en cantidades considerables.

Evaluación de la remoción de Cr(VI) por el adsorbente estudiado en una matriz real

Pese a que el cromo es un elemento esencial para los seres vivos, niveles elevados de este metal (0,5 mg.dm⁻³ en agua de ríos y 0,10 mg.dm⁻³ en agua potable) resultan tóxicos a los mismos. (NC:27, 1999)

Particularmente, el Cr(VI) tiene efectos carcinogénicos en animales y mutagénicos en humanos y bacterias (Cervantes 2001). En las aguas residuales, el Cr(VI), se encuentra en solución como cromato o dicromato en dependencia del pH (Cotton and Wilkinson, 1980). En este trabajo se evaluó la posible utilización de la cáscara de coco seca, en la remediación del residual de la fábrica de fibrocemento de Santiago de Cuba, mediante el proceso de bioadsorción. Durante el proceso productivo se genera un aproximado de 38 430 m³/año.

Las muestras del residual, procedente del taller 1 de la fábrica de fibrocemento de Santiago de Cuba, con caudal de 38 430 m³.año⁻¹, fueron tomadas antes y después del sistema de tratamiento establecido en la fábrica (decantador), para la posterior determinación de los parámetros químicos-físicos de importancia en el proceso de adsorción.

Los parámetros obtenidos del residual, después de aplicarle el sistema de tratamiento, fueron comparados con la norma cubana (521:2007) Clase E: Áreas marinas donde se desarrollan la actividad marítimo- portuaria. Los valores de pH y cromo hexavalente, están

Tabla 7. Capacidad de adsorción de Cr(VI) por algunas biomazas de especies microbianas.

Biosorbente	Q_{máx} (mg.g⁻¹)	Referencias
<i>Aspergillus foetidus</i>	2,0	Prasanjit y Smathi (2005)
<i>Aspergillus niger</i>	117,33	Khammbhaty <i>et al.</i> (2009)
<i>Rhizopus nigricans</i>	47,0	Bai y Abraham (1998)
<i>Rhizopus oligosporus</i>	126,0	Aniff <i>et al.</i> (1999)
<i>Rhizopus arrhizuz</i>	11,0	Bai y Abraham (1998)
<i>Rhizopus arrhizuz</i>	78,0	Aksu y Balibek (2007)
<i>Rhizopus sp.</i>	4,33	Zafar <i>et al.</i> (2007)
<i>Mucor hiemalis</i>	53,5	Tewan <i>et al.</i> (2005)
<i>Bacillus coagulans</i>	39,9	Srinth <i>et al.</i> (2002)
<i>Bacillus megaterium</i>	30,7	Srinth <i>et al.</i> (2002)
<i>Zoogloea ramigera</i>	2,0	Nourbakhsh <i>et al.</i> (1994)
<i>Streptomyces noursei</i>	1,2	Mattuschka y Straube (1993)
<i>Chlorella vulgaris</i>	3,5	Nourbakhsh <i>et al.</i> (1994)
<i>Cladophora crispate</i>	3,0	Nourbakhsh <i>et al.</i> (1994)
<i>Dunaliella sp.</i>	58,03	Donmez y Aksu (2002)
<i>Pachymeniopsis sp.</i>	225,0	Lee <i>et al.</i> (2000)
<i>Cocos nucifera L.</i>	1,862	En estudio

por encima de los límites máximos permisibles para las descargas de aguas residuales a las zonas costeras y cuerpos receptores (NC 521:2007), que es de (5,5-9,0 unidades) para el pH y de (0,2 mg.dm⁻³) para el Cr(VI), mientras que la temperatura sí está en norma, por lo que no constituye un factor con incidencia negativa en el cuerpo receptor. La conductividad se encuentra dentro del límite máximo permisible (3,5 mS.cm⁻¹), regulado para el vertido de aguas residuales a cuerpos receptores según (NC 27:1999). Este análisis permitió demostrar que el sistema de tratamiento establecido en la fábrica es ineficiente, ya que dos de los parámetros están fuera de norma.

Experimentos anteriores (en soluciones sintéticas) demostraron que el pH influye en la remoción del Cr(VI), obteniéndose los mejores resultados a pH 3 unidades. La adsorción de Cr(VI) es del 83,75 %, a un valor de pH igual a 7 unidades y parámetros óptimos establecidos. De la evaluación de la remoción de Cr(VI) por la biomasa obtenida a partir de la cáscara de *Cocos nucifera* L., en una muestra del residual del taller 1 de la fábrica de fibrocemento de Santiago de Cuba, se obtuvo que para las condiciones de trabajo establecidas en los experimentos descritos en el epígrafe 1, el porcentaje de remoción del metal a un valor de pH de 3 unidades fue de 96,85 %, para una disminución del metal desde 0,35 mg.dm⁻³ a 0,011 mg.dm⁻³; mientras que a un valor de 7 unidades, el porcentaje de remoción fue de 93,71 %, para una disminución del metal desde un 0,35 mg.dm⁻³ a 0,022 mg.dm⁻³. En los experimentos realizados, la concentración de Cr(VI) se encuentra por debajo de los límites permisibles para las descargas de aguas residuales a las zonas costeras y cuerpos receptores (0,2 mg.dm⁻³) (NC 521:2007). La solución remanente para cada valor de pH, luego del bioproceso, se puso en contacto con biomasa seca nueva en las condiciones preestablecidas, lográndose la remoción del metal hasta valores no detectables por el método de determinación de Cr(VI), empleado para el análisis, lo cual evidencia que es posible la utilización de esta metodología como tecnología de tratamiento para este tipo de residual y así eliminar la contaminación de ocasiona la contaminación por Cr(VI) generada por el vertido de residuales del taller 1 de la fábrica de fibrocemento.

Conclusiones

Los mejores valores de adsorción de Cr(VI) por la cáscara del fruto de la planta *Cocos nucifera* L se obtuvieron a pH de 3 unidades; tamaño de partícula menor que 0,074 mm; dosis de adsorbente de 5 g.dm⁻³ y tiempo contacto 1 hora, lográndose a estas condiciones una disminución de la concentración de este metal (1,84 mg.dm⁻³ a 0,1 mg.dm⁻³) lo cual representa una remoción de un 94,56 %; así como se remueve el 98 % del Cr(VI) cuando la concentración inicial es de 1 mg.dm⁻³ y por debajo del 90 % a concentraciones superiores a 1,84 mg.dm⁻³. Este proceso puede ser es-

tudiado utilizando tanto el modelo de Langmuir como el de Freundlich, ya que el coeficiente de correlación para ambos modelos fue de 0,994 y 0,991 respectivamente, demostrando la tendencia lineal de cada proceso. La biomasa de la cáscara del fruto *Cocos nucifera* L. es capaz de remover los iones Cr(VI), a valores de pH de 3 y 7 unidades en el residual generado por el taller 1 de la empresa de fibrocemento de Santiago de Cuba, alcanzando porcentajes de remoción de 96,85 % y 93,71 % respectivamente. Además, se logra la remoción a valores no detectados por el método, cuando se pone en contacto la solución remanente con biomasa fresca.

Referencias bibliográficas

- Aksu, Z. and Balibek E. 2007. Chromium (VI) biosorption by dried *Rhizopus arrhizus*: Effect of salt (NaCl) concentration on equilibrium and kinetic parameters. *Journal of Hazardous materials*. 145: 210-220.
- APHA. 1998. Standard Methods for the examination of water and wastewater, 20th Ed, Washington D.C. USA, 1193p.
- Ariff, A. B.; Mel, M.; Hasan, M. A.; and Karim, M. I. A. 1999. The kinetics and mechanism of lead (II) biosorption by powdered *Rhizopus oligosporus*. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*. 15(2): 291-298..
- Bai, R.S. and T.E. Abraham. 1998. Studies on biosorption of chromium (VI) by dead fungal biomass. *Journal of Scientific & Industrial Research*. 57: 821-824.
- Buffle, J. and A. Scott. 1987. Interpretation of Metal Complexation by heterogeneous Complexants in Aquatic Surface Chemistry: Chemical Processes at the Particle - Water Interface, ed. E.p.W. Stumm.
- Cárdenas-González, J. F., y Acosta-Rodríguez, I. 2011. Remoción de cromo hexavalente por el hongo *Paecilomyces* sp. aislado del medio ambiente. *Información tecnológica*. 22(1): 9-16.
- Cervantes, C.; Campos-García, J.; Devars, S.; Gutiérrez-Corona, F.; Loza-Tavera, H.; Torres-Guzmán, J. C.; y Moreno-Sánchez, R. 2001. Interactions of chromium with microorganisms and plants. *FEMS Microbiology Reviews*. 25(3): 335-347.
- Chang, J.S. and J. Hong. 1994. Biosorption of mercury by inactivated cells of *Pseudomonas aeruginosa* PU21 (Rip64) CSU: Characterization and comparison studies. *Biotechnology and Bioengineering*. 44: 999-1006.
- Chang, J.S., L. R, and C. C.C. 1997. Biosorption of lead copper and cadmium by biomass of *Pseudomonas aeruginosa* PU21. *Water research*. 31: 1651-1658.
- Chubar, N., J.R. Carvalho, and M.J. Neiva. 2004. Cork biomass as biosorbent for Cu (II), Zn (II) and Ni (II). *Colloids and Surfaces*. 230: 57-65.
- Cotton, A. and G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*. 4th Ed. Chichester ed. 1980. Pp. 376-379.
- Donmez, C. and Z. Aksu. 2002. Removal of chromium (VI) from saline wastewaters by *Dunaliella* species. *Process Biochemistry*. 38: 751-762.
- Gaballah, I.; Goy, D.; Allain, E.; Kilbertus, G.; and Thauront, J. 1997. Recovery of copper through decontamination of synthetic solutions using modified barks. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 28(1): 13-23.
- Huamán, G. and D.M.L. Torem. 2008. Bioadsorción de metales pesados contenidos en efluentes utilizando biomasa orgánica, en Departamento de Ciencia de los Materiales y Metalurgia, Pontificia. Universidad Católica de Rio de Janeiro.
- Hursthouse, A. 2001. The relevance of speciation in the remediation of soils and sediments contaminated by metallic elements - an overview and examples from Central Scotland. *Journal of Environmental Monitoring*. 3(1): 49-60.

- Jong T., Parry D.L., 2004, Adsorption of Pb(II), Cu(II), Cd(II), Zn(II), Ni(II), Fe(II), and As(V) on bacterially produced metal sulphides. *Journal of Colloid and Interface Scienc.* 275: 61-71.
- Kalbitz, K. and R. 1998. Wennric, Mobilization of heavy metals and arsenic in polluted wetland spills and its dependence on dissolved organic matter. *The Science of the Total Environment.* 209: 27-39.
- Khambhaty, Y.; Mody, K.; Basha, S.; and Jha, B. 2009. Kinetics, equilibrium and thermodynamic studies on biosorption of hexavalent chromium by dead fungal biomass of marine *Aspergillus niger*. *Chemical Engineering Journal.* 145(3): 489-495.
- Kim, S., H. Allen, and D. Cha. 2002. Influence of dissolved organic matter on the toxicity of copper to *Ceriodaphnia dubia*: effect of complexation kinetics. *Environmental Toxicology and Chemistry.* 21: 275-280.
- Lee, S.H., C.H. Jung, and H. Chung. 1998. Removal of heavy metals from aqueous solution by apple residues. *Process Biochem.* 33: 205-211.
- Lloyd, J.; Leang, C.; Hodges, M. A.; Coppi, M. V.; Cuifo, S.; Methe, B.; and Lovley, D. 2003. Biochemical and genetic characterization of PpcA, a periplasmic c-type cytochrome in *Geobacter sulfurreducens*. *Biochemical Journal.* 369: 153-161. Mattuschka, B. and G. Straube. 1993. Biosorption of metals by waste biomass. *Journal of Chemical Technology Biotechnology.* 58: 57-63.
- Norma Cubana NC 27:1999. Vertimiento de aguas residuales a las aguas terrestres y Alcantarillados. Especificaciones. Oficina Nacional de Normalización, La Habana. Cuba. 14.
- Norma Cubana NC 521:2007. Vertimiento de aguas residuales a la zona costera y aguas marinas. Especificaciones. Oficina Nacional de Normalización.: La Habana. Cuba. p. 14.
- Nourbakhsh, M.; Sag, Y., Özer, D., Aksu, Z.; Kutsal, T., and Caglar, A. 1994. A comparative study of various biosorbents for removal of chromium (VI) ions from industrial waste waters. *Process Biochemistry.* 29(1): 1-5.
- Pérez-Marín, A. B.; Zapata, V. M.; Ortuno, J. F.; Aguilar, M.; Sáez, J.; and Lloréns, M. 2007. Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption onto orange waste. *Journal of Hazardous Materials.* 139(1): 122-131.
- Pérez RM, Ábalos A, Gómez JM and Cantero D. 2009. Biosorption of chromium, copper, manganese and zinc by *Pseudomonas aeruginosa* AT18 isolated from a site contaminated with petroleum. *Bioresource Technology.* 100: 1533-1538.
- Pérez RM, Cabrera G, Gómez JM, Ábalos A and Cantero D. 2010. Combined strategy for the precipitation of heavy metals and biodegradation of petroleum in industrial wastewaters. *Journal of Hazardous Materials.* 182: 892-902.
- Prasanjit, B. and S. Sumathi. 2005. Uptake of chromium by *Aspergillus foetidus*. *Journal of Material Cycles and Waste Management.* 7: 88-92.
- Sarin, V. and K.K. Pant. 2006. Removal of chromium from industrial waste by using eucalyptus bark. *Bioresource Technology.* 97: 15-20.
- Selatnia, A.; Bakhti, M. Z.; Madani, A.; Kertous, L.; and Mansouri, Y. 2004. Biosorption of Cd²⁺ from aqueous solution by a NaOH-treated bacterial dead *Streptomyces Rimosus* biomass. *Hidrometallurgy.* 75(1): 11-24.
- Sharma, D.C. and C.F. Forster. 1994. A preliminary examination into the adsorption of hexavalent chromium using low-cost adsorbents. *Bioresource Technology.* 47: 257-264.
- Sousa, F.W., Moreira, S.A., Oliveira, A.G., Cavalcante, R.M., Nascimento, R.F., Rosa, M.F., 2007. The use of green coconut shells as adsorbents in the removal of toxic metals [in Portuguese]. *Quimica Nova.* 30: 1153-1157.
- Srinath, T.; Verma, T.; Ramteke, P. W.; and Garg, S. K. 2002. Chromium (VI) biosorption and bioaccumulation by chromate resistant bacteria. *Chemosphere.* 48(4): 427-435.
- Tewari, N., P. Vasudevan, and B. Guha. 2005. Study on biosorption of Cr (VI) by *Mucor hiemalis*. *Biochemical Engineering Journal.* 23: 185-192.
- Volesky, B., Biosorption of Heavy Metals. 1990. 396: 401- 410
- Zafar, S.; F. Aqil; and I. Ahmad. 2007. Metal tolerance and biosorption potential of filamentous fungi isolated from metal contaminated agricultural soil. *Bioresour. Technol.* 98: 2557-2561.