

BIOADSORCIÓN DE CROMO (VI) POR LA CÁSCARA DE MAMEY (*Mammea americana* L.)

BIOSORPTION OF CHROMIUM (VI) BY THE MAMEY (*Mammea americana* L.) SHELL

Ismael Acosta¹, Patricia Sandoval¹, Diana Bautista¹, Nathalie Hernández¹,
Juan F. Cárdenas¹, Víctor M. Martínez²

(1) Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Facultad de Ciencias Químicas, Laboratorio de Micología Experimental,
Av. Dr. Manuel Nava No. 6, Zona Universitaria, San Luis Potosí, S.L.P. - México

(2) Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Instituto de Ciencias Agropecuarias, Área Académica de Medicina
Veterinaria y Zootecnia, Av. Universidad Km 1, Rancho Universitario, exhacienda de Aquetzalpan,
Tulancingo de Bravo, Hidalgo - México
(e-mail: iacosta@uaslp.mx)

Recibido: 15/12/2010 - Evaluado: 24/02/2011 - Aceptado: 04/07/2011

RESUMEN

En este trabajo, se analizó la capacidad de remoción de Cromo (VI) en solución por cáscara de mamey, determinando la concentración del metal por el método de la Difenilcarbazida, encontrando que la remoción total del metal (100 mg/L) ocurre a los 50 minutos, a pH de 1.0 y 28°C. Con respecto a la temperatura, la más alta remoción se observó a 60°C, pues a los 12 minutos, el metal (1 g/L) se remueve completamente. En las concentraciones de Cr (VI) analizadas, la cáscara de mamey, mostró gran capacidad de remoción; además, remueve eficientemente el metal in situ, (95 % de remoción, 7 días de incubación, 5 g de biomasa), y después de 1h de incubación, la biomasa estudiada disminuye 1.0 g de Cr (VI) con la producción simultánea de Cr (III), por lo que puede utilizarse para eliminarlo de aguas residuales industriales.

ABSTRACT

We studied the removal capacity of Chromium (VI) in solution by the mamey husk, using the diphenylcarbazide method to evaluate the metal concentration. So, the overall biosorption of the metal (100 mg/L) occurs within 50 minutes, at pH 1.0 and 28°C. According to temperature, the highest removal was observed at 60°C, then, after 12 minutes, the metal (1 g / L) is completely adsorbed. Mamey husk showed excellent removal capacity in the concentrations of Cr (VI) analyzed; besides, removes efficiently the metal in situ (95% removal, 6 days of incubation, 5 g of biomass), and after 1 hour of incubation the studied biomass reduces 1.0 g of Cr (VI) with the simultaneous production of Cr (III), so it can be used to eliminate it from industrial wastewater.

Palabras clave: cromo (VI); aguas residuales; mamey; remoción de metales
Keywords: chromium (VI); wastewater; mamey; metals removal

INTRODUCCIÓN

Actualmente se ha establecido que diversos compuestos de cromo, en forma de óxidos, cromatos y dicromatos, son contaminantes ambientales presentes en agua, suelos y efluentes de industrias, debido a que dicho metal es ampliamente utilizado en distintas actividades manufactureras, tales como: cromado electrolítico, fabricación de explosivos, curtido de pieles, aleación de metales, fabricación de colorantes y pigmentos, etc. El cromo se encuentra presente en agua y suelo principalmente en dos estados de oxidación: Cr (III) o Cr (VI), aunque también puede encontrarse como óxido de cromo, sulfato de cromo, trióxido de cromo, ácido crómico y dicromato (Zouboulis *et al.*, 1995). En presencia de materia orgánica, el Cr (VI) en solución es reducido a Cr (III); sin embargo, altas concentraciones del ión en estado hexavalente pueden sobrepasar esta capacidad de reducción, lo que impediría su adecuada eliminación (Cervantes *et al.*, 2001). Pese a que el cromo es un elemento esencial para animales, altas concentraciones del metal (15 µg/L en agua de ríos y 0.10 mg /L en agua potable) resultan tóxicos. En las aguas residuales, el Cr (VI) se encuentra en solución como CrO_4^{2-} (Cotton & Wilkinson, 1980), puede removerse por reducción, precipitación química, adsorción e intercambio iónico, actualmente, el proceso más utilizado es la adición de un agente reductor que convierta el Cr (VI) a Cr (III) y posteriormente se le precipita con soluciones básicas a $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (Cervantes *et al.*, 2001). Recientemente, se ha estudiado el aislamiento de microorganismos resistentes y su capacidad de remoción y/o reducción de Cr (VI), a partir de sitios contaminados con el metal, como la bacteria *Staphylococcus saprophyticus* (Ilhan *et al.*, 2004), las levaduras *Candida* sp. (Guillen *et al.*, 2008), *Candida maltosa* (Ramírez *et al.*, 2004), y los hongos filamentosos *Penicillium* sp. (Acevedo *et al.*, 2006), *Trichoderma inhamatum* (Morales & Cristiani, 2008) y *Aspergillus niger* (Khambhaty *et al.*, 2009).

Por otro lado, también se han utilizado materiales de desecho, como residuos industriales agrícolas o urbanos para la eliminación y/o recuperación de metales pesados de efluentes industriales contaminados, entre los que se encuentran: residuos de manzana (Lee *et al.*, 1998), corteza de árbol (Sarin & Pant, 2006), cáscara de avellana (Cimino *et al.*, 2000), cáscara de mandarina y naranja (Pavan *et al.*, 2006; Pérez *et al.*, 2007), las semillas de tamarindo (Agarwal *et al.*, 2006), y la cáscara tratada con HCl y ácido oxálico (Popuri *et al.*, 2007), con resultados satisfactorios, por lo que es de gran interés analizar otros materiales de desecho y por lo tanto económicos, para tratar de eliminar el Cromo (VI) de aguas y suelos contaminados, así como la biorremediación de los mismos, como el Mamey (*Mammea americana* L.).

Por lo anterior el objetivo de este trabajo fue estudiar la capacidad de remoción y/o reducción de Cromo (VI) en solución acuosa por la biomasa de la cáscara de Mamey.

MATERIALES Y MÉTODOS

Bioadsorbente utilizado

La cáscara de Mamey se obtuvo a partir de los frutos recolectados y ofrecidos en el mercado República, entre los meses de marzo a mayo de 2010 en San Luis Potosí, S.L.P. Para la obtención de la biomasa, la cáscara se lavó 72 horas con agua tridesionizada en agitación constante, con cambios del agua cada 12 horas. Posteriormente, se hirvió 1 hora, para eliminar los restos del fruto, se secó a 80°C, durante 12 horas en el horno, se molió en licuadora y se guardó en frascos ámbar hasta su uso.

Soluciones de Cr (VI)

Se trabajó con 100 mL de una solución de 100 mg/L de concentración de Cr (VI) obtenida por dilución de una solución patrón de 1.0 g/L preparada en agua tridesionizada a partir de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$. Se ajustó el pH de la dilución a analizar con HNO_3 1 M y/o NaOH 1 M, antes de adicinarla a la biomasa celular.

Estudios de remoción y reducción

1.0 g de la cáscara de Mamey (previamente esterilizada a 15 libras y 120°C, en matraces Erlenmeyer de 250 mL) se mezcló con 100 mL de una solución de 100 mg/L de Cr (VI), (a diferentes valores de pH, temperaturas y concentraciones del metal) y se incubaron a 28°C y 100 rpm, tomando a diferentes tiempos, alícuotas de 5 mL cada una, las cuales se centrifugaron a 3000 rpm (5 min), y al sobrenadante respectivo se le determinó la concentración de Cr (VI) en solución, utilizando el método colorimétrico de la Difenilcarbazida (desarrollo de coloración rosa violeta) (Greenberg *et al.*, 1998), el Cr (III) por el del Cromazurol S (Pantaler & Pulyaeva, 1985) y el Cr total por Espectrofotometría de Absorción Atómica (Greenberg *et al.*, 1998). Todos los experimentos se realizaron un mínimo de 3 veces y por triplicado.

Ensayos de biorremediación

A matraces Erlenmeyer de 250 mL conteniendo 5 g de la cáscara de Mamey, se les agregó 20 g de tierra contaminada con aproximadamente 297 mg Cr (VI)/g de tierra, obtenida de una tina de lavado de una cromadora de Celaya, Gto. México, y se les añadió agua tridesionizada a un volumen final de 100 mL. La mezcla de tierra contaminada y la biomasa se incubó a 28°C con agitación constante (100 rpm), y a diferentes intervalos de tiempo se le determinó la concentración de Cromo (VI) en el sobrenadante.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este trabajo, se encontró que la biomasa de la cáscara de Mamey remueve eficientemente y a tiempos cortos 100 mg/L de Cromo (VI) en solución, pues a los 50 min, 1 g de biomasa remueve el 100% del metal como se observa en la Figura 1. La literatura (Pérez *et al.*, 2007) reporta un tiempo óptimo de remoción de plomo de 60 min utilizando cáscara de naranja, y de 2 h para la remoción de Cromo (VI) por la corteza de eucalipto (Sarin & Pant, 2006). Cabe mencionar que el tiempo de remoción óptimo encontrado en este trabajo es menor a lo reportado por Agarwal *et al.* (2006) y Popuri *et al.* (2007) quienes establecen tiempos de 180 y 120 min para las semillas y la cáscara de tamarindo tratada con ácido oxálico, respectivamente. Cambios en la permeabilidad, de origen desconocido, podrían explicar en parte las diferencias encontradas en el tiempo de incubación, proporcionando mayor o menor exposición de los grupos funcionales de la pared celular de la biomasa (Kratochvil & Volesky, 1998).

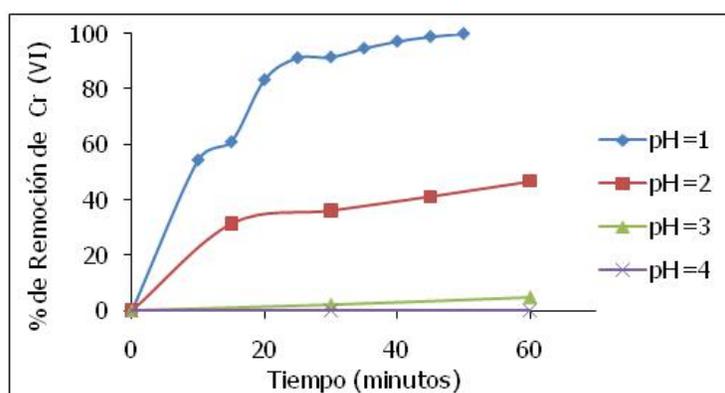


Fig. 1: Efecto del tiempo de incubación y del pH inicial sobre la remoción de Cromo (VI) por la cáscara de Mamey (1 g de biomasa, 100 mg/L Cr (VI), 28°C, 100 rpm).

Con respecto a la influencia del pH inicial sobre la eficiencia de remoción, se encontró que la mayor actividad se evidenció a pH 1.0 +/-0.2, pues a los 50 min se remueve el 100% del metal (Figura 1). Para las biomásas

naturales, la mayoría de los autores reportan un pH óptimo de 2.0 como: semillas de tamarindo (Agarwal *et al.*, 2006), la corteza de eucalipto (Sarin & Pant, 2006); bagazo y pulpa de caña de azúcar (Sharma & Foster, 1994), fibra de coco (Huang & Wu, 1977) y lana (Dakiki *et al.*, 2002), y un pH de 3.0 para la cáscara de tamarindo tratada con ácido oxálico (Popuri *et al.*, 2007). El Cromo (VI) se encuentra como HCrO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-}$, $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$ (Rollinson, 1973). Una baja en el pH causa la protonación de la superficie del adsorbente, lo que induce una fuerte atracción por los iones Cromo (VI) de la solución cargados negativamente, por lo que la bioadsorción incrementa al aumentar la acidez de la solución. Sin embargo, cuando el pH aumenta, se incrementa la concentración de iones OH^- , induciendo cambios en la superficie del adsorbente, impidiendo la bioadsorción de los iones Cromo (VI) cargados negativamente, lo cual disminuye la adsorción del metal a esos valores de pH (Gadd & Griffiths, 1980).

Con respecto a la temperatura, la más alta remoción se observó a 60°C , pues a los 12 min se remueve el 100% de Cromo (VI) en solución (100 mg/L) como se observa en la Figura 2, resultados que son coincidentes con los de Agarwal *et al.* (2006) con un 98% de remoción a 58°C y 180 min., con los de Park *et al.* (2005) para la semilla de tamarindo, quienes la observaron a 45°C y 24 h, y con los de Leyva *et al.* (2005) para la remoción de cadmio (II) con olote de maíz (40°C y 5 días). El incremento en la temperatura aumenta la velocidad de remoción de Cromo (VI) y disminuye el tiempo de contacto requerido para la completa remoción del metal, por incrementar la exposición de los grupos funcionales que reaccionan con el mismo (Wittbrodt & Palmer, 1996).

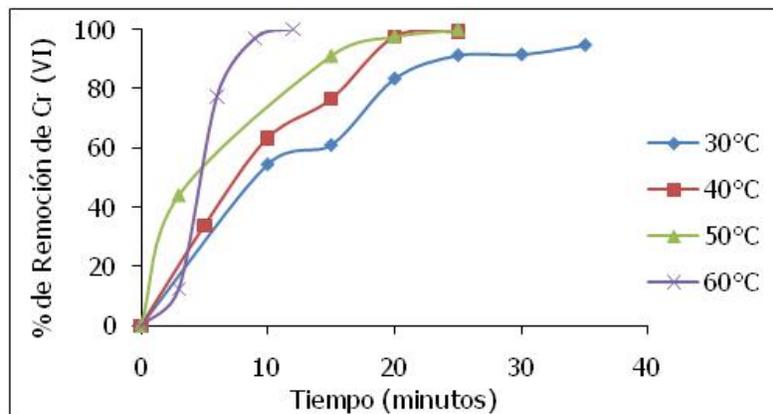


Fig. 2: Efecto de la temperatura de incubación sobre la remoción de Cromo (VI) por la cáscara de Mamey (1 g de biomasa, 100 mg/L Cr (VI), pH= 1.0, 100 rpm).

También se encontró que la concentración del metal no influye en la remoción del mismo, pues 500 y 1000 mg de Cr (VI) se eliminan a los 40 min a 60°C como se observa en la Figura 3. Algunos autores (Bai & Abraham, 2001), sostienen que la cantidad de metal eliminado por las biomazas de diferentes microorganismos, tales como *Mucor hiemalis* y *Rhizopus nigricans* aumenta en proporción directa con el incremento de la concentración del ión metálico en solución. Con respecto a las otras biomazas utilizadas, la mayoría de los autores reportan menores eficiencias de remoción del metal, por ejemplo: 45 mg/L por la corteza de eucalipto (Sarin & Pant, 2006); 13.4 y 17.2 mg/L por bagazo y pulpa de caña de azúcar (Sharma & Foster, 1994), 29 mg/L por fibra de coco (Huang & Wu, 1977), 8.66 mg/L por la lana (Dakiki *et al.*, 2002). Al aumentar la cantidad de biomasa, también se incrementa la remoción de Cromo (VI) en solución como se observa en la Figura 4, pues 5 g de la cáscara remueven 1 g del metal a los 35 min, a 28°C , debido a que hay más sitios de bioadsorción del metal, ya que la cantidad de bioadsorbente añadido determina el número de sitios de unión disponibles para la bioadsorción del metal (Cervantes *et al.*, 2001). Resultados similares se han reportado para *R. nigricans*, aunque éstos últimos con 10 g de biomasa (Bai & Abraham, 2001), pero son diferentes a lo reportado por Zubair *et al.* (2008), para la biomasa de los desechos de la mandarina (gabazo), quienes reportan una concentración óptima de biomasa de 100 mg/L.

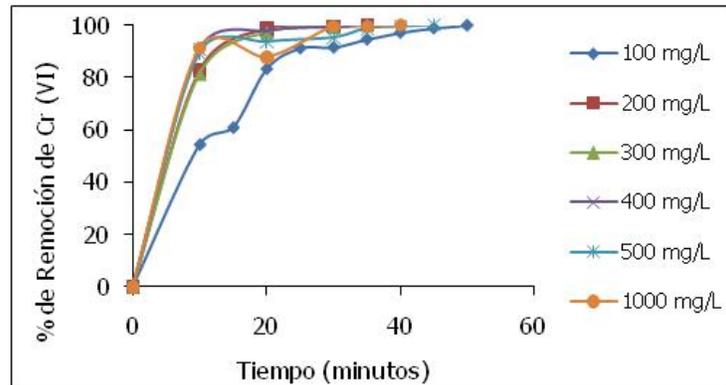


Fig. 3: Efecto de la concentración de Cromo (VI) sobre la remoción del mismo (1 g de biomasa, 60°C, pH= 1.0, 100 rpm).

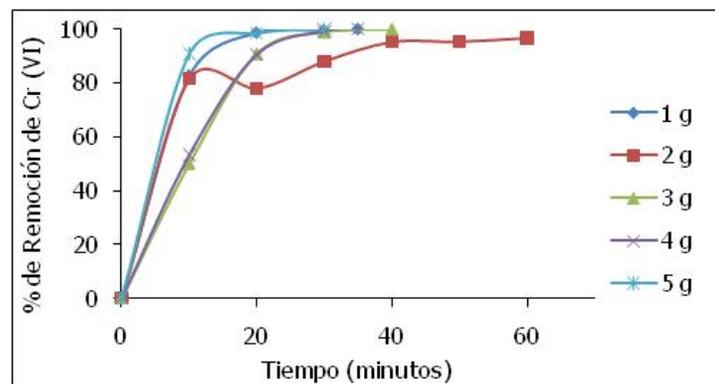


Fig. 4: Efecto de diferentes concentraciones de biomasa sobre la remoción de 1.0 g/L de Cromo (VI) (28°C, pH= 1.0, 100 rpm).

Se analizó la capacidad de la biomasa de la cáscara de Mamey para disminuir la concentración inicial de Cromo (VI) (1.0 g/L) y la producción de Cromo (III) en solución. En la Figura 5 se observa una gran disminución de los niveles de Cromo (VI), con la producción concomitante de Cromo (III), (indicado por la desaparición del color amarillo en los matraces por la presencia de Cromo (VI) y la formación de un color azul-verdoso con un precipitado blanco, que indica la transformación a Cromo (III), y su determinación por Cromazurol S, (datos no mostrados). Después de 1 hora de incubación, la biomasa disminuye la concentración inicial del metal, hasta niveles indetectables, sin cambios significativos en la concentración de Cromo total, la cual permanece constante en el control de agua tridesionizada. Lo anterior indica que esta biomasa es capaz de reducir el metal en la solución de trabajo suplementada con cromato. La capacidad de reducir Cromo (VI) se ha reportado ampliamente en la literatura en microorganismos que incluyen levaduras y hongos como *C. maltosa* (Ramírez *et al.*, 2004), *Candida* sp FGSFEP (Guillén *et al.*, 2008) y *Aureobasidium pullulans* (Fukuda *et al.*, 2008).

Por otro lado, los reportes sobre aplicaciones de biomazas naturales y microorganismos para estudios de biorremediación de suelos contaminados con cromato son escasos, como el empleo de bacterias no identificadas, nativas del sitio contaminado, las cuales se utilizaron en biorreactores para tratar suelo contaminado con el metal (Jeyasingh & Philip, 2004); bacterias reductoras de Cr (VI) no identificadas, nativas de un sitio contaminado, en combinación con el hongo *Ganoderma lucidum* (Krishna & Philip, 2005) y la adición de triptona de soya a suelo adicionado de 1000 mg/L de Cromo (VI), lo cual incrementa la reducción del ión, debido a la acción de microorganismos presentes en el suelo, aunque tal acción no es observada en suelo con

mayores concentraciones (10,000 mg/L) de Cromo (VI) (Tokunaga *et al.*, 2003) y el posible uso de una cepa de *Paecilomyces* sp para eliminarlo de desechos industriales, adaptando un ensayo de biorremediación en solución acuosa, incubando la biomasa micelial con suelo no estéril, contaminado con 50 mg Cromo (VI)/g de tierra, resuspendiendo en medio mínimo de sales, pH 4.0, 28°C y 100 rpm, observando que después de ocho días de incubación con la biomasa fúngica, disminuye totalmente la concentración de Cr (VI) de la muestra de suelo contaminado (Cárdenas-González & Acosta-Rodríguez, 2010). Por lo anterior, se realizó un ensayo de biorremediación de tierra contaminada con aproximadamente 297 mg Cromo (VI)/g de tierra (Figura 6), obtenida de una tina de lavado de una cromadora de Celaya, Gto., observando que a los 6 días de incubación la cáscara de Mamey, remueve el metal en un 94.65 %, lo cual coincide con los reportes de la literatura con bacterias, hongos y levaduras aislados de sitios contaminados con el mismo metal como: *Pseudomonas* sp. (Maclean & Beveridge, 2001), *Arthrobacter rhombi* (Elangovan *et al.*, 2010), *C. maltosa* (Ramírez *et al.*, 2004), *Aspergillus* sp. (Acevedo *et al.*, 2006), y *A. niger* (Khambhaty *et al.*, 2009).

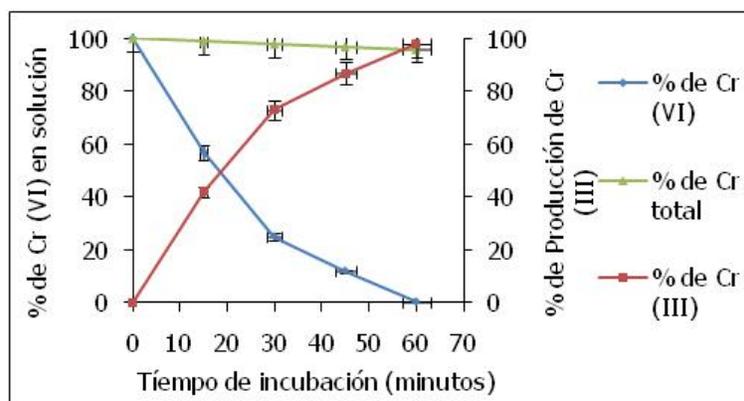


Fig. 5: Reducción de 1.0 g/L de Cromo (VI) a Cromo (III) por 1.0 g de cáscara de Mamey. 28°, 100 rpm, pH=1.0 +/- 0.2.

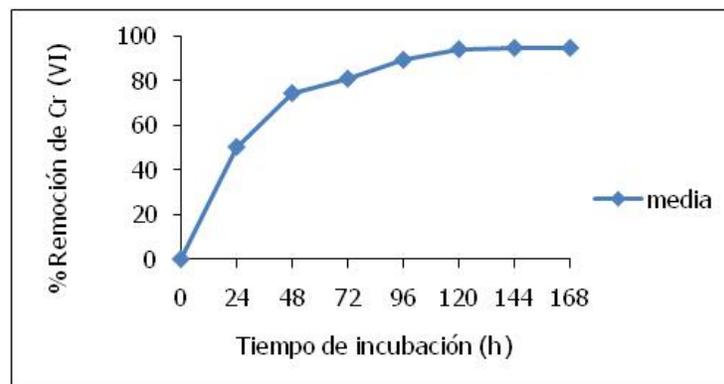


Fig. 6: Biorremediación de 297 mg de Cromo (VI)/g de tierra contaminada, por la cáscara de Mamey (5 g de biomasa, 20 g de tierra, 28°C, 100 rpm).

CONCLUSIONES

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

REFERENCIAS

1. Acevedo, F., Espino, A.A., León, I., Rivera, M.E., Ávila, M., Wrobel, K., *et al.* (2006). Hexavalent chromium removal in Vitro and from industrial wastes, using chromate-resistant strains of filamentous fungi indigenous to contaminated wastes. *Canadian Journal of Microbiology*: 52(9), 809-815.
2. Agarwal, G.S., Kumar, H. & Chaudari, S. (2006). Biosorption of aqueous chromium (VI) by *Tamarindus indica* seeds. *Bioresource Technology*: 97, 949-956.
3. Bai, R.S. & Abraham, T.E. (2001). Biosorption of Cr (VI) from aqueous solution by *Rhizopus nigricans*. *Bioresource Technology*: 79, 73-81.
4. Cárdenas-González, J.F. & Acosta-Rodríguez, I. (2010). Hexavalent chromium removal by a *Paecilomyces sp.* Fungal strain isolated from environment. *Bioinorganic Chemistry and Applications*: doi: 10.1155/2010/676243.
5. Cervantes, C., Campos, J., Devars, S., Gutierrez, F., Lozano, H., Torres, J.C. & Moreno, R. (2001). Interactions of chromium with microorganisms and plants. *FEMS Microbiology Reviews*: 25, 333-347.
6. Cimino, G., Passerini, A. & Toscano, G. (2000). Removal of toxic cations and Cr(VI) from aqueous solution by hazelnut shell. *Water Research*: 34(11), 2955-2962.
7. Cotton, F.A. & Wilkinson, G. (1980). *Advanced Inorganic Chemistry*. 4a Ed. Chichester UK. John Wiley & Sons, pp. 376-379.
8. Dakiki, M., Khamis, M., Manassra, A. & Mereb, M. (2002). Selective adsorption of chromium (VI) in industrial wastewater using low cost abundantly adsorbents. *Advances in Environmental Research*: 6, 533-540.
9. Elangovan, R., Ligy, P. & Chandraraj, K. (2010). Hexavalent chromium reduction by free and immobilized cell-free extract of *Arthrobacter rhombi-RE*. *Applied Biochemistry and Biotechnology*: 160(1), 81-97.
10. Fukuda, T., Ishino, Y., Ogawa, A., Tsutsumi, K. & Morita, H., (2008). Cr(VI) reduction from contaminated soils by *Aspergillus sp.* N2 and *Penicillium sp.* N3 isolated from chromium deposits. *Journal of General and Applied Microbiology*: 54(5), 295-300.
11. Gadd, G.M. & Griffiths, A.J. (1980). Effect of copper on morphology of *Aureobasidium pullulans*. *Transactions of the British Mycological Society*: 74(2), 387-392.
12. Guillen, F.M., Morales, L., Morales, J., Hernández, C.H. & Cristiani, E. (2008). Modulation of tolerance to Cr (VI) and Cr (VI) reduction by sulfate ion in a *Candida* yeast strain isolated from tannery wastewater. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*: 35, 1277-1287.
13. Greenberg, A.E., Clesceri, L.S. & Eaton, A.D. (1998). Standard methods for the examination of water and wastewater. 18a ed. American Public Health Association. Washington DC., 3.58-3.60.
14. Huang, C.P. & Wu, M.H. (1977). The removal chromium (VI) from dilute aqueous solution by activated carbon. *Water Research*: 11, 673-679.
15. Ilham, S., Nourbakhsh, M.N., Kilicarslan, S. & Ozdag, H. (2004). Removal of chromium, lead and copper ions from industrial waste waters by *Staphylococcus saprophyticus*. *Turkish Electronic Journal of Biotechnology*: 2, 50-57.
16. Jeyasingh, J. & Philip, L. (2004). Bioremediation of chromium contaminated soil: optimization of operating parameters under laboratory conditions. *Journal of Hazardous Materials*: 118(1-3), 113-120.

17. Khambhaty, Y., Mody, K., Basha, S. & 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*, 489-495.
18. Kratochvil, D. & Volesky, B. (1998). Advances in the biosorption of heavy metals. *TIBTECH: 16*, 291-300.
19. Krishna, K.R. & Philip, L. (2005). Bioremediation of Cr (VI) in contaminated soils. *Journal of Hazardous Materials: 121*(1-3), 109-117.
20. Leyva, R., Bernal, L.A. & Acosta, I. (2005). Adsorption of cadmium (II) from aqueous solution on natural and oxidized corncob. *Separation and Purification Technology: 45*, 41-49.
21. Lee, S.H., Jung, C.H., Chung, H., Lee, M.Y. & Yang, W. (1998). Removal of heavy metals from aqueous solution by apple residues. *Process Biochemistry: 33*, 205-211.
22. McLean, J. & Beveridge, T.J. (2001). Chromate reduction by a *Pseudomonas* isolated from a site contaminated with chromate copper arsenate. *Applied and Environmental Microbiology: 67*, 1076-1084.
23. Morales, L. & Cristiani, E. (2008). Hexavalent Chromium Removal by a *Trichoderma inhamatum* Fungal Strain Isolated from Tannery Effluent. *Water, Air and Soil Pollution: 187*, 327-336.
24. Pantaler, R.P. & Pulyaeva, I.V. (1985). A spectrophotometric study of complexation between chromium and chromazurol S. *Journal of Analytical Chemistry: 40*, 1634-1639.
25. Park, D.Y., Yun, J.J. & Park, J.M. (2005). Mechanism of hexavalent chromium removal by dead fungal biomass of *Aspergillus niger*. *Water Research: 39*, 533-540.
26. Pavan, F.A., Lima, I.S., Airoidi, C. & Gushikem, Y. (2006). Use of pokan Mandarin Peels as biosorbent for toxic metals uptake from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials: 137*, 527-533.
27. Pérez, A.B., Meseguer Zapata, V., Ortuño, J.F., Aguilar, M., Sáez, J. & Lloréns, M. (2007). Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption onto orange waste. *Journal of Hazardous Materials: 139*(1), 122-131.
28. Popuri S.R., Jammala, A., Naga Suresh, K.V. & Abuburi, K. (2007). Biosorption of hexavalent chromium using tamarind (*Tamarindus indica*) fruit shell-a comparative study. *Journal of Biotechnology: 10*(3), 358-367.
29. Ramírez, R., Calvo, C., Avila, M., Lappe, P., Ulloa, M., Vazquez, R., *et al.* (2004). Cr (VI) reduction in a Chromate-resistant strain of *Candida maltose* isolated from the leather industry. *Antonie van Leeuwenhoek: 85*, 63-68.
30. Rollinson, C.L. (1973). Chromium, molybdenum and tungsten, in: T. Dickson (ed), *Comprehensive Organic Chemistry*, 3a. ed. Pergamon Press, Oxford, UK, pp. 691-694.
31. Sarin, V. & Pant, K.K. (2006). Removal of chromium from industrial waste by using eucalyptus bark. *Bioresource Technology: 97*, 15-20.
32. Sharma, D.C. & Forster, C.F. (1994). A preliminary examination into the adsorption of hexavalent chromium using low-cost adsorbents. *Bioresource Technology: 47*, 257-264.
33. Tokunaga, T.K., Wan, J., Firestone, M.K., Hazen, T.C., Olson, K.R., Donald, J.H., *et al.* (2003). Bioremediation and Biodegradation. In situ reduction of chromium (VI) in heavily contaminated soils through organic carbon amendment. *Journal of Environmental Quality: 32*(5), 1641-1649.

34. Wittbrodt, P.R. & Palmer, C.D. (1996). Effect of temperature, ion strength, background electrolytes, and Fe (III) on the reduction of hexavalent chromium by soil humic substances. *Environmental Science and Technology*: 30(8), 2470-2477.
35. Zouboulis, A.I., Kydros, K.A. & Matis, K.A. (1995). Removal of hexavalent Chromium anions from solutions by pyrite fines. *Water Research*: 29(7), 1755-1760.
36. Zubair, A., Bhatti, H.N., Hanif, M.A. & Shafqat, F. (2008). Kinetic and equilibrium modeling for Cr (III) and Cr (VI) removal from aqueous solutions by Citrus reticulate waste biomass. *Water, Air and Soil Pollution*: 191, 305-318.

