

Estudio de la biosorción de cromo con hoja de café

Studying chromium biosorption using arabica coffee leaves

Oscar Fabián Higuera Cobos¹, Luis Carlos Florez García² y Juan Felipe Arroyave Londoño³

RESUMEN

El objeto de este trabajo es proveer una alternativa para la remoción de metales pesados como el cromo de las aguas residuales (efluentes) de la industria del cuero y de electrorrecubrimientos de piezas metálicas (galvanoplastia), utilizando como biomasa hojas de café. A condiciones de operación de pH de la disolución de 4, grado de agitación 0 rpm, tamaño de partícula de la biomasa de 0,149 mm de diámetro y relación masa de biomasa / volumen de disolución de 0,85 gr/ml, se obtuvieron eficiencias en la remoción de cromo, con la hoja de café variedad *castillo*, *coffee arabica* del 82% para disoluciones sintéticas de 1.000 mg/L.

Palabras clave: cromo, hoja de café variedad *castillo*, *coffee arabica*, biosorción.

ABSTRACT

This work was aimed at providing an alternative for removing heavy metals such as chromium from waste water (effluent) from the leather industry and galvanoplasty (coating with a thin layer of metal by electrochemical means), using coffee leaves as biomass. Using arabica coffee (Castle variety) leaves led to 82% chromium removal efficiency for 1,000 mg/L synthetic dissolutions in 4 pH dissolution operating conditions, 0 rpm agitation, 0.149 mm diameter biomass particle size and 0.85 g/ml biomass / dissolution volume ratio.

Keywords: chromium, coffee leaf (Castle variety), arabica coffee, biosorption.

Recibido: agosto 14 de 2008

Aceptado: junio 3 de 2009

Introducción

El interés de la sociedad por el cuidado del ambiente determina que las organizaciones, cualquiera sea su naturaleza, deban velar por que sus actividades se realicen en armonía con el medio ambiente, de manera que las consecuencias que puedan representar los procesos y productos relacionados con ellas sean cada vez menores, minimizando el efecto ambiental. Las principales fuentes de contaminación ambiental por metales pesados son las industrias del curtido de pieles, electrorrecubrimientos de piezas metálicas y la industria minera, las cuales vierten a las fuentes hídricas en algunos casos sin ningún tratamiento soluciones de desechos (efluentes) ricas en metales pesados tales como cromo, níquel, cobre, cadmio, mercurio, plomo, etc. (Igwe y Abia, 2006; Oral, 2006). Estos metales son tóxicos a concentraciones suficientemente altas. Sin embargo, algunos metales, por ejemplo la plata, el mercurio, el cadmio y el cobre, son marcadamente más tóxicos incluso en los niveles más bajos (Igwe y Abia, 2006). Entre los metales pesados tóxicos, el mercurio, el plomo y el cadmio, "llamados los tres grandes", están entre los más críticos debido a su gran impacto en el ambiente (Volesky, 1990). El arsénico, el cobre del cromo y el cinc son también tóxicos; el plomo y el cadmio son metales neurotóxicos potentes (Singanan et al., 2007).

El cromo tiene características beneficiosas y perjudiciales. Dos estados de oxidación estables de cromo persisten en el ambiente, Cr (III) y Cr (VI), que tienen toxicidades, movilidad y biodisponibili-

dad que se ponen en contraste (Igwe y Abia, 2006). Mientras que el Cr (III) es relativamente inofensivo e inmóvil, el Cr (VI) se mueve fácilmente a través de suelos y el agua; es un agente oxidante fuerte capaz de absorberse a través de la piel (Higuera, 2000). El Cr (VI) forma aniones estables, tales como $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, HCrO_4^- , CrO_4^{2-} y HCr_2O_7^- , los cuales dependen para su formación de la concentración de cromo y el pH, que afectan la toxicidad y la biodisponibilidad (Singanan et al., 2007).

El agua es uno de los recursos naturales esenciales para la vida, que día a día está siendo afectado por el rápido crecimiento de la población, la urbanización y la industrialización. Las tecnologías de tratamiento de aguas residuales empleadas actualmente en las empresas de curtido de pieles y electrorrecubrimientos para la remoción de cromo, son: precipitación por hidróxido seguida de sedimentación, oxidación o reducción, intercambio iónico, filtración con xantato de almidón insoluble, precipitación por sulfuro, flotación y filtración con membrana, tratamiento electroquímico y evaporación (Volesky, 2001; Ganesh, 2006; Xu et al., 2005; Xu et al., 2007; Kaikake et al., 2007).

Estas tecnologías satisfacen en general la eliminación del cromo y otros metales pesados de las aguas, pero a su vez producen lodos que contienen compuestos tóxicos cuya disposición final es difícil, causando costos elevados relacionados con su almacenaje. Se hace necesario el desarrollo de nuevas tecnologías para el control ambiental de los efluentes capaces de extraer los metales contaminantes presentes y poder reutilizarlos en los procesos industriales (Higuera, 2000).

¹ Ingeniero metalúrgico. M.Sc., en Ingeniería Metalúrgica, Universidad Industrial de Santander, Colombia. Profesor, Universidad Tecnológica de Pereira, Colombia. osfahico@utp.edu.co.

² Ingeniero mecánico, Universidad Tecnológica de Pereira, Colombia. M.Sc., en Ingeniería Mecánica, Universidad de los Andes, Colombia. Profesor, Universidad Tecnológica de Pereira. luiscar@utp.edu.co.

³ Ingeniero mecánico. M.Sc., en Sistemas Automáticos de Producción y Profesor, Universidad Tecnológica de Pereira, Colombia. jfa@utp.edu.co.

El objetivo de este trabajo es proporcionar una alternativa para la remoción de cromo de aguas residuales de industrias utilizando como biomasa la hoja de café. Se estudió el efecto de variables tales como tamaño de partícula, pH de la disolución de cromo (VI), relación hoja de café/volumen disolución de cromo, grado de agitación y concentración de iones disueltos sobre la eficiencia en la biosorción de cromo (VI) en hoja de café variedad *castillo*, *coffee arabica*. Además, se estudió preliminarmente el proceso de desorción de cromo utilizando ácidos inorgánicos como el HCl y H₂SO₄.

Desarrollo experimental

En el desarrollo de la investigación se evaluaron diversas variedades de hoja de café, se realizaron pruebas en *batch* para determinar las mejores condiciones de adsorción de cromo hexavalente. Las hojas de café proceden de la región de Chinchiná (Caldas), y estas se secaron y se trituraron. Para las pruebas, se lavaron profusamente con agua natural y desionizada y posteriormente se secaron a 70 °C; luego se trituraron, de acuerdo con los tamaños de tamiz seleccionados e indicados en la tabla 1. La disolución de cromo se realizó a partir de dicromato de potasio (K₂Cr₂O₇) marca MERCK grado analítico de 98%, la temperatura a la cual se realizaron los experimentos fue de 25 °C, y se trabajaron concentraciones de Cr (VI) de 1.000 ppm.

La determinación de las concentraciones de cromo total en las disoluciones se efectuó por la técnica analítica de absorción atómica en un equipo UNICAM 969. Para el ajuste del pH se emplearon soluciones de 0,1 M de H₂SO₄ y 0,1 M de NaOH

Proceso de adsorción

Se utilizaron tres hojas de café de distintas variedades (*catarra*, *castillo* y *arábiga*) y se hicieron pruebas en *batch* para evaluar la capacidad de adsorción de cromo hexavalente. A cada una de ellas se le agregó un volumen de solución sintética de cromo Cr(VI), el sistema se agitó y se mantuvo en contacto por un tiempo, para permitir el desarrollo del proceso de adsorción; se tomaron muestras periódicas cada diez minutos a fin de evaluar la evolución del proceso. Con el objeto de lograr las condiciones óptimas para la adsorción de cromo por parte de la biomasa hoja de café variedad *castillo*, *coffee arabica*, se estudiaron las variables indicadas en la tabla 1. Para la construcción de las curvas de eficiencia se definió el porcentaje de adsorción de acuerdo a la ecuación (1) (Higuera, 2000).

$$\% \text{ ADSORCIÓN} = \left[\frac{(C_i - C_f)}{C_i} \right] 100 \quad (1)$$

donde:

C_i: Concentración inicial de cromo (VI) en la solución

C_f: Concentración final de cromo (VI) en la solución.

Los resultados obtenidos se encuentran entre el 70% y el 90% para las tres variedades en estudio, pero la que presentó la mayor eficiencia fue la hoja de café variedad *castillo*; por lo tanto, este será el material adsorbente que se empleó en las pruebas de laboratorio.

Utilizando las mejores condiciones de adsorción de cromo usando la biomasa de hoja de café variedad *castillo*, se llevó a cabo el estudio de la adsorción del Cr(IV) de una muestra líquida real. Así mismo, se estudió la influencia de otros iones metálicos contenidos en la muestra líquida real, específicamente sodio, calcio y magnesio, en el proceso de adsorción de cromo.

Tabla 1. Variables y sus rangos de trabajo para la adsorción de cromo.

| VARIABLE | RANGO DE TRABAJO |
|---|--|
| Concentración Cr(VI) | 1000 mg/L |
| pH | 1-5 |
| Agitación | 0- 500 rpm |
| Tamaño de partícula | +12 (1.68mm), +70 (0.21mm), +100 (0.149mm) |
| Relación masa de biomasa (gr)/volumen de disolución de cromo (ml) | R ₁ = 0.100 R ₂ = 0.452 R ₃ = 0.642 R ₄ = 0.850 |

Proceso de desorción

Cuando el proceso de adsorción de cromo terminó, el sistema biomasa-solución de cromo se filtró. El filtrado (biomasa cargada con cromo) se transfirió a un erlenmeyer, al cual se le adicionó un volumen de agente eluyente, con una concentración definida. La biomasa cargada se mantuvo en contacto con el agente eluyente por una hora, sin agitación; se tomaron muestras periódicas cada 20 minutos para evaluar el desarrollo del proceso de desorción. Con el objeto de lograr las mejores condiciones para la desorción de cromo, se utilizaron dos agentes eluyentes: los ácidos sulfúrico (H₂SO₄) y clorhídrico (HCl),

Resultados y análisis

Caracterización material adsorbente

En la figura 1 se presenta una microfotografía de la biomasa de hoja de café virgen en donde se observa la presencia de potasio, magnesio, silicio y calcio. Se espera que estos elementos sean intercambiados iónicamente con el cromo presente en la disolución.

Efecto del tamaño de partícula de la biomasa

Las pruebas de adsorción se realizaron usando tamaños de partícula correspondientes a la malla +12 (1.680 mm), +70 (0,21 mm), +100 (0,149 mm). La biomasa se mantuvo en contacto con la solución de cromo por 60 minutos.

En los resultados mostrados en la figura 2 se aprecia que el tamaño de partícula de la biomasa a malla +100 (0,149 mm) logra los mejores resultados con porcentajes de adsorción de cromo superiores al 80,9%.

Un tamaño mayor, malla +12 (1,70 mm), logra un porcentaje de adsorción de 14%, y con un tamaño intermedio, malla +70 (0,21 mm) llega hasta 36,7%. Se puede concluir que, a medida que el tamaño de partícula disminuye, el porcentaje de adsorción aumenta, debido a que el área de contacto se incrementa. Sin embargo, la reducción de tamaño tiene un límite, ya que en tamaños de partícula muy pequeños podrían influir los fenómenos de transferencia de masa.

Efecto del pH de la disolución de cromo

Una variable importante en los procesos de adsorción de cromo es el pH de la disolución. La presencia de compuestos de iones crómicos y cromatos depende de las condiciones ácidas y básicas del medio, como se puede ver en la figura 3.

Para evaluar el efecto del pH se utilizaron 0,1 g de hoja de café seca triturada, con un tamaño de partícula de 0,149 mm y con un volumen de 50 ml de solución de Cr(VI) de concentración 1.000 mg/L.

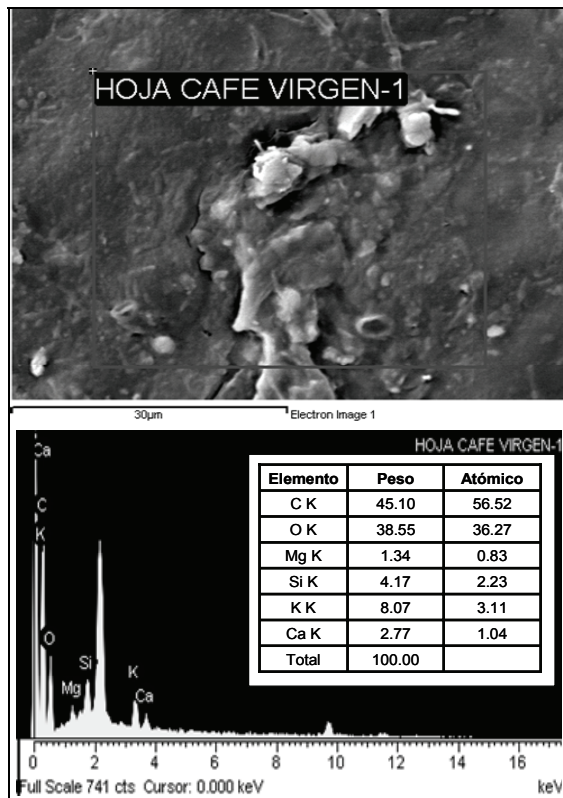


Figura 1. Microscopia electrónica de barrido (SEM-EDAX) hoja de café virgen

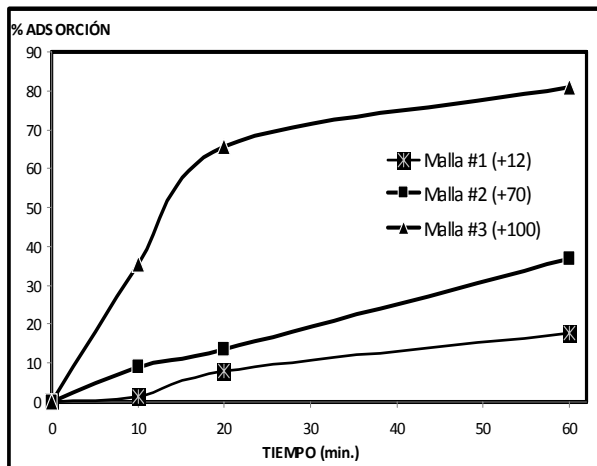


Figura 2. Efecto del tamaño de partícula de biomasa sobre la eficiencia de adsorción de cromo.

Los ensayos se realizaron durante 1 h y a temperatura de 25 °C. Para concentraciones mayores a 3E⁻³ hasta 1E⁻¹ de cromo (Figura 3a) en el rango de pH de 0-7 se presenta la especie Cr₂O₇²⁻, que es mucho más estable que la especie HCrO₄⁻(ac), que se encuentra a concentraciones menores o iguales a 3E⁻³ (Figura 3b). Se puede apreciar en la figura 3b que se forma en pequeñas cantidades un dihidróxido de cromo (Cr(OH)₂), lo que no se da a concentraciones como 3E⁻³. En la figura 4 se observa que las mayores eficiencias se encuentran a pH 1, 3 y 4; siendo en pH 4 donde se obtiene la eficiencia más alta, alrededor del 99,56%, a los 40 minutos del proceso de adsorción.

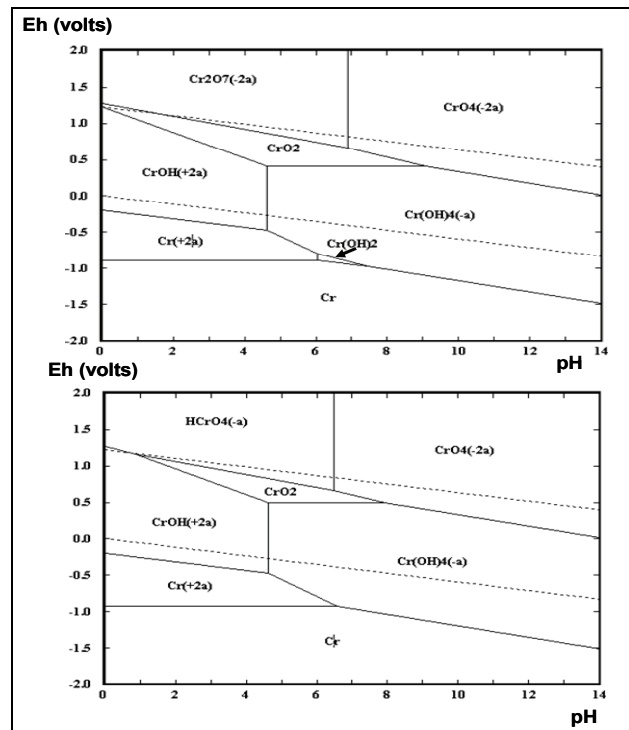


Figura 3. Estabilidad termodinámica de las diferentes especies de cromo. (a) Cromo 1E-1 mol/kg; (b) Cromo 3E-3 mol/kg.

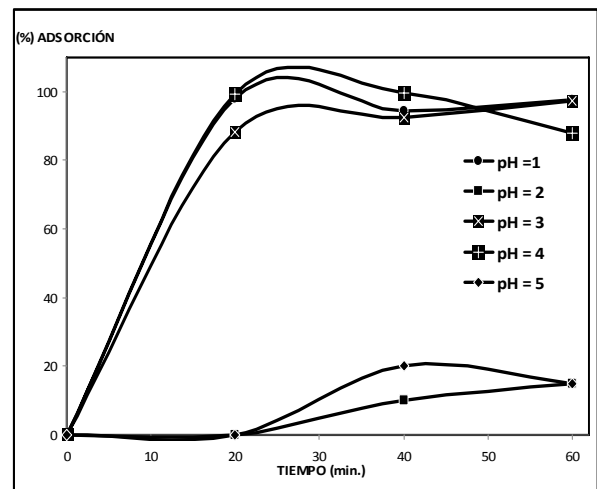


Figura 4. Efecto del pH de la disolución en la adsorción de cromo (VI) con hoja de café variedad castillo.

Estudio de la relación masa de hoja de café por volumen de disolución de cromo (VI)

La eficiencia de la adsorción de cromo por parte de la hoja de café triturado depende de la cantidad de biomasa que esté en contacto con la disolución sintética de cromo (VI), es de esperar que a mayor cantidad de masa de hoja de café seca y triturada mayor será el área de contacto de la disolución de cromo (VI) con la biomasa.

En la figura 5 se aprecia que, a medida que aumenta la cantidad de material bioadsorbente se incrementa el porcentaje de adsorción en todo el rango de concentraciones evaluadas con respecto al tiempo transcurrido. Las relaciones R₃ y R₄ (Tabla 1) son las que presentan mayores porcentajes de adsorción, alrededor de 82% y 98%.

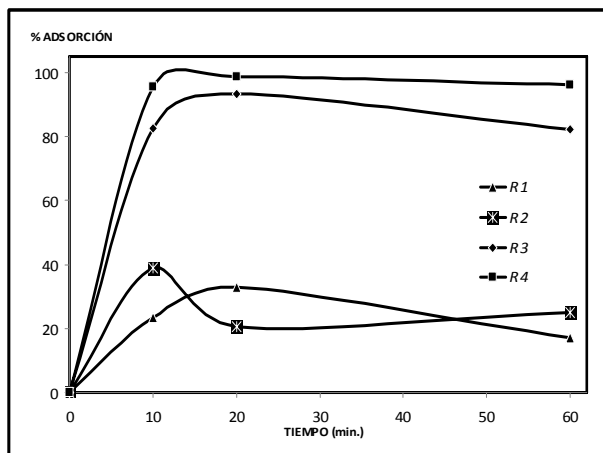


Figura 5. Efecto de la relación masa de biomasa / volumen de disolución, en la adsorción de Cr(VI) por la biomasa de hoja de café.

Efecto del grado de agitación del sistema

De los resultados mostrados en la figura 6 para la adsorción de Cr(VI) se concluyó que el grado de agitación no influye de manera significativa en la adsorción, las curvas a 200 hasta 500 rpm son similares durante todo el proceso, alcanzando a estos grados de agitación porcentajes de adsorción del 9%, y con grados de agitación menores, de 0 y 100 rpm, se logran porcentajes de adsorción superiores al 7%.

La evaluación de las variables anteriores permitió identificar su incidencia en el proceso de adsorción de Cr(VI). Los valores óptimos para la adsorción son resumidos en la tabla 2.

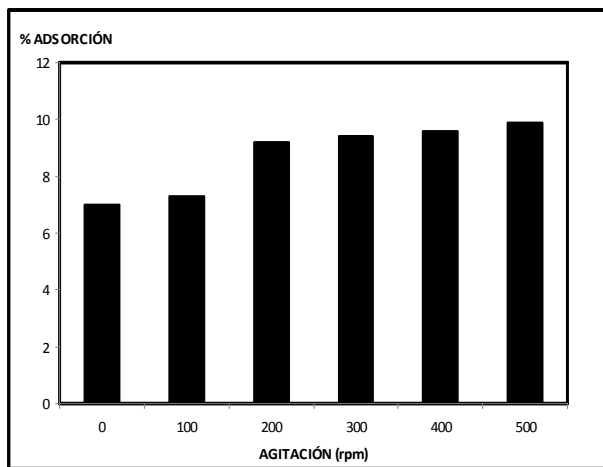
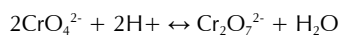


Figura 6. Efecto del grado de agitación en la adsorción de Cr(VI) con la hoja de café variedad *castillo*.

Se observa de forma general que la adsorción de cromo total en la hoja de café es mayor en el intervalo de pH ácido, lográndose un máximo con pH 1 y 4. Este resultado puede ser explicado con base al equilibrio cromato-dicromato que se muestra a continuación:



Al disminuir el pH y producirse un incremento en la concentración de iones H⁺ en el medio se produce un desplazamiento del equilibrio hacia la formación de la especie dicromato, siendo la especie más estable en ese medio. De esta forma, con la adsorción de io-

nes Cr₂O₇²⁻ por la hoja de café se favorece la mayor adsorción de cromo total que el que se lograría con igual cantidad de aniones CrO₄²⁻.

Tabla 2. Valores óptimos para la adsorción de Cr(VI).

| VARIABLE | RANGO |
|--|---------------------|
| pH | 1-4 |
| Agitación | 0 rpm |
| Tamaño de partícula | 0.149mm de diámetro |
| Relación masa de biomasa / volumen de disolución de cromo. | 0.85 g/ml |

De acuerdo con los resultados obtenidos a pH 4, cuando la eficiencia del proceso es mayor el Cr(VI) es adsorbido en forma de HCrO₄⁻ o Cr₂O₇²⁻. Lo anterior indica que la hoja de café variedad *castillo* adsorbe más los dicromatos que los cromatos.

En la figura 7 se muestra una microfotografía de la biomasa de hoja de café cargada con cromo, en donde se nota la presencia de elementos como potasio, magnesio, cloro, sodio y calcio. Se observa una disminución significativa en el sodio y magnesio después de cargada con cromo, pasando de 2,59 a 1,79% en peso Na y 1,16% a 0% en peso Mg.

A su vez, se ve un aumento en la concentración de cloro y potasio, pasando de 5,81 a 6,05% en peso Cl y de 5,55 a 10,54% en peso de K. Además, se observa un porcentaje de cromo adsorbido de 1.15% en peso, se cree que este valor no es mayor debido a la competencia iónica existente entre el potasio presente y el cromo, ya que se encuentran en relación 1:1 en el dicromato de potasio.

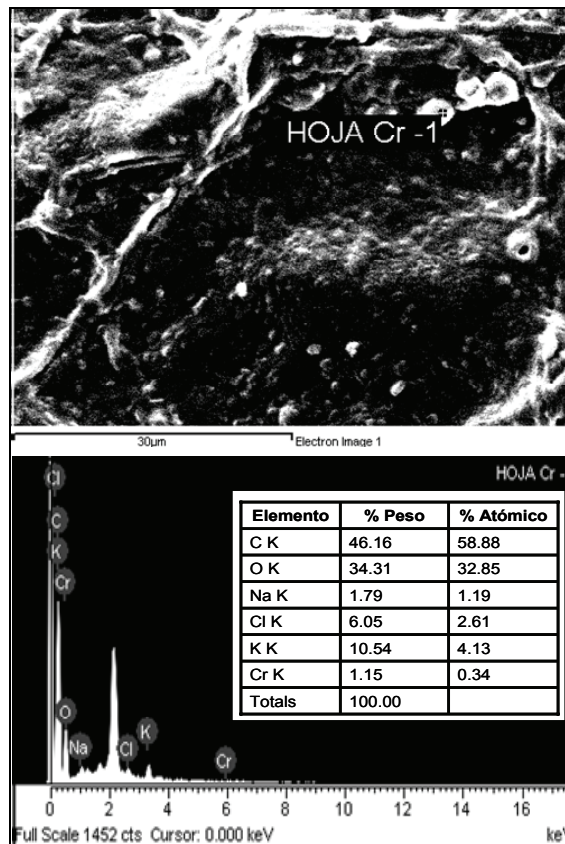


Figura 7. Microscopia electrónica de barrido (SEM-EDAX) de hoja de café cargada con cromo.

Con estos resultados se confirma la hipótesis planteada sobre el intercambio iónico; la hoja de café cede iones y retiene otros; en este caso, por utilizar dicromato de potasio la hoja de café retiene más fácilmente los iones de potasio, y en una proporción menor los iones de cromo, razón por la cual las eficiencias utilizando este reactivo no son muy elevadas.

Efecto de los iones presentes en solución

Es de gran importancia tener en cuenta como los iones más comunes encontrados en los efluentes industriales pueden afectar el porcentaje de adsorción de cromo. Se preparó una solución añadiendo iones (Mg^{+2} , Ca^{+2} , Na^{+}) en las concentraciones que se indican en la tabla 3, con el fin de observar cómo cada uno de estos iones puede afectar la eficiencia del proceso de adsorción. Inicialmente se añadió un ión a la solución de cromo (VI) y se determinó la eficiencia en un lapso de tiempo.

Tabla 3. Rangos de concentraciones de iones utilizados en la solución sintética.

| IONES | CONCENTRACIÓN (ppm) |
|-----------|---------------------|
| Cr^{+6} | 1000 |
| Na^{+} | 10000 |
| Ca^{+2} | 400 |
| Mg^{+2} | 100 |

Luego se realizó el mismo procedimiento para cada uno de los iones anteriormente descritos; finalmente, se mezclaron todos los iones y se analizó en el mismo periodo de tiempo. En la figura 8, la disolución de cromo con todos los iones presenta una eficiencia a los 10 minutos del 82,4%, mientras que con solo cromo en el mismo tiempo transcurrido es de 98,76%. Cabe notar que la muestra que presenta todos los iones pierde eficiencia debido a que se da una competencia iónica en la solución.

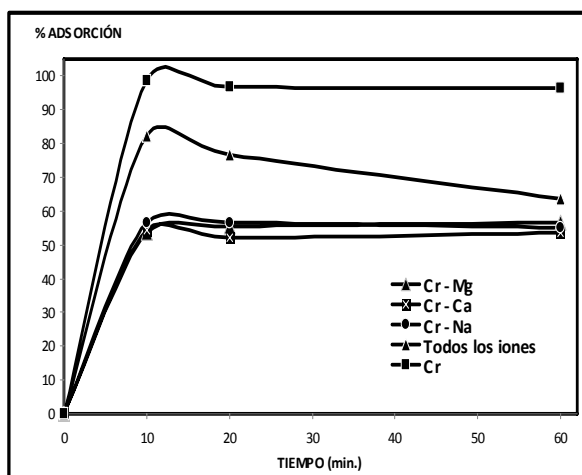


Figura 8. Efecto de los iones presentes en la disolución en la adsorción de cromo (VI).

La presencia de otros iones es determinante para la adsorción de cromo por la hoja de café, presentándose competitividad de los metales para ser adsorbidos y disminuyendo el porcentaje de adsorción del 99% al 80% a los 15 minutos de iniciado el proceso y reduciendo su eficiencia a medida que el proceso transcurre hasta un 60% a los 60 minutos.

En la figura 9 se exhibe una microfotografía de la biomasa de hoja de café cargada con cromo, sodio, magnesio y calcio, en donde se corrobora la competencia iónica existente entre los elementos pre-

sentes en solución, un decrecimiento en el porcentaje de cromo adsorbido, pasando de un 1,15 a 0,29% en peso, y un aumento en la concentración de sodio, magnesio, calcio y cloro.

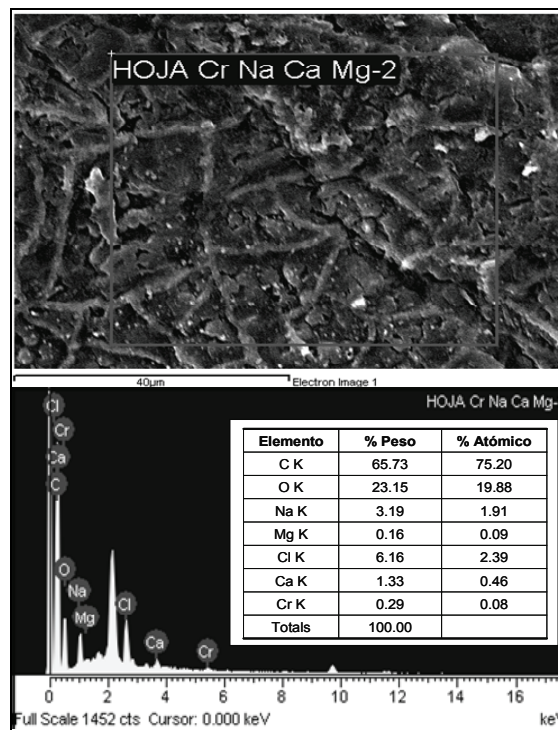


Figura 9. Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDAX) de hoja de café cargada con cromo.

Liberación de iones desde la hoja de café variedad castillo

Se colocaron 2 hojas de café en 500 ml de agua destilada caliente durante 1 hora, la solución final se analizó mediante absorción atómica con el fin de determinar los elementos liberados por la hoja, los resultados se resumen en la tabla 4: el potasio es el elemento en mayor proporción presente en la hoja de café, lo cual podría reducir significativamente la adsorción de cromo (VI) debido a que se encuentra en relación 1:1 con el cromo en solución. Por lo tanto lo adecuado sería evaluar la capacidad de adsorción de la hoja de café utilizando para la preparación las soluciones sintéticas, por ejemplo, óxido de cromo (CrO_3).

Tabla 4. Iones presentes en la hoja de café variedad castillo.

| ELEMENTO | [] mg/l |
|----------|----------|
| Mo | <0.096 |
| Pb | <0.10 |
| Al | 0.49 |
| Ca | 3.64 |
| Mg | 2.73 |
| K | 121.05 |
| Zn | <0.013 |
| Cu | <0.041 |
| Co | <0.081 |
| Fe | <0.06 |
| Na | 0.55 |
| Cd | <0.003 |

Proceso de desorción del cromo (VI) contenido en la biomasa

El proceso de desorción consiste en separar una molécula adherida en una superficie, liberando a una fase líquida el compuesto, en este caso el metal retenido en la fase sólida. Otra parte impor-

tante del proceso tiene como objetivo principal mantener su bajo costo, la mayor recuperación de metales, la eficiencia del adsorbente, y el uso de soluciones adecuadas de elución mediante el estudio de las afinidades del metal por el adsorbente para proveer un máximo de ciclos de uso de este: biosorción-regeneración.

Las soluciones utilizadas en este proceso de desorción fueron: ácido clorhídrico 0,1 M y ácido sulfúrico 0,1 M a diferentes volúmenes, observándose a través del tiempo para así determinar cual de ellos posee las mejores características de desorción (figuras 10 y 11).

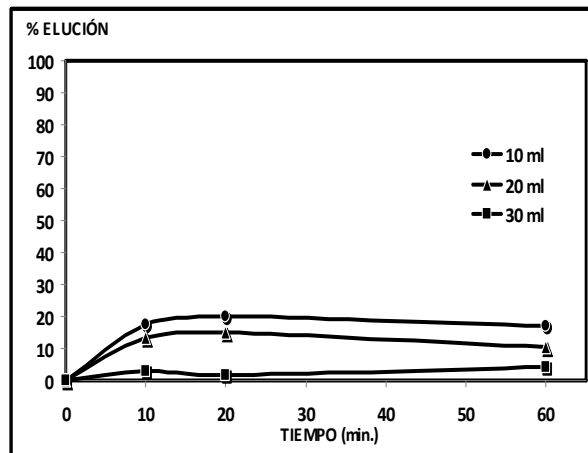


Figura 10. Desorción con HCl 0,1 M. Remoción de cromo (VI) vs. Tiempo.

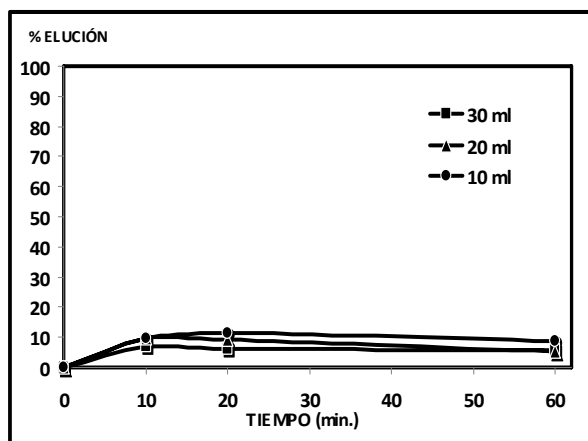


Figura 11. Desorción con ácido sulfúrico 0,1 M. Remoción de cromo (VI) vs. Tiempo.

Como se puede ver, el proceso de desorción no es muy efectivo en cualquiera de los dos casos; sin embargo, el ácido clorhídrico muestra mayor grado de desorción que el ácido sulfúrico, aproximadamente 25%, a los 15 minutos, manteniéndose casi constante durante el tiempo que duró el proceso (60 minutos).

Conclusiones

Este estudio mostró que la hoja de café variedad *castillo* puede ser aplicada para la descontaminación de efluentes ricos en cromo (VI). Mediante pruebas de laboratorio (*batch*) se determinaron las mejores condiciones de biosorción, obteniéndose eficiencias del

82% con un tiempo de sostenimiento de 20 min, 0 rpm, tamaño de partícula de la biomasa de 0,149 mm de diámetro, relación masa de biomasa / volumen de disolución de 0,85 gr/ml y pH 4.

El proceso de biosorción es comandado en gran medida por fenómenos de intercambio iónico, lo cual fue corroborado mediante la saturación por potasio en ciertas zonas de las hojas de café al utilizar el dicromato de potasio como patrón para preparar la solución de cromo hexavalente, ya que este elemento es el que está en mayor proporción en la hoja, por lo cual lo retenía más fácilmente, ocupando los espacios en los cuales debería retenerse el cromo hexavalente; por esta razón se recomienda utilizar otro tipo de solución patrón como el anhídrido crómico (CrO_3), que sólo contiene oxígeno y cromo.

Bibliografía

- Higuera, O. F., Reducción del cromo contenido en efluentes líquidos de la industria del cuero, mediante un proceso adsorción-desorción con algas marinas., Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, 2000.
- Igwe, J. C., Abia, A. A., A bioseparation process for removing heavy metals from waste water using biosorbents., *African Journal of Biotechnology*, Vol. 5, No. 12, June, 2006, pp. 1167-1179.
- Kaikake K., Hoaki, K., Sunada, H., Dhakal, R. P., Baba, Y., Removal characteristics of metal ions using degreased coffee beans: Adsorption equilibrium of cadmium(II)., *Bioresource Technology*, 98, 2007.
- Singanán, M., Abebaw A., Singanan, V., Studies on the removal of hexavalent chromium from industrial wastewater by using biomaterials., *EJEAFChe*, Vol. 6 No. 11, 2007, pp. 2557-2564.
- Volesky, B., Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century., *Hidrometallurgy*, No. 59, 2001, pp. 203-216.
- Volesky, B., *Biosorption of Heavy Metals.*, CRC Press, Florida, 1990.
- Ganesh, D., Monitoring of the early molecular resistance responses of coffee (*Coffea arabica* L.) to the rust fungus (*Hemileia vastatrix*) using real-time quantitative RT-PCR., *Plant Science*, 170, 2006, pp. 1045-1051.
- Oral, R., Meriçb, S., De Nicolac, E., Petruzzellid, D., Roccab, C. D., Paganoc, G., A Multi-species toxicity evaluation of a chromium-based leather tannery wastewater., *Desalination*, 211, 2007, pp. 48-57.
- Xu, Y-B., Xiao, H-H., Sun, S-Y., Study on anaerobic treatment of wastewater containing hexavalent chromium., *J Zhejiang Univ SCI*, 2005.
- Xu, H., Yuk, Sh. W., Ming, H. W., Nora Fung, Y. T., Biosorption and bioreduction of Cr(VI) by a microalgal isolate, *Chlorella miniata*., *Journal of Hazardous Materials*, 146, 2007.
- Dong Gu J., K. H., Mechanism of hexavalent chromium detoxification by microorganisms and bioremediation application potential: A review., 2006.
- Ferro Orozco, A M., Contreras, E. M., Bertola, N. C., Zaritzky, N. E., Hexavalent chromium removal using aerobic activated sludge batch systems added with powdered activated carbon., *Water SA* Vol. 33, No. 2, April, 2007.