

Comparación y análisis de métodos de biorremediación en aguas residuales industriales para la extracción del cromo hexavalente



Ana María Millán Rincón

Universidad Nacional Abierta y a Distancia
Escuela de Ciencias Básicas, Tecnología e Ingeniería
Programa de Química
Bogotá, Colombia
Octubre de 2018

Comparación y análisis de métodos de biorremediación en aguas residuales industriales para la extracción del cromo hexavalente

Ana María Millán Rincón

Trabajo de grado presentado como requisito para optar al título de:
Químico

Directora:
M.Sc. Marcela Andrea Zambrano Bothía

Universidad Nacional Abierta y a Distancia
Escuela de Ciencias Básicas, Tecnología e Ingeniería
Programa de Química
Bogotá, Colombia
Octubre de 2018

*Al maravilloso Dios de Israel, por haberme dado vida,
conocimiento y fuerza para poder enfrentar
los desafíos de la vida y ayudarme a culminar
mis estudios y por estar como la única constante
Fiel y verdadera en mi camino.*

*A mi mamá y mis tías Marcela y Mónica,
ya que, sin su ejemplo, dedicación y apoyo constante,
no sería la persona que soy hoy en día.
Les agradezco infinitamente su paciencia
y apoyo en la realización de este trabajo.*

*A “Papi y Mami” Jorge Rincón y Gladys Flores,
por ser indispensables en mi formación
y por su amor y apoyo infinito.*

*A Fanny y Angelita por su apoyo constante,
su amor y dedicación y, sobre todo,
por su amistad incondicional*

*A mis compañeros de universidad, en especial a
Danilo Manrique por su apoyo y compañía,
en este largo proceso de formación.*

*A todos mis compañeros y en especial a mis alumnos de
la fundación Ha Tebah Homeschooling,
quienes son mi razón de ser.*

*“Sólo conociéndote a ti mismo podrás identificar
y alcanzar tus objetivos más anhelados,
ignorando a la vez lo que se encuentra más allá de ti
o no es aplicable a tu vida” – Rabino Najman de Breslov.*

Agradecimientos

Esta investigación conto con la dirección y apoyo de la profesora Marcela Zambrano Bothía asociada a la Universidad Nacional Abierta y a Distancia, quien durante el desarrollo de la monografía aportó información relevante y referente para la estructuración académica del documento.

Resumen

La contaminación de los recursos del agua debido a la eliminación indiscriminada de desechos que contienen metales pesados ha causado una preocupación global en las últimas décadas. A diferencia de los contaminantes orgánicos, la mayoría de los cuales son susceptibles a la biodegradación, los metales pesados no son degradables a productos finales inofensivos. Son tóxicos para la flora y fauna acuática incluso a unas concentraciones relativamente bajas (Madzvamuse, 2013).

Específicamente el cromo en su forma hexavalente es uno de los principales contaminantes ambientales inorgánicos debido a su alta toxicidad, su carcinogenicidad, su alta solubilidad en agua y a su corrosividad.

En este trabajo se realizará un análisis comparativo de diferentes métodos de biorremediación como la bioabsorción con diferentes matrices (Microorganismos, semillas, cascaras) y la fitorremediación del cromo hexavalente en el tratamiento de aguas residuales industriales (Curtiembres, galvanoplastia y textiles) para determinar cuál es el más limpio, óptimo y eficiente, en el marco de la química verde.

Con este trabajo se pretende dar respuesta a la necesidad que se tiene de revisar y analizar las diferentes líneas de investigación en biorremediación a fin de conceptualizar un marco de referencia en el tratamiento del cromo hexavalente en aguas residuales industriales.

Palabras clave: biorremediación, aguas residuales, cromo, absorción, métodos.

Abstract

The contamination of water resources due to the indiscriminated disposal of wastes that contain heavy metals has caused a global concern in recent decades. Unlike organic pollutants, most of which are susceptible to biodegradation, heavy metals are not degradable to harmless end products. These metals are toxic to aquatic flora and fauna even at a relatively low concentration (Madzvamuse, 2013).

Specifically, the chromium in its hexavalent form is one of the main inorganic environmental pollutants due to properties like high toxicity, carcinogenicity, high solubility in water and corrosivity.

In this work it will be done a comparative analysis of different bioremediation methods such as bioabsorption with different matrices like microorganisms, seeds, peels and also the phytoremediation of hexavalent chromium in the treatment of industrial wastewaters like tanneries, electroplating and textiles to determine which is the cleanest, optimum and efficient process, within the parameters of green chemistry.

This monograph is writing to respond to the need of reviewing and analyzing the different lines of research in bioremediation in order to conceptualize parameters in the treatment of hexavalent chromium in the industrial wastewaters treatment.

Keywords: Bioremediation, wastewater, chromium, absorption, methods.

Contenido

	Pág.
Introducción.....	XIX
Capítulo 1. Planteamiento del problema.....	1
Capítulo 2. Caracterización del cromo hexavalente.....	1
Capítulo 3. Remoción del cromo hexavalente en las aguas residuales industriales.....	1
Capítulo 4. Métodos de biorremediación.....	1
Capítulo 5. Costos y postratamiento de biorremediación.....	1
Capítulo 6. Conclusiones.....	1
Bibliografía.....	3

Lista de figuras

	Pág.
CAPÍTULO 1	
Figura 1. Eh-pH diagrama para el cromo	4
Figura 2. Diagrama de especiación del cromo hexavalente.....	5
Figura 3. Ciclo biogeoquímico del cromo hexavalente	6
Figura 4. Fuentes de los metales pesados en el medio ambiente.....	12
CAPÍTULO 2	
Figura 5. 7-(4-etil-1-metiloctil)-8-hidroxiquinolino	22
Figura 6. Di-(2-ethylhexy) phosphoric acid.....	22
Figura 7. Octyl (phenyl)-N,N-diisobutylcarbamoilmethylphosphine oxide	23
Figura 8. Trioctilamina como solvente para la extracción de cromo	24
Figura 9. N,N-Dimethyloctylamine.	25
CAPÍTULO 3	
Figura 10. Varios procesos que involucran fitorremediación de metales pesados	5
Figura 11. Estructura del Ácido algínico	17
CAPÍTULO 4	
Figura 12. Cloruro de (3-cloro-2-hidroxipropil) trimetilamonio	44
Figura 13. Producción y estructura de poliacrilamida carboxilada injertada con aserrín y su complejo de hierro (III)	48

Lista de tablas

Pág.

CAPÍTULO 1

Tabla 1. Especies de cromo presentes en el agua.....	8
Tabla 2 - Iones hidratados de Cr (III) y Cr (VI) encontrados en soluciones acuosas como una función del pH (Esquemático)	13
Tabla 3. Efecto tóxico del cromo en la salud humana.....	15

CAPÍTULO 2

Tabla 4. Características fisicoquímicas de varios efluentes provenientes de distintas industrias de curtiduría alrededor del mundo.....	8
Tabla 5. Parámetros generales de caracterización de las aguas residuales provenientes de la industria de curtiembres.....	9
Tabla 6. Características generales de los efluentes de aguas residuales de textiles.....	12
Tabla 7. Valores de contaminantes en diversos efluentes de aguas residuales de la industria de textiles.	12
Tabla 8. Características de varios efluentes de galvanoplastia alrededor del mundo.....	15
Tabla 9. Estándar del límite máximo de contaminación del Cromo (MCLS).....	17

CAPÍTULO 3

Tabla 10. Capacidad de adsorción de diferentes absorbentes de métodos tradicionales.....	31
Tabla 11. Transporte de cromo hexavalente utilizando diferentes portadores de separación	31
Tabla 12. Cualidades y desventajas de los métodos convencionales de eliminación de cromo en sistemas acuosos (Hawley, Deeb, Kavanaugh, & G, 2004)	32

CAPÍTULO 3

Tabla 13. Plantas eficientes acumuladoras de cromo: Hábitat, condiciones de cultivo y mecanismo de eliminación.(Sinha, Pakshirajan, & Chaturvedi, 2018).	9
Tabla 14. Características de las variables en la remoción del cromo hexavalente por medio de las perlas de matrices de biomasa/polímero.....	17

Tabla 15. Cepas útiles de <i>Streptomyces</i> en la biorremediación del cromo VI (Alvarez et al., 2017a).....	25
Tabla 16. Bacterias genéticamente diseñadas para la remoción del cromo. (Dixit et al., 2015).....	28
Tabla 17. Biorremediación del cromo hexavalente usando distintas bacterias.....	29
Tabla 18. Capacidad de biosorción del cromo hexavalente utilizando variantes de micro y macroalgas en condiciones óptimas. (Se resume el potencial de las macroalgas frente a las cepas de microalgas y las células vivas frente a las no vivas).....	35
Tabla 19. Remediación del cromo hexavalente usando hongos.	40
Tabla 20. Adsorbentes de bajo costo: Subproductos agrícolas y semillas para la eliminación del cromo hexavalente.....	52
Tabla 21. Capacidad de absorción de la cáscara de huevo.	57
Tabla 22. Capacidad de absorción del cromo hexavalente de diferentes bioabsorbentes.	57
Tabla 23. Comparación de diferentes tipos de biorreactores utilizados para la eliminación del cromo.	60

CAPÍTULO 5

Tabla 24. Costos de los diferentes absorbentes para la remoción del cromo hexavalente.	3
--	---

Lista de ecuaciones

Pág.

Ecuación 1. Balance de masa	15
-----------------------------------	----

Lista de abreviaturas

Abreviatura	Termino
<i>USEPA</i>	Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos
<i>SOD</i>	Superóxido dismutasa
<i>CAT</i>	Catalasa
<i>POX</i>	Peroxidasa
<i>ppb</i>	Partes por billón
<i>USGS</i>	Servicio Geológico de los Estados Unidos
<i>HRAP</i>	Lagunas algales de alta tasa

Introducción

La contaminación producida por las diversas industrias a los diversos cuerpos de agua genera preocupación a nivel mundial, es por esta razón que el manejo de las aguas residuales es complejo debido a los múltiples agentes tóxicos presentes.

En las últimas décadas, el uso extensivo del cromo en actividades industriales ha llevado a la descarga de diferentes especies de cromo en la biosfera. Los compuestos de cromo ampliamente utilizados en los procesos químicos son uno de los mayores contaminantes peligrosos en los efluentes de la industria y se han convertido en una amenaza para la biota humana, terrestre y acuática, y en gran medida obstaculizan la sostenibilidad ecológica. Es bien sabido que los compuestos de cromo son ampliamente utilizados en diversas industrias, tales como curtido de cuero, pinturas y pigmentos, minería, galvanoplastia, textiles y fabricación de acero. Las aguas residuales industriales generadas en dichos procesos contienen una cantidad enorme de cromo que es perjudicial para los sistemas ecológicos y para la salud humana. Chen et al. (2009) han informado que la exposición a un cierto nivel de cromo es la responsable del cáncer de pulmón, las úlceras de cromo, la perforación del tabique nasal y el daño cerebral (Omorogie, Babalola, Unuabonah, Song, & Gong, 2016).

Jacobs & Testa (2005) expresan que el alcance de la contaminación por el cromo hexavalente se considera uno de los problemas más graves de contaminación tóxica por metales pesados en el mundo, trayendo cada vez más la atención de los investigadores debido al gran avance en la industrialización mundial (Omorogie et al., 2016).

Diversos autores como Basso, Cerrella, y Cukierman (2002), G. Dönmez y Aksu (2001), R. Kumar, Bishnoi, Garima, y Bishnoi (2008), Mungasavalli, Viraraghavan, y Jin (2007), Srividya y Mohanty (2009) presentan en sus investigaciones que la absorción de metales tóxicos puede ser realizada mediante la utilización de métodos tradicionales fisicoquímicos tales como ósmosis inversa, extracción por solvente, coagulación, intercambio iónico, precipitación química, separación por membranas, oxidación-reducción, filtración, adsorción, incineración, recuperación por evaporación, neutralización, electrodiálisis y tratamientos electroquímicos, entre otros (Pal & Y, 2011). Tanto Ahalya, Kanamadi, y Ramachandra (2005), como Şeker et al. (2008) expresan que todos estos métodos presentan inconvenientes, por ejemplo, gastos

recurrentes con inversiones de capital elevadas, eliminación incompleta de los iones, reactivos con precios elevados, requisitos de alta energía y generación de lodos tóxicos u otros productos de desecho que requieren una segunda eliminación segura (Pal & Y, 2011).

Cheung & Gu (2007), Dixit et al. (2015), Fazal et al. (2018), Malaviya y Singh (2014), informan sobre la capacidad de biorremediación de diferentes matrices para eliminar diversos metales pesados como el cromo, el cadmio, el plomo y el cobre de los cuerpos de agua (Smiley Sharma & Malaviya, 2016). Hoy en día, es necesario la utilización de materiales económicos y sostenibles en la biorremediación en búsqueda del mejoramiento de las diversas técnicas y reducir los costos de la tecnología en general.

Garcia-Reyes & Rangel-Mendez (2010) han demostrado mediante la realización de diversos estudios de investigación que los iones de metales tóxicos pueden eliminarse de soluciones acuosas mediante procesos de biosorción en operaciones discontinuas o en modo continuo a escala de laboratorio, lo que puede considerarse ideal para el tratamiento a gran escala de efluentes que contienen metales tóxicos (Omorogie et al., 2016).

Capítulo 1. Planteamiento del problema

En este primer capítulo se realiza la caracterización del problema a tratar, en este caso el manejo del cromo hexavalente en aguas residuales industriales mediante la comparación de diferentes métodos de biorremediación en el contexto de optimización de procesos y rendimiento económico.

Contenido

	Pág.
1.1. Definición del problema	3
1.2. Justificación.....	4
1.3. Objetivos	4
1.3.1. Objetivo general	4
1.3.2. Objetivos específicos.....	5

1.1. Definición del problema

J.P.S. Wise et al. (2009) demostró recientemente que el cromo es un metal que genera preocupación a nivel mundial (S. S. Wise et al., 2016). Las investigaciones de muchos autores como Al-Hamood, Elbetieha, y Bataineh (1998), Bataineh, Al-Hamood, Elbetieha, y Bani Hani (1997), Chowdhury & Mitra (1995), IARC (1990), Mancuso (1997), J. P. S. Wise et al. (2009), S. S. Wise, Holmes, y Wise (2008), Witmer, Park, y Shupack (1989) han demostrado que el cromo hexavalente es un carcinógeno humano conocido y puede dañar el ADN y perjudicar la reproducción y el desarrollo (S. S. Wise et al., 2016).

El cromo hexavalente en el agua es un carcinógeno probado para los diferentes órganos internos y externos de los organismos vivos. Hay diferentes actividades humanas incorporadas a las fuentes antropogénicas en el ambiente que enriquecen la alta concentración del cromo hexavalente en los sistemas de aguas residuales industriales por encima del nivel reglamentario, ya que como expone Sud, Mahajan, y Kaur (2008) la concentración máxima permitida del cromo hexavalente en agua potable de acuerdo con la Organización Mundial de la Salud, así como la Institución estándar en la India es de 0,05 mg/L y 2,0-5.0 mg/L es la cantidad permisible de cromo hexavalente en los efluentes según (CPCB, 2013) el organismo regulador de la India (V, T, Tharannum, & Murthy, 2015). Las propiedades físicas, químicas y biológicas del cromo favorecen su disolución en el agua ambiente. (Pradhan, Sukla, Sawyer, & Rahman, 2017).

La creciente demanda de nuevos métodos y procesos limpios como gestión para la preservación de los recursos naturales y su gestión para garantizar la supervivencia de los habitantes del planeta ha llevado a la implementación y la continua búsqueda de nuevas tecnologías para el cuidado del medio ambiente. Dentro de esta búsqueda la biotecnología, con énfasis en lo ambiental ha tomado auge dentro de los centros de investigación. En esta monografía se hará un análisis comparativo de diferentes métodos de biorremediación, como la fitorremediación y la biosorción con diferentes matrices (Microorganismos, algas, hongos, subproductos agrícolas, semillas y biomateriales) para determinar cuál de ellos tiene más eficacia en términos de rendimiento y costos en el tratamiento de aguas residuales industriales (galvanoplastia, curtiembre y textiles) para la eliminación del cromo hexavalente, que es uno de los contaminantes más tóxicos y bioacumulables.

1.2. Justificación

Esta monografía pretende conceptualizar un marco de referencia mediante la realización de un análisis comparativo de la capacidad de biorremediación de algunos métodos como la bioabsorción con diferentes matrices como microorganismos, algas, hongos, semillas, subproductos agrícolas y biomateriales, procesos microbiológicos y fitorremediación, del cromo hexavalente en aguas residuales, específicamente de las industrias de galvanoplastia, textiles y curtiembres, para la determinación del proceso más óptimo y rentable de este tipo específico de contaminante, en la búsqueda de alternativas más rentables de descontaminación en el marco de la biotecnología ambiental y la química verde, incluyendo en esta revisión el pos tratamiento de los bioabsorbentes contaminados en el proceso de remediación.

La adsorción de residuos tóxicos procedentes de aguas residuales usando bioabsorbentes ha sido objeto de una investigación masiva entre varios autores como Basu et al. 2006, N. K. Srivastava y Majumder (2008) y además la viabilidad técnica de varios adsorbentes de bajo costo para la remoción de los metales pesados en agua contaminada también ha sido evaluada por autores como Babel (2003), realizándose así grandes avances con respecto a los procesos de biorremediación de metales pesados, es por esto que es necesario la realización de un comparativo de dichos métodos en la búsqueda de la optimización del proceso de biorremediación del cromo hexavalente, evaluando porcentajes de absorción, costos y biodisponibilidad (Singh & Gupta, 2016).

1.3. Objetivos

1.3.1. Objetivo general

Analizar métodos de biorremediación en aguas residuales industriales para la obtención de un marco conceptual en donde se determine con diferentes tipos de bioabsorbentes un proceso óptimo en la extracción del cromo hexavalente.

1.3.2. Objetivos específicos

- Realizar un análisis comparativo de algunos métodos de biorremediación del cromo hexavalente para establecer su efectividad en el marco de la optimización de procesos (Porcentajes de absorción, costos y biodisponibilidad).
- Identificar las diferentes variables que influyen en los procesos de biorremediación del cromo hexavalente con el fin de obtener un marco de análisis para la determinación del proceso óptimo, rentable y efectivo del cromo hexavalente en las aguas residuales industriales (galvanoplastia, textiles, curtiembres).
- Relacionar la capacidad de remediación de diferentes tipos de bioabsorbentes (semillas, residuos orgánicos, plantas, microorganismos, hongos, algas, subproductos agrícolas y biomateriales) del cromo hexavalente en aguas residuales industriales (galvanoplastia, textiles, curtiembres).
- Evaluar los diferentes procesos de pos tratamiento de los bioabsorbentes después de la biorremediación del cromo hexavalente en aguas residuales industriales.

Capítulo 2. Caracterización del cromo hexavalente

En este capítulo se expone las principales características del cromo hexavalente, como uno de los contaminantes más perjudiciales para la vida en general y su composición química en los cuerpos acuosos.

Contenido

	Pág.
Capítulo 2. Caracterización del cromo hexavalente.....	1
2.1. Caracterización del cromo hexavalente	3
2.2. Reacciones.....	7
2.3. Cambio en el estado de oxidación	9
2.4. Efectos	9
2.5. Bioacumulación del cromo hexavalente en cuerpos de agua	11
2.6. Química acuosa del cromo	12
2.7. Causas y efectos	13
2.8. Contaminación del cromo hexavalente en organismos.....	14
2.9. Cadenas alimenticias	16
2.10. Necesidad de remoción del cromo hexavalente.....	17

2.1. Caracterización del cromo hexavalente

El cromo fue descubierto en 1797 por el químico francés Louis Vauquelin (Harold M. Cobb, 2010). Fue llamado cromo (croma griego, "Color") debido a los diferentes colores en los que se encuentran sus compuestos. Mohan y Pittman, (2006) describen al cromo como el veintiunavo elemento más abundante de la tierra (aproximadamente 122 ppm) y el sexto metal de transición más abundante (Shahid et al., 2017). El principal mineral de cromo es la espinela, FeCr_2O_4 , encontrado principalmente en Sudáfrica (con el 96% de las reservas mundiales), Rusia y Filipinas. Las fuentes menos comunes incluyen cromato de plomo, (PbCrO_4), y óxido crómico, (Cr_2O_3). Las piedras preciosas esmeralda y rubí deben sus colores a rastros de cromo.

El cromo existe en diferentes estados de oxidación Cr^{2+} , Cr^{3+} y Cr^{6+} , pero el Cr^{2+} es inestable y se sabe muy poco sobre su hidrólisis, como en el caso del cromo trivalente. Mohan, Singh, y Singh (2006), y Rivera-Utrilla (2000) explican como este metal produce especies mononucleares CrOH^{2+} , $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$, $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$, especies neutrales $\text{Cr}(\text{OH})_3^0$ y especies polinucleares $\text{Cr}_2(\text{OH})_2$ y $\text{Cr}_3(\text{OH})_4^{5+}$ (Shahid et al., 2017). Mohan et al., (2006), explica que la hidrólisis de Cr^{6+} produce solo especies aniónicas y neutras, predominantemente CrO_4^{2-} , HCrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (Shahid et al., 2017). Mohan et al. (2005) demostró que a un pH bajo y a altas concentraciones de cromo, el $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ predomina, mientras que a un pH mayor que 6,5, el cromo hexavalente existe en la forma de CrO_4^{2-} (Shahid et al., 2017). El cromo trivalente está clasificado como un ácido duro y forma complejos relativamente fuertes con oxígeno y ligandos donadores. Los compuestos de cromo hexavalente son más tóxicos que el cromo trivalente debido a su alta solubilidad y movilidad. Por otro lado, el cromo trivalente es insoluble y por lo tanto inmóvil bajo condiciones ambientales. Las formas más solubles, móviles y tóxicas del cromo hexavalente en los cuerpos de agua son el cromato y el dicromato. Irwin, R.J., Mouwerik, M.V.N., Stevens, L., Seese, M.D., Basham (1971) comprobaron que la forma hexavalente se reduce rápidamente a cromo trivalente bajo condiciones aeróbicas (Shahid et al., 2017). Los hidróxidos y óxidos trivalentes insolubles son compuestos que no pueden filtrarse.

El diagrama Eh-pH del potencial redox (**Figura 1**) presenta los datos en el equilibrio e indica los diferentes estados de oxidación y formas químicas que existen dentro de los intervalos específicos de Eh y pH de las especies de cromo.

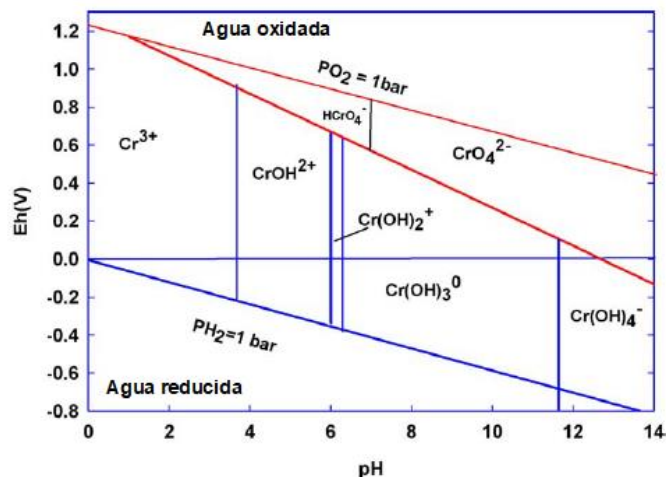
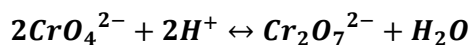


Figura 1. Eh-pH diagrama para el cromo. Fuente: Noll, Kenneth & Gounaris, V & Hou (1992) y Mohan et al. (2006). (Shahid et al., 2017).

El cromo trivalente es el estado de oxidación más estable termodinámicamente hablando bajo condiciones reductoras (**Figura 1.** Eh-pH diagrama para el cromo. Fuente: Noll, Kenneth & Gounaris, V & Hou (1992)). El cromo hexavalente puede permanecer estable por periodos de tiempo significativos.

Risk y Agency (2000) explican que el cromo trivalente predomina en pH <3.0, mientras que a pH > 3.5, la hidrólisis del cromo trivalente acuoso produce especies hidroxilo trivalentes de cromo [CrOH²⁺; Cr(OH)₂⁺, Cr(OH)₃⁰ y Cr(OH)₄⁻], de los cuales el Cr(OH)₃⁰ es la única especie sólida, que existe como un precipitado amorfo (Shahid et al., 2017).

Dionex (1996) mediante la realización de un diagrama muestra que el cromo hexavalente existe principalmente como sales de ácido crómico (H₂CrO₄), ion hidrógeno cromado (HCrO₄⁻) e ion cromato (CrO₄²⁻), dependiendo del pH. El H₂CrO₄ predomina a pH aproximadamente menor que 1,0; HCrO₄⁻ a pH entre 1,0 y 6,0, y CrO₄²⁻ a pH por encima de aproximadamente 6,0 (**Figura 2**) (Shahid et al., 2017). El ion dicromato (Cr₂O₇²⁻), un dímero del HCrO₄⁻, menos una molécula de H₂O, se forma cuando la concentración de cromo excede aproximadamente 1 g/L, como se muestra en la siguiente reacción:



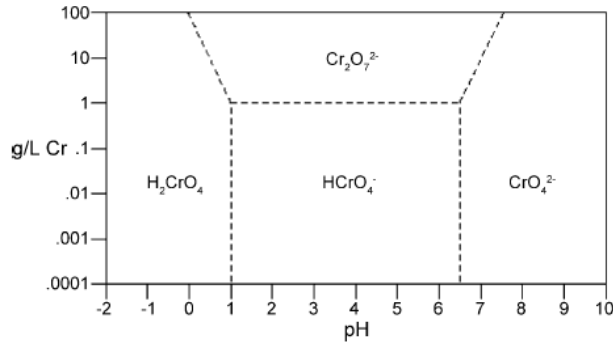


Figura 2. Diagrama de especiación del cromo hexavalente. Fuente: Dionex (1996) y Mohan et al. (2006). (Shahid et al., 2017).

El cromo es un elemento que tiene tanto propiedades benéficas como perjudiciales. El cromo trivalente es un oligoelemento esencial en el metabolismo de los mamíferos. Además de la insulina, es responsable de reducir los niveles de glucosa en sangre, y se usa para controlar ciertos casos de diabetes. También se ha encontrado que reduce los niveles de colesterol en la sangre disminuyendo la concentración de lipoproteínas (perjudiciales) de baja densidad "LDL" en la sangre. Mohan y Pittman (2006) explican que el cromo trivalente ingresa al organismo a través del suministro que existe en una variedad de alimentos, como la levadura de la cerveza, el hígado, el queso, los panes y cereales integrales y el brócoli. Se dice que el cromo ayuda al desarrollo muscular y, de hecho, los suplementos dietarios que contienen picolinato de cromo (su forma más soluble) son muy populares entre los fisicoculturistas. Por el contrario, el cromo hexavalente es peligroso por todas las rutas de exposición (Yalçın Tepe, 2014).

Uno de los problemas medioambientales más importantes es la contaminación del agua que implica la modificación del ciclo hidrológico. Alley, Winter, Harvey, y Franke (1998) realizaron una investigación en donde la conclusión es que hay muchos productos no degradables, tóxicos, o de alguna otra manera productos químicos nocivos, producidos por una variedad de fuentes como las industrias manufactureras y otras actividades que contaminan los suministros de agua (Pradhan et al., 2017). El cromo hexavalente es un importante contaminante del agua. Kimbrough, Cohen, Winer, Creelman, y Mabuni (1999) determinaron que incluso aunque los niveles de medición del cromo hexavalente sean en partes por billón (ppb), la investigación ha demostrado que es tóxico (Pradhan et al., 2017). El cromo hexavalente puede provenir de diferentes actividades antropogénicas como la minería de cromita, el curtido del cuero, la síntesis de pigmentos, la galvanoplastia y el refinamiento de metales.

Las propiedades del cromo hexavalente son tan favorables que se convierte en un "invitado" para muchos componentes físicos y químicos del entorno. El transporte del cromo hexavalente en el medio terrestre y en los ambientes acuáticos afecta grandemente sus estados gracias a la especiación química. La afinidad con las transformaciones químicas y las reacciones redox fotoquímicas, la precipitación, la disolución, la adsorción y la desorción, son procesos que ocurren a nivel trófico de manera individual en el ambiente y que Gheju (2011) expuso que determinan el ciclo biogeoquímico del cromo hexavalente como se muestra en la **Figura 3** (Pradhan et al., 2017).

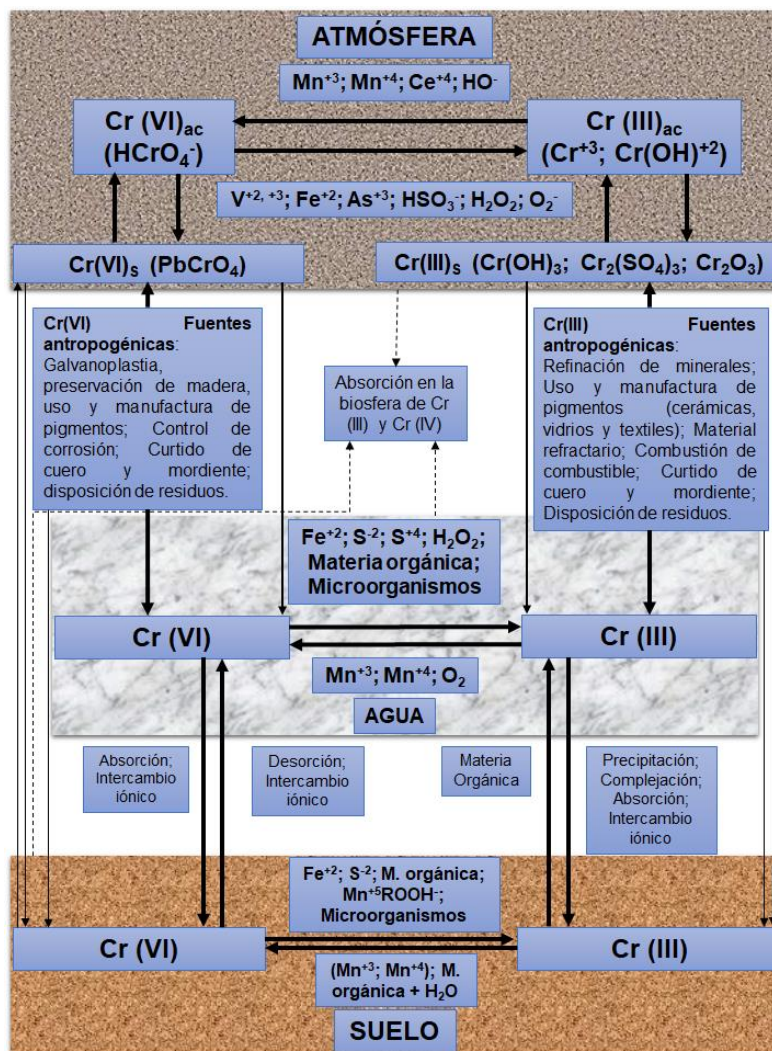


Figura 3. Ciclo biogeoquímico del cromo hexavalente expuesto por Gheju (2011). (Pradhan et al., 2017).

2.2. Reacciones

Los usos industriales generalizados del cromo o sus compuestos y actividades mineras resultan en la liberación al medio ambiente de los desechos que contienen residuos contaminados con cromo; estos desechos contaminan los suelos, los sedimentos y las aguas tanto superficiales como subterráneas.

S. S. Wise et al. (2004) declararon en su investigación que el Cr (VI) es considerado perjudicial para todas las formas de los sistemas vivos, como afirman Ackerley, Barak, Lynch, Curtin, y Matin (2006) quienes incluyen en esta categoría a los microorganismos (Thatoi, Das, Mishra, Rath, & Das, 2014a). Además, es un agente mutagénico como exponen Puzon, Petersen, Roberts, Kramer, y Xun (2002), carcinogénico propuesto por Codd, Irwin, y Lay (2003), teratogénico como lo explican Asmatullah, Qureshi, y Shakoori (1998), y ha sido clasificado según Cheung y Gu, (2007) como uno de los contaminantes prioritarios por varias agencias reguladoras, incluyendo la agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA), representando una de las mayores amenazas para los seres humanos (Thatoi et al., 2014a).

La contaminación con cromo hexavalente es inminente debido a su compatibilidad química con el medio ambiente y su amplia aplicabilidad a nivel industrial. Por lo tanto, su eliminación es vital debido a sus efectos tóxicos no solamente en el cuerpo humano, sino en todos los sistemas vivos. La eliminación del cromo hexavalente está ganando importancia en las comunidades de investigación ambiental a nivel mundial, dado que cada año se han reportado numerosos artículos de investigación experimentando diferentes técnicas para lograr la solución de este problema, en donde las principales revisiones se refieren a la genotoxicidad del cromo hexavalente en el cuerpo humano.

El cromo es un elemento con capacidad para formar óxidos ácidos, alcalinos o anfóteros de acuerdo con su estado de oxidación (Smiley Sharma & Malaviya, 2016). El cromo más estable ocurre cuando sus estados de oxidación son +3 (trivalente, Cr (III)) y +6 (hexavalente, Cr (VI)); y en medio acuoso, la mayoría de las especies de cromo hexavalente y trivalente son (**Tabla 1**):

Tabla 1. Especies de cromo presentes en el agua. (Barrera-Díaz, Lugo-Lugo, & Bilyeu, 2012).

Cromo Hexavalente	Cromo Trivalente
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	Cr^{3+}
CrO_4^{2-}	$\text{Cr}(\text{OH})_2^+$
H_2CrO_4	CrO^+
HCrO_4^-	HCrO_2
	CrO_2^-

Haynes (2009) comenta que el cromo es un metal de color gris acero, tiene un brillo metálico, es duro y quebradizo, resiste el empañamiento, y tiene altos puntos de fusión y de ebullición (1907°C y 2671°C, respectivamente) (Smiley Sharma & Malaviya, 2016). El cromo puede ser desactivado por reacciones de oxidación lo cual forma una capa superficial protectora que evita la difusión de oxígeno sobre el metal subyacente. Wallwork, (1976) expone que el metal del cromo muestra un sistema cristalino BCC similar al α -hierro que lo hace competente para la realización de aleaciones de acero inoxidable, estas propiedades hacen del cromo un elemento con la capacidad de mejorar las aleaciones y aumentar la resistividad a la corrosión, cambiar el color, el brillo metálico y/o la dureza (Pradhan et al., 2017). El cromo hexavalente es uno de los elementos que generan más impacto al medio ambiente debido a que la lixiviación en la fabricación del acero inoxidable contribuye a la contaminación del agua y de los suelos. Debido a su alto punto de fusión, se agrega cromo para fabricar ladrillos refractarios y se utiliza en las industrias de vidrio y cerámica. El cromo metálico en los ladrillos refractarios se oxida a cromo hexavalente durante el proceso refractario a altas temperaturas y puede contaminar el suelo y el agua debido a la lixiviación.

Langard (1994) comenta que el cromo hexavalente, como Na_2CrO_4 , se produce durante el tratamiento con cal de la cromita o el hierro-cromita, dando como resultado compuestos adicionales o los iones que se forman tales como CrO_3 , CrF_6 , CrOCl_4 , $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, CrO_4^{2-} , H_2CrO y HCrO_4^- (Pradhan et al., 2017). Estos son muy solubles en agua y muestran un fuerte potencial oxidante.

Para titulación redox del cromo hexavalente son utilizados como estándares oxidantes el dicromato sódico ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) o el dicromato de potasio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), sin embargo, el $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ es utilizado preferiblemente debido a la naturaleza higroscópica de $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Usualmente el cromo hexavalente no favorece la formación de complejos, pero, en presencia de peróxido de hidrógeno

(H₂O₂) forma especies peroxo capaces de formar complejos de coordinación. En la manufactura de diferentes industrias, tales como la producción de tintes y pigmentos de pintura, productos químicos de grado analítico, galvanoplastia, entre otros, se utiliza H₂Cr₂O₇. Kimbrough et al. (1999) explican que los efluentes de estas industrias mencionadas son una de las principales razones de la contaminación por cromo hexavalente en la hidrosfera (Pradhan et al., 2017).

2.3. Cambio en el estado de oxidación

Barnhart (1997) y Costa (2003) explican como el cromo en el medio acuático ha sido clasificado según el US-EPA como Grupo A de carcinógenos humanos (Mahmoud & Mohamed, 2015).

La reducción química del cromo hexavalente a su forma trivalente seguida por su consecuente precipitación es el método más común y ampliamente utilizado para su eliminación de los cuerpos contaminados, así como el uso de otros tratamientos como el electroquímico, osmosis, adsorción e intercambio iónico.

La oxidación del cromo hexavalente implica el uso de muchos agentes reductores tales como el Fe (0), el Fe (II), el grupo sulfuro, materiales orgánicos basados en el carbón, etc. Los métodos químicos suelen requerir altas cantidades de energía administradas a grandes cantidades de reactivos químicos. Además, estos métodos son ineficaces cuando la cantidad de concentración de cromo hexavalente presente es muy pequeña en comparación con las grandes cantidades de aguas residuales y generan gran cantidad de lodos, cuya eliminación provoca nuevamente contaminación secundaria (Mahmoud & Mohamed, 2015).

2.4. Efectos

2.4.1. Bioacumulación

El cromo hexavalente en última instancia es consumido por múltiples formas de vida en el medio ambiente como las plantas y los animales, causando graves problemas de salud. Por ejemplo, el cromo hexavalente actúa como un oxidante directamente en la superficie de la piel o también puede ocurrir absorción mediante la superficie de la piel, especialmente si dicha superficie está dañada. Barrera-Díaz et al. (2012) y Kimbrough et al. (1999) estiman que el cromo absorbido llega al sistema sanguíneo a través de los pulmones y luego es excretado por el riñón

y el hígado. Una prolongada absorción causa daño renal agudo y daño hepático debido a que se produce una inflamación dentro de las células (Pradhan et al., 2017).

Si las concentraciones de cromo hexavalente en los componentes abióticos aumentan en los ecosistemas por encima de los parámetros que establece la norma de acuerdo con la Organización Mundial de la Salud con un valor de 0,05 mg/L (Sud et al., 2008) así como en la Institución estándar en la India que es de 2,0-5.0 mg/L, es necesario considerar la legislación BIS, (2012) y EPA, (1995) para la prevención, el control y la protección del ambiente (Pradhan et al., 2017). La concentración ambiental del cromo es conocida por aumentar debido a los desarrollos industriales.

Cheung y Gu (2007) expusieron que el cromo hexavalente suele entrar en la célula a través de la vía del metabolismo del azufre y se reduce a cromo trivalente por diversos procesos enzimáticos y no enzimáticos. Durante este proceso, se forman las especies del oxígeno reactivo (ROS) que ejercen efectos nefastos sobre las células interactuando con las proteínas, así como también con los ácidos nucleicos (Thatoi, Das, Mishra, Rath, & Das, 2014b). He, Gao, Sha, Hu, y He (2009), expresaron que por el contrario, el cromo trivalente tiene mucha menos toxicidad y biodisponibilidad ya que forma fácilmente hidróxidos/óxidos insolubles por encima de un pH ~ 5,5; de hecho, las membranas celulares son casi impermeables al cromo trivalente (Thatoi et al., 2014b). Como tal, la desintoxicación del cromo hexavalente por su reducción a cromo trivalente es de gran importancia ambiental.

2.4.2. Contaminación del medio ambiente

Los metales pesados son elementos que tienen pesos atómicos entre 63,5 y 200,6 u.m.a., y una gravedad específica superior a 5,0. Ahalya, Ramachandra, & Kanamadi (2003) han determinado que la mayoría de los metales pesados son peligrosos para la salud o el medio ambiente (Azam Tabatabaee, Fereshteh Dastgoshadeh, 2014). Los metales pesados en aguas residuales industriales incluyen plomo (Pb), cromo (Cr), mercurio (Hg), uranio (U), selenio (Se), zinc (Zn), arsénico (As), cadmio (Cd), plata (Ag), oro (Au) y níquel (Ni) Las principales amenazas para la salud humana derivadas de los metales pesados están asociadas con la exposición al Cr, Pb, Cd, Hg y As.

Estos metales han sido ampliamente estudiados y sus efectos sobre la salud humana son regularmente revisados por organismos internacionales como la Organización Mundial de la

Salud (OMS). Las intoxicaciones agudas por metales pesados pueden causar daños en el sistema nervioso central, los sistemas cardiovascular y gastrointestinal, los pulmones, los riñones, el hígado, las glándulas endocrinas y los huesos. La exposición crónica a metales pesados ha sido implicada en varias enfermedades degenerativas de estos mismos sistemas y puede aumentar el riesgo de algunos tipos de cáncer.

Los contaminantes no biodegradables representan un serio peligro para la salud y el medio ambiente y la eliminación de estos desechos mediante métodos secundarios no es posible. Por lo tanto, los métodos de tratamiento terciario/avanzado de aguas residuales tales como el intercambio iónico, la precipitación, la separación por membranas, la electrólisis y la adsorción, pueden ser usados para eliminar estos residuos recalcitrantes. Así que hasta ahora, se han desarrollado una serie de métodos eficaces para la extracción de metales pesados (N. Singh & Gupta, 2016).

2.5. Bioacumulación del cromo hexavalente en cuerpos de agua

El agua es un recurso esencial para todos los organismos, requerido para la sostenibilidad de la vida tal y como la conocemos. Este recurso indispensable es ahora limitado en su estado puro debido a los múltiples medios antropogénicos de contaminación que se derivaron de los diversos avances tecnológicos con el paso de los años. Las especies metálicas liberadas al ambiente por las actividades tecnológicas tienden a permanecer indefinidamente, circulando y eventualmente acumulándose en la cadena alimenticia, convirtiéndose en un verdadero problema medio ambiental. Kumari, Sharma, Srivastava, y Srivastava (2005) han expresado que la contaminación ambiental por metales tóxicos ocurre a nivel mundial a través de la milicia, la industria, los procesos agrícolas y la disposición de basuras (Madzvamuse, 2013); esto ha ocasionado una demanda en la obtención de medios de purificación de este precioso recurso (Madzvamuse, 2013). Como se muestra en la (**Figura 4.**) existen diversas fuentes de contaminación a los cuerpos de aguas.

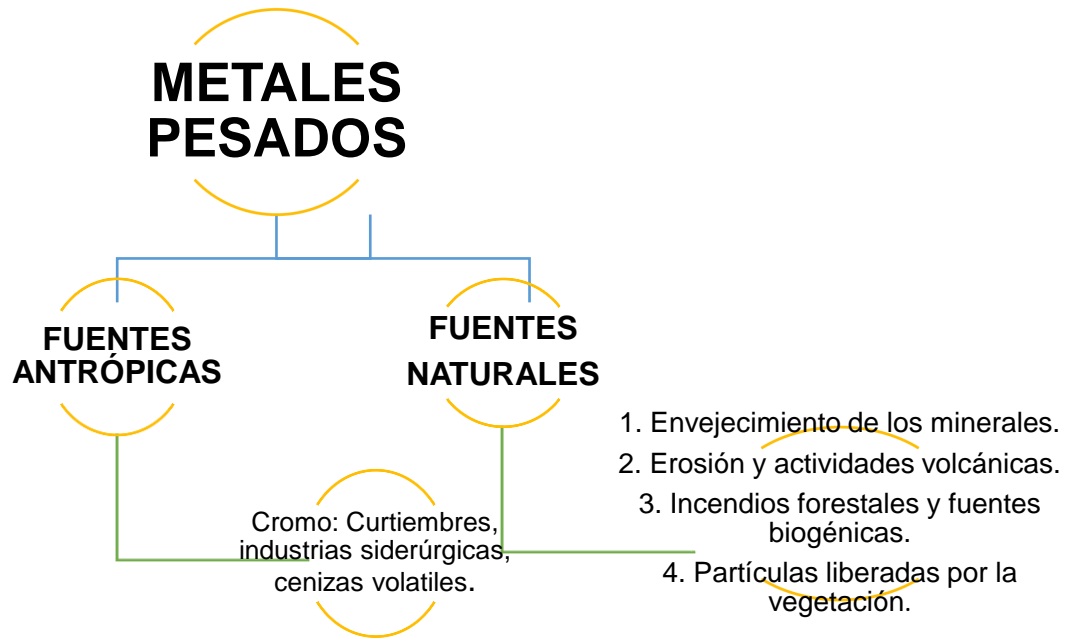


Figura 4. Fuentes de los metales pesados en el medio ambiente. (Dixit et al., 2015).

2.6. Química acuosa del cromo

La forma que asume el cromo en las soluciones acuosas depende de dos factores: el pH y la concentración del cromo hexavalente: El cromo hexavalente siempre se hidrata y aparece como un monocromato, bicromato o iones policromados con varias cargas negativas. La capacidad oxidante del cromo hexavalente en las soluciones acuosas depende en gran medida del pH: estos iones son estables frente a una reacción de óxido-reducción a un pH moderadamente alto (7-12), pero a un pH bajo (por debajo de 4) puede auto reducirse a cromo trivalente.

Thomsen y Stern (1979) expusieron que la oxidación del cromo trivalente al cromo hexavalente por oxígeno atmosférico solo tendrá lugar a un pH por encima de 12; a un pH más bajo, no se pueden mantener concentraciones suficientes de cromo trivalente para que este proceso contribuyen significativamente al contenido del cromo hexavalente de la solución (Renitta, Pamela, Anoop Kumar, & Desai, 2018). Por lo tanto, los compuestos de cromo hexavalente pierden su identidad tras la hidratación, y se convierten en solución acuosa en cualquier forma que sea termodinámicamente estable a los valores de pH y de concentración de Cr (VI) determinados. La gama de iones Cr (III) y Cr (VI) hidratados que se encuentran en soluciones acuosas sobre el rango de pH de 0-10, Freier (1978) la muestra esquemáticamente en la **Tabla 2** (Renitta et al., 2018).

Tabla 2 - Iones hidratados de Cr (III) y Cr (VI) encontrados en soluciones acuosas como una función del pH (Esquemático) planteado por Stern (1982). (Renitta et al., 2018).

Especies iónicas		
pH	Cr (III)	Cr (VI)
	$[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{+++}$	H_2CrO_4
~ 0	$\left[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cr} \begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{OH} \end{array} \text{Cr}(\text{OH}_2)_4 \right]^{++++}$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{--}$
~ 2		
~ 4	$\left[\begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{Cr} \\ (\text{OH}_2)_5 \end{array} \right]^+$	
~ 6	$\left[\begin{array}{c} (\text{OH})_2 \\ \text{Cr} \\ (\text{OH}_2)_4 \end{array} \right]^+$	HCrO_4^-
~ 8	$\left[\begin{array}{c} (\text{OH})_3 \\ \text{Cr} \\ (\text{OH}_2)_3 \end{array} \right]$	CrO_4^{--}
~ 10		

2.7. Causas y efectos

La descarga de residuos industriales, domésticos y agrícolas en ríos y lagos causan el depósito de contaminantes en los sedimentos. Entre dichos contaminantes se encuentran los metales pesados, que constituyen un peligro para la salud humana después de incorporarse a la cadena alimentaria. Los metales pesados no pueden ser destruidos a través de la degradación biológica, como es el caso con la mayoría de los contaminantes orgánicos.

La incidencia de la acumulación de metales pesados en peces, ostras, mejillones, sedimentos y otros componentes de los ecosistemas acuáticos ha sido reportado a través de todo el mundo.

Las cantidades excesivas de algunos metales pesados pueden ser tóxicas a través de la acción directa del metal, o a través de sus sales inorgánicas, o a través de compuestos orgánicos de los cuales el metal puede desprenderse fácilmente o ser introducido en la célula. La exposición a diferentes metales puede ocurrir en circunstancias comunes, particularmente en los ajustes

industriales. Los accidentes en algunos ambientes pueden resultar en una exposición aguda de alto nivel. Algunos de los metales pesados son tóxicos para los organismos acuáticos, incluso a baja concentración.

El problema de la contaminación de los metales en el agua y en los organismos incluido el pescado, necesita un monitoreo y vigilancia continua, ya que estos elementos no se degradan y tienden a biomagnificarse en el hombre a través de la cadena alimentaria.

Por lo tanto, en temas de investigación y desarrollo, N. Das, Vimala, & Karthika (2008), proponen la necesidad de eliminación de los metales pesados de los ecosistemas acuáticos, con la aplicación de métodos y tecnologías sectoriales e innovadoras (Dixit et al., 2015).

2.8. Contaminación del cromo hexavalente en organismos

2.8.1. Efecto tóxico en organismos acuáticos

Los seres acuáticos son los organismos más afectados por los metales pesados en el medio ambiente. La toxicidad se debe en gran parte a la función química del agua y a la composición de los sedimentos en los sistemas de las aguas superficiales. Los metales son mineralizados por los microorganismos, que a su vez son absorbidos por el plancton y luego ingeridos por los demás organismos acuáticos. N. Das et al. (2008) exponen como finalmente, dichos metales hasta ahora, varias veces biomagnificados son consumidos por el hombre cuando él ingiere peces cuyo hábitat es el agua contaminada (N. Singh & Gupta, 2016).

De esta manera, niveles ligeramente elevados de metales pesados en aguas naturales, pueden causar los siguientes efectos subletales en los organismos acuáticos (N. Singh & Gupta, 2016):

- Cambios histológicos o morfológicos en los tejidos.
- Cambios en la fisiología, como la supresión del crecimiento y el desarrollo, el mal desempeño en la natación, cambios en la circulación.
- Cambios en la bioquímica, como la actividad enzimática y la química sanguínea.
- Cambios en el comportamiento.
- Cambios en la reproducción.

2.8.2. Efecto tóxico en seres humanos

Algunos metales pesados son elementos esenciales para la existencia de todas las formas de vida conocidas, ya que desempeñan varias funciones en los sistemas biológicos, sin embargo, muchos otros no tienen una función biológica conocida (Reena Singh, Gautam, Mishra, & Gupta, 2011). Las células poseen mecanismos homeostáticos para regular las concentraciones de los metales pesados y minimizar los efectos tóxicos producidos por niveles excesivos. La toxicidad de los metales pesados depende de la dosis absorbida, la vía de exposición y la duración de la exposición. El envenenamiento con algunos metales pesados puede ocurrir, por ejemplo, al ingerir agua potable. Este es el caso del envenenamiento por plomo, en el que la exposición aguda puede causar pérdida de apetito, hipertensión, disfunción renal, fatiga, artritis, alucinaciones y vértigo. Griswold y Martin (2009) explican que la exposición crónica al plomo puede resultar en retraso mental, defectos de nacimiento, psicosis, autismo, alergias, pérdida de peso, hiperactividad, parálisis, debilidad muscular, e incluso puede causar la muerte (Alvarez et al., 2017).

Además, algunos de estos metales pesados tienen, un rol biológico definido a bajas concentraciones. El cromo, por ejemplo, puede ocurrir en muchos estados, siendo el cromo hexavalente y el cromo trivalente las formas más estables en la naturaleza (Colin, Villegas, & Abate, 2012). Mientras que cromo trivalente es un suplemento nutricional esencial para los animales y los seres humanos ya que tiene un papel importante en el metabolismo de la glucosa, el cromo hexavalente es altamente tóxico y se ha enumerado como un prioritario contaminante y carcinógeno humano por la Agencia de Protección al Medio Ambiente de los Estados Unidos (EPA), como se muestra en la **Tabla 3**. Cuando el cromo hexavalente entra en contacto con la piel abierta, puede provocar la formación de úlceras, que cicatrizan muy lentamente.

Tabla 3. Efecto tóxico del cromo en la salud humana.(Dixit et al., 2015).

Metal Pesado	EPA Límite regulatorio (ppm)	Efectos tóxicos	Referencia
Cromo (Cr)	0,1	Perdida del cabello	(Salem, Eweida, & Farag, 2000)

Las implicaciones de los metales pesados en el desarrollo de otras patologías específicas resultantes del estrés oxidativo inducido por la formación de radicales libres también han sido reportadas.

Por lo anterior, las consecuencias para la salud que se producen debido a la exposición de estos contaminantes se deben principalmente a la falta de información, y a las falencias en la aplicación de las leyes vigentes, la supervisión inadecuada y la falta de conciencia del problema. Por lo tanto, una legislación más eficaz, unos programas de vigilancia de la población y la detección de las zonas donde hay niveles más altos de contaminantes son indudablemente necesarios (Álvarez et al., 2017a).

2.9. Cadenas alimenticias

Los humanos pueden estar expuestos al cromo a través de la comida, el agua y el aire que presenten contaminación, entre los cuales la ingesta de comida es una fuente importante de cromo (Xia et al., 2016). Por ejemplo, Roussel, Andriollo-Sanchez, Ferry, Bryden, & Anderson (2007) comentan como el cromo trivalente existe en muchos tipos de alimentos, como los hígados de animales, la carne de res, los plátanos y la harina de trigo (Chen, Zhang, Zhu, & Zhang, 2017). El cromo hexavalente también se ha detectado en algunas muestras de alimentos como el té, el pan y los cereales para el desayuno (Mathebula, Mandiwana, & Panichev, 2017). También se informó que el cromo hexavalente es el principal componente de los contaminantes utilizados para adulterar alimentos (D. I. Ellis et al., 2012).

El cromo trivalente es un micro elemento importante para la nutrición animal y esencial para el mantenimiento de los niveles de glucosa, así como para el metabolismo de lípidos y proteínas (Abbasi & Bahiraei, 2012). Con respecto a la salud humana, la ingesta diaria segura y adecuada del cromo trivalente corresponde a unos 50 a 200 $\mu\text{g}/\text{día}$ en adultos (L. Chen, Zhang, Zhu, & Zhang, 2017). Lushchak et al. (2009) presentan en su investigación como el cromo trivalente ha sido utilizado en muchos suplementos dietarios en bajas concentraciones, se cree que es dañino para los animales cuando se utiliza en grandes concentraciones, y puede causar daño al ADN y estrés oxidativo (Chen, Zhang, Zhu, & Zhang, 2017).

En la exposición no ocupacional, el consumo de agua y comida es una ruta común de exposición al cromo hexavalente.

El riesgo de toxicidad del cromo hexavalente para los seres humanos aumenta debido a la amplificación biológica de dicho compuesto a través de la cadena alimentaria. Después de entrar

en el organismo, el cromo hexavalente es reducido por las proteínas o antioxidantes intracelulares a cromo trivalente, que luego interactúa con el ADN o con las proteínas, lo que resulta en sus efectos tóxicos (Buters & Biedermann, 2017). Ha sido reportado que la sobreexposición al cromo hexavalente a través del consumo de alimentos contaminados con este metal podría resultar en enfermedades degenerativas y cáncer (Mathebula et al., 2017). La genotoxicidad del cromo hexavalente también está bien informada y se ha demostrado in vitro (Nickens, Patierno, & Ceryak, 2010) e in vivo (M. K. Ahmed et al., 2013). El cromo hexavalente también puede inducir estrés oxidativo en animales y seres humanos (Qu et al., 2016). Enzimas antioxidantes como el superóxido dismutasa (SOD), la catalasa (CAT) y la peroxidasa (POX) resultaron ser susceptibles a la toxicidad de cromo, que es un importante factor en la generación del estrés oxidativo en organismos (Ayaz et al., 2016). Sin embargo, el mecanismo del funcionamiento anormal de las enzimas antioxidantes inducidas por el cromo trivalente o cromo hexavalente permaneció sin resolver (L. Chen et al., 2017).

2.10. Necesidad de remoción del cromo hexavalente

La calidad de nuestro medio ambiente se deteriora cada día en las ciudades más grandes alcanzando los puntos de saturación y siendo incapaces para hacer frente a la creciente presión sobre su infraestructura. Los efluentes industriales, los desechos y los residuos agrícolas son contaminantes que deterioran el medio ambiente. La mayoría de las industrias de descarga de aguas residuales, tienen en sus efluentes sustancias tóxicas, que se arrojan a los ríos sin tratamiento adecuado. La contaminación ambiental, particularmente de metales pesados y minerales en las aguas residuales es el problema más grave en la India. Los metales pesados son los principales contaminantes de las aguas marinas, las industriales e incluso de las aguas residuales tratadas. La mayoría de las fuentes puntuales de contaminantes de metales pesados son las aguas residuales industriales de la minería, el procesamiento de metales, las curtiembres, los productos farmacéuticos, los pesticidas, los productos químicos orgánicos, el caucho, los plásticos, la madera aserrada y los productos de madera (N. Singh & Gupta, 2016).

Los metales pesados son transportados por aguas de escorrentía, que contaminan las fuentes de aguas, río abajo del emplazamiento industrial. Para evitar riesgos para la salud, es esencial eliminar estos metales pesados tóxicos de las aguas antes de ser depositadas. N. K. Srivastava y Majumder (2008) exponen como la mayoría de los metales pesados descargados en las aguas residuales son tóxicos y carcinógenos, causando una seria amenaza para la salud humana (N.

Singh & Gupta, 2016). La liberación de grandes cantidades de materiales peligrosos en los ambientes naturales ha dado lugar a una serie de problemas ambientales y debido a su no biodegradabilidad y su persistencia, pueden acumularse en el medio ambiente como elementos de la cadena alimentaria y por lo tanto pueden representar un peligro para la salud (N. Singh & Gupta, 2016).

Capítulo 3. Remoción del cromo hexavalente en las aguas residuales industriales

En este capítulo se hará un análisis de los métodos tradicionales en el tratamiento de aguas residuales, específicamente de las industrias de galvanoplastia, curtiembres y textiles, para la eliminación del cromo hexavalente, teniendo en cuenta los porcentajes de remoción y la caracterización de las aguas residuales de dichas industrias. Las industrias que no implementan un protocolo de disposición de desechos que sea amigable con el medio ambiente son los principales culpables por la contaminación del agua ya que ellos descargan los desechos sin importarles las consecuencias a futuro de estas acciones (Madzvamuse, 2013). Los vertederos antihigiénicos también contaminan las fuentes de agua subterráneas con metales pesados que provienen de diferentes fuentes como los son el montaje y la fabricación de dispositivos electrónicos, producción de baterías, la industria de la pulpa y el papel, fundidoras de metales, textiles, uso de fertilizantes y pesticidas, y por actividades de minería. Existe la gran necesidad de desarrollar medios de purificación del agua, que sean eficientes y de bajo costo, ya que los metales pesados son tóxicos para los humanos en tan solo pequeñas concentraciones. Otros métodos empleados son la ultrafiltración, osmosis inversa, intercambio iónico, extracción del solvente y la precipitación química, etc. (Obuseng, Nareetsile, & Kwaambwa, 2012).

Contenido

	Pág.
Capítulo 3. Remoción del cromo hexavalente en las aguas residuales industriales . 1	
3.1. Antecedentes.....	3
3.2. Efectos del cromo hexavalente en aguas residuales Industriales.....	5
3.2.1. Curtiembres	5
3.2.2. Textiles	10
3.2.3. Galvanoplastia	14
3.3. Normatividad y límite permitido	16
3.4. Métodos aplicados para la remoción del cromo hexavalente	17
3.5. Métodos convencionales.....	18
3.5.1. Separación por membrana.....	18
3.5.2. Intercambio iónico.....	19

3.5.3. Quelación – Absorbentes poliméricos quelantes	21
3.5.4. Carbón activado	26
3.5.5. Adsorbentes a base de arcilla	27
3.5.6. Electrodiálisis	28
3.5.7. Coagulación y floculación	29
3.5.8. Ultrafiltración	29
3.5.9. Filtración con membrana.....	29
3.5.10. Ósmosis inversa	30
3.5.11. Adsorción.....	30
3.5.12. Cantidad de remoción	30
3.5.13. Impacto ambiental.....	31

3.1. Antecedentes

Hay tres causas principales de contaminación antrópica: La industria, la agricultura y la urbanización (Alvarez et al., 2017b). Entre las industrias contaminadoras, las más importantes son las curtiembres, los textiles, la metalurgia, las fábricas de galvanización, las destilerías y las fábricas que producen los pesticidas, los fertilizantes, las pinturas, los barnices y los productos farmacéuticos (Chabukdhara & Nema, 2012; Srinivasa Gowd, Ramakrishna Reddy, & Govil, 2010). Las industrias metalúrgicas producen contaminación directa durante la extracción, el procesamiento y el uso de los metales; Sin embargo, la mayoría de las industrias producen contaminación indirectamente. Bradl (2005) expone que por ejemplo, cuando se utilizan combustibles fósiles para el funcionamiento de las calderas, causan la liberación de los metales encontrados en estos combustibles (Wuana & Okieimen, 2011).

Las industrias textiles y las curtiembres generan efluentes altamente contaminantes, que alcanzan los cursos de las aguas y afectan incluso áreas muy remotas. Por ejemplo, la contaminación por metales pesados se midió en el efluente de una laguna afectada por una curtiembre y su respectivo canal de agua en el suroeste de Dhaka (Bangladesh). Las concentraciones medias de Cr (VI), As (V/III), Pb (II) y Cd (II) excedían los límites permitidos recomendados por el gobierno de Bangladesh, y se demostró que los efluentes de las industrias auxiliares y de las curtiembres eran las principales fuentes de contaminación (Bhuiyan et al., 2011). En la minería, por cada gramo de metal extraído grandes cantidades de desechos se producen, que contienen bajas concentraciones de metales pesados. Estos metales son movilizados por lixiviación química o biológica y pasan al suelo y a las aguas subterráneas. Finalmente, se incorporan a la cadena alimenticia (Li et al., 2015). El problema de la minería afecta incluso a las áreas que actualmente no son explotadas (Ciszewski, Kubsik, & Aleksander-Kwaterczak, 2012).

Tres formas de cromo como Cr (0), cromo trivalente y cromo hexavalente están presentes en el suelo, en el agua y en la biota. Diferentes especies de cromo proceden de diferentes fuentes antropogénicas como:

- La producción de aleaciones de cromo en las industrias siderúrgicas.
- La galvanoplastia con cromo.
- Las emisiones de las plantas químicas e instalaciones de incineración.

- El polvo producido por el cemento.
- Vertederos de desechos contaminados.
- Efluentes de plantas químicas.
- Erosión del revestimiento del asbesto.
- Polvo de la carretera por la erosión del convertidor catalítico y el amianto de los frenos.
- Humo del tabaco.
- Capa superficial y rocas.
- Servicio de copadoras.
- Agentes anti algas.
- Anticongelantes.
- Cemento.
- Fabricación de vidrio.
- Curtido de cueros.

En los procesos industriales, la extracción de cromo comienza con la extracción de minerales de cromita (Cr_2O_3) o cromita ferrosa ($\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$). Estos minerales se convierten en cromo metálico vía diversas etapas y procesos de oxidación y reducción (Gheju, 2011). Kirk-Othmer (1983) citado por Pradhan et al., (2017), explica que existen algunos usos directos de los minerales de cromita, sobre todo en la producción de ladrillos refractarios. Alrededor del 90% de los minerales de cromita total se consumen como un agente de aleación en forma de ferrocromo para producir acero inoxidable o son utilizados en otras industrias metalúrgicas no ferrosas. El 10% restante de los minerales de cromita se utilizan en materiales refractarios, cemento, vidrio, cerámica, maquinaria, curtido de cuero, galvanoplastia, conservación del pigmento (Dhal, Thatoi, Das, & Pandey, 2013). Los productores mundiales de acero inoxidable dependen directa o indirectamente sobre el suministro de cromo. De acuerdo con el resumen de los productos minerales básicos de 2016 por el USGS o el Servicio Geológico de los Estados Unidos se calcula que la reserva mundial total del mineral de cromita está estimada en ser más de 480×10^6 toneladas métricas (U.S. Geological Survey, 2016). Kazajstán tiene aproximadamente el 50% del mineral de cromita a nivel marítimo mundial, pero el sur África ha estado en la cima de la explotación minera de cromita ferrosa durante los últimos dos años. China ha surgido como el principal productor de acero inoxidable y es el país que lidera la producción de cromo y

ferrocromo. Cerca del 95% de los recursos mundiales de cromo están geográficamente concentrados en Kazajstán y en el sur de África (Pradhan et al., 2017).

3.2. Efectos del cromo hexavalente en aguas residuales Industriales

Los efluentes de las instalaciones de galvanoplastia y de curtido de cuero contienen cromo en concentraciones que van desde décimos hasta cientos de miligramos por litro (mg/L) como explican D.L. Xi, Y.S. Sun (1996), Faisal y Hasnain (2004), K. Virendrakumar, R.K. Sharma (1984). (Mahmoud & Mohamed, 2015).

3.2.1. Curtiembres

La mayoría de los cueros se producen a partir del curtido de pieles y cueros con sales de cromo, normalmente $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. El cuero es utilizado en tapicería (automóvil y hogar), zapatos y ropa, pero al final de la vida útil de estos bienes, el cuero debe eliminarse en una forma ambientalmente benigna. La fabricación del cuero y la producción de productos de cuero también produce desechos que requieren de eliminación. La producción mundial anual de cuero es de alrededor de 6,8 millones de toneladas, de las cuales alrededor del 80% están cromadas. Las curtiembres se caracterizan típicamente como complejos industriales contaminantes que generan una gran variedad de aguas residuales. Los principales problemas se deben a que dichas aguas residuales contienen metales pesados, productos químicos tóxicos, cloruro, cal con sales altamente disueltas y suspendidas y otros contaminantes.

En Egipto, las aguas residuales de las curtiembres son descargadas en las tuberías principales del alcantarillado doméstico sin tratamiento adecuado, lo que añade dificultades al sistema de alcantarillado y a las plantas de tratamiento de aguas residuales (Abdulla, Kamal, Mohamed, & El-bassuony, 2010). Kocaoba y Akcin (2002) explican que debido al efecto perjudicial del cromo sobre seres humanos y los organismos vivos, además del coste del cromo como metal, se sugiere su recuperación de las aguas residuales de las curtiembres (Wells et al., 2014).

Las curtiembres son uno de los actores responsables de la contaminación ambiental, como explican Ackerley, Gonzalez, Keyhan, Blake, y Matin (2004) ya que utilizan enormes cantidades de Sulfato de Cromo (III) y pentaclorofenol (PCP) en los procesos de curtido

del cuero y además el uso de biocidas para inhibir el crecimiento de microorganismos (Wells et al., 2014). Los efluentes que presentan contaminación por metales y compuestos orgánicos clorados son difíciles de remediar. Estos compuestos son tóxicos y recalcitrantes, persisten más tiempo en el medio ambiente y causan efectos adversos a la flora y fauna. La concentración de cromo trivalente varía de 500 a 7000 ppm en los efluentes de las curtiembres que puede ser transformado en cromo hexavalente en el medio ambiente en forma libre y que es tóxico. La contaminación ambiental por el cromo puede ser severa. La principal preocupación en la eliminación de los residuos que se producen en la fabricación del cuero en los vertederos es la lixiviación del cromo (Izbicki, Bullen, Martin, & Schroth, 2012; Zheng, Li, & Cao, 2011). James (1996) citado por Wells et al. (2014), afirman que el cromo es soluble en un estado de oxidación hexavalente y se considera indeseable en el entorno, ya que los sitios donde este está presente requieren remediación.

Los métodos actuales y propuestos para la eliminación de los subproductos en la producción del cuero incluyen: Extracción del cromo antes de su eliminación propuesto por Cabeza et al. (1998) y Heidemann (1991) (Beltrán-Prieto et al., 2012); Disposición en los humedales para que la vegetación pueda absorber la concentración de cromo (Dotro et al., 2012); Producción de otros materiales estructurales reconstituidos para unir el cromo y formar nuevos productos propuesto por Przepiórkowska, Chrońska, & Zaborski (2007) (Ashokkumar, Thanikaivelan, Krishnaraj, & Chandrasekaran, 2011); y por último la propuesta de Erdem (2006) y Tahiri et al. (2007) de calentar el cuero en un ambiente oxidante para crear un residuo con cromo soluble (Wells et al., 2014). El cromo contenido en o sobre las partículas producidas en la quema de carbón y biomasa (en presencia de oxígeno) pueden producir cromo hexavalente (Stam et al., 2011). Por lo tanto, es posible que la quema de cuero también puede generar cromo hexavalente, lo cual es indeseable (Wells et al., 2014).

En la **Tabla 4** se muestra el análisis fisicoquímico de varias aguas residuales provenientes de plantas de curtiembres alrededor del mundo, la primera corresponde a un agua residual de curtiduría recolectada del efluente común de la Planta de Tratamiento (CETP) de la Unidad de Jajmau, Kanpur, en la ciudad de Uttar Pradesh (India), que revela su naturaleza alcalina (pH $8,49 \pm 0,2$), de color amarillento claro y deficiente en oxígeno disuelto (Bharagava & Mishra, 2018a). La segunda fue recolectada desde el punto de

salida de la etapa de cromo-curtido de curtiembres seleccionadas en viejo Cairo, Egipto. Las características de las muestras de agua, como pH, demanda bioquímica de oxígeno (DBO), demanda química de oxígeno (DQO), sólidos suspendidos totales (SST), conductividad, sulfatos, turbidez y la conductividad de la salinidad (EC) se determinaron de acuerdo con los métodos estándar de la *APHA* (1988) para el examen de agua y aguas residuales. (E. Ahmed, Abdulla, Mohamed, & El-Bassuony, 2016)

Por último, se muestra la caracterización preliminar de un agua residual de la industria de curtiembre en el Brasil que presenta valores bajos de pH debido a la presencia de ácidos en el baño de decapado, en donde también se agrega cloruro de sodio (NaCl) para prevenir el hinchamiento ácido de la piel (Mella, Glanert, & Gutterres, 2015)

Tabla 4. Características fisicoquímicas de varios efluentes provenientes de distintas industrias de curtiduría alrededor del mundo (Bharagava & Mishra, 2018b; Mella et al., 2015; Wójcik et al., 2016).

Características fisicoquímicas de una muestra de agua residual de curtiembre (India). (Bharagava & Mishra, 2018a)			Caracterización química, física y biológica de aguas residuales de curtiembres. (El Cairo, Egipto). (E. Ahmed, Abdulla, Mohamed, & El-Bassuony, 2016)			Caracterización de aguas residuales de curtiembre (Brasil) (Mella et al., 2015).		
Parámetros	Efluente recolectado	Límite permisible (CPCB, 2013)	Parámetros	Valor medio	Límite máximo ^(a)	Parámetros	Valor	Valor máximo (CONAMA, 2011)
Color	De color claro	Sin color	Color	Azul Oscuro	Libre de color	Color	—	—
Olor	Acre	Sin olor	Olor	—	—	Olor	—	—
pH	8,49 ± 0,2	5,5 – 9,0	pH	3,6 ± 0,07	6-9	pH	4,08 ± 0,04	5,0 – 9,0
Temperatura (°C)	22°C	40°C	Temperatura (°C)	—	—	Temperatura (°C)	20,00 ± 0,01	>40°C
Salinidad (mg/L)	—	—	Salinidad (mg/L)	31 ± 2,7	NA	Salinidad (mg/L)	—	—
Conductividad (mS/cm)	4,16 ± 0,07	NM	Conductividad (S/cm)	50 ± 4,4	NA	Conductividad (m/Scm)	71,91 ± 0,9	NM
Alcalinidad (mg/L)	680 ±	500	Alcalinidad (mg/L)	—	—	Alcalinidad (mg/L)	—	—
DBO (mg/L)	160 ± 15,8	30	DBO (mg/L)	4190 ± 20	100	DBO (mg/L)	116,20 ± 0,1	30
DQO (mg/L)	322 ± 28,6	250	DQO (mg/L)	1,7 ± 0,03	60	DQO (mg/L)	387,20 ± 3,0	250
Sólidos Totales (mg/L)	11,028 ± 805,2	—	Sólidos Totales (mg/L)	—	—	Sólidos Totales (mg/L)	—	—
Total, Sólidos disueltos (mg/L)	3491,3 ± 239,4	2100	Total, Sólidos disueltos (mg/L)	38 ± 2,1	60	Total, Sólidos disueltos (mg/L)	—	—
Total, Sólidos suspensión (mg/L)	194 ± 23,5	100	Total, Sólidos suspensión (mg/L)	—	—	Total, Sólidos suspensión (mg/L)	456,00 ± 0,1	100
Cloruros (mg/L)	44,32 ± 4,3	1000	Cloruros (mg/L)	—	—	Cloruros (mg/L)	—	—
Sulfatos (mg/L)	1445 ± 67,9	1000	Sulfatos (mg/L)	249 ± 3,9	1	Sulfatos (mg/L)	—	—
Sulfuros (mg/L)	---	---	Sulfuros (mg/L)	—	—	Sulfuros (mg/L)	0,05 ± 0,004	—
Fosfatos (mg/L)	3,7 ± 0,2	5,0	Fosfatos (mg/L)	—	—	Fosfatos (mg/L)	—	—
Total, Nitrógeno (mg/L)	10,64 ± 0,8	100	Total, Nitrógeno (mg/L)	—	—	Total, Nitrógeno (mg/L)	—	—
Fenoles (mg/L)	12,7 ± 1,2	0,1	Fenoles (mg/L)	—	—	Fenoles (mg/L)	—	—
Pentaclorofenol (mg/L)	14,6 ± 1,3	0,1	Pentaclorofenol (mg/L)	—	—	Pentaclorofenol (mg/L)	—	—
Nitratos (mg/L)	9,8 ± 0,4	10	Nitratos (mg/L)	—	—	Nitratos (mg/L)	—	—

Cr (mg/L)	5,7 ± 0,2	2,0	Cr III (mg/L)	2131 ± 8,7	1	Cr Total (mg/L) (Cr₂O₃)	2000,00 ± 0,00055	0,5 mg/L
			Cr IV (mg/L)	821 ± 5,8	0,5			
Zn (mg/L)	0,039 ± 0,003	1,0	Zn (mg/L)	—	—	Zn (mg/L)	—	—
Mn (mg/L)	0,025 ± 0,003	—	Mn (mg/L)	—	—	Mn (mg/L)	—	—
Fe (mg/L)	3,93 ± 0,02	3,0	Fe (mg/L)	—	—	Fe (mg/L)	—	—
Ni (mg/L)	1,10 ± 0,02	3,0	Ni (mg/L)	—	—	Ni (mg/L)	—	—
Cd (mg/L)	ND	2,0	Cd (mg/L)	—	—	Cd (mg/L)	—	—
Fungí (cfu/mL)	—	—	Fungí (cfu/mL)	418 ± 2,3	NA	Fungí (cfu/mL)	—	—
Bacteria (cfu/mL)	—	—	Bacteria (cfu/mL)	621 ± 5,3	NA	Bacteria (cfu/mL)	—	—
Actinomicetos (cfu/mL)	—	—	Actinomicetos (cfu/mL)	137 ± 2,1	NA	Actinomicetos (cfu/mL)	—	—

Raghava Rao y col. (2003) y Gutterres y col. (2005) caracterizaron los parámetros de las aguas residuales de curtiembres en todas las operaciones de proceso en donde encontraron valores que se encuentran consignados en la **Tabla 5** (Mella, Glanert, & Gutterres, 2015).

Tabla 5. Parámetros generales de caracterización de las aguas residuales provenientes de la industria de curtiembres. (Mella, Glanert, & Gutterres, 2015).

Parámetros	Valor
pH	2,5 – 3,0
DBO (mg/L)	350 – 800
DQO (mg/L)	1.000 – 2.500
Sólidos totales (mg/L)	25.000 – 60.000
Sólidos disueltos (mg/L)	24.000 – 57.500
Sólidos suspendidos (mg/L)	1.000 – 2.500
Cloruros (mg/L)	15.000 – 25.000
Cromo Total (mg/L)	2.000 – 5.000

3.2.2. Textiles

La industria textil es un sector que requiere un uso intensivo del agua con una gran variedad de pasos dentro del proceso de manufactura que requieren el uso de grandes cantidades de agua y productos químicos (GilPavas, E., Dobrosz-Gómez, I. Gómez-& García, 2017; Yurtsever, Calimlioglu, & Sahinkaya, 2017). Este hecho hace que sea necesario poner empeño en minimizar el uso de este recurso y, cuando corresponda la reutilización de materias primas y agua dentro de los pasos de producción. Siendo un sector intensivo en agua (típicamente 200 a 400 Litros por kg de tela) (Dasgupta, Sikder, Chakraborty, Curcio, & Drioli, 2015); en la industria textil, las descargas de aguas residuales al medio ambiente son la principal preocupación en contraposición de las emisiones gaseosas y los desechos sólidos. Dada la gran variedad de fibras, productos químicos y otros auxiliares en uso, los procesos de fabricación de textiles generan aguas residuales que contienen residuos de una amplia variedad de productos químicos y auxiliares de diferente naturaleza y por lo tanto no son apropiadamente tratados en las plantas de tratamiento de aguas residuales convencionales (Dasgupta et al., 2015). De esta manera, es muy importante minimizar el uso de estos productos químicos que dan como resultado aguas residuales difíciles de tratar a través de la sustitución química y también el uso excesivo de agua en las plantas textiles (European Commission, 2006; Yukseler et al., 2017).

Las aguas residuales vertidas por esta industria tienen una composición muy compleja. Los efluentes se caracterizan por tener reacción alcalina, salinidad significativa, color intenso y alta toxicidad. Contienen: tintes, metales pesados tóxicos, pentaclorofenol, cloro para el blanqueado, portadores de halógenos, aminas cancerígenas, formaldehído libre, biocidas, sales, surfactantes, desinfectantes, solventes, y suavizantes (Jadhav et al., 2015). Muchos de los productos químicos mencionados anteriormente son sustancias xenobióticas (poco frecuentes en la naturaleza). Dentro de la caracterización de estos efluentes podemos decir que:

1. En primer lugar, Yesiladali et al. (2006) exponen que la cantidad de los colorantes disponibles exceden los 100,000 tintes, este es uno de los principales motivos por los cuales se presenta la extrema variabilidad de los efluentes textiles. (Paździor et al., 2017).
2. En segundo lugar, estos tintes deben ser resistentes a la foto y a la biodegradación (Asghar, Witkiewicz, Turner, & Knudsen, 2015), lo que hace que su tratamiento sea muy difícil. Por lo general, pasan por el tratamiento convencional que se da en las plantas de tratamiento de aguas residuales casi sin cambios. Como resultado, el agua residual

coloreada es emitida al ambiente acuático, donde crea un problema en plantas y algas acuáticas fotosintéticas (Sarayu & Sandhya, 2012).

3. En tercer lugar, algunos de ellos o sus productos de degradación son tóxicos, mutagénicos o citotóxicos como sugieren Al et al. (2013), Bae y Freeman (2007), Edwards et al. (2004), Lee y otros (2003); Mansour et al. (2007), Stamatii et al. (2005) y Umbuzeiro et al. (2005). Lo que es peor es que las aguas residuales textiles cambian drásticamente con el paso del tiempo (Eren, 2012). Su composición está estrictamente conectada a los perfiles de producción, que dependen de la demanda del mercado (Paździor et al., 2017).

En la **Tabla 6** y **Tabla 7** se muestra las especificaciones y características típicas de varios efluentes de aguas residuales de esta industria, con especial énfasis en la cantidad de cromo presente en dichas aguas residuales.

Tabla 6. Características generales de los efluentes de aguas residuales de textiles. (Hossain, Sarker, & Khan, 2018).

<i>Valores típicos de la carga contaminante de las industrias textiles, normas del DoE y normas BSR para descarga de aguas residuales hacia los cuerpos de aguas superficiales continentales (Bangladesh Department of Environment & Ministry of Environment and Forest Bangladesh, 2008; Khan, Selim, Evans, & Chadwick, 2011; Textile Standards and Legislation, 2008.)</i>				
Parámetros	Descargas de industrias de teñido de telas con tejido de punto	Descargas de industrias de teñido de telas tejidas	Estándares del Departamento de Energía en EE. UU. – DoE (Límite máximo permitido)	Estándares de Negocios para la responsabilidad social (BSR) – (Límite máximo permitido)
pH	6 – 11	8 – 10	6 – 9	6 – 9
Total de Sólidos disueltos (TDS)	2000 – 3000 ppm	5000 – 6000 ppm	≤ 2100 ppm	—
Total de Sólidos suspendidos (TSS)	50 – 166 ppm	200 – 300 ppm	≤ 150 ppm	≤ 30 ppm
Demanda Bioquímica de Oxígeno (BOD)	350 – 550 ppm	500 – 600 ppm	≤ 50 ppm	≤ 30 ppm
Demanda Química de Oxígeno (COD)	1200 – 1400 ppm	1500 – 1750 ppm	≤ 200 ppm	≤ 200 ppm

Tabla 7. Valores de contaminantes en diversos efluentes de aguas residuales de la industria de textiles. (Approach et al., 2016; Fazal et al., 2018; Lam et al., 2018; Paździor et al., 2017)

<i>Las características de las aguas residuales textiles (Approach, The, & Pollution, 2016; Bisschops & Spanjers, 2003; Khandegar & Saroha, 2013; Lim, Chu, & Phang, 2010; V. V. Pathak, Singh, Kothari, & Chopra, 2014)</i>			<i>Diversos contaminantes orgánicos e inorgánicos y su gama en un efluente crudo de la industria textil (Ramachandran, Sundharam, Palaniyappan, & Munusamy, 2013)</i>			<i>Resumen de los parámetros de calidad de aguas residuales reales de textiles (Lam, Kee, & Sin, 2018)</i>		
Características generales			Características generales			Características generales		
Características	Unidades	Valor	Características	Unidades	Valor	Características	Unidades	Valor
pH	—	5,6 – 9,0	pH	—	10,5	pH	—	11,7
Temperatura	°C	35 – 45	Color	A559	1,202	Color	Escala Platino-Cobalto	884
Conductancia	mS	6,89	Conductividad	Mv	109	Turbidez	Unidad de Turbidez Nefelométrica (NTU)	136
Demanda Química de oxígeno (COD)	mg O ₂ /L	250 – 80.000	Demanda Química de oxígeno (COD)	mg O ₂ /L	1.512	Demanda Química de oxígeno (COD)	mg/L	2515

Demanda Bioquímica de oxígeno (BOD)	mg O ₂ /L	50 – 550	Demanda Bioquímica de oxígeno (BOD)	mg O ₂ /L	90,64	Demanda Bioquímica de oxígeno (BOD)	mg/L	341
Total de Sólidos en suspensión (TSS)	mg/L	100 – 700	Surfactantes	mg/L	1,1	Total de Sólidos en suspensión (TSS)	mg/L	920
Sólidos Disueltos Totales (TDS)	mg/L	5000 – 100.000	Dureza	mg/L	86,5	NH ₃ – N	mg/L	5,4
NH ₄ ⁺¹	mg/L	50	Compuestos fenólicos	mg/L	0,007	<i>Las características de un agua residual de textiles cruda en el distrito de Lodz, Polonia (Paździor et al., 2017)</i>		
NO ₂ ⁻¹	mg/L	350	N-nitrato (N-NO ₃)	mg/L	2,0	Características generales		
Fosfato Total (PO ₄ ⁻¹)	mg/L	4,0 – 12	Fosfato (PO ₄ ⁻³)	mg/L	12	Características	Unidades	Valor
SO ₄ ⁻²	mg/L	50 – 900	Sulfato (SO ₄ ⁻²)	mg/L	345,3	pH	—	9,61
Metales pesados			Fluoruro (F ⁻)	mg/L	0,64	Conductividad	mS*cm ⁻¹	14,92 ± 0,0025
Características	Unidades	Valor	Sodio (Na)	----	70%	BOD ₅	mgO ₂ *dm ⁻³	260
Plomo (Pb)	mg/L	0,5	Metales pesados			COD	mgO ₂ *dm ⁻³	946 ± 0,25
Cadmio (Cd)	mg/L	0,3	Características	Unidades	Valor	BOD ₅ /COD	---	0,27 ± 0,005
Zinc (Zn)	mg/L	1,0	Aluminio (Al)	mg/L	< 0,02	TOC	mgC*dm ⁻³	347 ± 0,5
Manganeso (Mn)	mg/L	2,0	Arsénico (As)	mg/L	< 0,2	—	—	—
Cromo (Cr)	mg/L	1,5	Cromo (Cr)	mg/L	< 0,005	—	—	—
Níquel (Ni)	mg/L	1,0	Plomo (Pb)	mg/L	< 0,02	—	—	—
Cobre (Cu)	mg/L	0,2	Cadmio (Cd)	mg/L	< 0,006	—	—	—
Hierro (Fe)	mg/L	0,2	Bario (Ba)	mg/L	< 0,01	—	—	—
Argón (Ar)	mg/L	0,01	Cobalto (Co)	mg/L	< 0,007	—	—	—
Total Cianuros (CN)	mg/L	1,0	Total Cianuros (CN)	mg/L	0,2	—	—	—
Cloro residual libre (Cl)	mg/L	100 – 500	Cobre	mg/L	0,2	—	—	—

3.2.3. Galvanoplastia

La galvanoplastia es una de las técnicas más utilizadas en el recubrimiento de diversos objetos y equipos; es por esto por lo que genera grandes cantidades de aguas residuales que surgen de los diversos pasos involucrados en el proceso y que son complejos. De hecho, el agua residual de la industria de galvanoplastia contiene diferentes metales pesados y contaminantes en concentraciones muy por encima de los niveles permitidos y algunos de ellos, particularmente el cromo y el níquel, son tóxicos incluso en bajas concentraciones, además de ser nocivo para la salud humana y el medio ambiente.

Según las encuestas técnicas, la concentración de cromo en las aguas residuales de electrodeposición oscila entre diez y cientos de mg/L como se puede apreciar en la **Tabla 8**, en donde se establecen las características fisicoquímicas de un efluente de la industria de galvanización, mientras que los límites permisibles de acuerdo con la Resolución 0631 del 17 de marzo de 2015 del Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible, para la descarga de níquel y cromo contenido en las corrientes son 0,02 y 0,5 mg/L, respectivamente (Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible, 2015). También se muestra la caracterización de un efluente industrial que se realizó en una instalación de cromado en la región de Catania (España) que genera una corriente de desechos que contiene una concentración de cromo hexavalente muy alta. Las muestras se almacenaron en la oscuridad en una habitación fría a 4°C. Y por último en la región central de Portugal, también se realizó una caracterización de un efluente industrial de electrodeposición, en donde el cromo fue cuantificado y es expresado en la **Tabla 8**. Otras especies y parámetros también fueron evaluados usando métodos analíticos estándares.

Como la demanda química de oxígeno (DQO) es baja, el principal problema de contaminación de este efluente está relacionado con elementos inorgánicos, cuya concentración en las muestras analizadas está bastante por encima del máximo permitido por la legislación portuguesa: 3.0 y 0.1 mg/L para formas trivalentes y hexavalentes, respectivamente (Wójcik et al., 2016).

Tabla 8. Características de varios efluentes de galvanoplastia alrededor del mundo. (Bhateria & Dhaka, 2017; C. Liu, Fiol, Poch, & Villaescusa, 2016; Wójcik et al., 2016)

<i>Características fisicoquímicas de un efluente estudiado de la industria de galvanización (Bhateria & Dhaka, 2017).</i>		<i>Caracterización de un efluente galvanoplástico: Catania, España. (C. Liu et al., 2016).</i>		<i>Características de dos muestras de un efluente industrial de electrodeposición en la región central de Portugal (Wójcik et al., 2016).</i>		<i>Límites según las reglas de la EPA, 1986. (Bhateria & Dhaka, 2017).</i>
Parámetros	Características del efluente	Parámetros	Características del efluente	Parámetros	Características del efluente	
pH	2,2 ± 0,02	pH	3,0 ± 0,02	pH	2,4 ± 0,05	5,5-9,0
EC (Ms/m)	24750 ± 0,01	EC (Ms/m)	3,37 ± 0,006	EC (Ms/m)	—	250
Color	Verde claro	Color	—	Color	—	—
Alcalinidad (mg/L)	3430 ± 0,01	Alcalinidad (mg/L)	—	Alcalinidad (mg/L)	—	200
Dureza total (mg/L)	2997 ± 0,02	Dureza total (mg/L)	—	Dureza total (mg/L)	—	200-500
TSS (mg/L)	2597 ± 0,01	TSS (mg/L)	716,6 ± 0,06	TSS (mg/L)	—	600
TDS (mg/L)	2228 ± 0,02	TDS (mg/L)	16 ± 0,3	TDS (mg/L)	7763	2000
B.O.D. (mg/L)	205 ± 0,1	B.O.D. (mg/L)	—	B.O.D. (mg/L)	—	30
C.O.D. (mg/L)	1359 ± 0,4	C.O.D. (mg/L)	—	C.O.D. (mg/L)	<100	250
D.O. (mg/L)	18 ± 0,05	D.O. (mg/L)	—	D.O. (mg/L)	—	14
Cromo (mg/L)	2,7 ± 0,1	Cromo III (mg/L)	0,00	Cromo (mg/L)	706,3 ± 0,05	2.0
		Cromo IV (mg/L)	122,7 ± 0,02			
SO ₄ ⁻² (mg/L)	—	SO ₄ ⁻² (mg/L)	108,3 ± 0,08	SO ₄ ⁻² (mg/L)	—	400
Cu (mg/L)	—	Cu (mg/L)	7,0 ± 0,08	Cu (mg/L)	4,6	1
Ni (mg/L)	—	Ni (mg/L)	1,0 ± 0,06	Ni (mg/L)	—	2-10
Fe (mg/L)	—	Fe (mg/L)	6,0 ± 0,09	Fe (mg/L)	16,7	0,20
Al (mg/L)	—	Al (mg/L)	0,8 ± 0,05	Al (mg/L)	—	0,2
Na (mg/L)	—	Na (mg/L)	—	Na (mg/L)	976,5	200
K (mg/L)	—	K (mg/L)	—	K (mg/L)	235,3 ± 0,05	—
Ca (mg/L)	—	Ca (mg/L)	—	Ca (mg/L)	69,9	—
Mg (mg/L)	—	Mg (mg/L)	—	Mg (mg/L)	7,5 ± 0,05	—

3.3. Normatividad y límite permitido

El cromo hexavalente se presenta como un anión en el agua, ya sea como el ion cromato ($\text{HCrO}_4^-/\text{CrO}_4^{2-}$) o como el ion dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{HCr}_2\text{O}_7^-$) dependiendo del pH y la concentración de cromo hexavalente que se presente. El $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ domina los ambientes acuosos no acidificados, mientras que CrO_4^{2-} prevalece en los ácidos básicos o ligeramente ácidos. Por otra parte, Bhowal & Datta (2001) explica que el $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ se transforma en HCrO_4^- en solución acuosa ácida a una concentración total de cromo hexavalente por debajo de 1,26 a $1,74 \times 10^{-2}$ mol/L (Lytras et al., 2017). Todas las formas aniónicas son muy solubles en agua. El cromo hexavalente es un agente oxidante fuerte con un comprobado efecto citotóxico, mutagénico y carcinogénico por Raghunathan, Tettey, Ellis, y Grant (2009) y se considera tóxico para los humanos y el medio ambiente, incluso a niveles de partes por billón (ppb) (Lytras et al., 2017).

Por el contrario, el cromo trivalente, en soluciones acuáticas, se presenta como un catión insoluble a pH neutro y puede precipitarse fácilmente en forma de hidróxido de cromo $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Según Landolph & Biedermann (1990) los compuestos del cromo trivalente son 1000 veces menos mutagénicos y citotóxicos que los compuestos de cromo hexavalente (Lytras et al., 2017). El cromo trivalente no se considera apreciablemente tóxico a bajas concentraciones, como expresa Schwab (2009), particularmente debido a que es un nutriente esencial y un componente del factor de tolerancia a la glucosa (Lytras et al., 2017).

El cromo procedente de fuentes antropogénicas se descarga al medio ambiente principalmente como cromo hexavalente. De acuerdo con Kumbasar (2008), las aguas residuales producidas por muchos procesos industriales, como la galvanoplastia, contienen hasta 500 ppm de cromo hexavalente (Lytras et al., 2017). Además, estudios recientes han demostrado que el cromo hexavalente se puede producir de forma natural en el medio ambiente debido a la oxidación natural del cromo trivalente contenido en derivados de suelos ultramáficos y rocas ofiolitas (Kazakis et al., 2015).

Por estas razones antes mencionadas, se aplican estrictas regulaciones sobre la existencia del cromo hexavalente en los cuerpos de agua y en las aguas residuales. De acuerdo con la Agencia de Protección Ambiental (EPA), el estándar actual de agua potable para cromo total, incluyendo cromo trivalente y cromo hexavalente, es de 100 ppb. De acuerdo con la Directiva de la UE para el agua potable, la concentración máxima permisible de cromo total en el agua potable

es de 50 ppb. Recientemente, el Estado de California estableció por primera vez un Nivel Máximo de Contaminante (MCL) de cromo hexavalente en el agua potable de 10 ppb. Según la Agencia Europea de Sustancias y Preparados Químicos (ECHA), el límite de cromo hexavalente en aguas residuales es 0,1 ppm, mientras que, en Grecia, en la región del río Asopos, donde se encontraron altas concentraciones de cromo hexavalente debido a la extensa actividad industrial, la descarga de cromo hexavalente al río está regulada por debajo de 30 ppb desde 2007 (Linos et al., 2011).

Ahalya et al. (2003) establecen que el cromo puede reemplazar otros metales en sistemas biológicos con efectos tóxicos (Ashokkumar, Thanikaivelan, Krishnaraj, & Chandrasekaran, 2011). Por lo tanto, la descarga de Cr^{6+} a las aguas superficiales según Nomanbhay y Palanisamy (2005), está regulada a una concentración < 0,05 mg/L, de acuerdo con el US-EPA, mientras que la del cromo total (Que contiene Cr^{3+} , Cr^{6+} y otras formas de cromo) se regula para ser descargado a una concentración < 2 mg/L (Ashokkumar, Thanikaivelan, Krishnaraj, & Chandrasekaran, 2011).

La concentración máxima permitida de cromo (VI) en agua potable de acuerdo con la Organización Mundial de la Salud (OMS) es de 0,05 mg/L (Sud et al., 2008) como se establece en la **Tabla 9**, y según el organismo regulador de la India (*Central Pollution Control Board*) es la cantidad permisible de cromo hexavalente en los efluentes es de 2,0-5.0 mg/L.

Tabla 9. Estándar del límite máximo de contaminación del Cromo (MCLS) según N. Das et al. (2008). (Singh & Gupta, 2016).

Metal Pesado	Numero atómico	MCLS (mg/L)
Cromo	24	0,05

3.4. Métodos aplicados para la remoción del cromo hexavalente

Varias tecnologías de tratamiento han sido desarrolladas para eliminar el cromo del agua potable y de las aguas residuales. Los métodos más comunes incluyen precipitación química y electroquímica descrita por Patterson (1985), Roundhill y Koch (2002), intercambio iónico por Tiravanti, Petruzzelli, y Passino (1997), la separación por membrana por Kozlowski y Walkowiak, (2002), Shaalan, Sorour, y Tewfik (2001), la ultrafiltración por Ghosh y Bhattacharya (2006), la

flotación por Polat y Erdogan (2007), la electrocoagulación por Parga et al. (2005), la extracción con solvente por Salazar, Ortiz, Urtiaga y Irabien (1992), la sedimentación por Song, Williams y Edyvean (2000), la extracción electrocinética por Roundhill y Koch (2002), la reducción por J. M. Chen y Hao (1998), la ósmosis inversa por Ozaki, Sharma y Saktaywin (2002), la diálisis/electrodiálisis por Mohammadi, Moheb, Sadrzadeh y Razmi (2005), la adsorción/filtración por Mohan et al. (2005), evaporación, cementación, dilución, extracción de aire, eliminación de vapor, floculación y quelación por Tels (1987). (Ahmed, Abdulla, Mohamed, & El-Bassuony, 2016)

Tradicionalmente la precipitación química ha sido el método más usado y entre los procedimientos más utilizados se encuentran la precipitación con hidróxido, con sulfuro, con carbonato y con fosfato. La desventaja de la precipitación es la producción de lodos. Esto constituye un problema de eliminación de desechos sólidos. Según Mohan y Pittman (2006b) El intercambio iónico se considera una mejor alternativa, pero de igual manera no es económicamente rentable debido a la alta operatividad costos (Ahmed, Abdulla, Mohamed, & El-Bassuony, 2016)

3.5. Métodos convencionales

3.5.1. Separación por membrana

Los procesos de membrana se usan en general para separar soluciones líquidas homogéneas o heterogéneas y mezclas; mezclas gaseosas y suspensiones de partículas sólidas de dimensiones microscópicas (menos de 1×10^{-5} m) en líquidos. Una característica común de la separación por membrana es su alta eficiencia. La selectividad de separación depende particularmente del proceso de membrana utilizado y del tipo de membrana. Ya que las separaciones de membrana ocurren a temperatura ambiente, no se produce daño a las sustancias termolábiles. Las partículas separadas no cambian su estado durante el proceso de separación. Las unidades de separación de membrana pueden operarse remotamente usando sistemas modernos de control que reducen el costo de producción. Los procesos de membrana están relativamente extendidos a lo largo del mundo. La técnica puede aplicarse en equipos que trabajan con volúmenes bajos por lotes o en plantas de tratamiento de capacidad continua. (Kocurek, Kolomazník, & Bařinová, 2014)

Estos procesos se basan en la separación de la solución en dos flujos diferentes utilizando una membrana semipermeable. El permeado contiene disolvente y partículas que pasaron a través de la membrana y las partículas restantes que son capturadas por la membrana en el concentrado. Existen diferencias visibles con el proceso de filtración ya que, la corriente de alimentación del fluido corre tangencial a la membrana en la filtración del flujo cruzado durante los procesos de separación de membrana. No se forma ninguna torta de filtración, ya que los contaminantes y las partículas se quedan en el concentrado. Las diferencias que existen a través de la membrana en términos de presión, concentración, potencial eléctrico o temperatura sirven como la fuerza impulsora que genera la separación de los contaminantes.

3.5.2. Intercambio iónico

El intercambio iónico implica una reacción química reversible en la que un ion (Átomo o molécula que ha perdido o ganado un electrón adquiriendo así una carga eléctrica) de la solución se intercambia por un ion de carga similar unido a una partícula sólida inmóvil. Estas partículas intercambiadas con iones sólidos son zeolitas inorgánicas naturales o resinas orgánicas sintéticamente producidas. Una resina de intercambio iónico orgánica está compuesta de un polielectrolito de alto peso molecular que puede intercambiar sus iones móviles por una carga similar del medio circundante. Cada resina tiene un número distinto de sitios móviles de iones que establecen la cantidad máxima de intercambio por unidad de resina. La mayoría de las resinas utilizadas son sintéticas porque sus características se pueden adaptar a una aplicación específica como en el caso de la remoción del cromo hexavalente. Las resinas sintéticas se producen mediante la polimerización de compuestos orgánicos en una estructura tridimensional porosa. Las resinas de intercambio iónico se clasifican como intercambiadores de cationes, que poseen iones móviles con carga positiva disponibles para intercambio e intercambiador de aniones. Ambas resinas de anión y catión son producidas a partir de los mismos polímeros orgánicos básicos. Se diferencian en el grupo ionizable unido a la red del hidrocarburo. Es este grupo funcional es el que determina el comportamiento químico de la resina. Las resinas pueden clasificarse ampliamente como intercambiadores de cationes ácidos fuertes o débiles o intercambiadores de aniones de bases fuertes o débiles y deben ser tratadas una vez que se haya realizado la absorción del cromo hexavalente (N. Singh & Gupta, 2016).

Entre los métodos fisicoquímicos, Rengaraj, Joo, Kim y Yi (2003) afirman que la técnica del intercambio iónico es bastante popular para la eliminación del cromo en aguas residuales (N. Singh & Gupta, 2016). Los intercambiadores iónicos quelantes basados en polímeros

convencionales muestran una buena selectividad para la separación de varios iones metálicos presentes en distintos tipos de aguas residuales.

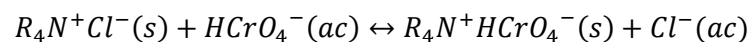
Los adsorbentes de resinas poliméricas son no iónicos y sus propiedades dependen básicamente de los grupos de intercambio iónico unidos al anillo de benceno de la resina polimérica, es decir, al copolímero de divinil benceno de poliestireno (PSDVB).

Los intercambiadores de cationes y aniones se clasifican en:

- Intercambiadores de cationes:
 - Fuertemente ácidos ($-\text{SO}_3\text{-H}^+$).
 - Débilmente ácidos ($-\text{COO-H}^+$).
- Intercambiadores de aniones:
 - Fuertemente básicos ($\text{R}_4\text{N}^+\text{Cl}^-$).
 - Débilmente básicos ($-\text{NR}_2$).

Estos intercambiadores de cationes junto con los grupos funcionales hacen parte integral de la red polimérica.

Lederer et al. 1963, informaron la utilidad de las resinas de intercambio catiónico Amberlite (Ácido sulfónico, así como también una base de amonio cuaternario) para la separación de torio, uranio, cobre, etc. (Kalidhasan et al., 2016). El mecanismo de intercambio iónico de una resina aniónica típica que tiene un grupo amino cuaternario para la eliminación de cromo hexavalente en medio ácido se representa como:



Las resinas de intercambio iónico de tipo amino se encuentran entre uno de los materiales que presentan una buena utilidad en varias escalas de aplicaciones que implican el tratamiento de efluentes que contienen iones metálicos tóxicos. La selección de una resina se basa en su capacidad de intercambio, su porosidad, sus grupos funcionales y además también en las características de las aguas residuales a tratar. Las resinas quelantes son más apropiadas en el tratamiento de efluentes salobres, ya que producen una buena selectividad y un factor de preconcentración elevado. Esencialmente, estas resinas quelantes tienen unidades reactivas dispersas a lo largo de la matriz polimérica y poseen múltiples sitios de unión con los iones

metálicos. Ya que el cromo trivalente puede existir como hidróxido catiónico, las resinas de intercambio catiónico son más selectivas para el tratamiento de los efluentes que portan este tipo de iones. Para desintoxicar cromo hexavalente, los intercambiadores de aniones fuertemente básicos son más apropiados (Kalidhasan, Santhana Krishna Kumar, Rajesh, & Rajesh, 2016). El lecho de resina generalmente se regenera usando ácidos diluidos, álcalis o agentes reductores adecuados.

3.5.3. Quelación – Absorbentes poliméricos quelantes

Las resinas poliméricas basadas en copolímeros de poliestireno divinil benceno (PS-DVB) han surgido como agentes quelantes muy útiles. Las resinas PS-DVB modificadas poseen una alta capacidad de retención de iones metálicos y esto se atribuye a su grado controlado de unión cruzada y a su área superficial específica de hasta $1000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (Kalidhasan et al., 2016).

Se han utilizado varias resinas de estireno-DVB modificadas y no modificadas para la eliminación y preconcentración de traza de iones metálicos en las investigaciones de varios autores como Aşkun et al. (2008) y Egawa, Nonaka y Nakayama (1990) (Kalidhasan et al., 2016). Los copolímeros dorados que utilizan divinil benceno como agente de entrecruzamiento producen una buena porosidad y también una gran área de superficie (Lu, 2014).

Las resinas macro porosas de quelación poseen una buena estabilidad en medio ácido/alcalino y son eficientes en el tratamiento de un gran volumen de efluentes. El ligando puede ser o bien injertado o impregnado sobre las resinas poliméricas y sintetizada mediante dos procedimientos:

- Por polimerización directa o por copolimerización de monómeros que contiene los grupos funcionales requeridos.
- Por modificación del copolímero por unión covalente con el ligando.

El injerto de ligandos sobre el soporte polimérico consume tiempo y esto a su vez da como resultado una cinética de intercambio lenta y una capacidad de sorción moderada para los iones metálicos.

El proceso de impregnación del ligando implica según Tanco, Tanaka, Flores, Nagase y Suzuki (2002) la modificación vibrante de la resina hidrófoba PH-DVB neutra con el extractante mediante adsorción física (Kalidhasan et al., 2016).

La estabilización del extractante dentro de la matriz orgánica, es decir, una resina polimérica altamente entrecruzada imparte buena estabilidad durante operaciones de columna empaquetada. Los ligandos impregnados se dispersan homogéneamente usando disolventes (diluyentes) apropiados en la cadena principal de la resina PS-DVB que implican una interacción no covalente como por ejemplo interacciones de Van der Waals o dipolo-dipolo. Después de la impregnación de los ligandos, el disolvente se elimina por evaporación o destilación.

J.L. Cortina & Warshawsky (1997), informaron sobre las excelentes aplicaciones de las resinas impregnadas con solventes (SIRs) en la extracción en fase sólida. Los SIRs contienen diversos extractantes líquidos tales como 7-(4-etil-1-metiloctil)-8-hidroxiquinolino, como lo muestran Bravo-Sánchez, de la Riva, Costa-Fernández, Pereiro, y Sanz-Medel (2001) en la **Figura 5**; ácido bis (2-etilhexil) fosfórico, como lo muestran Juang y Su (1992) en la **Figura 6**; y octil (fenil) N,N-diisobutil carbamoil metil fosfinas óxido en fosfato de tributilo, como lo muestran Horwitz, Chiarizia, Dietz, Diamond y Nelson (1993) en la **Figura 7**. (Kalidhasan et al., 2016).

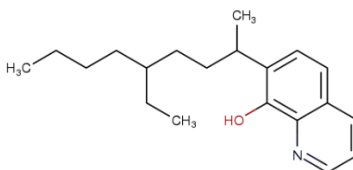


Figura 5. 7-(4-etil-1-metiloctil)-8-hidroxiquinolino. (SynQuest Laboratories, 2010)

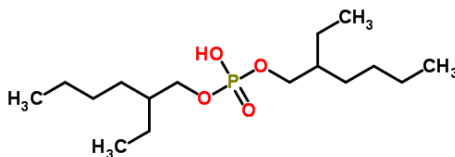


Figura 6. Di-(2-etilhexil) fosfórico. (Royal Society of Chemistry, 2015).

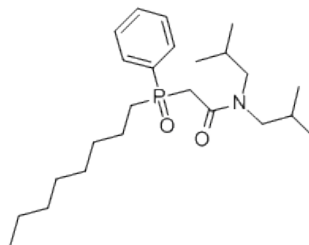


Figura 7. Octyl (phenyl)-N,N-diisobutylcarbamoylmethylphosphine oxide. (ChemicalBook, 2017)

Estos extractantes líquidos fueron sintetizados e investigados para una amplia gama de aplicaciones. La aplicación de los SIRs para la remoción de diversos iones metálicos de la solución acuosa involucra los aspectos esenciales de la extracción líquido-líquido y el intercambio iónico (Nalan Kabay, Cortina, Trochimczuk, & Streat, 2010). Por lo tanto, estas resinas impregnadas de disolventes muestran cinética de intercambio rápido y alta capacidad de adsorción de iones metálicos. Los factores que contribuyen a la estabilización de los SIRs son bien discutidos por Muraviev (1998). (Kalidhasan et al., 2016).

En el desarrollo de resinas quelantes a base de PS-DVB, las resinas Amberlite basadas en XAD (AXAD) ofrecen ventajas considerables como un soporte sólido inerte. Una variedad de estudios sobre la eliminación y preconcentración de metales usando resinas XAD, han informado durante las últimas dos décadas, la utilidad de estas, debido a su marco tridimensional rígido macro poroso y a sus propiedades de muy poco hinchamiento durante la impregnación del solvente al ligando. Las resinas Amberlite XAD (XAD-2, XAD-4, XAD-7, XAD-16, XAD-1180 y XAD-2000) son muy útiles para la eliminación y preconcentración de metales y sus complejos. Estas resinas poseen un área superficial en el rango de los 300-800 m²g⁻¹ con un volumen y un diámetro de poro promedio en el rango de los 0.9-1.5 cm²g⁻¹ y 4-9 nm respectivamente. Esta estructura propuesta por C.H. Siva Kesava Raju (2006) da como resultado la mejora en su estabilidad física, química y térmica durante el secuestro de varios iones metálicos (Kalidhasan et al., 2016). Agentes a complejantes tales como tiocianato, tioglicolato, dietilditiocarbamato y difenilcarbazona se usan en conjunción con varias resinas XAD (XAD 2,4,7,16) para la preconcentración de Cu (II), Fe (III), Cd (II), Ni (II), Mo (VI) y Cr (III, VI) respectivamente según las investigaciones de Howard y Danilona-Mirzaians (1989), Rajesh, Jalan y Hotwany (2008), Tunçeli A y Türker AR (2004), Wuilloud, Wuilloud, De Wuilloud, Olsina, y Martinez (2002) (Kalidhasan et al., 2016). Una de las resinas estudiada por Yalçin y Apak (2004) es el AXAD-4 impregnada de ácido maleico para la captación de cromo trivalente y hexavalente a partir de una

solución acuosa (Kalidhasan et al., 2016). La eliminación de cromo hexavalente usando una resina impregnada con solvente Diaion HP-20 (Polímero hidrofóbico de estireno divinil benceno) que contiene el líquido iónico Aliquat 336 también es bastante eficaz (N. Kabay, Arda, Saha, & Streat, 2003) (Kalidhasan et al., 2016).

La resina Amberlite XAD 1180 es igualmente útil en la remediación de cromo (Narin, Kars, & Soylak, 2008). Recientemente, se demostró la utilidad de esta resina impregnada con trioctilamina (Rajesh, Kumar, Kalidhasan, & Rajesh, 2011) como se muestra en la **Figura 8**, en la eliminación de cromo.

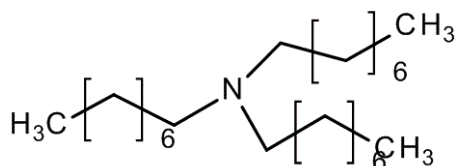


Figura 8. Trioctilamina como solvente para la extracción de cromo. KGaA (2008) citado por (Kalidhasan et al., 2016).

Este adsorbente de resina mostró una alta capacidad de adsorción que corresponde a un valor de $171.8 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. El cromo hexavalente fue efectivamente secuestrado a pH ácido, lo que implica la atracción electrostática del anión tetraoxohidrocromato (VI) con la amina de cadena larga protonada, mientras que el cromo trivalente se eliminó a pH alcalino mediante la interacción de la trioctilamina con las especies $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ catiónica y el $\text{Cr}(\text{OH})_2$. El cromo adsorbido en los respectivos estados de oxidación se recuperó usando ácido sulfúrico e hidróxido de sodio respectivamente con una buena eficacia durante 15 ciclos. La validez de este método se demostró con éxito en el secuestro del cromo para muestras de efluentes reales con una eficiencia de eliminación promedio del 98% (Kalidhasan et al., 2016).

De manera similar, se demostró el potencial de la resina XAD-4 impregnada con el disolvente n-octilamina como matriz de captura efectiva (A. S.Krishna Kumar, Rajesh, Kalidhasan, & Rajesh, 2011) para la eliminación exitosa de cromo de las aguas residuales de galvanoplastia y curtiembre. Este adsorbente de la **Figura 9**, mostró una capacidad de adsorción de $75.8 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ y se usó para 9 ciclos de adsorción-desorción.

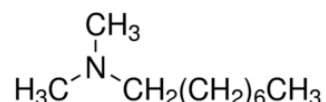


Figura 9. N,N-Dimethyloctylamine. (Merck KGaA, 2018).

La impregnación asistida por ultrasonido del líquido iónico Aliquat 336, a temperatura ambiente en una matriz de resina Dowex 1x8 es otra metodología eficiente para la desintoxicación del cromo (Kalidhasan, Santhana Krishna Kumar, Vidya Rajesh, & Rajesh, 2012). La cavitación acústica inducida como resultado de la ultra sonicación asegura una transferencia de masa efectiva del líquido iónico sobre la matriz de resina polimérica. La eficiencia del proceso está justificada a través de la rápida cinética de sorción, la adsorción cuantitativa y la fácil regeneración del adsorbente. El adsorbente se regeneró usando una mezcla de ácido clorhídrico (HCl) y ácido ascórbico. La alta capacidad de adsorción de Langmuir ($230.9 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) y un factor de preconcentración alto de 300, demuestra la aplicación práctica de la resina impregnada con líquido iónico en muestras reales. Aunque las resinas son muy efectivas, el factor de costo, el ensuciamiento de las resinas, la estabilidad y la facilidad de regeneración deben tenerse en cuenta durante la adaptación del proceso desde un laboratorio hasta las operaciones a escala de una planta.

Los materiales compuestos que poseen las ventajas de los materiales inorgánicos nanoestructurados y las fibras de polímeros también son métodos efectivos en la eliminación del cromo hexavalente. En este sentido, una fibra compuesta tridimensional y estructurada jerárquicamente como el poliacrilonitrilo-oxihidrato- γ aluminio (AIOOH) (Lin, Cai, He, Wang, & Wang, 2012) muestra un buen potencial para remediar el cromo de las aguas residuales. Este material de fibra electro hilada tiene una mayor capacidad de adsorción que el nano polvo de AIOOH. Más del 85% de la capacidad de adsorción de esta fibra se retuvo durante 4 ciclos en la eliminación del cromo hexavalente del agua residual.

De manera similar, la fibra compacta electro hilada de poliacrilonitrilo (PAN)/FeCl₂ (Lin et al., 2011) exhibe una buena eficacia en la eliminación del cromo a un pH de 5,0 con una capacidad de adsorción de $110 \text{ mg de Cr(g FeCl}_2\text{)}^{-1}$. El mecanismo implica un proceso de reducción acoplado por adsorción en la fibra poliacrilonitrilo (PAN)/Fe(OH)⁺ y que reacciona con el ion Cr₂O₇²⁻, para formar la forma menos tóxica es decir el cromo trivalente en medio de la solución acuosa. Además de los compuestos poliméricos, los biopolímeros también presentan buena capacidad de adsorción en el tratamiento de efluentes que contienen iones de metales pesados (Kalidhasan et al., 2016).

3.5.4. Carbón activado

Otro enfoque de renombre para eliminar metales pesados es el proceso de adsorción, que es una forma efectiva con ventajas tales como la alta eficiencia, la simplicidad en el diseño y en la aplicación, costos de procedimiento bajos, baja sensibilidad a las sustancias tóxicas y por último se evita la producción de lodos tóxicos.

Entre los diferentes adsorbentes, el carbón activado tiene algunas características como la porosidad altamente desarrollada, la excelente capacidad de adsorción y el alto grado de reactividad superficial que lo hacen único (Deveci & Kar, 2013; Y. Wu et al., 2013).

El carbón activado se elabora a través de dos procesos diferentes: activación química y activación física. El proceso de activación física se lleva a cabo en dos pasos, el primer paso consiste en la carbonización de un material carbonoso. Posteriormente, en el segundo paso, que requiere una temperatura alta, tiene lugar la activación del carbón en presencia de agentes activadores tales como el CO_2 o el vapor. En comparación, el proceso de activación química es un método de una sola etapa en el cual la carbonización y la activación se producen simultáneamente. La activación química ofrece algunas ventajas sobre la activación física que pueden resumirse de la siguiente manera:

1. La activación química puede tener lugar a temperaturas más bajas por lo que el consumo de energía es menor.
2. La impregnación de materiales precursores con los agentes químicos inhibe la formación de alquitrán da como resultado una mejor transformación del material al carbono, en otras palabras, la eficiencia del carbono en el método químico es significativamente más alta que la física.

La activación química es bastante importante porque la modificación de la superficie realizada mediante la técnica de impregnación con materiales químicos adecuados para el medio ambiente no solo aumentará la capacidad de adsorción, sino que también agregará selectividad a las características del carbono (Jain, Balasubramanian, & Srinivasan, 2016). Muchos de los materiales (es decir, H_2SO_4 , H_3PO_4 , FeCl_3 , ZnCl_2) se han utilizado como agentes químicos, y aunque ZnCl_2 es ampliamente utilizado en la actualidad, no es adecuado para las industrias farmacéutica y alimentaria debido a los problemas ambientales que causa (Pezoti et al., 2014, 2016). Se sabe por la investigación de Mohan y Pittman (2006a) que el KOH es uno de los

agentes químicos más efectivos en la producción de carbones activados, sin embargo, el único problema es la alta temperatura requerida en el proceso (Deveci & Kar, 2013; Y. Wu et al., 2013).

3.5.5. Adsorbentes a base de arcilla

Los materiales de recubrimiento que pertenecen a la familia de los aluminosilicatos son muy eficientes en diversas aplicaciones. Las arcillas híbridas son materiales muy útiles en el tratamiento del agua (Unuabonah, Günter, Weber, Lubahn, & Taubert, 2013). Montmorillonita es una arcilla de esméctica 2:1, un mineral importante que tiene una gran afinidad hacia la adsorción de metales (S. Sen Gupta & Bhattacharyya, 2012).

El silicato estratificado 2:1 (Chalasaní, Gupta, & Vasudevan, 2013) se hincha en medio acuoso y la capa interna tiene una lámina aluminosa octaédrica intercalada entre dos láminas tetraédricas de SiO_4 . La sustitución de Al^{3+} por Si^{4+} en la capa tetraédrica y Mg^{2+} o Zn^{2+} por Al^{3+} en la capa octaédrica finalmente produce una carga neta negativa en la superficie de la arcilla. Las arcillas órgano modificadas obtenidas a través de la intercalación de líquidos iónicos dan como resultado la expansión del espaciado entre las capas de la interfase (Meng et al., 2015).

La arcilla roja natural modificada por bromuro de hexadeciltrimetilamonio ($\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$) muestra un buen potencial de remediación (Gładysz-Płaska, Majdan, Pikus, & Sternik, 2012) del cromo hexavalente a pH 5,5 con una capacidad de adsorción de $0,086 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$. La caolinita activada con ácido y la de tetrabutilamonio de acuerdo con Bhattacharyya y Gupta (2006). muestran una capacidad de adsorción de $10,6$ y $13,9 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, respectivamente para el cromo hexavalente (Meng et al., 2015).

Las nanopartículas soportadas por la órgano-montmorillonita (P. Wu et al., 2012) incluyen la adsorción y la reducción del cromo hexavalente, lo que da como resultado una alta capacidad de adsorción de $106 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. Los estudios XPS confirman la presencia de cromo trivalente. Se informó que la Montmorillonita modificada con bromuro de cetilpiridinio eliminó cromo hexavalente con una eficiencia del 98% en soluciones acuosas (Brum, Capitaneo, & Oliveira, 2010).

La Montmorillonita de sodio modificada con dodecilamina (NaMMT) (Santhana Krishna Kumar, Ramachandran, Kalidhasan, Rajesh, & Rajesh, 2012) también es muy efectiva en la extracción en fase sólida del cromo hexavalente. La interacción electrostática del oxoanión

HCrO_4^- con la amina primaria protonada favorece la capacidad de adsorción de Langmuir con un valor de $23,69 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. Se trató un volumen de muestra de 300 ml usando una columna de laboratorio corta con 10 mg de L-1 Cr (VI). La regeneración del adsorbente se logró usando hidróxido de sodio y la aplicación práctica a una muestra de agua residual de curtiembre ilustra la capacidad de esta arcilla modificada con aminas para la desintoxicación del cromo.

Los compuestos de arcilla biopolimérica también son importantes para la eliminación del cromo. La interacción entre celulosa y NaMMT (A. Santhana Krishna Kumar, Kalidhasan, Rajesh, & Rajesh, 2012) demuestra el potencial de un material compuesto de biopolímero para la adsorción de cromo con una capacidad de adsorción de $22,2 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ y una cinética de pseudo segundo orden (modelo de Lagergren Ho pseudo segundo orden). El material compuesto de arcilla mesoporosa se utilizó para tratar un volumen de muestra de 400 mL por el método de columna a $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de cromo hexavalente, resultando en un factor de preconcentración de 50. Se usó el adsorbente durante 10 ciclos y la capacidad de tratar muestras de aguas residuales contaminadas con cromo comprueba la eficacia de esta arcilla compuesta como adsorbente en aplicaciones reales.

Más recientemente, se estudió un bionanocompuesto de Montmorillonita-almidón (Koriche, Darder, Aranda, Semsari, & Ruiz-Hitzky, 2014) para secuestrar cromo hexavalente con una capacidad de adsorción de $20,6 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$.

Los iones comunes tales como nitrato, cloruro y sulfato no causaron interferencia apreciable y el adsorbente se regeneró usando una mezcla $\text{NaCl}/\text{Na}_2\text{CO}_3$. La regenerabilidad que muestran los compuestos de biopolímero-arcilla son prospectivos en el tratamiento de muestras de aguas industriales para varios ciclos de adsorción-desorción.

3.5.6. Electrodiálisis

La Electrodiálisis (ED) es un proceso de membrana, mediante el cual los iones son transportados a través de una membrana semipermeable, bajo la influencia de un potencial eléctrico (N. Singh & Gupta, 2016). Las membranas son catiónicas o anión selectivas, lo que básicamente significa que los iones positivos o los iones negativos fluirán. Las membranas selectivas de cationes son polielectrolitos con materia cargada negativamente, que rechaza los iones cargados negativamente y permite que los iones con carga positiva fluyan a través de ellos.

3.5.7. Coagulación y floculación

La coagulación y la floculación son procedimientos esenciales en el tratamiento de las aguas residuales. La coagulación es la reacción química que ocurre cuando se agrega un químico o coagulante al agua. El coagulante alienta el material coloidal en el agua para unirse en pequeños agregados llamados "flóculos". La materia suspendida es luego atraída por estos flóculos. La floculación es una lenta y suave mezcla del agua para alentar a los flóculos a formarse y crecer a un tamaño que se asentará fácilmente (N. Singh & Gupta, 2016). Esto genera como resultado los subproductos de los flóculos y además el postratamiento de los agregados químicos para realizar estos dos procedimientos.

3.5.8. Ultrafiltración

La ultrafiltración es un proceso de separación que utiliza membranas con tamaños de poro en el rango de 0,1 a 0,001 micras. La ultrafiltración tiene la capacidad de eliminar sustancias de alto peso molecular, los materiales coloidales y las moléculas de polímeros orgánicos e inorgánicos. Es un proceso de purificación impulsado por presión en el que el agua y las sustancias de bajo peso molecular impregnan una membrana mientras se retienen partículas, coloides y macromoléculas (N. Singh & Gupta, 2016). El mecanismo de eliminación primario es el tamaño exclusión, aunque la carga eléctrica y la química de la superficie de las partículas o la membrana pueden afectar la eficiencia purificación. Este proceso debido a su especificidad en el tratamiento del cromo hexavalente es altamente efectivo.

3.5.9. Filtración con membrana

La filtración de membrana (N. Singh & Gupta, 2016) ha recibido considerable atención para el tratamiento de efluentes con contaminantes inorgánicos, ya que es capaz de remover no solo los sólidos suspendidos y los compuestos orgánicos, sino que también tiene la capacidad de eliminar contaminantes inorgánicos como los metales pesados (Cromo hexavalente).

Dependiendo del tamaño de la partícula que se desea retener, existen varios tipos de filtración de membrana como la ultrafiltración, la nanofiltración y la ósmosis inversa, dichos procedimientos pueden emplearse para la eliminación del cromo hexavalente de aguas residuales. La única desventaja de este proceso en particular es la generación de lodos que posteriormente deben ser tratados y que constituyen un problema medioambiental.

3.5.10. Ósmosis inversa

En el proceso de ósmosis inversa las membranas con características similares al celofán separan el agua purificada del agua contaminada. La ósmosis inversa se produce cuando se aplica una presión en el lado concentrado de la membrana forzando al agua purificada hacia el lado diluido, las impurezas rechazadas del lado concentrado se lavan en el agua de rechazo.

3.5.11. Adsorción

La adsorción es un proceso que ocurre cuando un soluto líquido o gaseoso se acumula en la superficie de un sólido o un líquido (adsorbente), formando una película molecular o atómica (Adsorbato). La adsorción es operativa en la mayoría de los sistemas físicos, biológicos y químicos naturales, y se usa ampliamente en aplicaciones industriales, como carbón activado, resinas sintéticas y tratamiento de aguas residuales. Entre estos métodos, actualmente se considera que la adsorción es muy adecuada para tratamiento de aguas residuales como lo plantean Yadanaparthi, Graybill y von Wandruszka (2009) debido a su simplicidad y rentabilidad (Kwon, Yun, Lee, Kim, & Jo, 2010).

La adsorción es una técnica comúnmente utilizada para la eliminación de iones metálicos de varios efluentes industriales (Ramakrishna & Susmita, 2012).

En un material a granel, todos los puntos de unión (ya sean iónicos, covalentes o metálicos) de los átomos constituyentes del material se consideran como ocupados. Pero los átomos en la superficie experimentan un vínculo con el contaminante que esté presente en la superficie. La naturaleza exacta de la unión depende de los detalles de la especie involucrada, pero el material adsorbido generalmente se clasifica dependiendo de si exhibe fisiosorción y quimisorción. Este proceso genera como resultado un subproducto constituido del material del adsorbente y del contaminante remediado.

3.5.12. Cantidad de remoción

En la **Tabla 10** y en la **Tabla 11** se muestra algunos materiales empleados en los métodos tradicionales para la remoción del cromo hexavalente, en la **Tabla 10** se relaciona la capacidad de adsorción en mg/g y en la **Tabla 11** se relaciona el porcentaje de remoción.

Tabla 10. Capacidad de adsorción de diferentes absorbentes de métodos tradicionales.
(Azam Tabatabaee, Fereshteh Dastgoshadeh, 2014)

Absorbente	Capacidad de adsorción (mg*g ⁻¹)	pH	Referencia
Resina Amberlite XRD 1180 impregnada con Trioctilamina.	171,8	Cromo VI: Medio ácido pH: 2-3	(Rajesh et al., 2011)
Resina Amberlite XAD4 impregnada con n-octilamina	75,8	2,5	(A. S.Krishna Kumar et al., 2011)
Resina Dowex 1x8 impregnada con líquido iónico Aliquat 336	230,9	Rango de pH: 3,5 – 4	(Kalidhasan et al., 2012)

Tabla 11. Transporte de cromo hexavalente utilizando diferentes portadores de separación. *Alguacil, Alonso, Lopez, y Lopez-Delgado (2008)* citado por (Azam Tabatabaee, Fereshteh Dastgoshadeh, 2014)

Extractante	Permeabilidad de la membrana (cm/s)	% de remoción	Fase de separación
Hostarex A327	6,8 x 10 ⁻³	83	Justa
Amberlite LA2	6,0 x 10 ⁻³	92	Buena
Primene JMT	5,7 x 10 ⁻³	46	Justa
Aliquat 366	6,6 x 10 ⁻³	71	Buena
Cyanex 923	1,6 x 10 ⁻³	42	Pobre
TBP	8,1 x 10 ⁻³	38	Pobre

Fuente de la fase: 0,02 g/L de cromo hexavalente (Cr⁺⁶) y 10⁻² M de ácido clorhídrico (HCl).
Membrana: Durapore GVHP 4700. **Fase orgánica:** 10% v/v de extractante en isopropilbenceno.
Fase de separación: 0,1 M de NaOH.

3.5.13. Impacto ambiental

Aunque algunos de los procedimientos de tratamiento físico y químico convencionales son simples, rápidos y ayudan a la recuperación del cromo, muchos aún poseen carencias como los altos costos operacionales, el alto consumo de energía y en especial la producción de contaminantes secundarios, que contribuyen a la contaminación del medio ambiente. Además, según Zouboulis, Loukidou y Matis (2004) la mayoría de ellos funcionan de manera óptima, únicamente bajo altas concentraciones de cromo y su eficacia también se ve afectada por la presencia de agentes interferentes (Singh y Gupta, 2016). Todas estas desventajas deben ser consideradas para desarrollar un proceso sostenible y económico para la remoción del cromo. La biorremediación expresado por Rani, A., Kumar A., y Goel (2008) parece ser una buena alternativa a las tecnologías de limpieza convencionales (Singh y Gupta, 2016). La

biorremediación se refiere al uso productivo de sistemas vivos para eliminar o desintoxicar contaminantes. El uso de sistemas microbianos para la biorremediación de metales tiene un gran potencial debido a su bajo costo y a sus técnicas de generación de desechos. La biorremediación, por lo tanto, está prevista como una tecnología prometedora para la eliminación del cromo tanto en su forma trivalente como en su forma hexavalente del medio ambiente contaminado de una manera efectiva, económica y ecológica. Las ventajas y desventajas de los métodos de remediación convencionales se han enumerado en la **Tabla 12**.

Tabla 12. Cualidades y desventajas según Hawley, Deeb, Kavanaugh, y G (2004) de los métodos convencionales de eliminación de cromo en sistemas acuosos (Singh y Gupta, 2016).

No.	Nombre del método	Ventajas	Desventajas
1	Adsorción	Adsorbentes convencionales (Por ejemplo, arcilla, arena y tierra que contienen óxidos de hierro y manganeso)	<ul style="list-style-type: none"> - Efectivo para cromo hexavalente pero no para el trivalente. - El pH de la solución afecta el método. - Afectado por la naturaleza química del adsorbente.
2	Ósmosis inversa	El reciclaje del efluente es posible después del tratamiento.	<ul style="list-style-type: none"> - Se requiere altas presiones. - Alta probabilidad de daño a las membranas. - Altos costos.
3	Intercambio iónico	<ul style="list-style-type: none"> - Eficaz. - Posibilidad de recuperación de cromo. 	<ul style="list-style-type: none"> - La presencia de materiales particulados interfiere con el proceso. - Resinas con alto costo.
4	Electroquímico (Óxido-reducción)	La conversión del cromo hexavalente al trivalente es un proceso sencillo en la presencia de donantes de electrones comunes como Fe^{2+} , Mn^{+2} , CH_4 , S^2 y compuestos orgánicos reducidos como el ácido húmico, ácido fúlvico, etc.	La probabilidad de una reacción inversa, es decir, la conversión del cromo trivalente a hexavalente es muy alta en condiciones desfavorables.

5	Precipitación química	<ul style="list-style-type: none"> - Procedimientos simples. - Bajos costos operacionales en la mayoría de los casos. 	<ul style="list-style-type: none"> - La separación de sales de cromo de la solución acuosa se dificulta debido a su alta solubilidad. - La precipitación del cromo hexavalente debido su solubilidad es difícil en presencia de compuestos orgánicos. - Comúnmente ineficiente en baja concentración de cromo.
6	Quelación	<ul style="list-style-type: none"> - Las resinas PS-DVB modificadas poseen una alta capacidad de retención de iones metálicos. - Las resinas macro porosas de quelación poseen una buena estabilidad en medio ácido/alcalino y son eficientes en el tratamiento de un gran volumen de efluentes. 	<ul style="list-style-type: none"> - El injerto de ligandos sobre el soporte polimérico consume tiempo y esto a su vez da como resultado una cinética de intercambio lenta y una capacidad de sorción moderada para los iones metálicos. - Alto costo de las resinas.
7	Separación por membrana	<ul style="list-style-type: none"> - Alta eficiencia. - Alta selectividad. 	Daños en las membranas.

Capítulo 4. Métodos de biorremediación

El cuarto capítulo enmarca los aspectos relacionados a las tecnologías emergentes de tratamiento de aguas residuales. El mundo científico puede presumir que la ciencia estaba detrás de todos los acontecimientos más importantes de la historia de la humanidad de acuerdo N. Das et al. (2008) (Alvarez et al., 2017a). La aplicación de los principios científicos en la transformación de los materiales mediante agentes biológicos para generar una mejor calidad de vida es conocida como "Biotecnología". Empíricamente al principio, los seres humanos aplicaron la biotecnología desde nuestra existencia en la Tierra. Históricamente, la biotecnología se ha asociado con los alimentos. En los últimos años, la biotecnología aumentó sus campos de aplicación y su relación con la sociedad (Alvarez et al., 2017a).

La biotecnología ambiental, usualmente la biorremediación, puede ser definida como el "Uso de los organismos vivos para limpiar los contaminantes del suelo, el agua o las aguas residuales" (EPA, 2016). En general, la biorremediación puede considerarse como un "Tratamiento que utiliza organismos de forma natural para transformar sustancias peligrosas en sustancias menos tóxicas" (EPA, 2016). Basado en informes antiguos, la biorremediación fue utilizada por primera vez, por el pueblo romano para tratar sus aguas residuales. Sin embargo, desde 1972 la biorremediación ha sido intensamente aplicada como medio de limpieza de los sistemas contaminados (Alvarez et al., 2017a).

La biorremediación de compuestos orgánicos tóxicos es a menudo menos polémica que la biorremediación de metales pesados. Esto debido a que un compuesto orgánico puede degradarse completamente a dióxido de carbono y agua por un proceso conocido como mineralización (Alvarez et al., 2017a). Sin embargo, en algunos casos, puede ocurrir que los microorganismos no completen la mineralización y esto produce sustancias intermediarias más tóxicas que los compuestos originales. Esto puede resolverse mediante bio-tratamientos adicionales. Para los metales pesados, la situación es marcadamente diferente que para los compuestos orgánicos ya que los metales no pueden ser mineralizados.

La biorremediación de metales como el cromo hexavalente se basa en su conversión a un valor de menor toxicidad y/o inmovilización con el fin de reducir su biodisponibilidad (Alvarez et al., 2017a).

Contenido

	Pág.
Capítulo 4. Métodos de biorremediación.....	1
4.1. Fitorremediación.....	5
4.1.1. Tipos de fitorremediación	6
4.1.1.1. Fitoextracción	6
4.1.1.2. Fitodegradación.....	6
4.1.1.3. Rizofiltración	6
4.1.1.4. Fitoestabilización	6
4.1.1.5. Fitovolatilización	7
4.1.1.6. Hiperacumuladores de metales pesados (Cromo hexavalente)	7
4.1.2. Cantidad de remoción.....	8
4.1.3. Subproductos	13
4.1.4. Impacto ambiental	14
4.2. Bioabsorción.....	14
4.2.1. Modelos de absorción.....	15
4.2.1.2. Isoterma de Freundlich	16
4.2.2. Tipos de bioabsorción.....	16
4.2.2.1. Perlas de matrices de Biomasa/Polímero (BPMB).....	16
4.2.3. Cantidad de remoción.....	17
4.2.4. Subproductos	17
4.2.5. Impacto ambiental	17
4.3. Microorganismos	19
4.3.1. Mecanismos de resistencia	20
4.3.2. Reducción de cromato.....	21
4.3.3. Captación de cromo hexavalente	22
4.3.4. Actinobacterias	22
4.3.4.1. Características generales del <i>phylum</i>	22
4.3.4.2. Géneros de actinobacterias prometedoras para la biorremediación de metales pesados	24
4.3.4.3. Enfoque de microorganismos "Diseñados"	28
4.3.5. Cantidad de remoción.....	28

4.3.5.1. Biosorción del cromo hexavalente	31
4.3.5.2. Bioacumulación del cromo hexavalente.....	32
4.3.5.3. Biotransformación del cromo hexavalente	32
4.3.6. Impacto ambiental	33
4.4. Algas.....	34
4.4.1. Cantidad de remoción.....	34
4.4.2. Subproductos	36
4.4.3. Impacto ambiental	36
4.5. Hongos.....	38
4.5.1. Cantidad de remoción.....	38
4.5.2. Subproductos	42
4.5.3. Impacto ambiental	42
4.6. Subproductos agrícolas y semillas.....	43
4.6.1. Cantidad de remoción.....	52
4.6.2. Subproductos	54
4.6.3. Impacto ambiental	54
4.7. Biomateriales.....	55
4.7.1. Cáscara de huevo	56
4.7.2. Cantidad de remoción.....	56
4.7.3. Subproductos	58
4.7.4. Impacto ambiental	58
4.8. Aplicación a escala.....	58

4.1. Fitorremediación

Aunque la aplicación de biotecnología a partir de los microorganismos ha tenido éxito en remediar contaminación que proviene de los constituyentes a base de petróleo, la digestión microbiana ha tenido un éxito limitado para los contaminantes orgánicos y metales residuales generalizados.

En los ecosistemas naturales, las plantas actúan como filtros y metabolizan las sustancias generadas por la naturaleza. A veces, de acuerdo con Prescott (2002), las plantas también se utilizan para acelerar la tasa de degradación o para eliminar los contaminantes, ya sea por su cuenta o junto con los microorganismos (Cheng, 2014).

La fitorremediación es una tecnología emergente con plantas para eliminar los contaminantes del suelo y del agua de acuerdo con Environmental Protection Agency, (2000) y U.S.A. EPA., (1999) (Cheng, 2014). El éxito de cualquier sistema de remediación basado en plantas depende de la interacción de los exudados de la raíz y los microorganismos in situ (Cheng, 2014).

Los procesos que involucran la fitorremediación con la remediación de los metales pesados se muestran en la **Figura 10** (Dixit et al., 2015).

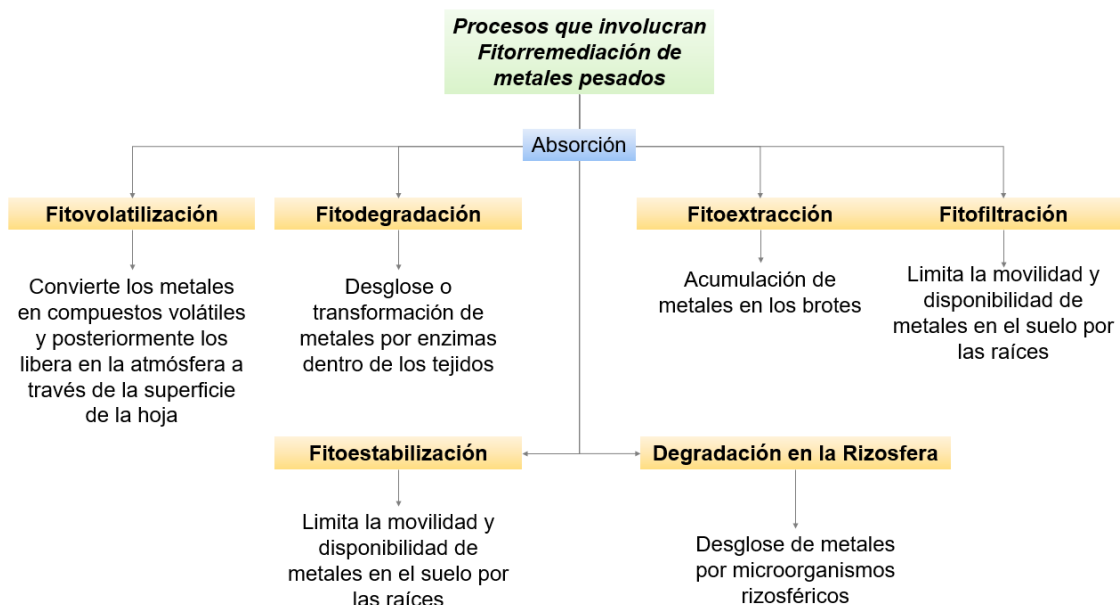


Figura 10. Varios procesos que involucran fitorremediación de metales pesados. (Dixit et al., 2015).

4.1.1. Tipos de fitorremediación

4.1.1.1. Fitoextracción

La fitoextracción es el proceso mediante el cual las plantas acumulan contaminantes en las raíces, en los brotes o en las hojas en el exterior de dichas estructuras. Elimina contaminantes metálicos (Cr, Cd, Pb, Zn, As, etc.) y los acumula en partes de plantas. *Viola baoshanensis* trabajado por Macek, Macková, y Káš, (2000) y Reeves y Baker (2000), *Sedum alfredii* por Prescott (2002) y *Rumex crispus* por Zhuang, Yang, Wang y Shu (2007) son algunos ejemplos. (Cheng, 2014).

4.1.1.2. Fitodegradación

La fitodegradación es la descomposición de los contaminantes a través de la actividad existente en la rizosfera (Se define como aquella zona del suelo que es influenciada por las raíces, en la cual, los exudados radicales afectan procesos del suelo y a los microorganismos que se encuentran en él). Debido a la presencia de proteínas y enzimas, las plantas y microorganismos asociados degradan los contaminantes orgánicos, como el DDT. Es posible encontrar este mecanismo en plantas como la *Elodea canadensis* estudiada por Garrison et al. (2000) y la *Pueraria thunbergiana* por Prescott (2002). (Cheng, 2014).

4.1.1.3. Rizofiltración

La rizofiltración es una técnica de remediación del agua que implica la absorción de contaminantes y principalmente de metales (por ejemplo, Zn, Pb, Cd, As) que se encuentran en el agua y en las corrientes de residuos acuosos por medio de las raíces de las plantas. Algunos estudios de la *Brassica juncea* hechos por Dushenkov, Nanda Kumar, Motto y Raskin (1995) y la *Helianthus annuus* por Prescott (2002) han dado resultados favorables. (Cheng, 2014).

4.1.1.4. Fitoestabilización

La fitoestabilización es una técnica que utiliza plantas para reducir la biodisponibilidad de los contaminantes (por ejemplo, Cu, Cd, Cr, Ni, Pb, Zn) en el medio ambiente, p. *Anthyllis vulneraria* trabajado por Prescott (2002), *Festuca arvernensis* por Frérot et al. (2006) y *Koeleria vallesiana* por Vázquez et al. (2006). (Cheng, 2014).

4.1.1.5. Fitovolatilización

La fitovolatilización significa la absorción de contaminantes orgánicos del agua y del uso de plantas para volatilizar dichos contaminantes (por ejemplo, Se, CCl₄, EDB, TCE). *Stanleya pinnata* investigada por Prescott (2002) y *Zea mays* por Ayotamuno y Kogbara (2007) están siendo utilizadas para este tipo de técnica. (Cheng, 2014).

4.1.1.6. Hiperacumuladores de metales pesados (Cromo hexavalente)

Las plantas que habitan en entornos con alto contenido de metales dan forma gradualmente a una resistencia a dichos metales en el largo proceso evolutivo bio-adaptativo. Algunas plantas pueden en gran medida ingerir y almacenar elementos metálicos de su medio ambiente, y crecer normalmente; a dichos organismos se les denomina **Hiperacumuladores de metales**. Este concepto fue propuesto por primera vez por Brooks en 1977 y fue utilizado por primera vez por Moffat (1995) en Hiperacumuladores de níquel, luego este concepto fue ampliado a todos los organismos con capacidad para hiperacumular metales (Cheng, 2014). La fitorremediación consiste en transferir la contaminación del metal a cierto lugar de las plantas en forma de iones, luego fijarla en una cierta sala ambiental conformada por las plantas para evitar que se propague más. Szymanowska A. y otros investigaron un lago contaminado y encontraron que la concentración de Cr, Cd, Fe, Ni, Zn en plantas como *Nymphaea alba*, *Nuphar lilltelligm*, *Cerat hyllum demersum*, *Phragmites communis*, *Typha latifolia* y *Schoenoplectus lacustris* tiene una correlación con el entorno.

Szymanowska, Samecka-Cymerman y Kempers (1999) infirieron que las plantas acuáticas almacenaban cadmio y cromo principalmente de sedimentos del lago y además almacenaban hierro del agua (Cheng, 2014). H. Dahmani-Muller y sus demás colaboradores investigaron el mecanismo de tolerancia y absorción de metales pesados en varias plantas alrededor de una fundición de metales. El resultado dado por Dahmani-Muller, Van Oort, Gélie y Balabane, (2000) indicó que la planta *C. halleri* fue el hiperacumulador de Zn y Cd, y el sitio de enriquecimiento se centró en las hojas sobre el suelo (Cheng, 2014). Entry y sus colegas (1996) encontraron que el girasol puede enriquecer el uranio, un elemento radioactivo en exceso, y que el contenido de uranio es 5.000 a 10.000 veces mayor en el agua (Cheng, 2014). Para los metales insolubles y no solubles, como Pb, Cu, Au, Pt, la remediación inducida por quelatos e investigada por YM. Lou (2000) contribuye a que las plantas absorban metales. (Cheng, 2014).

4.1.2. Cantidad de remoción

Las plantas hiper-acumuladoras poseen el potencial para transformar diversos contaminantes, como por el ejemplo el cromo, y reducirlo a un estado trivalente, que es menos tóxico y que presenta una menor movilidad. Utilizando el mecanismo innato de las plantas para bioacumular y almacenar es posible captar altos niveles de cromo en sus raíces, brotes y hojas. Las plantas Hiperacumuladores de cromo de acuerdo con Zhang et al. (2007), pueden acumular más de 1000 mg de Cr/kg de peso seco (PS) en sus tejidos (Cheng, 2014).

La fitorremediación del suelo contaminado con cromo se basa principalmente en el método de fitoextracción en donde Hsiao, Kao y Hseu (2007) utilizaron un hiperacumulador específico para extraer el contaminante a través de sus raíces que luego se translocan a otras partes de la planta (Cheng, 2014). Para que sea un método de remediación adecuado, las plantas deben ser capaces de absorber cantidades significativas de cromo, con un factor de translocación alto para pueda ser acumulado en las partes aéreas de la planta y luego ser capaz de producir una gran cantidad de biomasa para lograr lugares con una mayor capacidad de bioacumulación del cromo.

Considerando que la rizofiltración es el principal proceso que opera en los humedales cerca de un conjunto industrial de aguas contaminadas de acuerdo con Raychaudhuri, Mishra, Nandy, y Thakur (2008). (Cheng, 2014). En condiciones hidropónicas y en construcciones de humedales (CW) que tratan efluentes cargados de cromo, varias especies de plantas han sido estudiadas por su eficiencia de remoción del cromo y su alta capacidad de translocación como se evidencia en la **Tabla 13**.

Tabla 13. Plantas eficientes acumuladoras de cromo: Hábitat, condiciones de cultivo y mecanismo de eliminación. (Sinha et al. Pakshirajan, & Chaturvedi, 2018).

Acumulador de cromo (Cr)	Hábitat	Familia	Mecanismo de remoción del Cr (VI)	Condición de cultivo	Modo	Porcentaje máximo de remoción/ Capacidad de bioacumulación	Periodo experimental	Concentración del afluente	Referencias
<i>Amaranthus viridis</i> (Amaranto verde)	Hierba perenne de hoja ancha	Amaranthaceae	Aumento de la actividad de las enzimas antioxidantes	Cultivo hidropónico	Lote	Acumulación de Cromo: Raíces: 2624,39 mg/g de Cr (VI) Peso seco a 5.2 mg/L	20 días	0,052 – 5,2 mg/L Cr(VI)	(D. Liu, Zou, Wang, & Jiang, 2008)
<i>Azolla</i> (Helecho acuático)	Helecho acuático	Salviniaceae	NR	Cultivo hidropónico	Lote	Acumulación de Cromo: 356 y 964 mg/kg dm Cr (VI) y Cr (III) a 1 mg/dm	12 días	1 – 20 mg/L Cr(VI)	(Arora, Saxena, & Sharma, 2006)
<i>Bacopa monnieri</i> (Hisopo de agua suave)	Hierba perenne y rastrera	Plantaginaceae	NR	Condiciones hidropónicas	Lote	319,5 mg/kg Peso seco para Cromo a 10 mg/mL	8 semanas	0,01; 0,1; 1,0; 2,5; 5,0; 10 mg/L Cromo	(Shukla, Dubey, & Rai, 2007)
<i>Brachiaria mutica</i> (Paragrass)	Hierba perenne	Poaceae	NR	Estudio de campo del suelo (aguas residuales de la mina)	Continuo	(TI) Índice de transporte: 6.16 Tasa de acumulación total (TAR): 8,2 mg/kg/día	100 días	0,65 mg/L y 0,74 mg/L para Cr(VI)	(M. Mohanty & Patra, 2012)
<i>Brassica juncea</i> (Mostaza india)	Crecimiento anual de hierba perenne	Brassicaceae	NR	Condición del suelo	Lote	Acumulación de Cromo: 48 y 58 mg de Cr por planta de suelos tratados con Cr(III) y Cr(VI)	69 días	Suelo modificado con 100 mg/kg de Cr (III o VI)	(Bluskov, Arocena, Omotoso, & Young, 2005)
<i>Convolvulus arvensis</i> (Enredadera)	Planta herbácea perenne	Convolvulaceae	NR	Condiciones de cultivo tisular	Lote	Acumulación de Cromo: 3800 mg/kg Cr(VI) (peso seco)	—	20 mg/L Cr(VI)	(Gardea-Torresdey, Peralta-Videa, Montes, De La Rosa, & Corral-Diaz, 2004)
<i>Dicoma niccolifera</i>	Terrestre	Asteraceae	NR	—	—	Acumulación de Cromo: > 1000 mg/kg Cr	—	—	(Banach, Banach, & Stej, 2012)
<i>Gynura pseudochina</i> (Pasión púrpura)	Hierba	Asteraceae	Reducción de Cr (VI)	Cultivo hidropónico	Lote	Acumulación de Cromo: Tubérculos: 823,1 mg/kg Cr(VI) (PS)	2 semanas	100 mg/L Cr(VI)	(Mongkhonsin, Nakbanpote, Nakai, Hokura, & Jearanaikoon, 2011)

						Brotos: 787,9 mg/kg Cr(VI) (PS)			
<i>Helianthus annuus</i> (Girasol)	"Forb" anual	Asteraceae	NR	Suelo contaminado de cromo	Continuo	70% de eliminación de cromo Acumulación de Cr: raíces (2730 mg de Cr/kg de tejido seco)	90 días	10 mg/L Cr (VI)	(Ranieri, Fratino, Petruzzelli, & Borges, 2013)
<i>Hydrocotyle umbellata</i> (Pennywort del pantano)	Hidrofitos anclados	Araliaceae	NR	Cultivo hidropónico	Lote	Acumulación de Cromo: 18.200 mg/kg	90 días	Lodos de curtiembre semisólido (húmedo) a concentraciones totales de Cromo de 0, 20,40 y 60%.	(Khilji & Bareen, 2008)
<i>Jatropha curcas</i> (Nuez de Barbados)	Planta perenne	Euphorbiaceae	NR	Experimento de invernadero (Suelo y medios basados en compost)	Lote	50% de eliminación	30 días	10, 30, 50, 70 y 90 mg de Cr(VI)	(Mangkoediha rdjo, Ratnawati, & Alfianti, 2008)
<i>Leersia hexandra</i> (Hierba de arroz de la ciénaga)	Hierba perenne (Crecida en pantanos)	Poaceae	Facilita el crecimiento microbiano, la reducción y el secuestro de Cr (VI)	Báscula de precisión CWs (Escala de laboratorio) Cultivo hidropónico	Continuo Lote	99,7% Los coeficientes de bioacumulación más altos para las hojas: 486,8 para Cr(III) y 72,1 para Cr(VI) El cromo acumulado en las hojas fue 4868 mg de Cr(III)/g y 597 mg de Cr(VI)/g	120 días 45 días	5 mg/L de Cr(VI) 10 mg/L de Cr(VI) y 60 mg/L de Cr(III)	(J. Liu, Zhang, You, Wu, & Zhou, 2015) (Zhang et al., 2007)
<i>Lemna sp.</i> (Lenteja de agua)	Plantas acuáticas flotantes	Araceae	NR	Cultivo hidropónico	Continuo	4,423 mg de Cr(VI)/g	7 días	5,0 mg/L Cr(VI) pH 4,0	(Uysal, 2013)
<i>Medicago sativa</i> (Alfalfa)	Planta perenne de floración	Fabaceae	NR	Condiciones de maceta de suelo	Lote	60 – 74%	50 días	0,4,8,10 mg de Cr(VI)/kg de suelo	(Karimi, 2013)

<i>Miscanthus sinensis</i> (Hierba plateada china)	Planta herbácea perenne	Poaceae	Secuestro alterado de vacuolas, metabolismo del nitrógeno y peroxidación de lípidos	Cultivo hidropónico	Lote	—	3 días	0; 2,6; 5,2; 10,4; 15,6; 26; 39 o 52 mg/L Cr(VI)	(Sharmin et al., 2012)
<i>Nymphaea spontanea</i> (Nenúfares)	Hierbas perennes rizomatosas acuáticas	Nymphaeaceae	NR	Condiciones hidropónicas	Lote	Acumulación de Cromo: 2,119 mg/g a partir de 10 mg / L	9 semanas	1; 2,5, 5 y 10 mg/L Cr(VI)	(Choo, Lee, Low, & Hishamuddin, 2006)
<i>Pennisetum purpureum</i> (Hierba Napier)	Hierba tropical perenne	Poaceae	NR	Hidroponía en el sistema de humedales construidos en lecho de grava	Continuo	78,1% de eliminación	8 semanas	10 y 20 mg Cr/dm ³	(Mant, Costa, Williams, & Tambourgi, 2005)
<i>Phalaris arundinacea</i> (Hierba cinta)	Hierba perenne	Poaceae	NR	Humedal de flujo subsuperficial horizontal	Continuo	Acumulación de Cr: 14,7 mg/kg de masa seca Raíces: 18,5 mg/kg Cromo.	4 años	Aguas residuales municipales con 0,5 – 4 mg/L Cr	(Vymazal, Švehla, Kröpfelová, & Chrástný, 2007)
<i>Polygonum hydropiperoids</i> (Persicaria del pantano)	Hierba acuática perenne rizomatosa	Polygonaceae	NR	Hidroponia	Lote	Acumulación de Cromo: Brotes: 44 mg/kg (peso seco)	10 días	1 mg/L Cr(VI)	(Qian et al. 1999) (Mei, Puryear, & Newton, 2002)
<i>Pteris vittata</i> (Helecho de Lima)	Especie de helecho	Pteridaceae	NR	Sistema hidropónico	Lote	Acumulación de Cromo: Frondas 234 mg/kg (Peso seco) Raíces 12,630 mg/kg (Peso seco) a 2,6 mg/L Cr(VI)	14 días	0; 2,6; 13 y 65 mg/L	(L. M. De Oliveira, Ma, Santos, Guilherme, & Lessl, 2014) (Maruthi Sridhar, Han, Diehl, Monts, & Su, 2011)
<i>Prosopis laevigata</i> (Mezquite blando o algarrobo)	Árbol floreciente	Fabaceae	NR	Cultivo de olla de arena Condiciones de cultivo tisular	Lote	65 mg/L para 2 semanas en sistema hidropónico Acumulación de Cromo: Raíces: 8090 mg/kg Cr(VI) (PS) Brotes: 5461 mg/kg Cr(VI) (Peso seco)	2 semanas 50 días	0 – 176,8 mg/L Cr(VI)	(Buendía-González et al. 2010)

<i>Spartina argentinensis</i> (Espartillo)	Hierba perenne	Poaceae	NR	Experimento de invernadero	Lote	Acumulación de Cromo: 15,1 mg/g Cr(VI) (Peso seco) a 1040 mg/L	15 días	0 – 1040 mg/L Cr(VI)	(Redondo-Gómez et al. 2011)
<i>Spirodela polyrrhiza</i> (Lenteja de agua gigante)	Planta acuática perenne	Lemnaceae	NR	Sistema de estanque de flujo continuo	Continuo	Máxima acumulación de Cromo: 4,423 mg Cr/g se encontró en plantas cultivadas en la primera cámara del estanque operadas a un pH de 4.0 y a 5.0 mg Cr/L	21 días	0,25 – 5,0 mg/L de Cr(VI)	(Mishra & Tripathi, 2008)
<i>Salvinia molesta</i> (Malezas Kariba)	Helecho acuático	Salviniaceae	NR	Cultivo hidropónico	Lote	La eliminación de cromo varió del 40% al 99%	7 días	----	(Shiny, Remani, Jalaja, & Sasidharan, 2004)
<i>Tradescantia pallida</i> (Purpurina)	Hierba suculenta perenne	Commelinaceae	Aumento de la actividad de las enzimas antioxidantes	Cultivo hidropónico	Lote	Acumulación máxima de Cromo: 536 mg/kg peso seco	60 días	10 mg/L Cr(VI)	(Sinha, Pakshirajan, & Chaturvedi, 2014)
<i>Typha latifolia</i> (Cattails) y <i>Phragmites australis</i> (Caña común)	Hierba acuática Hierba perenne	Typhaceae Poaceae	NR	Humedal de flujo subsuperficial horizontal	Continuo	Máxima eficiencia de eliminación del 73%	17 meses	Aguas residuales sintéticas de curtiembre	(Calheiros, Rangel, & Castro, 2007)
<i>Vetiveria zizanioides</i> (Khas-khas)	Hierba perenne	Poaceae	NR	Cultivo hidropónico Humedal construido	Lote	77-78% para la capacidad de absorción de Cromo Acumulación máxima de Cromo: Tallo (28,3 g/kg) 89.29% de eficiencia de eliminación Acumulación de Cromo: Raíces 0,448 mg/kg (peso seco) Hojas de 0,241 mg/kg (peso seco)	100 días	5 – 20 mg/L NR	(V. Singh, Thakur, & Mondal, 2015) (Srisatit & Sengsai, 2003)
NR: No reportado									

4.1.3. Subproductos

Después de la bioacumulación del cromo, la biomasa de la planta cargada de metales pesados necesita ser adecuadamente dispuesta. Una de las estrategias de eliminación podría ser la pirólisis de la biomasa de la planta que se lleva a cabo en condiciones anaeróbicas y que como resultado produce un aceite fluido pirolítico y coque en la corriente del producto. El coque concentrado con metales pesados puede llegar a ser más utilizado en una fundición. Un estudio de reactor a escala piloto realizado por Koppolu, Prasad y Clements (2004). informó que se logró un porcentaje de recuperación de los diferentes metales (Ni, Zn, Cu, Co o Cr) en el carbón formado por la pirólisis y la gasificación de la biomasa vegetal hiperacumulador (Sinha et al., 2018).

La incineración bajo condiciones controladas, en la que cenizas con un alto contenido de metal se recupera, es otra opción disponible para la eliminación de dicha biomasa vegetal (Revathi, Haribabu, & Sudha, 2011). Además, los procesos de reducción de volumen, como el compostaje y la compactación de la biomasa acumulada del cromo se ha propuesto por (Shukla, Rai y Dubey (2009), como un posible tratamiento de biomasa postcosecha (Sinha et al., 2018).

En los últimos años, muchos estudios de investigación han tenido como objetivo la comprensión de los mecanismos de tolerancia, acumulación y captación del cromo por parte de los organismos acumuladores. Actualmente muchos experimentos de fitorremediación se han realizado a escala de laboratorio. Hasta ahora, la mayoría de estos se han llevado a cabo en un entorno hidropónico o en humedales construidos, alimentados con diferentes concentraciones de cromo, en condiciones ambientales controladas. (Sinha et al., 2018).

Estos resultados muestran una reducción significativa en la eliminación de la concentración del cromo hexavalente, pero están limitadas por el hecho de que las condiciones del laboratorio son bastante diferentes a la de los efluentes o suelos reales. (Sinha et al., 2018).

En sitios contaminados con cromo, muchos de los iones metálicos están presentes en formas insolubles, que hacen de este contaminante menos disponible (Sinha et al., 2018). Además, para mejorar la aplicabilidad de la fitorremediación en el tratamiento de las aguas residuales reales, las plantas autóctonas de cada sitio contaminado deben ser examinadas, para determinar cuáles son las mejores adaptadas para crecer en una región en particular y también sobrevivir bajo condición de estrés provocadas por el metal.

4.1.4. Impacto ambiental

La fitorremediación en sitios contaminados con cromo se ha convertido en un área de investigación en rápido crecimiento. El conocimiento de las plantas indígenas adecuadas, que puedan ser utilizadas en la biorremediación del cromo es particularmente limitado, y necesita ser más explorado. Uno de los aspectos clave es desarrollar plantas transgénicas con el fin de mejorar su tolerancia y la tasa de acumulación de las concentraciones relevantes en la remediación del cromo en el medio ambiente (Sinha et al., 2018).

Se necesita más investigación para entender la Inter conversión de las especies de cromo dentro del sistema de la planta y su localización después de la absorción, ya que esto desentrañaría la maquinaria metabólica completa y el conocimiento adquirido pueden ser utilizado para desarrollar organismos transgénicos más eficientes (Sinha et al., 2018). Por la regulación de los genes responsables de la captación del cromo, transporte y secuestro, o enzimas antioxidantes involucradas en los mecanismos de desintoxicación, el proceso se puede hacer más comercialmente viable.

4.2. Bioabsorción

Varios tipos de biomasas han sido investigados por investigadores como Vankar y Bajpai (2008) para su uso en el tratamiento de aguas residuales, específicamente para la remoción de metales, tales como las levaduras, las bacterias y los hongos (Mahmoud & Mohamed, 2015). Una de las biomasas más extendidas con muchos tipos disponibles para la biorremediación de metales a pH bajo es la levadura. La biomasa de la levadura es barata y fácilmente disponible. Además, de acuerdo con Villegas, Amoroso y De Figueroa (2005) las células de levadura conservan su capacidad para eliminar una amplia gama de metales en una amplia gama de condiciones externas (Mahmoud & Mohamed, 2015). En particular, son objetos de estudio convenientes para tales investigaciones de varios investigadores como Blackwell, Singleton y Tobin (1995), Brady y Duncan (1994), H. P. Ksheminska, Honchar, Gayda y Gonchar (2006), Kurtzman, Fell y Boekhout (2011), Muneer, Shakoori, Rehman y Shakoori (2007), Vinothkumar y Murugavelh (2010), Volesky y May-Phillips (1995), ya que se encontró que algunas cepas son capaces de crecer a altas concentraciones de cromo y que otras son capaces de adsorber o acumular cantidades significativas en las células y transformarlas en formas menos tóxicas (Mahmoud & Mohamed, 2015).

Una parte importante de los estudios sobre biosorción se basa en la inmovilización. La inmovilización es un proceso por el cual una célula entera o los metabolitos tales como las enzimas se unen a materiales poliméricos insolubles naturales o sintéticos tales como el alginato de calcio o la espuma de poliuretano. Generalmente es necesario proporcionar ventajas adicionales sobre las células suspendidas libremente. Esto incluye un manejo más fácil, que requiere menos sistemas complejos de separación, lo que permite el mantenimiento de una alta densidad de biomasa, los microorganismos pueden soportar un mayor estrés como el cambio en el pH y la temperatura. Microbios inmovilizados fueron probados en su eficiencia para la remoción de metales y una mayor oportunidad para la reutilización y la recuperación (Tsekova, Todorova, & Ganeva, 2010).

4.2.1. Modelos de absorción

Se han utilizado modelos de adsorción isotérmica en el tratamiento de aguas residuales, para predecir la capacidad de un determinado adsorbente para eliminar un contaminante hasta un valor de descarga específico. Cuando la masa del adsorbente y una corriente de residuos están en contacto por un tiempo suficientemente largo, se desarrollará el equilibrio entre la cantidad de contaminante absorbido y la cantidad que permanece en la solución. Para cualquier sistema en condiciones de equilibrio, la cantidad de material absorbido en el medio se puede calcular usando el balance de masa de la siguiente ecuación:

$$q_e = V \times \frac{C_0 - C_e}{m_s} \quad \text{Ecuación 1. Balance de masa}$$

Donde C_0 y C_e (mg/L) son las concentraciones iniciales y finales absorbidas en los matraces, respectivamente, V es el volumen de la solución (En litros) y m_s es la masa del adsorbente en seco usado (En gramos). (F.Y. Wang et al., 2010).

Las isotermas de adsorción son criterios importantes para optimizar el uso de adsorbentes ya que describen la naturaleza de la interacción entre el adsorbato y el adsorbente. Por lo tanto, el análisis de los datos de equilibrio obtenidos experimentalmente mediante ecuaciones teóricas o empíricas es útil para el diseño práctico y el funcionamiento de sistemas de adsorción.

4.2.1.1. Isoterma de Langmuir

La ecuación de Langmuir relaciona la cobertura de moléculas sobre una superficie sólida a la concentración de un medio por encima de la superficie sólida a una temperatura fija. Esta isoterma se basa en tres supuestos, a saber, la adsorción se limita a la cobertura monocapa, todos los sitios de la superficie son similares y sólo pueden acomodar un átomo adsorbido y la capacidad de una molécula para ser adsorbida en un sitio dado es independiente de la ocupación de las posiciones vecinas (Las moléculas adsorbidas no interaccionan entre sí). (Ahmad, Ahmad, & Pichtel, 2011).

4.2.1.2. Isoterma de Freundlich

La isoterma de Freundlich es una ecuación empírica. Esta ecuación es una de las isotermas más utilizadas para la descripción del equilibrio de adsorción (Gautam & Chattopadhyaya, 2016). La isoterma de Freundlich es capaz de describir la absorción de compuestos orgánico e inorgánicos en una gran variedad de absorbentes incluidos los bioabsorbentes.

4.2.2. Tipos de bioabsorción

4.2.2.1. Perlas de matrices de Biomasa/Polímero (BPMB)

El ácido algínico $(C_6H_8O_6)_n$ con una coloración de blanca a amarilla y con una textura de polvo fibroso heteropolisacárido se compone de dos tipos de ácido urónico: ácido α -L-glucurónico (G) y ácido β -D-manurónico (M) y se encuentra en muchas especies de algas, especialmente en el interior de las algas pardas como se muestra en la **Figura 11**.

Este polielectrolito carboxílico es soluble en soluciones acuosas y se precipita en la forma de un co acervato en presencia de iones metálicos multivalentes tales como Cr^{+6} , Ca^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} y Al^{3+} . La presencia de grupos carboxílicos en la estructura del alginato mejora la capacidad de adsorción del ion del metal (L. Singh, Pavankumar, Lakshmanan, & Rajarao, 2012). Finalmente, de acuerdo con Alluri-Hima, Reddy Ronda, Saradhi Settalluri y Singh Bondili (2007), Tiwari y Kathane (2013). el resultado es que el metal queda atrapado en las perlas como una estructura, estas perlas se despojan de dichos iones metálicos por desorción y por lo tanto pueden ser recicladas y reutilizadas para los ciclos subsiguientes (Mahmoud & Mohamed, 2015).

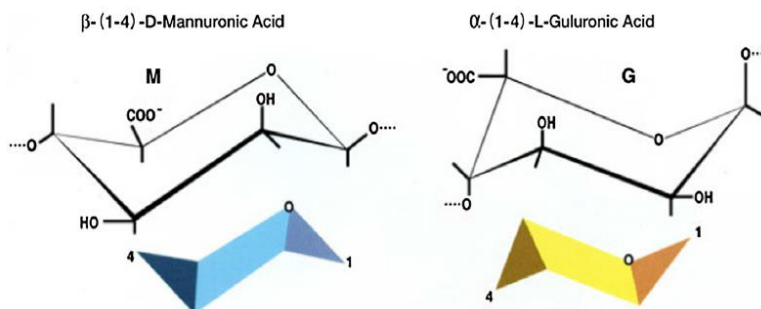


Figura 11. Estructura del Ácido algínico. (Mahmoud & Mohamed, 2015)

4.2.3. Cantidad de remoción

Las perlas de matrices de Biomasa/Polímero (BPMB) tienen la capacidad para eliminar iones de cromo en solución acuosa provenientes de los efluentes de aguas residuales de las curtiembres (**Tabla 14**). Además, estas matrices del BPMB poseen la capacidad para ser reciclada en condiciones experimentales controladas (Mahmoud & Mohamed, 2015).

Tabla 14. Características de las variables en la remoción del cromo hexavalente por medio de las perlas de matrices de biomasa/polímero. (Mahmoud & Mohamed, 2015).

Concentración de las perlas de matrices de biomasa/polímero	Concentración inicial de Cromo Hexavalente	Agitación	Temperatura	Tiempo	pH	Capacidad máxima de captación de Cr ⁺⁶	% de remoción	Referencia
0,1 gramos	200 ppm 100 mL	250 rpm	25°	2 horas	3,5 ± 0,02	154 mg/g	77%	(Mahmoud & Mohamed, 2015)

4.2.4. Subproductos

La reutilización de Las perlas de matrices de Biomasa/Polímero (BPMB) se estudió durante tres ciclos consecutivos. Las cuentas acumuladas después de cada ciclo se eluyeron utilizando 0.05 N de HNO₃ durante una hora en un agitador rotatorio (150 rpm). Luego las cuentas se lavaron con agua bidestilada tres veces hasta que el pH del lavado alcance 6-6.5 (Mahmoud & Mohamed, 2015). Esto proporciona un residuo de biomasa con el cromo hexavalente bioabsorbido que debe ser tratada posteriormente.

4.2.5. Impacto ambiental

Muchas técnicas convencionales, mencionadas por Alguacil et al. (2008), incluida la precipitación química, la separación por membrana, el intercambio iónico, la ósmosis inversa y

la extracción con diferentes solventes se han empleado para el tratamiento de efluentes industriales portadores de metales pesados tóxicos (Mahmoud & Mohamed, 2015). Sin embargo, estos métodos consumen grandes cantidades de energía y además grandes cantidades de reactivos químicos, haciéndolos procesos no amigables con el medio ambiente. Además, estos no son económicamente viables debido al alto costo de operación o dificultad en el tratamiento los desechos sólidos generados (Bahafid, Joutey, Sayel, & Ghachtouli, 2013; Durai & Rajasimman, 2011).

Estas restricciones han causado la búsqueda de métodos alternativos y tecnologías rentables para el secuestro de iones metálicos que conduzca a que estos se presenten a niveles aceptables en el medio ambiente. En cuanto a su simplicidad y características de alta eficiencia, incluso por una cantidad mínima de iones metálicos, los métodos biológicos como la desintoxicación microbiológica de las aguas residuales industriales se consideraran por Shakoori, Rehman y Riaz-UI-Haq (2004) como una tecnología con calidad superior (Mahmoud & Mohamed, 2015). Vankar y Bajpai (2008), han investigado varios tipos de biomasas para su utilización en el tratamiento de aguas residuales que tienen como finalidad la eliminación de metales pesados (Cromo hexavalente), como la levadura, las bacterias y los hongos (Mahmoud & Mohamed, 2015). Una de las biomasas más ubicuas disponibles para la biorremediación de metales a pH bajos son levaduras.

La biomasa de la levadura es económica y fácilmente disponible. Además, las células de la levadura conservan su capacidad para eliminar un amplio rango de metales en una amplia gama de condiciones externas de acuerdo con Villegas et al. (2005). En particular, las levaduras se han convertido en objeto de múltiples estudios por Blackwell et al. (1995), Brady y Duncan (1994), H. P. Ksheminska et al. (2006), Kurtzman et al. (2011) Muneer et al. (2007), S. Murugavelh (2010) y J. Wang y Chen (2006)., ya que se encontró que algunas cepas fueron capaces de crecer bajo grandes concentraciones de cromo y algunas también fueron capaces de adsorber o acumular cantidades significativas de cromo en sus células y transformarlo a su forma menos tóxicas (Mahmoud & Mohamed, 2015).

Una parte importante de los estudios sobre la biosorción se basa en la inmovilización La inmovilización es un proceso por el cual la célula entera o los metabolitos como las enzimas son atados a materiales poliméricos insolubles naturales o sintéticos como el alginato de calcio o la espuma de poliuretano. Este proceso es generalmente necesario y proporciona ventajas

adicionales sobre las células suspendidas libremente. Además, esto facilita un manejo más sencillo, ya que requiere sistemas de separación menos complejos, lo que permite una alta densidad de biomasa para mantenerse y así los microorganismos pueden soportar un mayor estrés en las condiciones como el cambio en el pH y la temperatura. Los microorganismos inmovilizados fueron probados en su eficiencia para la eliminación de metales y por proporcionar una mayor oportunidad de reutilización y recuperación (Tsekova et al., 2010).

4.3. Microorganismos

Muchos microorganismos son capaces de eliminar el cromo hexavalente de aguas residuales, descrito en varias investigaciones realizadas por Badar, Ahmed, Beswick, Pattanapitpaisal, & Macaskie, (2000), Baldrian (2003), Campos, Martinez-Pacheco y Cervantes (1995), Czako-Vér, Batiè, Raspor, Sipiczki, y Pesti (1999), Gönül Dönmez y Koçberber (2005), Dursun, Uslu, Cuci, y Aksu (2003), Jianlong, Zeyu y Xuan (2004), Nepple, Kessi y Bachofen (2000), Saxena, Levin, y Firer (2000), Srinath, Verma, Ramteke y Garg (2002), P. C. Wang et al. (1989), Zouboulis et al. (2004). Estos microorganismos han desarrollado una variedad de mecanismos para eliminar este metal, como adsorción a la superficie celular, transporte al interior de la célula, acumulación intracelular o reducción a cromo no tóxico o cromo trivalente. El proceso de bioacumulación del cromo hexavalente podría ser un sistema eficaz y útil en el tratamiento de aguas residuales para la desintoxicación y eliminación de cromo hexavalente soluble. Sin embargo, varios autores como Ram, Bajpai, y Parwana (1999), Stasinakis et al. (2003) han informado que altas concentraciones de cromo hexavalente producen una reducción en la actividad microbiana del lodo activado (Fernández, Viñarta, Bernal, Cruz, & Figueroa, 2018)

Los métodos biológicos que implican la desintoxicación microbiana del cromo hexavalente son económicos, seguros y sostenibles de acuerdo con Eccles (1995), Shakoori, Makhdoom y Haq (2000) y también son métodos libres de problemas residuales de contaminación. Muchas especies bacterianas poseen actividad de la enzima cromato reductasa, donde esta convierte el cromo hexavalente que es altamente tóxico y soluble a la forma trivalente del cromo que es menos tóxica y que tiene una solubilidad mucho menor; Por esto la reducción por las enzimas proporciona un medio de biorremediación del cromato según C. H. Park, Keyhan, Wielinga, Fendorf y Matin (2000). En los últimos años, las cromatas reductasas han suscitado un enorme interés entre los distintos investigadores de todo el mundo debido a su papel central en la eliminación de la toxicidad del cromo y su uso potencial en la biorremediación/biocatálisis

(Ackerley et al., 2004). Como resultado de dichas investigaciones se ha logrado el aislamiento de especies bacterianas con cromato reductasa, su caracterización y su uso en la reducción de Cromo hexavalente a Cromo trivalente para desarrollar un proceso relativamente amigable con el medio ambiente alternativo a los métodos convencionales (Fernández, Viñarta, Bernal, Cruz, & Figueroa, 2018)

4.3.1. Mecanismos de resistencia

La mayoría de las especies microbianas son sensibles al cromo hexavalente, pero algunas especies son resistentes y pueden tolerar altos niveles de cromato. En bacterias, la resistencia al Cr (VI) es mayoritariamente transmitida por los plásmidos, mientras que los genes del cromo (VI) reductasa se encuentran tanto en los plásmidos como en el cromosoma principal. Los mecanismos mejor caracterizados de acuerdo con Ramírez-Díaz et al. (2008). comprenden el eflujo de iones cromatos del citoplasma celular y la reducción de cromo hexavalente a trivalente. Los aislamientos bacterianos sensibles y resistentes al cromato son capaces de reducir el cromo hexavalente, cuya capacidad puede estar relacionada con la participación de la actividad de la cromato-reductasa. Sin embargo, de acuerdo con Thacker, Parikh, Shouche y Madamwar (2006) muchos organismos poseen resistencia al cromato a partir de la presencia de un mecanismo eficaz de flujo de salida (Fernández, Viñarta, Bernal, Cruz, & Figueroa, 2018). Se han descrito varios mecanismos para dar cuenta de la resistencia bacteriana al cromato. Estos incluyen los siguientes:

- Capacidad para regular los mecanismos de captación, como el sistema de lanzadera de captación del sulfato que está involucrado en la acumulación celular inicial (Brown et al., 2006).
- Capacidad extracelular para reducir el cromo hexavalente a trivalente, que luego se elimina fácilmente mediante reacciones con grupos funcionales en la superficie de las células bacterianas (Ngwenya & Chirwa, 2011).
- Capacidad para reducir el cromo hexavalente a trivalente en la membrana celular, generalmente precedida por la adsorción del cromo hexavalente a grupos funcionales que se encuentran en la superficie de la célula bacteriana (Opperman & Van Heerden, 2008; Tahri Joutey, Bahafid, Sayel, Ananou, & El Ghachtouli, 2014).
- Reducción intracelular de cromo hexavalente a trivalente y salificación del cromo trivalente al exterior de las células. La reducción intracelular del Cr (VI) mantiene la

concentración citoplásmica del metal baja y facilita la acumulación de cromato al medio extracelular en la célula.

- Capacidad para contrarrestar el estrés oxidativo demostrado por Ackerley et al. (2006), y Cervantes (2007). producido por el cromato e inducido por las enzimas activadoras que están implicadas en la eliminación de ROS (Por ejemplo, catalasa, superóxido dismutasa) (Fernández, Viñarta, Bernal, Cruz, & Figueroa, 2018).

Flora (2009) informó que las enzimas antioxidantes y que los antioxidantes no enzimáticos (por ejemplo, la vitamina C y E, los carotenoides, los antioxidantes tiol y los flavonoides) son conocidos por contrarrestar el efecto de ROS (Fernández, Viñarta, Bernal, Cruz, & Figueroa, 2018). Estos antioxidantes son conocidos por difundir los radicales libres y limitar el riesgo de estrés oxidativo. A nivel celular y molecular, los antioxidantes inactivan las ROS, y en bajas concentraciones inhiben o retrasan los procesos oxidativos al interrumpir la reacción en cadena de los radicales. Los antioxidantes también producen quelación a los iones metálicos responsables de generar ROS.

- Presencia de un sistema de eflujo, que es el mecanismo más común de resistencia a iones metálicos bacterianos controlados por plásmidos.
- Reparación especializada investigada por Cervantes (2007), Hu, Brodie, Suzuki, McAdams y Andersen (2005) del daño en el ADN por enzimas de respuesta SOS (RecA, RecG, RuvAB) (Fernández, Viñarta, Bernal, Cruz, & Figueroa, 2018)
- Según Brown et al. (2006), la capacidad para regular la absorción de hierro, que puede servir para secuestrar hierro y evitar la generación de radicales hidroxilos altamente reactivos a través de la reacción de Fenton (Fernández, Viñarta, Bernal, Cruz, & Figueroa, 2018)

Los mecanismos mejor caracterizados comprenden eflujo de iones cromatos del citoplasma celular, reducción de Cr (VI) a Cr (III) y captación de cromo.

4.3.2. Reducción de cromato

Las bacterias reducen el cromo hexavalente por medios químicos (indirectos) o enzimáticos (directos). La reducción química del cromo hexavalente involucra compuestos como la cisteína, el glutatión, el sulfito y los tiosulfatos de acuerdo con Donati, Oliver y Curutchet (2003). La reducción enzimática del cromo hexavalente según la investigación Ramírez-Díaz et al. (2008),

se logra por reductasas solubles y ligadas a la membrana que existen en una amplia gama de microorganismo aeróbicos, bacterias facultativas y anaeróbicas En condiciones anaeróbicas, de acuerdo con Somasundaram, Philip y Bhallamudi (2009) la reducción biológica es lenta, por lo que la reducción abiótica por Fe (II) o por sulfuro de hidrógeno tiende a ser el proceso predominante. La reducción microbiana de acuerdo con Puzon et al. (2002). solo se vuelve cinéticamente relevante en condiciones aeróbicas. En bacterias anaeróbicas, la reducción del cromato generalmente ocurre en presencia de enzimas ligadas a la membrana. Por otro lado, las enzimas que reducen el cromato se localizan como proteínas citosólicas solubles en la mayoría de las bacterias aeróbicas (Fernández, Viñarta, Bernal, Cruz, & Figueroa, 2018)

La reducción del cromato no se considera típicamente como un mecanismo de resistencia de acuerdo con Cervantes y Silver (1992), por lo tanto, la reducción de cromato y la resistencia se consideran como procesos independientes según T. Verma, Garg y Ramteke (2009). (Fernández, Viñarta, Bernal, Cruz, & Figueroa, 2018)

4.3.3. Captación de cromo hexavalente

La bioacumulación incluye todos los procesos responsables de la absorción de los iones metálicos disponibles por las células vivas. Incluye la biosorción y la acumulación intracelular y los mecanismos de bio-precipitación (Tripathi & Garg, 2013). Los iones de cromo hexavalente pueden quedar atrapados en las estructuras celulares y posteriormente ser bioadsorbidos en los sitios de unión en los mismos. Tal absorción no requiere energía y se denomina biosorción o absorción pasiva. El cromo hexavalente también penetra en las membranas celulares de forma tal que requiere la entrada de energía metabólica. Según Iyer et al. (2004), tal transmisión de membrana se denomina captación activa. Los modos activo y pasivo de captación de metal pueden conducir a la bioacumulación del metal absorbido (Tripathi & Garg, 2013).

4.3.4. Actinobacterias

4.3.4.1. Características generales del *phylum*

El *phylum* actinobacteria constituye uno de los filos más diversos e importantes dentro del dominio bacteria, sobre la base de su posición en su rama de ARNr 16S del árbol filogenético. El grupo abarca seis clases, 19 órdenes, 50 familias y 221 géneros, aunque nuevos taxones se siguen descubriendo (Goodfellow, M., Kampfer, P., Busse, H.J., Trujillo, M.E., Suzuki, 2012).

Las actinobacterias son organismos aerobios Grampositivos o Gram-variables, anaerobios facultativos o anaerobios, que tienen una pared celular rígida que contiene ácido murámico. La mayoría de ellos son quimio-organotróficos y miembros independientes del phylum, que fueron universalmente reconocidos como organismos con un alto contenido de G + C (contenido de guanina y citosina), sin embargo, este paradigma fue recientemente abolido desde que se tiene conocimiento acerca de las actinobacterias de aguas dulces abundantes y cosmopolitas, que presentan un bajo contenido de G + C en sus genomas (Ghai, McMahon, & Rodriguez-Valera, 2012).

El phylum incluye organismos fenotípicamente diversos que exhiben una amplia variedad de morfologías que van desde cocos a la producción altamente diferenciada de micelios y esporas que son mecanismos que son ventajosos para la dispersión a larga distancia. El taxón exhibe una distribución cosmopolita, con miembros ampliamente distribuidos en ecosistemas acuáticos y terrestres (Goodfellow et al., 2012).

Especialmente en el suelo, son organismos importantes, ya que son los mediadores de la producción de materia orgánica del suelo. Diferentes estilos de vida se presentan en las actinobacterias, saprófitas de vida libre, actinobacterias acuáticas y del suelo, así como comensales de plantas, las simbioses fijadoras de nitrógeno, los habitantes del tracto gastrointestinal, y los patógenos animales y vegetales se cuentan entre este grupo (Fiedler et al., 2005; Goodfellow et al., 2012). Hoy en día, sus miembros están considerados entre los colonizadores más exitosos de los ambientes en las biosferas más extremas, en contraposición a lo percepción tradicional de las actinobacterias como habitantes de suelos autóctonos y organismos de agua dulce.

Las actinobacterias exhiben diversas propiedades fisiológicas y metabólicas tales como la producción de enzimas extracelulares y la formación de una amplia variedad de metabolitos secundarios (Goodfellow et al., 2012). De hecho, los miembros de la orden Actinomycetales, específicamente el género *Streptomyces*, siguen siendo la fuente más rica de productos naturales, incluyendo antibióticos clínicamente útiles, anti metabolitos, y agentes antitumorales en las investigaciones de Bérdy, (2005), Olano, Méndez y Salas (2009). El orden de los Actinomycetes según investigaciones de Bérdy (2005). produce alrededor del 45% de todos los metabolitos secundarios bioactivos microbianos, siendo producido el 80% de estos compuestos por el género *Streptomyces* (Goodfellow et al., 2012).

Las actinobacterias también producen moléculas no antibióticas que exhiben bioactividad, como inhibidores enzimáticos, inmunosupresores, Fito toxinas, biopesticidas, biosurfactantes, nanopartículas, probióticos y enzimas involucradas en la degradación de polímeros complejos (Manivasagan, Venkatesan, Sivakumar, & Kim, 2013).

Esta versatilidad en la producción de metabolitos secundarios es una herramienta importante para la industria farmacéutica, médica y biotecnológica como la biorremediación.

4.3.4.2. Géneros de actinobacterias prometedoras para la biorremediación de metales pesados

El estrés generado por los metales pesados es un factor ambiental clave que determina la estructura y función de las comunidades microbianas (Hemme et al., 2010). Dicha estructura se puede evaluar a través de métodos de cultivo dependientes o independientes, pero ambos métodos presentan limitaciones. De acuerdo con Handelsman (2005), los microorganismos cultivables representan sólo el 0,1% al 1% de la población microbiana total, mientras que los métodos de cultivo independientes no proporcionan información sobre el estado fisiológico de las fracciones no cultivables. (Alvarez et al., 2017a).

Según Ellis et al. (2003), el recuento de placas parece ser una técnica más apropiada para detectar el efecto de los metales sobre las bacterias del suelo que los métodos de cultivo independientes. Se encontró que la contaminación por metales pesados no tiene un impacto significativo en la diversidad genética, pero afecta las condiciones fisiológicas (Alvarez et al., 2017a).

En este sentido, Margesin et al. (2011) determinó que la fracción fisiológicamente activa en sitios contaminados con metales pesados no sólo estaba representada por Proteobacterias (como otros investigadores han indicado), sino también por las actinobacterias. Resultados similares fueron encontrados por Oliveira y Pampulha, (2006) (Alvarez et al., 2017a).

El análisis cuantitativo de las poblaciones microbianas en el suelo a través de los números muestra una marcada disminución de los diferentes grupos de microorganismos para muestras de suelo contaminado, en comparación con las muestras no contaminadas.

Sin embargo, las actinobacterias mostraron menos sensibilidad que otras bacterias heterotróficas cultivables y bacterias a simbióticas fijadoras de nitrógeno. Los métodos dependientes de cultivo han permitido el aislamiento y la caracterización de más de 35 géneros de actinobacterias tolerantes a los metales pesados como se muestra en la **Tabla 15**.

Tabla 15. Cepas útiles de *Streptomyces* en la biorremediación del cromo VI (Alvarez et al., 2017a).

Metal	Cepa <i>Streptomyces</i>	Aislamiento de la muestra	Mecanismo	Referencia
Cr (VI)	3M	Suelo contaminado con cromato	Reducción	(Das, S. & Chandra, 1990)
	R22	Muestras de sedimentos del río Salí, Tucumán, Argentina	Bioacumulación	(Amoroso et al., 2000)
	R25			
	<i>S. thermocarboxydus</i> NH50	Suelo contaminado por fuga de tambores de los efluentes de acabados metálicos, Lyon, Francia	Reducción por agentes presentes en el sobrenadando	(Desjardin et al., 2003)
	C35	Muestras de sedimentos del embalse de El Cadillal, Tucumán, Argentina	Descarga	(Polti et al., 2007)
	M40	Planta de filtración de cobre, Tucumán, Argentina	Reducción	(Polti et al., 2007)
	M46			
	MC2	Planta de caña de azúcar	Reducción	(Polti et al., 2007)
	MC3			
	MC1	Planta de caña de azúcar	Reducción /Bioacumulación	(Polti et al., 2010; Polti et al., 2007; Polti et al. 2011a; Polti et al. 2011b)
	<i>S. rimosus</i>	ND	Biosorción	(Chergui et al., 2007)
	MS2	Sedimentos marinos	Reducción	(Mabrouk, 2008)
	<i>S. griseus</i> NCIM 2020	Colección Nacional de Microorganismos Industriales, Pune, India	Reducción	(Poopal & Laxman, 2009)
	VITSVK9	Sedimento marino, Bengala, India	Biosorción	(Saurav & Kannabiran, 2011)
	RSF17	Salinas, Punjab, Pakistán	Reducción	(Javaid & Sultan, 2013)
	CRF14			
	<i>S. matansis</i> BG5			
	<i>S. vinaceus</i> CRF2			
<i>S. pulcher</i> CRF17				
<i>S. griseoincarnatus</i> SCF18				
<i>S. violaceoruber</i> LZ-26-1	Lanzhou Ilega del Río Amarillo, Gansu, China	Reducción	(Y. Chen et al., 2014)	
<i>S. werraensis</i> LD22	Heces de pollo y cabra	Biosorción	(Latha et al., 2015)	

Aunque el filo de Actinobacteria comprende seis clases, los microorganismos tolerantes a los metales sólo se han detectado en la clase de Actinobacterias, excepto para dos cepas del género

Acidimicrobium, pertenecientes a la clase *Acidimicrobiia*. (Mangold, Potrykus, Björn, Lövgren, & Dopson, 2013).

Las especies *Frankia*, pertenecientes a la orden *Frankiales*, son ambientalmente bacterias relevantes cuyo potencial podría explotarse en la regeneración de vegetación de ecosistemas perturbados (Bélanger, Beaudin, & Roy, 2011). En esto contexto, la tolerancia de *Frankia* a varios metales pesados como Cd (II), Co (II), Cu (II), Cr (VI), Ni (II) y Zn (II) se ha demostrado (Bélanger et al., 2011; Rehan et al., 2014; Wheeler, Hughes, Oldroyd, & Pulford, 2001).

Dentro del orden *Corynebacteriaceae*, siete géneros tolerantes a los metales pesados han sido descritos, pertenecientes a cinco familias, los más importantes de los cuales son *Corynebacterium*, *Mycobacterium*, *Nocardia* y *Rhodococcus*. Hay varios informes sobre cepas de *Corynebacterium* tolerantes a los metales pesados; por ejemplo, *Corynebacterium kutscheri* FL108Hg, aislada del agua y de sedimentos de alcantarillado de las industrias químicas aliadas en Nigeria, es resistente al Cd (II), Co (II), Cr (VI), Hg (II) y Ni (II) (Oyetibo, Ilori, Adebusoye, Obayori, & Amund, 2010). Varias múltiples cepas resistentes a los metales pertenecientes a *Nocardia* y *Rhodococcus* fueron aisladas de la misma localización. Otras cepas resistentes a los metales de *Rhodococcus*, también se aislaron en todo el mundo, de sitios altamente contaminados y de sedimentos antárticos (Lo Giudice, Casella, Bruni, & Michaud, 2013).

Micrococcales es el orden que presenta la mayor diversidad dentro del phylum Actinobacteria. Se ha encontrado cepas resistentes a los metales pesados en nueve de las quince familias que pertenecen a este orden (Alvarez et al., 2017a). Dentro del grupo, *Arthrobacter* es el segundo género más importante, después de *Streptomyces*, en relación con la tolerancia a los metales pesados y su posible uso en la biorremediación. El uso de células vivas, de biomasa no viable, de extractos libres de células e incluso de productos como Exopolysaccharides (Sustancias poliméricas extracelulares) fue evaluado por varios autores (Alvarez et al., 2017a). Las características especiales del crecimiento en las *Arthrobacter* las convierten en un modelo para estudios genéticos y para su aplicación en procesos de biorremediación.

La prevalencia ambiental de los organismos *Arthrobacter* puede deberse a su capacidad para sobrevivir largos períodos bajo condiciones estresantes, tales como inanición, desecación, cambios de temperatura, radicales de oxígeno y productos químicos tóxicos, incluyendo los metales pesados conforme a la investigación de Henne, Nakatsu, Thompson y Konopka, (2009),

Henne et al. (2009) (Alvarez et al., 2017a). La resistencia al Cr (VI) ha sido observado en varias cepas de *Arthrobacter*, la mayoría aisladas de las matrices contaminadas por cromo. *Arthrobacter rhombi-RE* fue aislada de un sitio contaminado con cromo en la investigación de F.A.O. Camargo, Bento, Okeke y Frankenberger (2004). Esta cepa podría reducir el Cr (VI) a través de una actividad reductasa asociada con el extracto libre de células. La actividad fue potenciada por NADH y Ca (II), pero inhibida por otros cationes divalentes como Hg (II), Cd (II), Ba (II) y Zn (II). El extracto sin células que contiene la enzima fue exitosamente inmovilizado en diferentes matrices, e incluso se utilizó con flujo continuo (Elangovan et al., 2010).

En vista del número de cepas encontradas con capacidad para reducir cromo, se han realizado varios estudios para determinar el origen molecular de estas características. Patra et al. 2010 encontraron una enzima cromo reductasa en *Arthrobacter aurescens* MM10 casi idéntica a otra encontrada en *E. coli*, aunque sus actividades fueron significativamente diferentes, lo que indica que la reducción de Cr (VI) podría estar influenciada por la presencia de otros elementos genéticos.

Un mecanismo diferente resistente a Cr (VI) ha sido descrito por Henne et al. (2009) para *Arthrobacter sp.* FB24. Esta cepa extruye cromo a través de una proteína de transporte ChrA, regulada por genes involucrados en un sistema de transducción de señales (Proceso por el que una célula convierte una determinada señal o estímulo exterior, en otra señal o respuesta específica).

Debido a sus diversas aplicaciones biotecnológicas, el género más importante dentro del phylum Actinobacteria es *Streptomyces*, y esto no es una excepción con respecto a la biorremediación de pesados metales (**Tabla 15**). El estudio de *Streptomyces* para la biorremediación incluye el uso de células metabólicamente activas, sus productos y su biomasa muerta. Las altas concentraciones de metales pueden no ser compatibles con algunos sistemas vivos, por lo tanto, utilizar productos o biomasa como adsorbentes puede ser una buena alternativa. En este sentido, Chergui et al. (2007) informaron el uso de la biomasa de *S. rimosus* obtenida después de la producción de antibióticos para eliminar con éxito varios metales divalentes, individuales y mezclados.

Polti et al. (2007a) han evaluado la resistencia a Cr (VI) en cepas de *Streptomyces* y detectado mayor separación específica de Cr (VI) por cepas aisladas de áreas contaminadas comparadas

con los que se encuentran aisladas de sitios no contaminados, podría establecer entonces una relación entre las condiciones ambientales y respuestas adaptativas. Por otra parte, *Streptomyces* sp. MC1, aislada de una planta de caña de azúcar cultivada en una zona contaminada, fue capaz de reducir el Cr (VI) en muestras de suelo y medio líquido mínimas (Polti et al. 2011; Polti et al. 2009). Esta capacidad se ha atribuido al efecto de una enzima intracelular o ligada a la membrana, que utilizan NADH como electrón donante (A. Polti et al., 2010).

4.3.4.3. Enfoque de microorganismos "Diseñados"

Los microorganismos genéticamente modificados (GEM) son organismos cuyo material genético ha sido alterado utilizando la tecnología del ADN recombinante para generar una cepa eficiente de biorremediación para el suelo, el agua y los lodos activados en la descontaminación de una amplia gama de contaminantes químicos de acuerdo con Saylor y Ripp (2000). Este tipo de biotecnología ofrece la ventaja de construir cepas microbianas que pueden soportar situaciones estresantes adversas y pueden usarse como biorremediadores en condiciones ambientales complejas. Una lista de bacterias genéticamente modificadas seleccionadas para la eliminación del cromo se presenta en la **Tabla 16** (Dixit et al., 2015).

Tabla 16. Bacterias genéticamente diseñadas para la remoción del cromo. (Dixit et al., 2015)

Metal pesado	Concentración Inicial (ppm)	Eficiencia de remoción (%)	Bacterias genéticamente diseñadas	Gen expresado	Ref.
Cr ⁺⁶	1,4-1000	100	<i>Methylococcus capsulatus</i>	CrR	(Hasin et al., 2010)

4.3.5. Cantidad de remoción

En la **Tabla 17** se realiza un análisis de la cantidad de remoción de cromo hexavalente que exhiben algunos microorganismos y que podrían ser cepas útiles en la remediación de aguas residuales industriales.

Tabla 17. Bioremediación del cromo hexavalente usando distintas bacterias. (Renitta et al., 2018).

No.	Nombre del organismo	Sitio de aislamiento del organismo	Mecanismo de remoción del cromo	Concentración inicial de Cr (VI)	pH y Temperatura óptimos	% de remediación	Tiempo (Horas)	Referencia
1	<i>B. coagulans</i>	Suelo contaminado con descarga de desechos provenientes de la industria de galvanoplastia.	Biotransformación.	26 mg*L ⁻¹ .	7. NA.	100%	72 H	(Philip et al., 1998)
2	<i>B. circulans</i>	Efluente de curtiembre tratado.	Biosorción, Bioacumulación.	50 mg*L ⁻¹ .	NA.	69%	24 H	(Srinath et al., 2002)
3	<i>B. megaterium</i>	Efluente de curtiembre tratado.	Biosorción, Bioacumulación.	50 mg*L ⁻¹ .	NA.	64%	24 H	(Srinath et al., 2002)
4	<i>B. coagulans</i> (Células vivas)	Efluente de curtiembre tratado.	Biosorción.	50 mg*L ⁻¹ .	NA.	47,6%	24 H	(Srinath et al., 2002)
5	<i>B. coagulans</i> (Células muertas)	Efluente de curtiembre tratado.	Biosorción.	50 mg*L ⁻¹ .	NA.	79,8%	24 H	(Srinath et al., 2002)
6	<i>Bravibacterium sp.</i> CrT-12 (Células vivas)	Efluente de curtiembre.	Reducción.	100 mg*L ⁻¹ .	NA.	100%	72 H	(Faisal & Hasnain, 2004)
7	<i>Arthrobacter oxydans</i>	Roca de basalto proveniente del sitio contaminado.	Reducción.	35 mg*L ⁻¹ .	NA.	100%	10 d	(Asatiani et al., 2004)
8	<i>Providencia sp.</i>	Sitio industrial químico contaminado con cromo.	Reducción.	400 mg*L ⁻¹ .	7 37°C	99,3%	NA	(Thacker et al., 2006)
9	<i>Acinetobacter sp.</i>	Efluente de curtiembre.	Reducción.	100 mg*L ⁻¹ .	NA.	67%	24 H	(Srivastava et al., 2007)
10	<i>Pannonibacter phragmitetus</i>	Sitio industrial donde se realiza aleaciones de acero.	Reducción.	462 mg*kg ⁻¹ .	NA.	97,8%	10 d	(Chai et al., 2009)
11	<i>Enterococcus casseliflavus</i>	Efluente de curtiembre.	Biosorción.	800 mg*L ⁻¹ .	7,0 – 7,5 35 – 45°C	NA	NA	(Saranraj et al., 2010)
12	<i>Acinetobacter junii</i>	Mina de cromita.	Reducción.	54 mg*L ⁻¹ .	9 37,5°C	99,95%	12 H	(Pulimi et al., 2012)

13	<i>Corynebacterium paurometabolum</i>	Adquirido del banco de colección de cultura	Biosorción, Bioreducción.	4 mg*L ⁻¹ .	2	55%	2 H	(Prabhakaran et al., 2016)
14	<i>Cellulosimicrobium funkei strain AR</i>	Suelo contaminado con un efluente de la industria del cuero.	Biosorción, Bioacumulación & Reducción.	250 mg*L ⁻¹ .	7,0 35°C	80,43%	120 H	(Karthik et al., 2016)
15	<i>Ochrobactrum sp.</i>	Suelo alrededor de la industria de galvanización.	Reducción.	300 mg*L ⁻¹ .	7,0 30°C	96,5%	NA	(C. Y. Chen et al., 2016)
16	<i>Pseudomonas stutzeri L1</i>	Muestras de aceite crudo.	Biosorción, Bioreducción.	100-1000 mg*L ⁻¹ .	7,0 37°C	97%	24 H	(Sathishkumar et al., 2016)
17	<i>Acinetobacter baumannii L2</i>	Muestras de aceite crudo.	Biosorción, Bioreducción.	1000 mg*L ⁻¹ .	8 37°C	99,58%	24 H	(Sathishkumar et al., 2016)

4.3.5.1. Biosorción del cromo hexavalente

La biosorción es un proceso químico pasivo, rápido y reversible entre las especies metálicas (sorbato) y el material biológico (biosorbente) de acuerdo con Ahluwalia y Goyal (2007). Este es un proceso pasivo e independiente de la actividad celular llevada a cabo por microorganismos ya sean activos o inactivos. El uso de biomasa muerta tiene ventajas sobre las células vivas, ya que con estas no es necesario agregar nutrientes, es inmune a la toxicidad o a condiciones operativas adversas y por último la recuperación de los metales es más fácil mediante tratamientos que permitan la regeneración de la biomasa y esta pueden obtener de forma más económica, como un producto de desecho industrial (Fernández, Viñarta, Bernal, Cruz, & Figueroa, 2018)

Sin embargo, las células vivas pueden presentar una amplia variedad de mecanismos para la acumulación de metales tales como el transporte, la formación de complejos extracelulares y la precipitación. Estos procesos no son exclusivos y pueden involucrar mecanismos fisicoquímicos y metabólicos de captación que también pueden contribuir al proceso según Ahluwalia y Goyal (2007). La recuperación de metales en procesos en donde se utilizan células vivas puede ser difícil, especialmente si fueron compartimentadas o internamente precipitadas (Fernández, Viñarta, Bernal, Cruz, & Figueroa, 2018)

La importancia de usar microorganismos como biosorbentes se debe a la alta relación superficie/volumen y al bajo costo para producir la biomasa.

La pared celular microbiana proporciona integridad estructural y ofrece muchos grupos funcionales (tales como carboxilato, hidroxilo, amino y fosfato) que puede unir iones de metales pesados de acuerdo con Scott y Karanjkar (1992). Después de eso, la sorción activa en la célula demanda un consumo de energía. La presencia de proteínas citoplasmáticas de unión a los metales también está asociado con el segundo proceso según Doble y Kumar (2005). En los hongos, los grupos carboxilo, fosfato, amina, amida y alcano están involucrados en la unión del cromo (Ahluwalia & Goyal, 2010). Sustancias como la quitina y el quitosano presentes en la pared celular del hongo *Rhizopus arrhizus* también están involucradas en la absorción del cromo según la investigación de Ismael, Rodríguez, Gutiérrez y Moctezuma (2004). (Fernández, Viñarta, Bernal, Cruz, & Figueroa, 2018)

4.3.5.2. Bioacumulación del cromo hexavalente

Diferentes investigadores resumieron los resultados logrados utilizando bacterias, hongos, algas y otras biomasas derivadas de plantas según su capacidad para incorporar activamente metales que provienen de soluciones acuosas en sus células de acuerdo con investigaciones realizadas por Cheung y Gu (2007), Chojnacka (2010), Gavrilescu (2004), J. Wang y Chen (2009). La absorción del metal por parte de los microorganismos depende de la concentración inicial de metal y del tiempo de contacto. Es un mecanismo dependiente del metabolismo que ocurre solo en las células vivas y requiere energía para el transporte del cromo hexavalente a través de la membrana en las células (Fernández et al., 2018).

Sin embargo, la principal limitación es la inhibición del crecimiento celular cuando la concentración de metal es alta de acuerdo con G. Dönmez y Aksu (1999). La comprensión del mecanismo por el que algunos microorganismos acumulan el cromo hexavalente es determinante para el desarrollo de procesos de concentración, eliminación y recuperación de soluciones contaminadas (Fernández et al., 2018).

Ksheminska et al. (2008) sugirió que los compuestos de cromo hexavalente (Análogos a los aniones SO_4^{2-} y PO_4^{2-}) Ingresan a las células a través de canales aniónicos que presentan estados no selectivos y oxidativos sensibles a través de un mecanismo de difusión facilitada. Las membranas celulares a menudo son impermeables al cromo trivalente), posiblemente porque se forman complejos debido a su baja solubilidad (Fernández et al., 2018).

4.3.5.3. Biotransformación del cromo hexavalente

La biotransformación del cromo hexavalente se considera como un mecanismo de desintoxicación porque la forma trivalente es más estable y menos tóxica que el cromo hexavalente (Fernández et al., 2018). Algunos estudios recientes informaron que la actividad de la cromatina reductasa extracelular está presente en el sobrenadante de los cultivos microbianos (Dey & Paul, 2012; Rath et al. 2014). En las bacterias (incluidas *Pseudomonas*, *Bacillus* y *Arthrobacter*), la reducción enzimática del cromo hexavalente podría estar relacionada con las proteínas citosólicas solubles o las enzimas de la membrana celular insolubles (Thatoi et al., 2014a; Viti, Marchi, Decorosi, & Giovannetti, 2014). De hecho, diferentes enzimas cromato reductasas (ChrR, YieF, NemaA y LpDH) fueron encontradas en la fracción citoplasmática (soluble) o unidas a la membrana que cataliza la reacción bajo condiciones aeróbicas o anaeróbicas (o a veces ambas).

4.3.6. Impacto ambiental

La remediación bacteriana del cromo se caracteriza por ser rápida, económica, sin la presencia de químicos y por ser el proceso que requiere menos energía mediante la utilización de cepas bacterianas nativas, no peligrosas. Dichas bacterias se usan principalmente debido a que se ha demostrado que son los microorganismos más potentes para convertir el cromo hexavalente en trivalente, que es su forma menos tóxica de acuerdo con Badar et al. (2000) y Kanmani, Aravind, y Preston (2012). Tanto las bacterias gramnegativas como las grampositivas han demostrado su capacidad de eliminación del cromo hexavalente mediante biosorción o biotransformación (Fernández et al., 2018).

La *Bacillus coagulans*, aislada de los desechos contaminantes de una industria de galvanización redujo el cromo hexavalente mediante el uso de una enzima soluble y del malato como donador externo de electrones según Philip et al. (1998). La notable capacidad de biosorción de la *B. circulans*, ha sido informada (34,5 mg Cr g⁻¹ de peso seco), así como también de la *B. megaterium* (32,0 mg Cr g⁻¹ de peso seco) y la *B. coagulans* (39,9 mg Cr g⁻¹ de peso seco) por Srinath et al., (2002) (Fernández et al., 2018).

Además, la capacidad de biosorción de células vivas y muertas de *B. coagulans* y *B. megaterium* fue analizada mediante un comparativo, dando como resultado que las células muertas resultaron ser más efectivas en el proceso de biosorción de cromo. Células vivas de *B. coagulans* adsorbieron 23,8 mg de Cr g⁻¹ de peso seco, mientras que las células muertas adsorbieron 39,9 mg de Cr g⁻¹ peso seco. Se obtuvieron resultados similares en caso de la *B. megaterium* (15,7 y 30,7 mg Cr g⁻¹ de peso seco de células vivas y células muertas, respectivamente).

El mejor rendimiento de la biomasa inactiva/muerta en comparación con las células vivas se debe a la susceptibilidad de estas a los efectos tóxicos de los iones metálicos que pueden conducir a la muerte celular durante el proceso de eliminación de metal.

En algunos experimentos realizados por Aravindhan, Madhan, Rao, Nair y Ramasami (2004), Asatiani et al. (2004), con células intactas y extractos libres de células de *Arthrobacter sp.* y *Bacillus sp.*, se encontró que la resistencia al cromo hexavalente de la *Bacillus sp.* era inferior en comparación con la de la *Arthrobacter sp.* en términos de su capacidad reductora (Fernández et al., 2018).

4.4. Algas

La biorremediación utilizando algas para eliminar contaminantes del agua, ha sido bien estudiada en los últimos 40 años por autores como Fu & Wang (2011) Kuyucak y Volesky (1988), Romero-Gonzalez, Williams y Gardiner (2001), Ryther, Dunstan, Tenore y Huguenin (1972). Desde la década de los ochenta, se ha dedicado un considerable esfuerzo a la investigación que conduzca al desarrollo de biosorbentes de algas para la eliminación de contaminantes, particularmente de metales pesados (Hubbe, Beck, O'Neal, & Sharma, 2012).

Experimentos de laboratorio a pequeña escala han demostrado que es posible cultivar algas de agua dulce en estas corrientes de residuos contaminados con metales con la adición de macronutrientes limitantes como el nitrógeno y el fósforo (Saunders, Paul, Hu, & de Nys, 2012). Adey y otros han encontrado que el sistema de filtración de la cama de algas también se puede utilizar para eliminar metales pesados, sin embargo no es aplicable actualmente (Adey et al., 1996).

4.4.1. Cantidad de remoción

En la **Tabla 18** se realiza un resumen de la capacidad de absorción del cromo hexavalente utilizan cepas de algas mediante tratamientos químicos y dando respuesta a la cantidad de remoción lograda en cada tratamiento.

Tabla 18. Capacidad de biosorción del cromo hexavalente utilizando variantes de micro y macroalgas en condiciones óptimas. (Se resume el potencial de las macroalgas frente a las cepas de microalgas y las células vivas frente a las no vivas). (Zeraatkar, Ahmadzadeh, Talebi, Moheimani, & McHenry, 2016).

Metal	Especies de algas	Tratamiento	Máx. Sorción (mg*g ⁻¹)	pH óptimo	Conc. Inicial de metal (mg*L ⁻¹)	Conc. Biomasa (mg*L ⁻¹)	Temperatura (°C)	Tiempo (Horas)	Referencias
Cr (VI)	<i>Chlorella vulgaris</i>	HCl	140	1,5	250	1	25	---	(Gokhale, Jyoti, & Lele, 2008)
	<i>Chlamydomonas reinhardtii</i> *		18,2	2	---	0,6	25	2	(Arica et al., 2005)
	<i>C. reinhardtii</i>		25,6	2	---	0,6	25	2	(Arica et al., 2005)
	<i>C. reinhardtii</i>		21,2	2	---	0,6	25	2	(Arica et al., 2005)
	<i>Dunaliella sp.1</i> *		58,3	2	100	1	25	72	(Gönül Dönmez & Aksu, 2002)
	<i>Dunaliella sp.2</i> *		45,5	2	100	1	25	72	(Gönül Dönmez & Aksu, 2002)
	<i>Scenedesmus incrassatulus</i> *		4,4	8,9	---	---	25	24	(Jácome-Pilco et al., 2009)
	<i>Spirogyra sp.</i>	HNO ₃	14,7	2	5	---	18	2	(Gupta et al., 2001)
	<i>Spirogyra sp.</i>		265	4	---	1	30	2	(Yaqub et al., 2012)
	<i>Ulva lactuca</i> #		10,61	1	---	2	25	2	(El-Sikaily et al., 2007)

*Algas vivas; #macroalgas.

4.4.2. Subproductos

Debido a que las algas son un cultivo de bajo costo, poseen alta absorción, así como también selectividad de iones metálicos, y propiedades mecánicas adecuadas para su producción a gran escala se considera que estas son un absorbente adecuado para la biorremediación de aguas residuales. Una caracterización completa de la bioquímica de los sustratos de las microalgas y sus beneficios ambientales son necesarios para poder hacer énfasis en las ventajas de la biosorción de algas sobre los métodos convencionales como resinas de intercambio iónico y tratamientos químicos de rutina.

La optimización de la capacidad final de biosorción para mejorar la sostenibilidad económica y aspectos prácticos de la implementación a gran escala de la biorremediación de metales pesados por medio algas y el pos tratamiento de la biomasa obtenida debe ser tomado en consideración. Para lograr la implementación de la tecnología de biosorción por medio de algas en la remediación industrial y ambiental se requiere una mejor comprensión de los parámetros de influencia, incluidas las concentraciones iniciales, las condiciones fisicoquímicas y también los tiempos de contacto, además de un parámetro importante y casi siempre olvidado que es el tratamiento de la biomasa resultante (Zeraatkar et al., 2016).

Los procesos de biosorción exitosos requieren que los biomateriales presenten un bajo costo, un alto consumo de metal y una mayor selectividad en la constitución bioquímica, así como las propiedades mecánicas adecuadas para el procedimiento de remediación aplicado, que en este caso corresponde al tratamiento del cromo hexavalente.

Basándose en el alta la productividad de la biomasa de las algas cultivadas en aguas residuales, se considera que este subproducto de la biorremediación, es decir, el cultivo de algas de doble uso para el tratamiento de aguas residuales junto con otros sistemas de producción híbridos es muy importante para la implementación de un proceso en el marco de la química verde.

4.4.3. Impacto ambiental

Tratamientos costosos basados en la utilización de diferentes productos químicos para eliminar concentraciones muy altas de nutrientes y iones metálicos tóxicos de las diferentes aguas residuales se constituye en uno de los principales problemas en la mayoría de las aplicaciones para la remediación de dichas aguas residuales realizado por Gasperi, Garnaud,

Rocher, & Moilleron (2008). El potencial de las algas para eliminar de manera eficiente los iones de cromo hexavalente, se presenta como una herramienta extremadamente prometedora para un tratamiento de aguas residuales de bajo costo propuesto por De-Bashan y Bashan (2010), Pittman, Dean y Osundeko (2011) (Zeraatkar et al., 2016).

El mantenimiento de los costos de producción, la operación y el capital, de la transformación de microalgas hasta la obtención de biocombustibles pueden reducirse significativamente mediante el uso de aguas residuales para la producción de biomasa (J. B. K. Park, Craggs, & Shilton, 2011). La combinación del tratamiento de aguas residuales y las algas en sistemas híbridos de podrían disminuir los costos unitarios de energía en un 20% hasta un 25%, y eliminar en gran medida el costo de la suplementación de nutrientes y agua dulce (R. J. Craggs, Heubeck, Lundquist, & Benemann, 2011). El apropiado acoplamiento de la producción de microalgas dirigidas a la producción de biocombustibles junto con la biorremediación de aguas residuales proporciona un camino para combatir la eutrofización y la contaminación industrial en conjunto con la producción de energía renovable (Lyon, Ahmadzadeh, & Murry, 2015).

La bio-remoción de iones de cromo hexavalente utilizando microalgas ha sido considerado como un enfoque medio ambiental y económicamente sostenible para eliminar los metales tóxicos de las aguas residuales de acuerdo con Mata, Blázquez, Ballester, González y Muñoz, (2009). Por el lado de los costos, la necesidad de reducir los requisitos para la remediación química de las aguas residuales y la minimización del consumo de agua dulce, hace notoria la idoneidad de la introducción de algas en el proceso de tratamiento de aguas residuales (Achal, Pan, Lee, Kumari, & Zhang, 2013; Kesaano & Sims, 2014; Lyon et al., 2015; Zeng et al., 2015). Además, una amplia gama de subproductos valiosos (como Bioetanol y Biodiesel), como importantes nutrientes y compuestos bioactivos se pueden extraer de la biomasa producida (J. B. K. Park et al., 2011). El tratamiento integrado basado en algas de aguas residuales y la producción de biocombustibles no solo puede reducir la cantidad de insumos utilizados, así como también los costos de la producción de biomasa de algas, sino que también elimina de manera eficiente la contaminación potencialmente peligrosa proveniente de los nutrientes residuales, los iones tóxicos de los metales pesados y hasta incluso algas transgénicas provenientes de las aguas residuales (de-Bashan & Bashan, 2010; Ruiz-Marin, Mendoza-Espinosa, & Stephenson, 2010).

El sistema acoplado es un enfoque útil en donde se requiere que los nutrientes y los iones metálicos sean removidos antes de la descarga de aguas residuales. Además, la producción de biocombustibles también podría disminuir el costo final proveniente de la captura de CO₂ de fuentes industriales o centrales eléctricas (Raeesossadati, Ahmadzadeh, McHenry, & Moheimani, 2014). Sin embargo, para lograr los potenciales propuestos de un sistema de algas acopladas, maximizar la producción autótrofa es de primordial importancia. Este proceso podría ser aplicable a través de la utilización de lagunas algales de alta tasa (HRAP), que desempeñan un papel eficiente y de costo-efectivo para el tratamiento convencional de aguas residuales, ampliamente utilizado a escala industrial y también a nivel mundial (R. Craggs, Sutherland, & Campbell, 2012). El tratamiento de aguas residuales utilizando las lagunas algales de alta tasa, ha disminuido el capital y los costos operativos del proceso en comparación con los métodos tradicionales, ya que no necesita tecnología avanzada para operar, mientras que proporciona todos los beneficios de los sistemas acoplados al ser un proceso capaz de producir biocombustible (R. Craggs et al., 2012; J. B. K. Park et al., 2011).

4.5. Hongos

Los hongos también han sido reconocidos e implementados para la remediación de sitios contaminados con cromo. La biosorción constituye el método más efectivo cuando se utilizan hongos en comparación con la biotransformación. La biosorción de cromo se descubrió realizando investigaciones con varios géneros de hongos incluyendo *Aspergillus oryzae* por Igwe y Abia (2006), *A. niger* por S. Srivastava y Thakur (2006), *Trichoderma sp.* por Vankar y Bajpai (2008) y *Fusarium oxysporum* por Amatussalam, A. Abubacker y M.N. Rajendran (2011). El metabolismo dependiente e independiente son los dos enfoques diferentes utilizados por los hongos para la biosorción del cromo. El cromo hexavalente se adsorbe en la superficie de las células fúngicas formando un enlace químico con los grupos funcionales que están presentes en las proteínas de la superficie celular. A través del análisis espectroscópico FTIR se estimó que los grupos funcionales carbonilo, carboxilo, amino e hidroxilo son participantes activos en la unión del cromo en la superficie de la pared celular de la célula fúngica investigado por Amatussalam, A., Abubacker, M.N. y Rajendran (2011) y Vankar y Bajpai (2008) (Renitta et al., 2018).

4.5.1. Cantidad de remoción

Los materiales biosorbentes se han desarrollado utilizando una variedad de cepas fúngicas, mediante el análisis de su eficiencia para la eliminación del cromo. Se construyó una matriz

biosorbente usando tallos secos de la planta *Carica papaya* en la que se colonizaron las células de *F. oxysporum*. El nivel máximo de biosorción del cromo (90%) se logró utilizando esta matriz al final del quinto día de incubación (Amatussalam, A., Abubacker, M.N., Rajendran, 2011).

Rajesh Singh et al. (2016) desarrolló el biomaterial *Aspergillus flavus*, infundido con iones Fe^{2+} , debido a que esta asociación mejora la eliminación de cromo, así como la facilidad de unión del biomaterial. Las cepas de algas marinas asociadas con *A. flavus* y *A. niger* se analizaron para determinar la tolerancia y la acumulación del cromo hexavalente. Los resultados revelaron que las dos cepas aisladas acumularon más del 25% del cromo suministrado. Invariablemente el potencial de mayor acumulación fue exhibido por *Aspergillus flavus* y realizado por R. Gupta, Ahuja, Khan, Saxena y Mohapatra (2000) (Renitta et al., 2018).

Después de la biosorción, el cromo hexavalente se reduce a cromo trivalente, una especie química menos tóxica por algunos hongos como *Hypocrea tawa* por Morales-Barrera et al. (2008) y *Trichoderma inhamatum* por Morales-Barrera et al., (2008) (Renitta et al., 2018).

Martorell et al. (2012) estudiaron la capacidad de la levadura para reducir el cromo hexavalente. Aislaron dos cepas de levadura, es decir, *Pichia jadinii* M9 y *Pichia anomala* M10 de un efluente de la industria textil. Las dos cepas de levaduras aisladas también logran la conversión del cromo hexavalente al trivalente a través de la enzima cromato reductasa (ChR).

Herath et al. (2014) implementaron biopelículas bacterianas y fúngicas como herramienta novedosa y prometedora para la remediación del cromo hexavalente. Algunas otras investigaciones mediada por hongos para la eliminación del cromo hexavalente se resumen en la **Tabla 19**.

Tabla 19. Remediación del cromo hexavalente usando hongos. (Renitta et al., 2018).

N°	Nombre del organismo	Sitio de aislamiento	Mecanismo de remoción de cromo	Concentración inicial del Cr(V)	pH y Temperatura óptimos	% de remoción	Tiempo (En horas)	Referencia
1	<i>Aspergillus niger</i>	Suelo contaminado con un efluente de curtiembre.	Biosorción.	500 ppm	6 30°C	70%	NA	(S. Srivastava & Thakur, 2006)
2	<i>Trichoderma sp.</i>	Adquirido del banco de colección de cultura.	Biosorción.	4 ppm	5,5 ----	97,39%	2 H	(Vankar, P.S., Bajpai, 2007)
3	<i>Trichoderma inhamatum</i>	Efluente industrial.	Biotransformación.	2,43 mM	NA	100%	60 H	(Morales-Barrera & Cristiani-Urbina, 2008)
4	<i>Hypocrea tawa</i>	Adquirido del banco de colección de cultura.	Reducción.	0,59 – 4,13 mM	NA	100%	NA	(Morales-Barrera et al., 2008)
5	<i>Fusarium oxysporum</i> NCBT-156	Suelo contaminado con un efluente de curtiembre.	Biosorción; Biotransformación.	100 – 200 ppm	5,8 ----	90%	120 H	(Amatussalam et al., 2012)
6	<i>Phanerochaete chrysosporium</i> (Células viables)	Adquirido del banco de colección de cultura.	Biosorción.	100 ppm	7 40°C	99,7%	72 H	(Pal & Vimala 2011)
7	<i>Paecilomyces lilacinus</i>	Efluente de curtiembre.	Biotransformación; Bioacumulación.	200 mg*L ⁻¹	5,5 25°C	100%	120 H	(Seema Sharma & Adholeya, 2011)
8	<i>Pichia jadinii</i> M9 (Extracto libre de células)	Efluente de fábrica de tintas de textiles.	Reducción.	1,3 mM	6 60°C	36,2%	1 H	(Martorell et al., 2012)
9	<i>Pichia anomala</i> M10 (Extracto libre de células)	Efluente de fábrica de tintas de textiles.	Reducción.	1,7 mM	7 50°C	52,9%	3 H	(Martorell et al., 2012)
10	<i>Pleurotus ostreatus</i>	Granja de champiñones.	Biosorción.	500 mg*L ⁻¹	---- <65°C	80%	12 H	(Carol, Kingsley, & Vincent, 2012)

11	<i>Acremonium sp.</i> (Cómo biofilm bacteriano fúngico)	Suelo contaminado con un efluente de curtiembre.	Biosorción; Biotransformación	100 ppm	5,6 ----	90%	10 días	(Herath et al., 2014)
12	<i>Penicillium griseofulvum</i> MSR1	Sitio de efluente de curtiembre.	Biosorción.	67,8 mg*L ⁻¹	NA	79,9%	37,5 min	(Abigail et al., 2015)
13	<i>A. niger</i>	Suelo contaminado.	Biosorción.	18,125 mg*L ⁻¹	3 ----	96,3%	7 días	(Sivakumar, 2016)
14	<i>Saccharomyces cerevisiae</i> (Cuentas inmovilizadas)	Adquirido del banco de colección de cultura.	Biosorción.	200 ppm	3,5 25°C	85%	24 H	(Mahmoud & Mohamed, 2015)

4.5.2. Subproductos

Se sabe que los hongos tienen capacidad de absorber iones de metales pesados en las paredes de sus células, o en su baba polisacárida extracelular. La presencia de altas concentraciones de algunos metales pesados es fatal para los hongos, sin embargo, estos organismos pueden utilizarlos en bajas concentraciones como fuente de micronutrientes de acuerdo con B. K. Das et al. (2009). Las paredes celulares de los hongos presentan un alto contenido de grupos funcionales como el amino, amida, hidroxilo, carboxilo, sulfhídrico y fosfato. La capacidad de unión de los iones metálicos en el hongos se debe a la presencia de estos grupos funcionales, que están directamente implicados en los mecanismos de unión según Akthar y Mohan (1995). A. Pathak et al. (2009) revisaron la biolixiviación de metales pesados a partir de lodos, y se encontró que *Penicillium*, *Aspergillus* y *Fusarium* fueron utilizados para llevar a cabo la operación de blanqueo de minerales. La lixiviación de los iones metálicos se debe a la producción de ciertos ácidos orgánicos (ácido oxálico, ácido cítrico y ácido málico) que pueden suministrar ambos protones y aniones complejos a dichos metales. Los hongos pueden sobrevivir en ambientes ácidos y llevar a cabo la oxidación del hierro y de compuestos azufrados. De esta forma, los sulfuros metálicos como NiS, CuS, ZnS, etc., presentes en los lodos de aguas residuales pueden ser solubilizados. Dacera y Babel (2008) utilizaron cepas de *Aspergillus niger* para eliminar metales de lodo contaminado. Se alegó que para eliminar el cromo (Cr) del lodo anaeróbicamente digerido por un método de extracción química, donde *Aspergillus niger* fermentaba el líquido crudo de la piña y los desechos se usaron como fuente de ácido cítrico (More, Yan, Tyagi, & Surampalli, 2010).

4.5.3. Impacto ambiental

La biosorción es un proceso independiente de la energía que se utiliza para capturar iones metálicos tóxicos usando biomasa químicamente pretratada, inmovilizada, viable o no viable según Volesky y Holan (1995). Materiales como las algas, hongos y bacterias pueden tolerar altas concentraciones de metales si están expuestos a iones metálicos durante un período de tiempo prolongado de acuerdo Ahmad et al. (2005). Sin embargo, la biomasa de los hongos es un adsorbente más adecuado que los otros microbios, ya que puede soportar una alta presión de flujo y agitación. Estos organismos son económicamente viables ya que se puede producir biomasa a gran escala como adsorbente para la biorremediación en el tratamiento de aguas residuales, usando una pequeña cantidad de hongos. También pueden soportar altas concentración del metal en

solución acuosa y producir enzimas que ayuden a reducir o transformar sales metálicas tóxicas a unos subproductos menos tóxicos o completamente no tóxicos. Diferentes especies de *Aspergillus* de acuerdo con las investigaciones de (Bai & Abraham, 2003; Bairagi, Khan, Ray, & Guha, 2011; S. K. Das, Shome, & Guha, 2012; El-Kassas & El-Taher, 2009; Hołda, Kisielowska, & Niedoba, 2011; Imandi, S.B., Chinthala, R., Saka, S., Vechalapu, R.R., Nalla, 2003; Jianlong, Xinmin, Decai, & Ding, 2001; Kapoor & Viraraghavan, 1995; More et al., 2010; Rachitra, H.R., Sowmya, H.S., Jyothi, V., AsundRachitra, H.R., Sowmya, H.S., Jyothi, V., 2013; Rao, P.R., Bhargavi, 2013; Santhi, R., Guru, 2014; Sastry, Ahmad, Islam Khan, & Kumar, 2003; Sepehr, Zarrabi, & Amrane, 2012; Seema Sharma & Adholeya, 2011) se han utilizado ampliamente debido a su alta eficacia de eliminación.

4.6 Subproductos agrícolas y semillas

Los desechos agrícolas se han aplicado como adsorbentes útiles en la remediación del cromo hexavalente en las aguas residuales. Los subproductos agrícolas más comúnmente utilizados son el serrín (Ajmal, Ali Khan Rao, & Siddiqui, 1996; Dakiky, Khamis, Manassra, & Mer'eb, 2002; Raji & Anirudhan, 1998; Sumathi, Mahimairaja, & Naidu, 2005; M. R. Unnithan & Anirudhan, 2001), la médula de bonote (Parab et al., 2006; Sumathi et al., 2005; Maya R. Unnithan, Vinod, & Anirudhan, 2004), la paja (Chun, Hongzhang, & Zuohu, 2004), las cáscaras (Eromosele & Abare, 1998), las mantillas de hojas (D. C. Sharma & Forster, 1996), el salvado de trigo (Dupont & Guillon, 2003), el polvo de corcho (Machado, Carvalho, & Correia, 2002), el polvo de goma de fruta (Samantaroy, Mohanty, & Misra, 1997), la pulpa de remolacha azucarera (Altundogan, 2005), el salvado de arroz (E. A. Oliveira, Montanher, Andrade, Nóbrega, & Rollemberg, 2005), las cáscaras de arroz (Marshall & Wartelle, 2004), la corteza (Sarin & Pant, 2006) y las cáscaras de nueces (Agarwal, Bhuptawat, & Chaudhari, 2006).

Las semillas de *Tamarindus indica* (TS), las cáscaras de coco trituradas (CS), las cáscaras de almendra (AS), las cáscaras de nuez molidas (GS) y las cáscaras de la nuez (WS) se usaron para la eliminación del cromo hexavalente (Agarwal et al., 2006). La capacidad de sorción del cromo hexavalente se presentó en el siguiente orden: (TS)> (WS)> (AS)> (GS)> (CS). La sorción del cromo hexavalente por TS disminuyó con el aumento del pH, y decreció ligeramente cuanto mayor eran las fuerzas iónicas. La

eliminación del cromo hexavalente se produjo por quimisorción en la TS. La desorción del cromo hexavalente de la biomasa contaminada del TS, fue bastante favorecida por hidróxido de sodio (NaOH) en comparación con la utilización de agua destilada y ácido clorhídrico (HCl). Si la adsorción del cromo hexavalente se produjo como aniones cromáticos o se redujo a cromo trivalente a pH bajo no se tiene claro.

Recientemente se comprobó las propiedades del bagazo, las cáscaras de arroz carbonizado, el carbón activado y la corteza de eucalipto (EB) para la remediación del cromo (Sarin & Pant, 2006). La EB demostró tener una mayor capacidad de remoción del cromo hexavalente. La adsorción máxima del cromo hexavalente ocurrió a un pH 2.0. La capacidad de sorción fue de 45 mg/g de adsorbente en un concentración inicial de cromo hexavalente de 250 mg/L en el efluente (**Tabla 20**).

Las propiedades de intercambio aniónico de los cascós de soja después de un proceso de cuaternización con N-(3-cloro-2-hidroxipropil) trimetil amonio de cloruro (**Figura 12**), en un ambiente fuertemente alcalino fueron investigadas (Marshall & Wartelle, 2004).

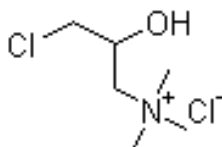


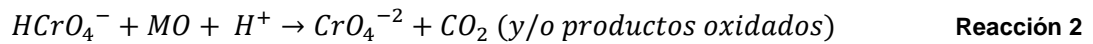
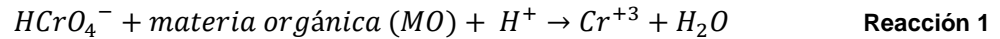
Figura 12. Cloruro de (3-cloro-2-hidroxipropil) trimetilamonio (Hangzhou Dayangchem Co. Ltd., 2006).

Esta modificación convirtió los cascós en un intercambiador aniónico. Los cascós modificados mostraron una mayor absorción de aniones en comparación con los cascós no modificados.

El salvado de arroz crudo adsorbió cromo y níquel a partir de soluciones acuosas (E. A. Oliveira et al., 2005). Sus capacidades se calcularon usando la isoterma Freundlich (**Tabla 20**).

Un adsorbente de pulpa de remolacha azucarera cargada con hidróxido de hierro (III) se usó para la reducción del cromo hexavalente (Altundogan, 2005). La pulpa de la remolacha azucarera fue sometida a varios procesos como saponificación, impregnación de cloruro férrico, hidrolisis y calentamiento. La adición y reducción del cromo hexavalente

a cromo trivalente ocurre usando materiales a base de pulpa de remolacha azucarera. El cromo hexavalente reacciona con la materia orgánica lixiviada de la pulpa para producir cromo trivalente (**Tabla 20**) y se propusieron los siguientes mecanismos de reducción:



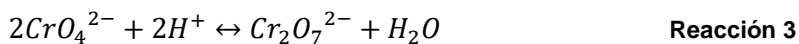
El aserrín, las cáscaras de arroz, la médula de bonote, el carbón y la vermiculita fueron utilizados para la eliminación acuosa del cromo hexavalente (Sumathi et al., 2005). La capacidad de adsorción del cromo hexavalente fue analizada para cada uno de estos adsorbentes y se estableció el siguiente orden de remediación: El aserrín con igual capacidad que la médula de coco pero mayor que las cáscaras de arroz que a su vez es mayor que la del carbón y por último la vermiculita (**Tabla 20**).

Los aniones cromados y el cromo trivalente reducido fueron adsorbidos, pero sus cantidades no fueron cuantificadas. El aserrín de palisandro indio tratado con ácido sulfúrico y formaldehído, un residuo de la industria maderera, también fue empleado para la adsorción del cromo hexavalente (Baral, Das, & Rath, 2006). La eliminación máxima ocurrió a un pH inicial de 3.0. Ni su capacidad de sorción ni los mecanismos del proceso fueron informados.

Un polímero injertado con aserrín fue sintetizado y utilizado para la eliminación del cromo hexavalente en solución acuosa (Raji & Anirudhan, 1998). Una relación empírica fue obtenida para predecir el porcentaje de eliminación del cromo hexavalente en cualquier momento para valores conocidos de la concentración del adsorbente y del adsorbato inicial. Otros iones tuvieron poco efecto sobre la sorción del cromo hexavalente. Los datos se ajustaban al modelo de Freundlich.

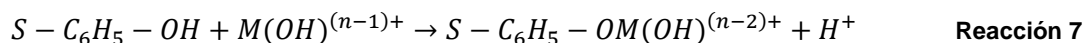
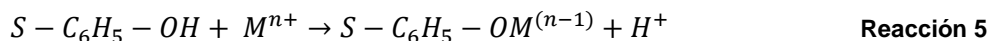
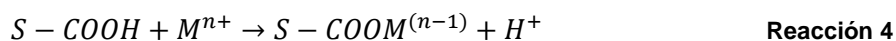
Este adsorbente se regeneró eficazmente usando 0,2 M de hidróxido de sodio (NaOH) y 0,5 M de cloruro de sodio (NaCl). Las variaciones en la adsorción se explicaron teniendo en cuenta las afinidades de este adsorbente para las diferentes especies del cromo hexavalente de coexistencia en pH ácido ($Cr_2O_7^{2-}$, $HCrO_4^-$, $Cr_3O_{10}^{2-}$, $Cr_4O_{13}^{2-}$). Por encima

de un pH de 8.0, solo el ion CrO_4^{2-} es estable (**Tabla 20**). A medida que el pH disminuye a un rango entre 3.0 a 6.0, el equilibrio cambia a dicromato según el equilibrio general:



A valores de pH más bajos se forman las especies $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$ y $\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-}$. En resumen, la disminución del pH da como resultado la formación de más especies de óxido de cromo polimerizadas. En el pH de mayor eficiencia de sorción (pH 3.0), las especies de cromo dominantes fueron HCrO_4^- y $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Por lo tanto, estas especies se intercambian más fácilmente con el Cl^- periférico de los grupos $-\text{NH}_3^+\text{Cl}^-$ presentes en el aserrín injertado con polímeros. Las especies $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$ y $\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-}$ también se formaron en condiciones altamente ácidas pH (<2.5) pero fueron difíciles de intercambiar con iones Cl^- de la superficie adsorbente. La capacidad de adsorción disminuyó con el aumento de la temperatura (**Tabla 20**).

El aserrín de arce también se utilizó para la remediación del cromo hexavalente (Yu, Shukla, Dorris, Shukla, & Margrave, 2003). La adsorción aumentó en el rango de pH de 3.0-10.0. La sorción en esta investigación fue explicada en términos del pH_{zpc} (punto cero de carga) del adsorbente. El pH_{zpc} del aserrín fue 6.0. La carga superficial del adsorbente se mostró positiva a pH <6.0. A pH < pH_{zpc} , las especies predominantes de metales [M^{n+} y $\text{M}(\text{OH})^{(n-1)+}$] estaban positivamente cargadas. Por lo tanto, la adsorción de metales se dio en un rango de pH entre 2.0 y 6.0 y se constituye en un proceso de intercambio H^+-M^{n+} . Los posibles sitios sobre el aserrín para la adsorción específica incluyen grupos que son la fuente de iones H^+ ($-\text{C}_6\text{H}_5-\text{OH}$ y grupos funcionales COOH) donde los protones pueden intercambiarse por cationes, como se muestra en las siguientes reacciones:



S denota la superficie. La adsorción no se debe exclusivamente al $-\text{COOH}$ y a los grupos fenólicos $-\text{OH}$, otros sitios también contribuyen. En un medio ácido, el aserrín con su grupo amida protonato, genera una carga positiva en la superficie neta. Los protones de la superficie también son intercambiados con las especies del sorbato con carga positiva que conducen a la coordinación de iones metálicos. Se produce un pequeño aumento en la adsorción a $\text{pH} > \text{pH}_{\text{zpc}}$.

La superficie se carga negativamente mientras las especies del sorbato todavía están cargadas positivamente. Por lo tanto, la atracción electrostática entre sorbato y el adsorbente causa la adsorción de los iones del metal. A pH más bajo, la mayor concentración de protones compite con los iones M^{2+} por los sitios de adsorción. Esto reduce la sorción de iones metálicos. La disminución de la adsorción a un nivel de pH aún mayor se debe a la formación de complejos de hidroxilo solubles (**Tabla 20**).

El aserrín tratado y no tratado con fosfato fue analizado (Ajmal et al., 1996) para la eliminación acuosa del cromo hexavalente. Se eliminó casi el 100% del cromo hexavalente en el rango de $\text{pH} < 2.0$ para una concentración inicial de cromo hexavalente de 8-50 mg/L. Además, la eliminación del 100% del cromo hexavalente de desechos sintéticos, así como de desechos de galvanoplastia que contenían 50 mg/L de cromo hexavalente mediante procesos de lote y columna. El cromo hexavalente adsorbido en serrín tratado con fosfato fue recuperado (87%) usando hidróxido sódico 0,01M.

El complejo de hierro (III) de una poliacrilamida carboxilada injertada en aserrín resultó ser un adsorbente eficaz para la eliminación del cromo hexavalente en medio acuoso (**Tabla 20**). (M. R. Unnithan & Anirudhan, 2001).

El aserrín de caucho (*Hevea brasiliensis*) se injertó con poliacrilamida. Alrededor de 20,0 gramos de aserrín seco (1) se trataron con 300 mL de una solución que contiene 5,0 g de N,N\alpha-metilenbisacrilamida (2) y con 2,0 gramos de peroxidisulfato. A continuación, se le añade 7,5 gramos de acrilamida (3), y la mezcla se calentó a reflujo a 70°C.

La poliacrilamida injertada con aserrín (PGSD) se lavó con agua y se secó a 80°C. El producto de polímero funcionalizado con el carboxilato (PGSD) fue producido por reflujo con etilendiamina $[(\text{en})_2]$ en tolueno y luego con anhídrido succínico en 1,4-dioxano a pH

4.0 Después de la reacción, el PGSD unido a un ácido carboxílico (PGSDCOOH) fue separado, lavado con 1,4-dioxano y etanol y secado.

Luego el PGSD-COOH fue tamizado para obtener una malla de -80 a +230 partículas de tamaño. La producción y la estructura de PGSD-COOH está representada en la **Figura 13**.

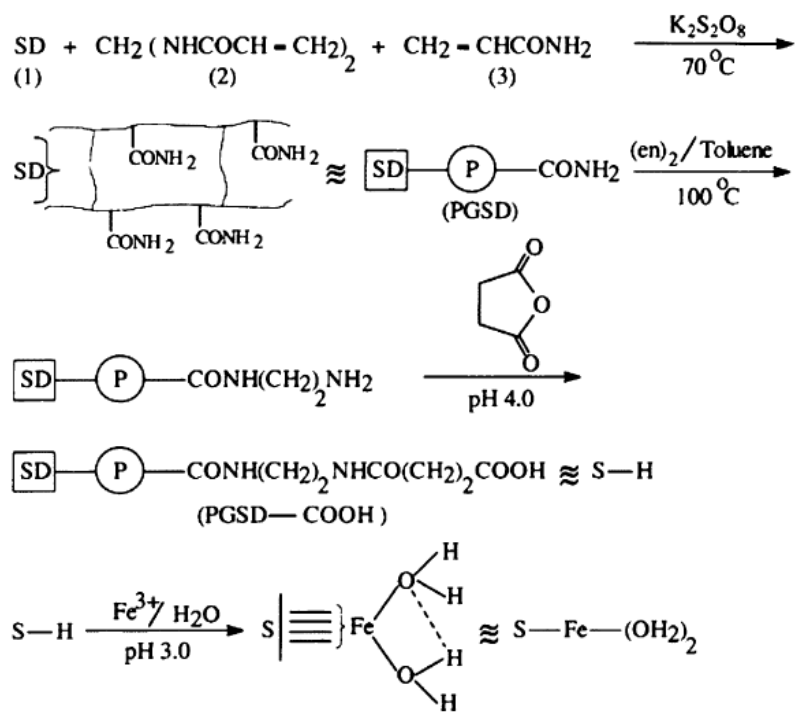


Figura 13. Producción y estructura de poliacrilamida carboxilada injertada con aserrín y su complejo de hierro (III). (M. R. Unnithan & Anirudhan, 2001)

La carga del grupo carboxilato en PGSD-COOH fue de 2,03 mmol/g. La eliminación máxima de cromo hexavalente (> 99.0%) por PGSDCOOH tomo lugar a una concentración inicial de cromo hexavalente de 25.0 mg/L en un rango de pH 2.0-3.0. Los sitios de coordinación no saturados en el complejo polimérico de Fe(III) fueron los sitios de adsorción para las diferentes especies de cromo hexavalente (La especie predominante fue HCrO₄⁻). Los datos de isothermas de adsorción fueron interpretados por las ecuaciones de Langmuir y Freundlich. La absorción del cromo hexavalente aumentó de 144.20 mg/g a 20°C a 172,74 mg/g a 60°C.

El polvo de goma de fruta Kendu (KGD) también se analizó para la eliminación del cromo hexavalente en soluciones acuosas (Samantaroy et al., 1997). Como estaba previsto, a un bajo pH la adsorción del cromo hexavalente fue alta. La presencia de iones de cianuro disminuyó la eficiencia de la adsorción del cromo hexavalente en la biomasa de KGD (**Tabla 20**). Sólo un ~20% de pérdida de eficiencia ocurrió después de seis ciclos. El análisis termogravimétrico de la biomasa de KGD original y la del KGD con el cromo hexavalente adsorbido sugirió la estabilidad térmica de esta adsorbente aumentada debido a la adsorción de iones metálicos.

La poliacrilamida modificada con el grupo amino injertado en la médula de la fibra de coco que lleva los grupos funcionales $-\text{NH}_3^+\text{Cl}^-$ en el extremo de la cadena (PGCP- NH_3^+Cl^-) también se examinó para la eliminación discontinua del cromo hexavalente en soluciones acuosas (Maya R. Unnithan et al., 2004). El injerto de poliacrilamida en la médula de bonote mejoró la estabilidad térmica de este adsorbente y mejorado la energía de activación aparente para la degradación térmica del PGCP- NH_3^+Cl^- . La cristalinidad y la morfología del adsorbente fueron examinadas usando XRD y SEM. La disminución de los dominios cristalinos en el PGCP- NH_3^+Cl^- se da como resultado de la pérdida de la tensión en la fuerza de la cadena injertada. Esto mejora la movilidad libre de la cadena injertada. La adición máxima de cromo hexavalente (99.4%; 12.43 mg/g) se logró a una concentración inicial de 25,0 mg/L, a una temperatura de 30°C, a un pH 3.0 y a una concentración de adsorbente de 2.0 g/L. La cinética de sorción del cromo hexavalente fue descrita por un pseudo modelo cinético de segundo orden. La eliminación cuantitativa de 22,7 mg/L de cromo hexavalente en 50 mL de aguas residuales industriales de galvanoplastia en 125 mg de PGCP- NH_3^+Cl^- se logró a un pH 3.0.

Los polisacáridos unidos a las bacterias o en forma aislada pueden unirse a los metales pesados. Las semillas de *Ocimum basilicum*, que se hinchan al humedecerse podrían servir como fuente natural inmovilizadora de polisacáridos basados en la agricultura (**Tabla 20**. Adsorbentes de bajo costo: Subproductos agrícolas y semillas para la eliminación del cromo hexavalente) (Melo & D'Souza, 2004). Las semillas consisten en un duro núcleo interior y una capa exterior fibrilar pectosa. El tratamiento previo de las semillas con ácido, con álcali, con peryodato o hirviendo en agua altera la capacidad de enlace de este bioadsorbente a los iones metálicos. De estos diversos tratamientos, las semillas hervidas en el agua presentaron propiedades superiores en términos de estabilidad mecánica y

exhibieron cinética óptima de absorción del cromo hexavalente. La capacidad de adsorción máxima fue establecida a un pH 1,5, calculado a partir de la isoterma de Langmuir con un valor de 205 mg Cr/g en semillas secas. La sorción no se vio afectada por la presencia de otros iones metálicos como Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ca^{2+} y Na^+ . Daneshvar et al. (2002) informó la reducción del cromo hexavalente a trivalente seguido de la adsorción del cromo trivalente. Una alta eficiencia para la reducción tuvo lugar a pH <1.0. El cromo hexavalente fue también adsorbido en torta de soja a pH <1.0.

Moringa oleífera es una planta utilizada para muchos propósitos, pero en especial para la producción de carbón. La biomasa de las semillas de moringa (MOS) y también la biomasa de las semillas carbonizadas de moringa oleífera (CMOS) fue utilizada para determinar la absorción del cromo en soluciones acuosas (Madzvamuse, 2013).

Para determinar esta característica se establecieron las siguientes variables:

1. Dosificaciones de absorbentes (MOS/CMOS): 0,5-1,5 gramos.
2. Tiempo de contacto: 30 minutos – 6 horas.
3. Concentraciones del ion metálico: 1 – 50 ppm para cromo.

Los datos para la CMOS pueden ser interpretado tanto por el modelo de Langmuir como el de Freundlich para el cromo (Capacidad de absorción=0.2202 mg/g) (**Tabla 20**).

Sin embargo, la biomasa de MOS fue encontrada más adecuada que la CMOS para el desarrollo de un absorbente eficaz en la remoción de cromo en soluciones acuosas.

El cromo hexavalente de aguas residuales sintéticas y reales de galvanoplastia fue removido por paja de trigo tratada a vapor de explosión modificada con hierro Fe (Fe-SEWS) (Chun et al., 2004). La eliminación del cromo hexavalente fue mayor a $\text{pH} \leq 3.0$. y su porcentaje de remoción fue ~96%. No se hicieron intentos para explicar el mecanismo de sorción.

La lana, el pastel de oliva, el aserrín, las agujas de pino, las cáscaras de almendras, las hojas de cactus y carbón se utilizaron para eliminar el cromo hexavalente (Dakiky et al., 2002). La influencia del pH, el tiempo de contacto, la concentración del metal, la naturaleza

del adsorbente y la concentración en la selectividad y en la sensibilidad se investigaron durante el proceso de eliminación del cromo hexavalente adsorbido como ion HCrO_4^- . No se hicieron mediciones para verificar si hubo alguna reducción del estado hexavalente al trivalente.

Sharma & Forster, (1996) intentaron utilizando las hojas de mantillas como biosorbente para el tratamiento de aguas residuales contaminadas con cromo hexavalente en un sistema de columna (**Tabla 20**. Adsorbentes de bajo costo: Subproductos agrícolas y semillas para la eliminación del cromo hexavalente). Los resultados fueron comparados con los obtenidos en una columna de carbón activado. Ambas columnas fueron operadas a un pH de 2,5 y a una velocidad de flujo de 74 mL/min. La capacidad de adsorción de las mantillas de hojas fue solo de 26 mg/g en comparación a 76 mg/g para el carbón activado. El molde de la hoja causó poca o ninguna reducción del cromo hexavalente y produjo un efluente con muy baja concentración de cromo trivalente. El carbón activado, por otro lado, redujo una gran cantidad de cromo.

Dupont & Guillon (2003) utilizaron un sustrato lignocelulósico derivado del tratamiento industrial del salvado de trigo como adsorbente (**Tabla 20**). El salvado de trigo secada al aire, en polvo grueso (30 gramos) fue sometido a hidrólisis ácida en 2 mol/L de H_2SO_4 (1:1 p/p) materia seca, a 100°C (Durante 30 min) para eliminar el almidón, las proteínas y los azúcares.

Esto fue seguido por un tratamiento alcalino con 0.5 mol/L NaOH (relación 5:1 de salvado/hidróxido de sodio, agitación durante 24 h a temperatura ambiente) para eliminar los compuestos de lignina de bajo peso molecular después de la filtración.

El sólido se agitó con 0.04 mol/L con HNO_3 para protonar todos los sitios ácidos y luego se lavó con agua desionizada hasta que el pH alcanzo un valor constante cercano a la neutralidad La adsorción consumió una gran cantidad de protones acompañada de la reducción del cromo hexavalente a trivalente.

La oxidación de los restos de lignina tuvo lugar durante la reducción del cromo. Esto condujo a la formación de las funciones hidroxilo y carboxilo. Estos últimos contribuyen a un aumento en el número de sitios de intercambio de iones para el cromo reducido. La

capacidad máxima de adsorción para el cromo hexavalente fue de ~35 mg/g en medio ácido.

4.6.1. Cantidad de remoción

En la **Tabla 20** se presentan diversos absorbentes utilizados para determinar su capacidad de absorción del cromo hexavalente en diversas investigaciones con el procesos de analizar ventajas y desventajas, así como también biodisponibilidad.

Tabla 20. Adsorbentes de bajo costo: Subproductos agrícolas y semillas para la eliminación del cromo hexavalente. (Mohan & Pittman, 2006a).

Absorbentes	pH	Temperatura (°C)	Modelo usado para calcular la capacidad de absorción	Capacidad de absorción (mg/g) de cromo hexavalente Cr (VI)	Referencias
Cuentas compuestas de alginato y goethita	2,0	20	Langmuir	27,1	(Bajpai, Shrivastava, & Bajpai, 2004)
	3,0	20	Langmuir	23,4	
	4,0	20	Langmuir	20,5	
	3,0	40	Langmuir	27,1	
	3,0	69	Langmuir	29,5	
Salvado de arroz crudo	5,0	25	Freundlich	0,07	(E. A. Oliveira et al., 2005)
Aserrín <i>Hevea brasiliensis</i> (Madera de caucho) de carbón activado	2,0	30	Langmuir	44,1	(Karthikeyan, Rajgopal, & Miranda, 2005)
	2,0	40	Langmuir	59,2	
	2,0	50	Langmuir	65,8	
Cascos de soja	3,0	25	Langmuir	58,2	(Wartelle & Marshall, 2005)
Bagazo de caña de azúcar	3,0	25	Langmuir	103	
Rastrojo de maíz	3,0	25	Langmuir	83,7	
Sauce nativo (Tallos)	5,0	----	Langmuir	0,00	
Sauce nativo (Hojas)	5,0	----	Langmuir	0,1	
Sauce nativo (Flor)	5,0	----	Langmuir	0,1	
Arbustos esterificados (Tallos)	5,0	----	Langmuir	3,4	
Arbustos esterificados (Hojas)	5,0	----	Langmuir	4,1	
Arbustos esterificados (Flor)	5,0	----	Langmuir	3,1	
Arbustos hidrolizados (Tallos)	5,0	----	Langmuir	0,0	
Arbustos hidrolizados (Hojas)	5,0	----	Langmuir	0,4	
Arbustos hidrolizados (Flor)	5,0	----	Langmuir	0,3	

Glutaraldehído reticulado	4,0	----	Langmuir	215	(Rojas et al., 2005)
Cáscara de maní (WS)	4,0	10	Langmuir	5,9	(Agarwal et al., 2006)
	4,0	10	Langmuir	----	
Cáscara de nuez (WS)	4,0	10	Langmuir	2,3	
	4,0	10	Langmuir	18,4	
Cáscara de almendra (AS)	4,0	10	Langmuir	22,0	
	4,0	10	Langmuir	2,4	
Semilla de <i>T. indica</i> (TS)	2,0	50	Langmuir	98,0	
	4,0	50	Langmuir	55,3	
	6,0	50	Langmuir	80,0	
Carbón activado preparado a partir de nueces de <i>Terminalia arjuna</i>	1,0	25	Langmuir	28,4	(K. Mohanty, Jha, Meikap, & Biswas, 2005)
Pulpa de remolacha azucarera impregnada con cloruro férrico	4,4	25	Langmuir	5,1	(Altundogan, 2005)
	4,4	35	Langmuir	4,9	
	4,4	45	Langmuir	4,6	
Aserrín	----	----	Freundlich	1,5	(Sumathi et al., 2005)
Cáscaras de arroz	----	----	Freundlich	0,6	
Médula de bonote	----	----	Freundlich	0,2	
Aserrín de haya (<i>Fagus orientalis</i> L.)	~1,0	25	Langmuir	16,1	(Acar & Malkoc, 2004)
Semillas de <i>Ocimum basilicum</i>	1,5	25	Langmuir	205	(Melo & D'Souza, 2004)
	5,0	30	Langmuir	----	
Paja de trigo tratada a vapor de explosión modificada con Fe	3,0	25	Langmuir	9,1	(Chun et al., 2004)
Aserrín de arce	6,0	25	Langmuir	5,1	(Yu et al., 2003)
Lana	2,0	30	Langmuir	41,2	(Dakiky et al., 2002)
Torta de oliva	2,0	30	Langmuir	33,4	
Aserrín	2,0	30	Langmuir	15,82	
Agujas de pino	2,0	30	Langmuir	21,5	
Almendra	2,0	30	Langmuir	10,6	
Carbón	2,0	30	Langmuir	6,78	
Cactus	2,0	30	Langmuir	7,08	
Torta de soja	<1,0	20	Langmuir	0,00028	
Mantillo de hoja	2,5	25	Capacidad de la columna	25,9	(D. C. Sharma & Forster, 1996)
Musgo de turba	2,0	25	Capacidad de la columna	65,8	(D. C. Sharma & Forster, 1995)
	2,5	25	Capacidad de la columna	35,5	
Sustrato lignocelulósico	2,1	----	Langmuir	35,0	(Dupont & Guillon, 2003)
Hojas de coníferas	3,0	30	Freundlich	6,3	(M. Aoyama, T. Sugiyama, S. Doi, N.-S. Cho, 1999)
	3,0	20	Langmuir	68,0	
Hojas sencillas de Londres	3,0	30	Langmuir	75,8	(Aoyama, 2003)
	3,0	40	Langmuir	83,3	
Carbón activado de cáscara de avellana	1,0	30	Langmuir	170	(Koby, 2004)
Polvo de goma de fruta Kendu (KGD)	1,0	30	Freundlich	218	(Samantaroy et al., 1997)
	1,0	30	Langmuir	24,1	
	----	30	Langmuir	123,4	

Poliacrilamida modificada con el grupo amino injertado en la médula de la fibra de coco	----	40	Langmuir	111,4	(Maya R. Unnithan et al., 2004)
	----	50	Langmuir	108,4	
Aserrín (SD) de la madera de caucho (<i>Hevea brasiliensis</i>) injertada con poliacrilamida	3,0	30	Langmuir	153	(M. R. Unnithan & Anirudhan, 2001)
	3,0	40	Langmuir	158,7	
	3,0	50	Langmuir	166,7	
Aserrín	2,0	25	Langmuir	39,7	(D. C. Sharma & Forster, 1994)
Pulpa de remolacha azucarera	2,0	25	Langmuir	17,2	
Mazorca de maíz	1,5	25	Langmuir	13,8	
Bagazo de caña de azúcar	2,0	25	Langmuir	13,4	
Semillas de Moringa oleífera	----	----	Freundlich	0,2202	(Obuseng et al., 2012)

4.6.2. Subproductos

Algunos adsorbentes de bajo costo desarrollados a partir de los desechos de los productos agrícolas tienen capacidades sobresalientes para la biorremediación de metales pesados. Los carbonos activados desarrollados a partir de los residuos de productos agrícolas (Cáscara de coco, aserrín, diferentes semillas, fibra de coco, etc.), presentan propiedades adecuadas para la remediación del cromo hexavalente (Mohan & Pittman, 2006a). Estos procedimientos de remediación tienen como consecuencia la producción de diferentes tortas que contienen la biomasa utilizada y los contaminantes tóxicos. Es necesario entonces el pos tratamiento de estos lotes de biomasa, que dependiendo de sus propiedades pueden ser reutilizados durante determinados ciclos.

4.6.3. Impacto ambiental

La contaminación química del agua de una amplia gama de derivados tóxicos, en particular metales pesados, moléculas aromáticas y tintes, es un grave problema ambiental debido a su toxicidad para los organismos vivos, en especial hacia la especie humana potencial. Los metales pesados, especialmente el cromo hexavalente, parecen ser los principales contaminantes a nivel mundial en este siglo. Los metales pesados, derivados de la descarga de aguas residuales industriales como las caracterizadas en el presente trabajo, presentan una amenaza constante y grave para la salud humana y el agua natural. Hay una serie de tecnologías de tratamiento disponible para la remediación de cromo, pero ninguna de ellos se encuentra aún en condiciones óptimas para ser aplicable a todas las

situaciones. Una separación exitosa de este contaminante debe tener dos productos principales:

1. Flujo de bajo volumen que contiene el contaminante (s) en forma concentrada.
2. Flujo de volumen alto que contiene la matriz descontaminante.

La adsorción es una práctica relativamente nueva para la eliminación de los iones metálicos de cromo. Ha sido una herramienta útil para controlar el alcance de la contaminación del metal. El papel del carbón activado para la eliminación del cromo de las aguas residuales fue discutido en los métodos tradicionales de remoción. Sin embargo, este proceso solo es capaz de eliminar algunos miligramos de iones del metal por gramo de carbón activado y todavía hay algunos problemas que se encuentran en el proceso de regeneración. Esto hace que el carbón activado sea considerado un adsorbente caro para el tratamiento de aguas residuales. El uso del carbón activado en los países en desarrollo es más problemático ya que no es posible pagar el costo y las demandas de los carbones activados. Por lo tanto, los materiales de bajo costo son muy necesarios, que son comparables al carbón activado en términos de capacidad de adsorción y debería estar disponible localmente. En la **Tabla 20** se muestra que algunos de estos materiales tienen igual o más capacidad de adsorción que carbón activado.

4.7. Biomateriales

Varios biomateriales pueden retener cantidades relativamente altas de iones metálicos por sorción pasiva y/o complejación, esto se conoce comúnmente como biosorción (Bailey, Olin, Bricka, & Adrian, 1999; Veglio' & Beolchini, 1997).

Recientemente, se informó que el cromo hexavalente estaba completamente reducido a cromo trivalente tanto en las fases acuosas como en las sólidas por biomateriales no vivos de hongos y algas si se deja un tiempo estimado de contacto, logrando así la donación de los protones (D. Park, Yun, Jo, & Park, 2005; D. Park, Yun, & Park, 2004).

Cuando el cromo hexavalente entra en contacto con los biomateriales, especialmente en soluciones ácidas, siendo espontáneamente reducido a cromo trivalente, es debido a que el cromo hexavalente presenta un alto valor de potencial redox (arriba +1.3 V en

condiciones estándar). Por lo tanto, es muy importante verificar la reducción abiótica del cromo hexavalente por biomateriales comprobados experimentalmente, mediante el análisis tanto del cromo hexavalente como del cromo total en fase acuosa con el método de 1,5-difenilcarbazida y un espectrofotómetro de absorción atómica (AAS) o espectrómetro de emisión atómica plasma acoplado inductivamente (ICP-AES), para la verificación del estado de oxidación del cromo unido a los biomateriales con espectroscopio (XAS) de absorción de rayos X o un espectroscopio de fotoelectrones de rayos X (XPS) (D. Park, Yun, & Park, 2006).

4.7.1. Cáscara de huevo

Se han llevado a cabo múltiples investigaciones para demostrar las aplicaciones útiles de las cáscaras de huevo. Tales investigaciones han demostrado que las cáscaras de los huevos pueden utilizarse como abono y como un aditivo para alimentos del ganado. También se ha comprobado que al parecer son capaces de adsorber con eficacia ciertos metales pesados y compuestos orgánicos (Chojnacka, 2005; Koumanova, Peeva, Allen, Gallagher, & Healy, 2002; Kuh & Kim, 2000; Vijayaraghavan, Jegan, Palanivelu, & Velan, 2005).

La naturaleza porosa de la cáscara del huevo hace que sea un material atractivo para emplear como adsorbente. Se ha estimado que cada cáscara de huevo contiene entre 7000-17000 poros (William J Stadelman, Debbie Newkirk, 1995).

El principal componente de la cáscara es carbonato de calcio que comprende más del 90% del material (Kuh & Kim, 2000; William J Stadelman, Debbie Newkirk, 1995). La membrana de la cáscara del huevo, que está localizada entre la clara del huevo y la cáscara, está compuesta por una red de proteínas fibrosas que tiene una gran superficie (Tsai et al., 2006).

4.7.2. Cantidad de remoción

Dentro de las aplicaciones que tiene la membrana de la cáscara de huevo se ha encontrado que funciona como adsorbente y como un medio sostenible para la inmovilización de enzimas (Pramanpol & Nitayapat, 2006). Tharannum y Murthy (2015) realizaron un estudio en donde la cáscara de huevo se utilizó como bioadsorbente del cromo hexavalente y los resultados se especifican en la **Tabla 21**.

Tabla 21. Capacidad de absorción de la cáscara de huevo. (V et al., 2015).

Bioabsorbente	Tiempo	Tamaño de las partículas	Cantidad de cromo absorbido	% de Absorción	Referencias
Membrana de la cáscara de huevo	18 horas	250 μm	100 mg/L	100%	(V et al., 2015)
	24 horas	719 μm	100 mg/L	100%	

A partir de una investigación realizada por Srivastava et al. (1986), sobre el uso del aserrín como material capaz de remediar el cromo, muchos investigadores han probado varios biomateriales como bacterias no vivas, microalgas, hongos, algas marinas y bio-residuos industriales como adsorbentes efectivos para la eliminación del cromo hexavalente como se presenta en la **Tabla 22** (Mohan & Pittman, 2006a).

Tabla 22. Capacidad de absorción del cromo hexavalente de diferentes bioabsorbentes.

Diferentes bioabsorbentes: Residuos de materia orgánica	Método de activación	Concentración inicial de cromo (VI)	pH	BET (m^2/g)	Volumen total del poro (cm^3/g)	Capacidad de absorción máxima q_{max}	Temperatura	Referencia
Caparazón activado de <i>Sterculia guttata</i> (ASGS)	ZnCl_2	20 mg/L	2	498,3	0,2322	90,9 mg/g	30°C – 60°C	(Rangabhashiyam & Selvaraju, 2015)
Cáscara de avellana	H_2SO_4	50–300 mg/L	1 – 2	441	----	170 mg/g	20°C – 50°C	(Kobyas, 2004)
Hueso de melocotón	Vapor	30 mg/L	2	608	0,341	143 mg/g	----	(Duranoğlu, Trochimczuk, & Beker, 2010)
Hueso de albaricoque	H_3PO_4	60 mg/L	2	1462	0,638	212,58 mg/g	60°C	(Özdemir, Duranoğlu, Beker, & Avci, 2011)
Cáscaras de maní	H_3PO_4	60 mg/L	2	751	0,389	106,38	40°C	(Gueye, Richardson, Kafack, & Blin, 2014)
Madera de <i>Jatropha</i>	KOH	60 mg/L	2	1305	0,577	140,8	40°C	(Gueye et al., 2014)
Losa de madera de Abeto termo comprimida	KOH	5 – 200 mg/L	3	1255	0,596	180,3	40°C	(Khezami & Capart, 2005)
Madera de pino	H_3PO_4	5 – 200 mg/L		1210	0,091	124,6	40°C	(Khezami & Capart, 2005)

4.7.3. Subproductos

Independientemente de si los investigadores han reconocido y/o confirmado la ocurrencia de la reducción del cromo hexavalente a trivalente por el biomaterial probado, la mayoría de ellos han aceptado “adsorción – acoplada – reducción” como el mecanismo de biosorción del cromo hexavalente (Agarwal et al., 2006; Barrera, Ureña-Núñez, Bilyeu, & Barrera-Díaz, 2006; Garg, Kaur, Garg, & Sud, 2007; Malkoc & Nuhoglu, 2007; Malkoc, Nuhoglu, & Dundar, 2006; Sankararamakrishnan, Dixit, Iyengar, & Sanghi, 2006; A. Verma, Chakraborty, & Basu, 2006).

Sin embargo, una cantidad importante de investigaciones señalan que la “adsorción aniónica” es el mecanismo de eliminación del cromo hexavalente en sus sistemas (Agarwal et al., 2006; Baral et al., 2006; Deepa et al., 2006; Kiran, Kaushik, & Kaushik, 2007; Sarin & Pant, 2006; Ziagova et al., 2007).

4.7.4. Impacto ambiental

Durante las últimas décadas, más de 200 artículos sobre la biosorción del cromo hexavalente se han publicado en varias revistas de foros internacionales.

La mayoría de los primeros estudios han afirmado que el cromo hexavalente era eliminado de la fase acuosa a través de un mecanismo de adsorción, mediante el cual las especies aniónicas de los iones de cromo hexavalente se unían a los grupos de los biomateriales cargados positivamente.

Recientemente ha sido explicado por Mohan y Pittman (2006), que estos hallazgos fueron malinterpretados debido a errores en la medición de las concentraciones de diferentes especies del cromo en la fase acuosa, al contacto insuficiente del tiempo requerido para el equilibrio y a la falta de información acerca del estado de oxidación del cromo unido a los biomateriales (Kalidhasan, Santhana Krishna Kumar, Rajesh, & Rajesh, 2016).

4.8. Aplicación a escala

Una forma efectiva para la eliminación del cromo hexavalente de las aguas residuales es su reducción a la forma menos tóxica y menos soluble de cromo trivalente. Los métodos

convencionales para el tratamiento de aguas residuales contaminadas con metales están restringidos debido a limitaciones técnicas o económicas (F. a O. Camargo, Bento, Okeke, & Frankenberger, 1997; Kiran & Kaushik, 2012).

La reducción biológica de cromo hexavalente a través de microorganismos es uno de los métodos más comunes y prometedores de reducción de cromo hexavalente a cromo trivalente, usando cultivos puros (Sugiyama et al., 2012) o mixtos (Doganli & Dogan, 2014; Nancharaiah, Venugopalan, & Francis, 2012). Sin embargo, el alto contenido de cromo hexavalente en las aguas residuales puede ser inhibidor del crecimiento microbiano (Essahale, Malki, Marín, & Moumni, 2012) y conduce a una tasa de reducción más baja como estiman Ma, Zhu, Long, Chai, y Wang (2007), cuando se utilizan microorganismos reductores de cromo hexavalente (Fernández et al., 2018).

Una posible solución a este problema podría ser el uso de un biorreactor sólido-líquido bifásico (TPSLB), que consiste en un contenedor con una fase de células acuosas y una fase sólida apropiada que divide substratos solubles tóxicos, basado en mantener un equilibrio termodinámico. La fase sólida del biorreactor adsorbe el sustrato tóxico, eliminándolo de la fase acuosa. En la siguiente parte del proceso, como los microorganismos convierten el contaminante, se desorbe para mantener el equilibrio termodinámico. Por lo tanto, se mantiene en niveles sub inhibidores en la fase acuosa en todo momento. La fase sólida de acuerdo con Daugulis y Boudreau (2008). debe consistir en partículas sólidas que no son tóxicas y que no son biodisponibles para los microorganismos, y, por lo tanto, un consorcio de bacterias se puede utilizar para la degradación de contaminantes (Fernández et al., 2018).

La **Tabla 23** presenta diferentes tipos de biorreactores utilizados para la eliminación de cromo utilizando bacterias o cepas fúngicas y una breve descripción del modo operacional aplicado en los procesos biotecnológicos.

Tabla 23. Comparación de diferentes tipos de biorreactores utilizados para la eliminación del cromo. (Fernández et al., 2018).

Tipo de Biorreactores	Características	Modo operacional	Ventajas	Desventajas	Microorganismos usados	Referencias
Biorreactores de tanque agitados (STRs)	Reactor equipado con un agitador que mantiene la biomasa en suspensión	En lote y continuo	Las ventajas están relacionadas con la simplicidad y la facilidad de repetición de los experimentos y procedimientos. Operación simple en comparación con otros sistemas	Costos operativos elevados por la energía requerida para la agitación	<i>Trichoderma viride</i>	(Morales-Barrera & Cristiani-Urbina, 2006)
					<i>Pediococcus acidilactici</i>	(Lytras et al., 2017)
					<i>Aspergillus niger</i>	(Sepehr, Nasseri, Zarrabi, Samarghandi, & Amrane, 2012)
					Consortio: <i>Cladosporio perangustum,</i> <i>Comuna de Penicillium,</i> <i>Paecilomyces lilacinus,</i> <i>Fusarium equiseti</i>	(Smiley Sharma & Malaviya, 2016)
Reactores de lecho fijo (FXRs)	Biorreactor inmovilizado y típicamente empleado para la biosorción del cromo hexavalente. El biosorbente se coloca en un lecho fijo en una columna a través de la cual pasa la solución contaminada con el metal.	En lote y continuo	Las ventajas subyacentes son el uso de partículas grandes para la inmovilización de los biosorbentes y la simplicidad de la construcción y la operación. El uso de los biosorbentes inmovilizados aumenta la vida útil del biosorbente, permite la promoción de variaciones en el tiempo de retención hidráulica y permite principalmente la posibilidad de ciclos de desorción y recuperación del cromo hexavalente.	La regeneración del lecho fijo es necesaria cuando se alcanza la capacidad de absorción máxima del biosorbente. Debido a esto, se requieren más de una columna para mantener condiciones de trabajo continuas.	<i>Escherichia coli</i>	(Chakraborty et al., 2013)
					Consortio (<i>A. junii,</i> <i>E. coli,</i> <i>B. subtilis</i>)	(Samuel et al., 2013)
					Cultivo mixto (<i>Pseudomonas aeruginosa</i> y <i>Bacillus subtilis</i>)	(Ajao, A.T., Adebayo, G.B., Yakubu, 2011)
					<i>Pseudomonas aeruginosa A2Chr</i>	(Ganguli & Tripathi, 2002)
					<i>Pseudomonas mendocina</i>	(Konovalova, Dmytrenko, Nigmatullin, Bryk, & Gvozdyak, 2003)
					<i>Bacillus sp. ES39</i>	

Biorreactores de lecho fluidizado (FBRs)	Se basa en el crecimiento de una biopelícula microbiana sobre partículas sólidas que favorecen el crecimiento. El lecho se mantiene en estado de suspensión por el efluente contaminado con el líquido en el reactor (estado fluidizado).	Continuo	Operación continua a corto tiempo de retención hidráulica. La obstrucción se reduce significativamente respecto a los FRXs.	Pérdidas de viabilidad celular y contaminación microbiana.	Co-cultivo: <i>Pseudomonas putida</i> DMP-1, <i>Escherichia coli</i> ATCC 33456	(Nkhalambayausi-Chirwa & Wang, 2001)
Reactores de elevación con aire (ALRs)	Son biorreactores sacudidos neumáticamente que imponen bajo esfuerzo cortante. Los ALR a menudo se emplean en bioprocesos donde el contacto gas-líquido es importante. Las burbujas de aire forzadas a través del burbujeador son responsables de la mezcla del líquido turbulento inducido y la transferencia de masa acompañante. Si es necesario, se agrega circulación de líquido externo adicional para obtener el patrón de mezclado requerido	En lote y continuo	Las principales ventajas de los ALRs son: sin piezas móviles, bajo consumo de energía, alta transferencia de calor y masa, cizalla homogénea, mezcla rápida, mayor solubilidad en oxígeno, alta eficiencia de homogeneización y bajo esfuerzo de cizallamiento para las células, fácil esterilización y bajo riesgo de contaminación. En el cultivo de los hongos filamentosos, los ALRs reducen la formación de gránulos y permiten la formación de hifas dispersas y micelios, lo que aumenta el área de contacto superficial. De los diferentes tipos de puentes aéreos, los que consisten en tubos concéntricos son los más utilizados.	Las ALRs no se recomiendan cuando el medio de cultivo es viscoso o contiene partículas sólidas densas.	<i>Trichoderma viride</i>	(Morales-Barrera & Cristiani-Urbina, 2006)
					<i>Hypocrea tawa</i>	(Morales-Barrera, L., Cristiani-Urbina, 2015)
					<i>Candida sp.</i>	(Guillén-Jiménez, Netzahuatl-Muñoz, Morales-Barrera, & Cristiani-Urbina, 2009)
					<i>Aspergillus niger</i>	(Sepehr, Nasseri, et al., 2012)

Capítulo 5. Costos y postratamiento de biorremediación

El quinto capítulo se presentarán los costos de los métodos tradicionales y los métodos de bioremediación para establecer un comparativo y determinar cuáles de estos métodos tienen mejor rendimiento en términos económicos, además se presentará algunos de los postratamientos empleados a los bioabsorbentes contaminados.

Contenido

	Pág.
5.1. Post tratamiento de bioabsorbentes	3
5.2. Post tratamiento de bioabsorbentes contaminados con cromo hexavalente	5
5.2.1. Gestión de los bioabsorbentes	5
5.2.2. Vitrificación de residuos de metales pesados	7
5.2.2. Desorción de los bioabsorbentes con ácido clorhídrico	7

5.1. Post tratamiento de bioabsorbentes

Es interesante señalar cómo el costo comercial de los adsorbentes sigue siendo alto. Aunque los costos deben considerarse indicativos debido a que estos dependen de muchos factores como:

- Disponibilidad.
- Fuente: Residuos naturales, industriales, agrícolas o domésticos o subproductos o productos sintetizados.
- Condiciones de tratamiento.
- Capacidad de ser reciclados y tiempo de vida útil.
- País de producción: Desarrollado, en desarrollo o subdesarrollado.

Por ejemplo, el costo del carbón activado comercial (El Filtrasorb 400) fue en promedio superior al 90% en comparación con el costo de adsorbentes novedosos como cenizas volantes de bagazo, barro rojo o las escorias de alto horno (Grassi, Kaykioglu, Belgiorno, & Lofrano, 2012). En particular, en la **Tabla 24**. Costos de los diferentes absorbentes para la remoción del cromo hexavalente.

se comparan varios costos considerando dos referencias recientes y realizando el cambio a pesos colombianos teniendo en cuenta la tasa representativa del mercado para el cambio del dólar de \$2,924.10 (Çifçi & Meriç, 2016; Grassi et al., 2012).

Tabla 24. Costos de los diferentes absorbentes para la remoción del cromo hexavalente.

Absorbentes	Precio comercial (U\$/kg)			
	(Grassi et al., 2012)		(Çifçi & Meriç, 2016)	
	En dólares	En pesos colombianos	En dólares	En pesos colombianos
Alumina activada	—	—	1,5 – 3,5	\$4.386,15 – \$10.234,35
Bentonita	—	—	0,05 – 0,2	\$146,205 – \$584,82
Carbón activado	—	—	1,0 – 1,1	\$2.924,10 – \$584,82
Cenizas volantes de bagazo	0,02	\$58,482	—	—
Escoria de alto horno	0,04	\$116,964	—	—
Adsorbente carbonoso de desechos de la industria de fertilizantes	0,1	\$292,41	—	—
Clinoptilolita (Ca,K,Na) ₆ (Si ₃₀ Al ₆)O ₇₂ *20H ₂ O	—	—	0,14 – 0,29	\$409,374 – \$847,989

Quitina	—	—	15 – 20	\$43.861,5 – \$58.482
Quitosano	16	\$46.785,6	5 – 10	\$14.620,5 – \$29.241
Quitosano cruzado	—	—	5 – 10	\$14.620,5 – \$29.241
Carbón de cáscara de coco	0,34	\$994,194	0,5 – 0,8	\$1.462,05 – \$2.339,28
Zeolita natural	0,08	\$233,928	—	—
Quitosano no cruzado	—	—	5 – 10	\$14.620,5 – \$29.241
Turba	0,04	\$116,964	----	----
Piedra pómez	—	—	0,12 – 0,3	\$350,892 – \$877,23
Piedra pómez con MgCl ₂	—	—	0,12 – 0,3	\$350,892 – \$877,23
Piedra pómez modificada ZVI	—	—	0,12 – 0,3	\$350,892 – \$877,23
Barro rojo	0,025	\$73,1025	—	—
Carbón activado comercial	—	—	0,8 – 1,1	\$2.339,28 – \$3.216,51
Carbón activado (Filtrisorb 400)	21	\$61.406,1	20 – 22	\$58.482 – \$64.330,2
Absorbente				
Absorbente		Precio en dólares		Precio en pesos colombianos
Resina Amberlite XRD 1180 impregnada con Trietilamina		\$68,59 (100g) – \$196,91 (500g)		\$200.564,019 – \$575.784,531
Resina Amberlite XAD4 impregnada con n-octilamina		\$129,0 (500g) – \$238,0 (1kg)		\$377.208,9 – \$695.935,8
Resina Dowex 1x8		\$95,0 (100g) – \$367,0 (500g)		\$277.789,5 – \$1.073.144,7
Líquido iónico Aliquat 336		\$1.449 (250ml) – \$5.769 (1L)		\$4.237.020,9 – \$16.869.132,9
Amberlite LA2		\$16,927 (260kg)		\$49.496,803
Primene JMT		\$0,0862 (1L)		\$252,212

Çifçi y Meriç (2016), destacan cómo la quitina y el quitosano mostraron precios muy elevados en comparación con otros adsorbentes. Además, el carbón activado Filtrasorb 400, disponible en el mercado, mostró pocos costos variables a lo largo del tiempo (2012-2015). De acuerdo con Çifçi & Meriç, entre los adsorbentes utilizados, el precio de la piedra pómez es el más bajo (Unas 100 veces más barato que el de la quitina, el quitosano y el carbón activado). Grassi et al. Muestra cómo los subproductos industriales como la ceniza volante de bagazo, las escorias de alto horno, la turba y el barro rojo se encuentran entre los más competitivos, en cuestión de precios.

5.2. Post tratamiento de bioabsorbentes contaminados con cromo hexavalente

5.2.1. Gestión de los bioabsorbentes

Por lo tanto, existe la necesidad de buscar nuevos biomateriales superiores capaces de eliminar iones metálicos más rápido y en un valor de pH más cercano al de las soluciones reales (pH > 5.5). Además, los biomateriales naturales son generalmente selectivos para iones metálicos específicos, por lo tanto, para sistemas de múltiples metales la selección de diferentes biosorbentes eficientes sería necesaria mientras las condiciones óptimas para su eliminación pueden ser diferentes del uno al otro. Por lo tanto, el uso de biosorbentes complejos que tienen alta capacidad para la eliminación de iones metálicos múltiples deben ser empleados para aplicaciones a gran escala (Ramrakhiani et al., 2017).

Uno de los desafíos reales en el campo de la biosorción es la identificación del mecanismo que rige la absorción de los metales por el biosorbente. Finalmente, el destino o las consecuencias del biosorbente después del proceso de biosorción a menudo se ignora, por lo que se hace necesario que dichas disposiciones se hagan desde una perspectiva ambientalmente segura. En este aspecto, la recuperación del metal del biosorbente cargado y simultáneamente la regeneración de este es un problema importante. Incluso si los biosorbentes se puede reutilizar de manera efectiva en varios ciclos, la eliminación de la biomasa gastada cargada con el metal es esencial para ser enfocado considerando las perspectivas ambientalmente seguras.

Las respuestas convencionales a la eliminación de estos materiales implican almacenamiento, eliminación de vertederos o incineración, procesos que a su vez contaminan nuevamente el entorno. La opción del vertedero no puede ser adecuada porque genera la posibilidad de contaminación de aguas subterráneas por lixiviación de metales pesados. Nuevamente, el proceso de quema de biomasa realizado por Vijayaraghavan y Yun (2008). está siendo criticado en todo el mundo porque causa contaminación del aire al generar volátiles peligrosos y cenizas con altas concentraciones de los metales indeseados (Ramrakhiani et al., 2017).

Es necesario entonces, la recreación de los desechos producidos en los vertederos industriales para favorecer el desarrollo de opciones de reutilización o reciclaje hacia la

creación de productos comercializables de alto interés económico y/o ecológico. Actualmente hay pocas sugerencias innovadoras que hayan sido reportadas en los artículos de investigación para la administración de los lodos residuales industriales peligrosos en el marco de procesos respetuosos del medio ambiente, con enfoques inofensivos y productivos.

De acuerdo con Torres, Fernandes, Olhero y Ferreira (2009) Weng, Lin, y Chiang (2003), la conversión del lodo y/o ceniza industrial en materiales útiles, incluidos ladrillos, azulejos, concreto, cemento y agregados artificiales ligeros, etc. puede resolver problemas de eliminación y reducir el contenido de los residuos sólidos (Ramrakhiani et al., 2017). Esto también tiene como objetivo la elución del camino para la fijación de metales tóxicos, la oxidación de materia orgánica y la destrucción de patógenos en las matrices obtenidas. Sin embargo, el procedimiento de lixiviación característico tóxico (TCLP) realizado en diversas pruebas por Weng et al. (2003), en los ladrillos y azulejos construidos a partir de estos lodos, han arrojado resultados de una impredecible lixiviación del metal por periodos de tiempo más largos (Ramrakhiani et al., 2017).

Para resolver este problema, se han realizado investigaciones en donde el principal objetivo es la inmovilización de los residuos de metales pesados en una matriz de vidrio, que es considerada como una opción apropiada que evita el riesgo adicional de la contaminación ambiental.

Los vidrios son la manera más segura para tal inertización porque exhiben alta resistencia mecánica, química y térmica, alta estabilidad a la corrosión y tasas muy lentas de disolución en agua. Además, permiten la incorporación homogénea de varios elementos en sus estructuras desordenadas y han demostrado tener buena tolerancia a los cambios en la composición debido a la inherente carga que producen los desechos del metal. Los vidrios han sido estudiados por Lee, Ojovan, Stennett y Hyatt (2006), para la vitrificación de residuos nucleares debido a su simple tecnología de producción adaptada de la industria de fabricación del vidrio, volumen reducido de residuos resultantes y alta tolerancia al daño por radiación (Ramrakhiani et al., 2017).

Entre los diversos tipos de vidrios, los vidrios a base de fosfato son de tipo oxidativo se caracterizan por tener varias propiedades físicas, químicas y ópticas para aplicaciones

tecnológicas. Son comparativamente fáciles de preparar y tienen un amplio rango de posibilidades de composición que puede acomodar grandes concentraciones de iones activos, así como, iones de metales de transición. Las preparaciones de vidrio de fosfato son preferidas en comparación con el vidrio de silicato debido a su temperatura de fusión relativamente baja, transición vítrea y alto coeficiente de expansión térmica (Mandal, Biswas, Annapurna, Guha, & Sen, 2013).

5.2.2. Vitrificación de residuos de metales pesados

El hacer inerte los diversos biosorbentes cargados con iones de metales pesados en una matriz de vidrio de fosfato se consideraron como un enfoque seguro para su eliminación en el medio ambiente. Después de evaluar la composición elemental de los residuos sólidos en el control y en la muestra del biosorbente cargada de múltiples metales por el análisis ICP-AES, las masas residuales de hasta un 25% y 30% de contaminación, se incorporaron a la matriz de vidrio de fosfato. Los estudios demostraron que los vidrios pueden prepararse con hasta un 30% de integración del biosorbente gastado en la matriz de vidrio de fosfato.

Todas las muestras de vidrio preparadas fueron analizadas por Difractogramas XRD para detectar la posible fase cristalina, si se presentaba alguna. Los espectros XRD de vidrio que poseían una incorporación del 25%, así como una del 30% del control y del biosorbente cargado con múltiples metales, mostraron una fase no cristalina, lo que confirmó la buena formación de vidrio.

Aunque el presente estudio reveló hasta un 30% de incorporación del biosorbente, sin embargo la posibilidad de incorporar mayor concentración de residuos en matriz de vidrio y su consecuente preparación de interés práctico está en estudio (Ramrakhiani et al., 2017).

5.2.3. Desorción de los bioabsorbentes con ácido clorhídrico

Es esencial eliminar los iones metálicos de los biosorbentes después de la biosorción. Por lo tanto, es necesario llevar a cabo experimentos utilizando ácido clorhídrico como agente desorbedor.

En un estudio llevado a cabo para evaluar la resistencia de unas cepas fúngicas aisladas de las muestras de agua del lago Manjakkudi para medir su resistencia al cromo, se detectó que el *Trichoderma* sp. BSCR02 muestra una resistencia al aumento de la concentración de cromo (4 mg/mL) (Singh, A., Shahid, M., Srivastava, 2014). En esta investigación se demostró que el 100% del cromo adsorbido por dicha cepa fue desorbido con la ayuda de desorbentes como el ácido clorhídrico (HCl). La concentración 0.5 M de HCl fue suficiente para la desorción completa del cromo presente en los bioabsorbentes. El experimento de biosorción fue repetido para evaluar la reutilización del biosorbente. Se presenta una disminución en la eficiencia de biosorción del biosorbente después de hasta cinco ciclos. Los resultados revelaron que la biomasa muerta de hongos de *Trichoderma* sp. BSCR02 podrían usarse repetidamente como un adsorbente para la biosorción del cromo, en cinco ciclos sin perder su capacidad de adsorción. (Benila Smily & Sumithra, 2017).

Conclusiones

En conclusión la biorremediación es un proceso natural, medio ambientalmente aceptable y, por lo tanto, la gente en general, así como los investigadores la perciben como un proceso aceptable de tratamiento de aguas residuales contaminadas con cromo hexavalente. Los microorganismos, las algas, los hongos y algunos biomateriales son capaces de degradar este contaminante. En el caso de los microorganismos, las algas y los hongos se da un fenómeno de aumento poblacional cuando el contaminante está presente; cuando el cromo hexavalente se degrada, la población bio-degradativa disminuye en el caso de la utilización de biomasa viva. Los residuos generados del proceso de tratamiento generalmente son productos inofensivos e incluyen dióxido de carbono, agua y biomasa celular.

Teóricamente, la biorremediación es útil para la destrucción completa de una amplia variedad de contaminantes. Muchos compuestos legalmente considerados peligrosos pueden transformarse en productos inofensivos. Esto elimina la posibilidad de responsabilidad futura asociada con el tratamiento y eliminación de material contaminado.

En lugar de transferir contaminantes de un ecosistema a otro, por ejemplo, del agua a la tierra o al aire, es posible la eliminación completa de los contaminantes como el cromo hexavalente.

La biorremediación se puede llevar a cabo en el sitio contaminado por procesos como la fitorremediación o la bioabsorción con organismos in situ, a menudo sin causar una interrupción importante en la normalidad de los procesos de los diversos ciclos físicos, químicos y biológicos del sitio específico. Esto también elimina la necesidad de transportar grandes cantidades de residuos fuera del sitio contaminado eliminando así el potencial de las amenazas a la salud humana y al medio ambiente que pueden surgir durante el transporte.

La biorremediación puede resultar menos costosa que otras tecnologías que se utilizan para la limpieza del cromo hexavalente.

La biorremediación está limitada a aquellos compuestos que son biodegradables. No todos los compuestos son susceptibles a una degradación rápida y completa. Es por esto que la remediación del cromo hexavalente a su forma trivalente constituye un proceso en donde se reduce drásticamente la toxicidad del contaminante.

Existe la preocupación de que los productos de la biodegradación puedan ser más persistentes o tóxicos que el compuesto principal, además es necesario el postratamiento de las biomásas contaminadas con el cromo hexavalente.

Los procesos biológicos a menudo son altamente específicos. Los factores importantes del sitio requeridos para el éxito incluyen la presencia de poblaciones microbianas, fúngicas y de algas con capacidad metabólica, condiciones adecuadas de crecimiento ambiental, y niveles apropiados de nutrientes y contaminantes.

Dentro de la investigación es difícil extrapolar los estudios realizados en el laboratorio y de escala piloto como los biorreactores a operaciones de campo a escala real.

Se necesita más investigación para desarrollar e implementar tecnologías de biorremediación que sean apropiadas para sitios con mezclas complejas de contaminantes como las tratadas en el presente estudio de las industrias de curtiembre, galvanoplastia y textiles, que no están presentes uniformidad en las características específicas del rango de contaminantes presentes.

La biorremediación a menudo lleva más tiempo que otras opciones de tratamiento, como en el caso del tratamiento de fitorremediación.

La incertidumbre regulatoria permanece con respecto a los criterios de desempeño aceptables para la biorremediación. No hay una definición aceptada de "limpio" y por esto es difícil evaluar el rendimiento de la biorremediación, y no hay criterios de valoración aceptables para los tratamientos de biorremediación.

Bibliografía

- (CPCB), C. pollution control board. (2013). Pollution Assessment: River Ganga. Status of Grossly Polluting Industries (GPI). Retrieved from <http://www.cpcb.nic.in/>
- A. Polti, M., J. Amoroso, M., & M. Abate, C. (2010). Chromate reductase activity in *Streptomyces* sp. MC1. *The Journal of General and Applied Microbiology*, 56(1), 11–18. <https://doi.org/10.2323/jgam.56.11>
- Abbasi, S., & Bahiraei, A. (2012). Ultra trace quantification of chromium(VI) in food and water samples by highly sensitive catalytic adsorptive stripping voltammetry with rubeanic acid. *Food Chemistry*, 133(3), 1075–1080. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.02.003>
- Abdulla, H. M., Kamal, E. M., Mohamed, A. H., & El-bassuony, A. D. (2010). Chromium Removal From Tannery Wastewater Using Chemical and Biological Techniques Aiming Zero Discharge of Pollution. *Proceeding of Fifth Scientific Environmental Conference*, (Vi), 171–183.
- Abigail M, E. A., Samuel, M. S., & Chidambaram, R. (2015). Hexavalent chromium biosorption studies using *Penicillium griseofulvum* MSR1 a novel isolate from tannery effluent site: Box-Behnken optimization, equilibrium, kinetics and thermodynamic studies. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 49, 156–164. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2014.11.026>
- Acar, F. N., & Malkoc, E. (2004). The removal of chromium(VI) from aqueous solutions by *Fagus orientalis* L. *Bioresource Technology*, 94(1), 13–15. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2003.10.032>
- Achal, V., Pan, X., Lee, D. J., Kumari, D., & Zhang, D. (2013). Remediation of Cr(VI) from chromium slag by biocementation. *Chemosphere*, 93(7), 1352–1358. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.08.008>
- Ackerley, D. F., Barak, Y., Lynch, S. V., Curtin, J., & Matin, A. (2006). Effect of chromate stress on *Escherichia coli* K-12. *Journal of Bacteriology*, 188(9), 3371–3381. <https://doi.org/10.1128/JB.188.9.3371-3381.2006>
- Ackerley, D. F., Gonzalez, C. F., Keyhan, M., Blake, R., & Matin, A. (2004). Mechanism of chromate reduction by the *Escherichia coli* protein, NfsA, and the role of different chromate reductases in minimizing oxidative stress during chromate reduction. *Environmental Microbiology*, 6(8), 851–860. <https://doi.org/10.1111/j.1462-2920.2004.00639.x>
- Adey, W. H., Luckett, C., & Smith, M. (1996). Purification of industrially contaminated groundwaters using controlled ecosystems. *Ecological Engineering*, 7(3), 191–212. [https://doi.org/10.1016/0925-8574\(96\)00008-0](https://doi.org/10.1016/0925-8574(96)00008-0)
- Agarwal, G. S., Bhuptawat, H. K., & Chaudhari, S. (2006). Biosorption of aqueous chromium(VI) by *Tamarindus indica* seeds. *Bioresource Technology*, 97(7), 949–956. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.04.030>
- Ahalya, N., Kanamadi, R. D., & Ramachandra, T. V. (2005). Biosorption of chromium (VI) from aqueous solutions by the husk of Bengal gram (*Cicer arietinum*). *Electronic Journal of Biotechnology*, 8(3), 258–264. <https://doi.org/10.2225/vol8-issue3-fulltext-10>

- Ahalya, N., Ramachandra, T. V, & Kanamadi, R. D. (2003). Biosorption of heavy metals. *Research Journal Of Chemistry And Environment*.
<https://doi.org/10.1021/bp00033a001>
- Ahluwalia, S. S., & Goyal, D. (2007). Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater. *Bioresource Technology*.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.12.006>
- Ahluwalia, S. S., & Goyal, D. (2010). Removal of Cr(VI) from aqueous solution by fungal biomass. *Engineering in Life Sciences*, 10(5), 480–485.
<https://doi.org/10.1002/elsc.200900111>
- Ahmad, Absar; Senapati, Satyajyoti; Khan, M. Islam; Kumar, Rajiv; Sastry, M. (2005). Extra-/Intracellular Biosynthesis of Gold Nanoparticles by an Alkalotolerant Fungus, *Trichothecium* sp. *Journal of Biomedical Nanotechnology*, 1(7), 47–53.
- Ahmad, I., Ahmad, F., & Pichtel, J. (2011). *Microbes and microbial technology: Agricultural and environmental applications. Microbes and Microbial Technology: Agricultural and Environmental Applications*. <https://doi.org/10.1007/978-1-4419-7931-5>
- Ahmed, E., Abdulla, H. M., Mohamed, A. H., & El-Bassuony, A. D. (2016). Remediation and recycling of chromium from tannery wastewater using combined chemical–biological treatment system. *Process Safety and Environmental Protection*, 104(January 2017), 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2016.08.004>
- Ahmed, M. K., Kundu, G. K., Al-Mamun, M. H., Sarkar, S. K., Akter, M. S., & Khan, M. S. (2013). Chromium (VI) induced acute toxicity and genotoxicity in freshwater stinging catfish, *Heteropneustes fossilis*. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 92, 64–70. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2013.02.008>
- Ajao, A.T., Adebayo, G.B., Yakubu, S. E. (2011). Bioremediation of textile industrial effluent using mixed culture of *Pseudomonas aeruginosa* and *Bacillus subtilis* immobilized on agar-agar in a Bioreactor. *J. Microbiol. Biotech. Res*, 1(3), 50–56.
- Ajmal, M., Ali Khan Rao, R., & Siddiqui, B. A. (1996). Studies on removal and recovery of Cr(VI) from electroplating wastes. *Water Research*, 30(6), 1478–1482. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(95\)00301-0](https://doi.org/10.1016/0043-1354(95)00301-0)
- Akthar, M. N., & Mohan, P. M. (1995). Bioremediation of toxic metal ions from polluted lake waters and industrial effluents by fungal biosorbent. *Current Science*, 69(12), 1028–1030.
- Al-Hamood, M. H., Elbetieha, A., & Bataineh, H. (1998). Sexual maturation and fertility of male and female mice exposed prenatally and postnatally to trivalent and hexavalent chromium compounds. *Reproduction, Fertility and Development*, 10(2), 179–183. <https://doi.org/10.1071/R97001>
- Alguacil, F. J., Alonso, M., Lopez, F., & Lopez-Delgado, A. (2008). Uphill permeation of Cr(VI) using Hostarex A327 as ionophore by membrane-solvent extraction processing. *Chemosphere*, 72(4), 684–689. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.02.030>
- Alley, W. M., Winter, T. C., Harvey, J. W., & Franke, O. L. (1998). Ground water and surface water: A single resource. *USGS Publications*, 79. <https://doi.org/10.3389/fpsyg.2012.00044>
- Alluri-Hima, K., Reddy Ronda, S., Saradhi Settalluri, V., & Singh Bondili, J. (2007). Biosorption: An eco-friendly alternative for heavy metal removal. *African Journal of Biotechnology*, 6(25), 2924–2931. <https://doi.org/10.4314/ajb.v6i25.58244>

- Altundogan, H. S. (2005). Cr(VI) removal from aqueous solution by iron (III) hydroxide-loaded sugar beet pulp. *Process Biochemistry*, 40(3–4), 1443–1452. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2004.06.027>
- Alvarez, A., Saez, J. M., Davila Costa, J. S., Colin, V. L., Fuentes, M. S., Cuozzo, S. A., ... Amoroso, M. J. (2017a). Actinobacteria: Current research and perspectives for bioremediation of pesticides and heavy metals. *Chemosphere*. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.09.070>
- Alvarez, A., Saez, J. M., Davila Costa, J. S., Colin, V. L., Fuentes, M. S., Cuozzo, S. A., ... Amoroso, M. J. (2017b). Actinobacteria: Current research and perspectives for bioremediation of pesticides and heavy metals. *Chemosphere*, 166, 41–62. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.09.070>
- Amatussalam, A., Abubacker, M.N., Rajendran, R. B. (2011). In situ Carica papaya stem matrix and Fusarium oxysporum (NCBT-156) mediated bioremediation of chromium. *Indian J. Exp. Biol.*, (49), 925–931.
- Amatussalam, A., Babu Rajendran, R., & Abubacker, M. N. (2012). In situ Carica papaya stem matrix and Fusarium oxysporum (Ncbt-156) mediated bioremediation of copper. *Biosciences Biotechnology Research Asia*, 9(2), 757–764.
- Amoroso, M. J., Schubert, D., Mitscherlich, P., Schumann, P., & Kothe, E. (2000). Evidence for high affinity nickel transporter genes in heavy metal resistant *Streptomyces spec.* *Journal of Basic Microbiology*, 40(5–6), 295–301. [https://doi.org/10.1002/1521-4028\(200012\)40:5/6<295::AID-JOBM295>3.0.CO;2-Z](https://doi.org/10.1002/1521-4028(200012)40:5/6<295::AID-JOBM295>3.0.CO;2-Z)
- Aoyama, M. (2003). Removal of Cr(VI) from aqueous solution by London plane leaves. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 78(5), 601–604. <https://doi.org/10.1002/jctb.838>
- APHA. (1988). Standard Method for the Examination of Water and Wastewater (20 th ed.). *American Water Works Association (AWWA), Water Pollution Control Federation (WPCF)*, (2), 161–236. <https://doi.org/10.2105/AJPH.51.6.940-a>
- Approach, S., The, T. O., & Pollution, E. (2016). International Journal of Pharma and Bio Sciences ISSN Treatment of textile dye effluent by algae: An Eco-Friendly and sustainable approach to the enviarmontal pollution, 7(3), 366–375.
- Aravindhnan, R., Madhan, B., Rao, J. R., Nair, B. U., & Ramasami, T. (2004). Bioaccumulation of Chromium from Tannery Wastewater: An Approach for Chrome Recovery and Reuse. *Environmental Science and Technology*, 38(1), 300–306. <https://doi.org/10.1021/es034427s>
- Arica, M. Y., Tüzün, I., Yalçin, E., Ince, Ö., & Bayramoğlu, G. (2005). Utilisation of native, heat and acid-treated microalgae *Chlamydomonas reinhardtii* preparations for biosorption of Cr(VI) ions. *Process Biochemistry*, 40(7), 2351–2358. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2004.09.008>
- Arora, A., Saxena, S., & Sharma, D. K. (2006). Tolerance and phytoaccumulation of Chromium by three *Azolla* species. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 22(2), 97–100. <https://doi.org/10.1007/s11274-005-9000-9>
- Asatiani, N. V., Abuladze, M. K., Kartvelishvili, T. M., Bakradze, N. G., Sapojnikova, N. A., Tsbakhashvili, N. Y., ... Holman, H. Y. (2004). Effect of chromium(VI) action on *Arthrobacter oxydans*. *Current Microbiology*, 49(5), 321–326. <https://doi.org/10.1007/s00284-004-4351-2>
- Asghar, U., Witkiewicz, A. K., Turner, N. C., & Knudsen, E. S. (2015). The history and future of targeting cyclin-dependent kinases in cancer therapy. *Nature Reviews Drug*

- Discovery. <https://doi.org/10.1038/nrd4504>
- Ashokkumar, M., Thanikaivelan, P., Krishnaraj, K., & Chandrasekaran, B. (2011). Transforming chromium containing collagen wastes into flexible composite sheets using cellulose derivatives: Structural, thermal, and mechanical investigations. *Polymer Composites*, 32(6), 1009–1017. <https://doi.org/10.1002/pc.21121>
- Aşkun, H., Gülbakan, B., Çelikbiçak, Ö., Uzun, C., Güven, O., & Salih, B. (2008). Preconcentration and matrix elimination for the determination of Pb(II), Cd(II), Ni(II), and Co(II) by 8-hydroxyquinoline anchored poly(styrene- divinylbenzene) microbeads. *Journal of Applied Polymer Science*, 107(4), 2714–2722. <https://doi.org/10.1002/app.27326>
- Asmatullah, Qureshi, S. N., & Shakoory, A. R. (1998). Hexavalent chromium-induced congenital abnormalities in chick embryos. *Journal of Applied Toxicology*, 18(3), 167–171. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-1263\(199805/06\)18:3<167::AID-JAT492>3.0.CO;2-8](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-1263(199805/06)18:3<167::AID-JAT492>3.0.CO;2-8)
- Ayaz, M., Junaid, M., Ullah, F., Sadiq, A., Subhan, F., Khan, M. A., ... Ahmad, S. (2016). Molecularly characterized solvent extracts and saponins from *Polygonum hydropiper* L. show high anti-angiogenic, anti-tumor, brine shrimp, and fibroblast NIH/3T3 cell line cytotoxicity. *Frontiers in Pharmacology*, 7(MAR). <https://doi.org/10.3389/fphar.2016.00074>
- Ayotamuno, J. M., & Kogbara, R. B. (2007). Determining the tolerance level of *Zea mays* (maize) to a crude oil polluted agricultural soil. *African Journal of Biotechnology*, 6(11), 1332–1337. Retrieved from <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-34250784614&partnerID=tZOtx3y1>
- Azam Tabatabaee, Fereshteh Dastgoshadeh, A. T. (2014). Biosorption of Heavy Metals by Low cost Adsorbents, 8(9), 23.
- Babel, S. (2003). Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. *Journal of Hazardous Materials*, 97(1–3), 219–243. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(02\)00263-7](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(02)00263-7)
- Badar, U., Ahmed, N., Beswick, A. J., Pattanapitpaisal, P., & Macaskie, L. E. (2000). Reduction of chromate by microorganisms isolated from metal contaminated sites of Karachi, Pakistan. *Biotechnology Letters*, 22(10), 829–836. <https://doi.org/10.1023/A:1005649113190>
- Bahafid, W., Joutey, N. T., Sayel, H., & Ghachtouli, N. El. (2013). Mechanism of hexavalent chromium detoxification using *Cyberlindnera fabianii* yeast isolated from contaminated site in fez (Morocco). *Journal of Materials and Environmental Science*, 4(6), 840–847.
- Bai, R. S., & Abraham, T. E. (2003). Studies on chromium(VI) adsorption-desorption using immobilized fungal biomass. *Bioresource Technology*, 87(1), 17–26. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(02\)00222-5](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(02)00222-5)
- Bailey, S. E., Olin, T. J., Bricka, R. M., & Adrian, D. D. (1999). A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Water Research*. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(98\)00475-8](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(98)00475-8)
- Bairagi, H., Khan, M. M. R., Ray, L., & Guha, A. K. (2011). Adsorption profile of lead on *Aspergillus versicolor*: A mechanistic probing. *Journal of Hazardous Materials*, 186(1), 756–764. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.11.064>
- Bajpai, J., Shrivastava, R., & Bajpai, A. K. (2004). Dynamic and equilibrium studies on adsorption of Cr(VI) ions onto binary bio-polymeric beads of cross linked alginate

- and gelatin. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 236(1–3), 81–90. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2004.01.021>
- Baldrian, P. (2003). Interactions of heavy metals with white-rot fungi. *Enzyme and Microbial Technology*, 32(1), 78–91. [https://doi.org/10.1016/S0141-0229\(02\)00245-4](https://doi.org/10.1016/S0141-0229(02)00245-4)
- Banach, A. M., Banach, K., & Stę, Z. (2012). Phytoremediation as a promising technology for water and soil purification: *Azolla caroliniana* Willd. as a case study. *Acta Agrophysica*, 19(2), 241–252.
- Bangladesh Department of Environment, & Ministry of Environment and Forest Bangladesh. (2008). Guide for Assessment of Effluent Treatment Plants. *Components*. Retrieved from http://www.doe-bd.org/ETP_Assessment_Guide.pdf
- Baral, S. S., Das, S. N., & Rath, P. (2006). Hexavalent chromium removal from aqueous solution by adsorption on treated sawdust. *Biochemical Engineering Journal*, 31(3), 216–222. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2006.08.003>
- Barnhart, J. (1997). Occurrences, uses, and properties of chromium. *Regulatory Toxicology and Pharmacology : RTP*, 26(1 Pt 2), S3–S7. <https://doi.org/10.1006/rtph.1997.1132>
- Barrera-Díaz, C. E., Lugo-Lugo, V., & Bilyeu, B. (2012). A review of chemical, electrochemical and biological methods for aqueous Cr(VI) reduction. *Journal of Hazardous Materials*. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.04.054>
- Barrera, H., Ureña-Núñez, F., Bilyeu, B., & Barrera-Díaz, C. (2006). Removal of chromium and toxic ions present in mine drainage by Ectodermis of *Opuntia*. *Journal of Hazardous Materials*, 136(3), 846–853. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.01.021>
- Basso, M. C., Cerrella, E. G., & Cukierman, a. L. (2002). Lignocellulosic materials as potential biosorbents of trace toxic metals from wastewater. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 41(15), 3580–3585. <https://doi.org/10.1021/ie020023h>
- Basu, A., Mustafiz, S., Islam, M. R., Bjorndalen, N., Rahaman, M. S., & Chaalal, O. (2006). A comprehensive approach for modeling sorption of lead and cobalt ions through fish scales as an adsorbent. *Chemical Engineering Communications*, 193(5), 580–605. <https://doi.org/10.1080/00986440500193707>
- Bataineh, H., Al-Hamood, M. H., Elbetieha, A., & Bani Hani, I. (1997). Effect of long-term ingestion of chromium compounds on aggression, sex behavior and fertility in adult male rat. *Drug and Chemical Toxicology*, 20(3), 133–149. <https://doi.org/10.3109/01480549709003875>
- Bélanger, P. A., Beaudin, J., & Roy, S. (2011). High-throughput screening of microbial adaptation to environmental stress. *Journal of Microbiological Methods*, 85(2), 92–97. <https://doi.org/10.1016/j.mimet.2011.01.028>
- Beltrán-Prieto, J. C., Veloz-Rodríguez, R., Pérez-Pérez, M. C., Navarrete-Bolaños, J. L., Vázquez-Nava, E., Jiménez-Islas, H., & Botello-Álvarez, J. E. (2012). Chromium recovery from solid leather waste by chemical treatment and optimisation by response surface methodology. *Chemistry and Ecology*, 28(1), 89–102. <https://doi.org/10.1080/02757540.2011.628016>
- Benila Smily, J. R. M., & Sumithra, P. A. (2017). Optimization of Chromium Biosorption by Fungal Adsorbent, *Trichoderma* sp. BSCR02 and its Desorption Studies. *HAYATI Journal of Biosciences*, 24(2), 65–71. <https://doi.org/10.1016/j.hjb.2017.08.005>

- Bérdy, J. (2005). Bioactive Microbial Metabolites. *The Journal of Antibiotics*, 58(1), 1–26. <https://doi.org/10.1038/ja.2005.1>
- Bharagava, R. N., & Mishra, S. (2018a). Hexavalent chromium reduction potential of *Cellulosimicrobium* sp. isolated from common effluent treatment plant of tannery industries. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 147(August 2017), 102–109. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.08.040>
- Bharagava, R. N., & Mishra, S. (2018b). Hexavalent chromium reduction potential of *Cellulosimicrobium* sp. isolated from common effluent treatment plant of tannery industries. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 147(May 2017), 102–109. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.08.040>
- Bhateria, R., & Dhaka, R. (2017). Impact of electroplating effluent on growth of *Triticum aestivum* and *Hordeum vulgare*. *Environmental Technology & Innovation*, 8, 389–398. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2017.09.005>
- Bhattacharyya, K. G., & Gupta, S. Sen. (2006). Adsorption of chromium(VI) from water by clays. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 45(21), 7232–7240. <https://doi.org/10.1021/ie060586j>
- Bhowal, A., & Datta, S. (2001). Studies on transport mechanism of Cr(VI) extraction from an acidic solution using liquid surfactant membranes. *Journal of Membrane Science*, 188(1), 1–8. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)00586-X](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)00586-X)
- Bhuiyan, M. A. H., Suruvi, N. I., Dampare, S. B., Islam, M. A., Quraishi, S. B., Ganyaglo, S., & Suzuki, S. (2011). Investigation of the possible sources of heavy metal contamination in lagoon and canal water in the tannery industrial area in Dhaka, Bangladesh. *Environmental Monitoring and Assessment*, 175(1–4), 633–649. <https://doi.org/10.1007/s10661-010-1557-6>
- BIS. (2012). Indian Standards Drinking Water Specifications IS 10500:2012, (May), 11. Retrieved from <http://cgwb.gov.in/Documents/WQ-standards.pdf>
- Bisschops, I., & Spanjers, H. (2003). Literature review on textile wastewater characterisation. *Environmental Technology (United Kingdom)*, 24(11), 1399–1411. <https://doi.org/10.1080/09593330309385684>
- Blackwell, K. J., Singleton, I., & Tobin, J. M. (1995). Metal cation uptake by yeast: a review. *Applied Microbiology and Biotechnology*. <https://doi.org/10.1007/BF00164757>
- Bluskov, S., Arocena, J. M., Omotoso, O. O., & Young, J. P. (2005). Uptake, distribution, and speciation of chromium in *Brassica Juncea*. *International Journal of Phytoremediation*, 7(2), 153–165. <https://doi.org/10.1080/16226510590950441>
- Book, C. (2017). Chemical Book. Retrieved from http://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB9364723.htm
- Bradl, H. (2005). Heavy Metals in the Environment: Origin, Interaction and Remediation. In *Heavy Metals in the Environment: Origin, Interaction and Remediation*. [https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/S1573-4285\(05\)80019-5](https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/S1573-4285(05)80019-5)
- Brady, D., & Duncan, J. R. (1994). Bioaccumulation of metal cations by *Saccharomyces cerevisiae*. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 41(1), 149–154. <https://doi.org/10.1007/s002530050123>
- Bravo-Sánchez, L. R., de la Riva, B. S., Costa-Fernández, J. M., Pereiro, R., & Sanz-Medel, A. (2001). Determination of lead and mercury in sea water by preconcentration in a flow injection system followed by atomic absorption

- spectrometry detection. *Talanta*. [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(01\)00523-9](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(01)00523-9)
- Brown, S. D., Thompson, M. R., VerBerkmoes, N. C., Chourey, K., Shah, M., Zhou, J., ... Thompson, D. K. (2006). Molecular Dynamics of the *Shewanella oneidensis* Response to Chromate Stress. *Molecular & Cellular Proteomics*, 5(6), 1054–1071. <https://doi.org/10.1074/mcp.M500394-MCP200>
- Brum, M. C., Capitaneo, J. L., & Oliveira, J. F. (2010). Removal of hexavalent chromium from water by adsorption onto surfactant modified montmorillonite. *Minerals Engineering*, 23(3), 270–272. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2009.10.008>
- Buendía-González, L., Orozco-Villafuerte, J., Cruz-Sosa, F., Barrera-Díaz, C. E., & Vernon-Carter, E. J. (2010). *Prosopis laevigata* a potential chromium (VI) and cadmium (II) hyperaccumulator desert plant. *Bioresource Technology*, 101(15), 5862–5867. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.03.027>
- Buters, J., & Biedermann, T. (2017). Chromium(VI) Contact Dermatitis: Getting Closer to Understanding the Underlying Mechanisms of Toxicity and Sensitization! *Journal of Investigative Dermatology*. <https://doi.org/10.1016/j.jid.2016.11.015>
- C.H. Siva Kesava Raju. (2006). *Novel Grafted Polymers and Modified HPLC Supports for Preconcentration and Separation of Precious Metal Ions from Acidic Wastes and Environmental Samples*. Institute of Technology, Madras, India.
- Cabeza, L. F., Taylor, M. M., Dimaio, G. L., Brown, E. M., Marmer, W. N., Carrió, R., ... Cot, J. (1998). Processing of leather waste: Pilot scale studies on chrome shavings. Isolation of potentially valuable protein products and chromium. *Waste Management*, 18(3), 211–218. [https://doi.org/10.1016/S0956-053X\(98\)00032-4](https://doi.org/10.1016/S0956-053X(98)00032-4)
- Calheiros, C. S. C., Rangel, A. O. S. S., & Castro, P. M. L. (2007). Constructed wetland systems vegetated with different plants applied to the treatment of tannery wastewater. *Water Research*, 41(8), 1790–1798. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.01.012>
- Camargo, F. A. O., Bento, F. M., Okeke, B. C., & Frankenberger, W. T. (2004). Hexavalent chromium reduction by an actinomycete, *Arthrobacter crystallopoietes* ES 32. *Biological Trace Element Research*, 97(2), 183–194. <https://doi.org/10.1385/BTER:97:2:183>
- Camargo, F. a O., Bento, F. M., Okeke, B. C., & Frankenberger, W. T. (1997). Chromate reduction by chromium-resistant bacteria isolated from soils contaminated with dichromate. *Journal of Environmental Quality*, 32(4), 1228–1233. <https://doi.org/10.2134/jeq2003.1228>
- Campos, J., Martinez-Pacheco, M., & Cervantes, C. (1995). Hexavalent-chromium reduction by a chromate-resistant *Bacillus* sp. strain. *Antonie van Leeuwenhoek*, 68(3), 203–208. <https://doi.org/10.1007/BF00871816>
- Carol, D., Kingsley, S. J., & Vincent, S. (2012). Hexavalent chromium removal from aqueous solutions by *Pleurotus ostreatus* spent biomass. *International Journal of Engineering Science*, 4(1), 7–22.
- Cervantes, C. (2007). Reduction and Efflux of Chromate by Bacteria. *Molecular Microbiology*. <https://doi.org/10.1007/7171>
- Cervantes, C., & Silver, S. (1992). Plasmid chromate resistance and chromate reduction. *Plasmid*, 27(1), 65–71. [https://doi.org/10.1016/0147-619X\(92\)90007-W](https://doi.org/10.1016/0147-619X(92)90007-W)
- Chabukdhara, M., & Nema, A. K. (2012). Assessment of heavy metal contamination in Hindon River sediments: A chemometric and geochemical approach. *Chemosphere*,

- 87(8), 945–953. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.01.055>
- Chai, L., Huang, S., Yang, Z., Peng, B., Huang, Y., & Chen, Y. (2009). Cr (VI) remediation by indigenous bacteria in soils contaminated by chromium-containing slag. *Journal of Hazardous Materials*, 167(1–3), 516–522. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.01.030>
- Chakraborty, B., Indra, S., Hazra, D., Betai, R., Ray, L., & Basu, S. (2013). Performance study of chromium (VI) removal in presence of phenol in a continuous packed bed reactor by escherichia coli isolated from east Calcutta wetlands. *BioMed Research International*, 2013. <https://doi.org/10.1155/2013/373412>
- Chalasanani, R., Gupta, A., & Vasudevan, S. (2013). Engineering New Layered Solids from Exfoliated Inorganics: A Periodically Alternating Hydrotalcite-Montmorillonite Layered Hybrid. *Scientific Reports*, 3. <https://doi.org/10.1038/srep03498>
- Chemistry, R. society of. (2015). ChemSpider. Search and share chemistry. Retrieved from <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.8918.html>
- Chen, C. Y., Cheng, C. Y., Chen, C. K., Hsieh, M. C., Lin, S. T., Ho, K. Y., ... Chung, Y. C. (2016). Hexavalent chromium removal and bioelectricity generation by *Ochrobactrum* sp. YC211 under different oxygen conditions. *Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 51(6), 502–508. <https://doi.org/10.1080/10934529.2015.1128731>
- Chen, J. M., & Hao, O. J. (1998). Microbial Chromium (VI) Reduction. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 28(3), 219–251. <https://doi.org/10.1080/10643389891254214>
- Chen, L., Zhang, J., Zhu, Y., & Zhang, Y. (2017). Interaction of chromium (III) or chromium (VI) with catalase and its effect on the structure and function of catalase: an in vitro study. *Food Chemistry*, (Iii). <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.10.062>
- Chen, T. L., Wise, S. S., Kraus, S., Shaffiey, F., Levine, K., Thompson, W. D., ... Wise, J. P. (2009). Particulate hexavalent chromium is cytotoxic and genotoxic to the North Atlantic right whale (*Eubalaena glacialis*) lung and skin fibroblasts. *Environmental and Molecular Mutagenesis*, 50(5), 387–393. <https://doi.org/10.1002/em.20471>
- Chen, Y., Ding, Y., Yang, L., Yu, J., Liu, G., Wang, X., ... Liu, P. (2014). Integrated omics study delineates the dynamics of lipid droplets in *Rhodococcus opacus* PD630. *Nucleic Acids Research*, 42(2), 1052–1064. <https://doi.org/10.1093/nar/gkt932>
- Cheng, J. (2014). Bioremediation of Contaminated Water-Based on Various Technologies. *OALib*, 01(01), 1–13. <https://doi.org/10.4236/oalib.preprints.1200056>
- Chergui, A., Bakhti, M. Z., Chahboub, A., Haddoum, S., Selatnia, A., & Junter, G. A. (2007). Simultaneous biosorption of Cu²⁺, Zn²⁺ and Cr⁶⁺ from aqueous solution by *Streptomyces rimosus* biomass. *Desalination*, 206(1–3), 179–184. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2006.03.566>
- Cheung, K. H., & Gu, J. D. (2007). Mechanism of hexavalent chromium detoxification by microorganisms and bioremediation application potential: A review. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 59(1), 8–15. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2006.05.002>
- Chojnacka, K. (2005). Biosorption of Cr(III) ions by eggshells. *Journal of Hazardous Materials*, 121(1–3), 167–173. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.02.004>

- Chojnacka, K. (2010). Biosorption and bioaccumulation - the prospects for practical applications. *Environment International*. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2009.12.001>
- Choo, T. P., Lee, C. K., Low, K. S., & Hishamuddin, O. (2006). Accumulation of chromium (VI) from aqueous solutions using water lilies (*Nymphaea spontanea*). *Chemosphere*, 62(6), 961–967. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.05.052>
- Chowdhury, A. R., & Mitra, C. (1995). Spermatogenic and steroidogenic impairment after chromium treatment in rats. *Indian Journal of Experimental Biology*, 33(7), 480–484.
- Chun, L., Hongzhang, C., & Zuohu, L. (2004). Adsorptive removal of Cr(VI) by Fe-modified steam exploded wheat straw. *Process Biochemistry*, 39(5), 541–545. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(03\)00087-6](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(03)00087-6)
- Çifçi, D. İ., & Meriç, S. (2016). A review on pumice for water and wastewater treatment. *Desalination and Water Treatment*, 57(39), 18131–18143. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1124348>
- Ciszewski, D., Kubsik, U., & Aleksander-Kwaterczak, U. (2012). Long-term dispersal of heavy metals in a catchment affected by historic lead and zinc mining. *Journal of Soils and Sediments*, 12(9), 1445–1462. <https://doi.org/10.1007/s11368-012-0558-1>
- Codd, R., Irwin, J. A., & Lay, P. A. (2003). Sialoglycoprotein and carbohydrate complexes in chromium toxicity. *Current Opinion in Chemical Biology*. [https://doi.org/10.1016/S1367-5931\(03\)00017-6](https://doi.org/10.1016/S1367-5931(03)00017-6)
- Colin, V. L., Villegas, L. B., & Abate, C. M. (2012). Indigenous microorganisms as potential bioremediators for environments contaminated with heavy metals. *International Biodeterioration and Biodegradation*. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2011.12.001>
- CONAMA. (2011). Resolução CONAMA 430/2011. *Diário Oficial Da União*, 9. <https://doi.org/10.1073/pnas.0703993104>
- Costa, M. (2003). Potential hazards of hexavalent chromate in our drinking water. *Toxicology and Applied Pharmacology*. [https://doi.org/10.1016/S0041-008X\(03\)00011-5](https://doi.org/10.1016/S0041-008X(03)00011-5)
- Craggs, R. J., Heubeck, S., Lundquist, T. J., & Benemann, J. R. (2011). Algal biofuels from wastewater treatment high rate algal ponds. *Water Science and Technology*, 63(4), 660–665. <https://doi.org/10.2166/wst.2011.100>
- Craggs, R., Sutherland, D., & Campbell, H. (2012). Hectare-scale demonstration of high rate algal ponds for enhanced wastewater treatment and biofuel production. *Journal of Applied Phycology*, 24(3), 329–337. <https://doi.org/10.1007/s10811-012-9810-8>
- Czakó-Vér, K., Batiè, M., Raspor, P., Sipiczki, M., & Pesti, M. (1999). Hexavalent chromium uptake by sensitive and tolerant mutants of *Schizosaccharomyces pombe*. *FEMS Microbiology Letters*, 178(1), 109–115. [https://doi.org/10.1016/S0378-1097\(99\)00342-0](https://doi.org/10.1016/S0378-1097(99)00342-0)
- D.L. Xi, Y.S. Sun, X. Y. L. (1996). *Environment Monitor*. Beijing.
- Dahmani-Muller, H., Van Oort, F., Gélie, B., & Balabane, M. (2000). Strategies of heavy metal uptake by three plant species growing near a metal smelter. *Environmental Pollution*, 109(2), 231–238. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(99\)00262-6](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(99)00262-6)
- Dakiky, M., Khamis, M., Manassra, A., & Mer'eb, M. (2002). Selective adsorption of chromium(VI) in industrial wastewater using low-cost abundantly available adsorbents. *Advances in Environmental Research*, 6(4), 533–540. [https://doi.org/10.1016/S1093-0191\(01\)00079-X](https://doi.org/10.1016/S1093-0191(01)00079-X)

- Daneshvar, N., Salari, D., & Aber, S. (2002). Chromium adsorption and Cr(VI) reduction to trivalent chromium in aqueous solutions by soya cake. *Journal of Hazardous Materials*, 94(1), 49–61. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(02\)00054-7](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(02)00054-7)
- Das, S. & Chandra, A. L. (1990). Chromate reduction in *Streptomyces*. *Cellular and Molecular Life Science*, 46(7), 731–733.
- Das, B. K., Roy, A., Koschorreck, M., Mandal, S. M., Wendt-Potthoff, K., & Bhattacharya, J. (2009). Occurrence and role of algae and fungi in acid mine drainage environment with special reference to metals and sulfate immobilization. *Water Research*. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.11.046>
- Das, N., Vimala, R., & Karthika, P. (2008). Biosorption of heavy metals - An overview. *Indian Journal of Biotechnology*, 7(2), 159–169. <https://doi.org/10.1016/j.is.2009.02.003>
- Das, S. K., Shome, I., & Guha, A. K. (2012). Surface functionalization of *Aspergillus versicolor* mycelia: In situ fabrication of cadmium sulphide nanoparticles and removal of cadmium ions from aqueous solution. *RSC Advances*, 2(7), 3000–3007. <https://doi.org/10.1039/c2ra01273a>
- Dasgupta, J., Sikder, J., Chakraborty, S., Curcio, S., & Drioli, E. (2015). Remediation of textile effluents by membrane based treatment techniques: A state of the art review. *Journal of Environmental Management*. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2014.08.008>
- Daugulis, A. J., & Boudreau, N. G. (2008). Solid-liquid two-phase partitioning bioreactors for the treatment of gas-phase volatile organic carbons (VOCs) by a microbial consortium. *Biotechnology Letters*, 30(9), 1583–1587. <https://doi.org/10.1007/s10529-008-9721-6>
- de-Bashan, L. E., & Bashan, Y. (2010). Immobilized microalgae for removing pollutants: Review of practical aspects. *Bioresource Technology*, 101(6), 1611–1627. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.09.043>
- De Gisi, S., Lofrano, G., Grassi, M., & Notarnicola, M. (2016). Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review. *Sustainable Materials and Technologies*, 9, 10–40. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2016.06.002>
- De Oliveira, L. M., Ma, L. Q., Santos, J. A. G., Guilherme, L. R. G., & Lessl, J. T. (2014). Effects of arsenate, chromate, and sulfate on arsenic and chromium uptake and translocation by arsenic hyperaccumulator *Pteris vittata* L. *Environmental Pollution*, 184, 187–192. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.08.025>
- Deepa, K. K., Sathishkumar, M., Binupriya, A. R., Murugesan, G. S., Swaminathan, K., & Yun, S. E. (2006). Sorption of Cr(VI) from dilute solutions and wastewater by live and pretreated biomass of *Aspergillus flavus*. *Chemosphere*, 62(5), 833–840. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.04.087>
- Del Mundo Dacera, D., & Babel, S. (2008). Removal of heavy metals from contaminated sewage sludge using *Aspergillus niger* fermented raw liquid from pineapple wastes. *Bioresource Technology*, 99(6), 1682–1689. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.04.002>
- Desjardin, V., Bayard, R., Lejeune, P., & Gourdon, R. (2003). Utilisation of supernatants of pure cultures of *Streptomyces thermocarboxydus* NH50 to reduce chromium toxicity and mobility in contaminated soils. *Water, Air, and Soil Pollution: Focus*, 3(3), 153–160. <https://doi.org/10.1023/A:1023965314747>

- Deveci, H., & Kar, Y. (2013). Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solutions by bio-chars obtained during biomass pyrolysis. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19(1), 190–196. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2012.08.001>
- Dey, S., & Paul, A. K. (2012). Optimization of cultural conditions for growth associated chromate reduction by *Arthrobacter* sp. SUK 1201 isolated from chromite mine overburden. *Journal of Hazardous Materials*, 213–214, 200–206. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.01.078>
- Dhal, B., Thatoi, H. N., Das, N. N., & Pandey, B. D. (2013). Chemical and microbial remediation of hexavalent chromium from contaminated soil and mining/metallurgical solid waste: A review. *Journal of Hazardous Materials*. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.01.048>
- Dionex. (1996). Determination of Cr(VI) in water, wastewater and solid waste extracts. *Dionex Corporation, (Vi)*, 1–5. Retrieved from http://www1.dionex.com/en-us/webdocs/4428_tn26.pdf.
- Dixit, R., Wasiullah, Malaviya, D., Pandiyan, K., Singh, U. B., Sahu, A., ... Paul, D. (2015). Bioremediation of heavy metals from soil and aquatic environment: An overview of principles and criteria of fundamental processes. *Sustainability (Switzerland)*, 7(2), 2189–2212. <https://doi.org/10.3390/su7022189>
- Doble, M., & Kumar, A. (2005). *Biotreatment of industrial effluents. Biotreatment of Industrial Effluents*. <https://doi.org/10.1016/B978-0-7506-7838-4.X5000-3>
- Doganlı, G. A., & Dogan, N. M. (2014). Reduction of Cr(VI) to Cr(III) by thermal *Bacillus licheniformis* B22 under different temperatures using binary and ternary combinations of organic acids. *Desalination and Water Treatment*, 52(37–39), 7163–7171. <https://doi.org/10.1080/19443994.2013.823117>
- Donati, E., Oliver, C., & Curutchet, G. (2003). Reduction of chromium (VI) by the indirect action of *Thiobacillus thioparus*. In *Brazilian Journal of Chemical Engineering (Vol. 20, pp. 69–73)*. <https://doi.org/10.1590/S0104-66322003000100013>
- Dönmez, G., & Aksu, Z. (1999). The effect of copper(II) ions on the growth and bioaccumulation properties of some yeasts. *Process Biochemistry*, 35(1–2), 135–142. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(99\)00044-8](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(99)00044-8)
- Dönmez, G., & Aksu, Z. (2001). Bioaccumulation of Copper (II) and Nickel (II) by the non-adapted and adapted growing *Candida* SP. *Water Research*, 35(6), 1425–1434. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00394-8](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00394-8)
- Dönmez, G., & Aksu, Z. (2002). Removal of chromium(VI) from saline wastewaters by *Dunaliella* species. *Process Biochemistry*, 38(5), 751–762. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(02\)00204-2](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(02)00204-2)
- Dönmez, G., & Koçberber, N. (2005). Bioaccumulation of hexavalent chromium by enriched microbial cultures obtained from molasses and NaCl containing media. *Process Biochemistry*, 40(7), 2493–2498. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2004.10.005>
- Dotro, G., Castro, S., Tujchneider, O., Piovano, N., Paris, M., Faggi, A., ... Fitch, M. (2012). Performance of pilot-scale constructed wetlands for secondary treatment of chromium-bearing tannery wastewaters. *Journal of Hazardous Materials*, 239–240, 142–151. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.08.050>
- Dupont, L., & Guillon, E. (2003). Removal of hexavalent chromium with a lignocellulosic substrate extracted from wheat bran. *Environmental Science and Technology*, 37(18), 4235–4241. <https://doi.org/10.1021/es0342345>

- Durai, G., & Rajasimman, M. (2011). Biological treatment of tannery wastewater - A review. *Journal of Environmental Science and Technology*.
<https://doi.org/10.3923/jest.2011.1.17>
- Duranoğlu, D., Trochimczuk, A. W., & Beker, Ü. (2010). A comparison study of peach stone and acrylonitrile-divinylbenzene copolymer based activated carbons as chromium (VI) sorbents. *Chemical Engineering Journal*, 165(1), 56–63.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.08.054>
- Dursun, A. Y., Uslu, G., Cuci, Y., & Aksu, Z. (2003). Bioaccumulation of copper(II), lead(II) and chromium(VI) by growing *Aspergillus niger*. *Process Biochemistry*, 38(12), 1647–1651. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(02\)00075-4](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(02)00075-4)
- Dushenkov, V., Nanda Kumar, P. B. A., Motto, H., & Raskin, I. (1995). Rhizofiltration: The Use of Plants To Remove Heavy Metals from Aqueous Streams. *Environmental Science and Technology*, 29(5), 1239–1245. <https://doi.org/10.1021/es00005a015>
- EC (European Commission). (2006). Integrated Pollution Prevention and Control Reference Document on Best Available Techniques for Large Combustion Plants. *Integrated Pollution Prevention and Control*, (July), 1–618.
- Eccles, H. (1995). Removal of heavy metals from effluent streams - Why select a biological process? *International Biodeterioration and Biodegradation*, 35(1–3), 5–16. [https://doi.org/10.1016/0964-8305\(95\)00044-6](https://doi.org/10.1016/0964-8305(95)00044-6)
- Egawa, H., Nonaka, T., & Nakayama, M. (1990). Recovery of Uranium from Seawater. 7. Concentration and Separation of Uranium in Acidic Eluate. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 29(11), 2273–2277.
<https://doi.org/10.1021/ie00107a012>
- El-Kassas, H. Y., & El-Taher, E. M. (2009). Optimization of Batch Process Parameters by Response Surface Methodology for Mycoremediation of Chrome-VI by a Chromium Resistant Strain of Marine *Trichoderma Viride*. & *Environ. Sci*, 5(5), 676–681.
- El-Sikaily, A., Nemr, A. El, Khaled, A., & Abdelwehab, O. (2007). Removal of toxic chromium from wastewater using green alga *Ulva lactuca* and its activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 148(1–2), 216–228.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.01.146>
- Ellis, D. I., Brewster, V. L., Dunn, W. B., Allwood, J. W., Golovanov, A. P., & Goodacre, R. (2012). Fingerprinting food: current technologies for the detection of food adulteration and contamination. *Chemical Society Reviews*.
<https://doi.org/10.1039/c2cs35138b>
- Ellis, R. J., Morgan, P., Weightman, A. J., & Fry, J. C. (2003). Cultivation-dependent and -independent approaches for determining bacterial diversity in heavy-metal-contaminated soil. *Applied and Environmental Microbiology*, 69(6), 3223–3230.
<https://doi.org/10.1128/AEM.69.6.3223-3230.2003>
- Entry, J. A., Vance, N. C., Hamilton, M. A., Zabowski, D., Watrud, L. S., & Adriano, D. C. (1996). Phytoremediation of soil contaminated with low concentrations of radionuclides. *Water Air and Soil Pollution*, 88(1–2), 167–176.
<https://doi.org/10.1007/BF00157420>
- Environmental Protection Agency. (2000). Introduction to Phytoremediation. U.S. Environmental Protection Agency. <https://doi.org/EPA/600/R-99/107>
- EPA. (1995). *National Primary Drinking Water Regulations. National primary drinking water regulations.*

- EPA. (2016). U.S. Environmental Protection Agency. Retrieved from <https://www.epa.gov/>
- Erdem, M. (2006). Chromium recovery from chrome shaving generated in tanning process. *Journal of Hazardous Materials*, 129(1–3), 143–146. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.08.021>
- Eromosele, I. C., & Abare, L. D. (1998). Sorption of iron and zinc ions from non-aqueous solution by shea butter (*Butyrospermum parkii*) seed husks. *Bioresource Technology*, 66(2), 129–132. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(97\)00162-4](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(97)00162-4)
- Essahale, A., Malki, M., Marín, I., & Moumni, M. (2012). Hexavalent Chromium Reduction and Accumulation by *Acinetobacter* AB1 Isolated from Fez Tanneries in Morocco. *Indian Journal of Microbiology*, 52(1), 48–53. <https://doi.org/10.1007/s12088-011-0187-1>
- Faisal, M., & Hasnain, S. (2004). Microbial conversion of Cr (VI) in to Cr (III) in industrial effluent. *Journal of Biotechnology*, 3(November), 610–617.
- Fazal, T., Mushtaq, A., Rehman, F., Ullah Khan, A., Rashid, N., Farooq, W., ... Xu, J. (2018). Bioremediation of textile wastewater and successive biodiesel production using microalgae. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.10.029>
- Fernández, P. M., Viñarta, S. C., Bernal, A. R., Cruz, E. L., & Figueroa, L. I. C. (2018). Bioremediation strategies for chromium removal: Current research, scale-up approach and future perspectives. *Chemosphere*, 208, 139–148. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.05.166>
- Fiedler, H. P., Bruntner, C., Bull, A. T., Ward, A. C., Goodfellow, M., Potterat, O., ... Mihm, G. (2005). Marine actinomycetes as a source of novel secondary metabolites. *Antonie van Leeuwenhoek, International Journal of General and Molecular Microbiology*, 87(1), 37–42. <https://doi.org/10.1007/s10482-004-6538-8>
- Flora, S. J. S. (2009). Structural, chemical and biological aspects of antioxidants for strategies against metal and metalloid exposure. *Oxidative Medicine and Cellular Longevity*. <https://doi.org/10.4161/oxim.2.4.9112>
- Freier, R. E. (1978). *Aqueous Solutions 2*. Berlin: W. de Gruyter.
- Frérot, H., Lefèbvre, C., Gruber, W., Collin, C., Santos, A. Dos, & Escarré, J. (2006). Specific interactions between local metallicolous plants improve the phytostabilization of mine soils. *Plant and Soil*, 282(1–2), 53–65. <https://doi.org/10.1007/s11104-005-5315-4>
- Fu, F., & Wang, Q. (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management*, 92(3), 407–418. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.11.011>
- Ganguli, A., & Tripathi, A. K. (2002). Bioremediation of toxic chromium from electroplating effluent by chromate-reducing *Pseudomonas aeruginosa* A2Chr in two bioreactors. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 58(3), 416–420. <https://doi.org/10.1007/s00253-001-0871-x>
- Garcia-Reyes, R. B., & Rangel-Mendez, J. R. (2010). Adsorption kinetics of chromium (III) ions on agro-waste materials. *Bioresource Technology*, 101(21), 8099–8108. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.06.020>
- Gardea-Torresdey, J. L., Peralta-Videa, J. R., Montes, M., De La Rosa, G., & Corral-Diaz, B. (2004). Bioaccumulation of cadmium, chromium and copper by *Convolvulus arvensis* L.: Impact on plant growth and uptake of nutritional elements. *Bioresource*

- Technology*, 92(3), 229–235. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2003.10.002>
- Garg, U. K., Kaur, M. P., Garg, V. K., & Sud, D. (2007). Removal of hexavalent chromium from aqueous solution by agricultural waste biomass. *Journal of Hazardous Materials*, 140(1–2), 60–68. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.06.056>
- Garrison, A. W., Nzengung, V. A., Avants, J. K., Ellington, J. J., Jones, W. J., Rennels, D., & Wolfe, N. L. (2000). Phytodegradation of p,p'-DDT and the enantiomers of o,p'-DDT. *Environmental Science and Technology*, 34(9), 1663–1670. <https://doi.org/10.1021/es990265h>
- Gasperi, J., Garnaud, S., Rocher, V., & Moilleron, R. (2008). Priority pollutants in wastewater and combined sewer overflow. *Science of the Total Environment*, 407(1), 263–272. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.08.015>
- Gautam, R. K., & Chattopadhyaya, M. C. (2016). *Nanomaterials for Wastewater Remediation. Nanomaterials for Wastewater Remediation.* <https://doi.org/10.1016/C2014-0-01159-8>
- Gavrilescu, M. (2004). Removal of heavy metals from the environment by biosorption. *Engineering in Life Sciences*. <https://doi.org/10.1002/elsc.200420026>
- Ghai, R., McMahon, K. D., & Rodriguez-Valera, F. (2012). Breaking a paradigm: Cosmopolitan and abundant freshwater actinobacteria are low GC. *Environmental Microbiology Reports*, 4(1), 29–35. <https://doi.org/10.1111/j.1758-2229.2011.00274.x>
- Gheju, M. (2011). Hexavalent chromium reduction with zero-valent iron (ZVI) in aquatic systems. *Water, Air, and Soil Pollution*, 222(1–4), 103–148. <https://doi.org/10.1007/s11270-011-0812-y>
- Ghosh, G., & Bhattacharya, P. K. (2006). Hexavalent chromium ion removal through micellar enhanced ultrafiltration. *Chemical Engineering Journal*, 119(1), 45–53. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2006.02.014>
- GilPavas, E., Dobrosz-Gómez, I. Gómez-& García, M. A. (2017). Coagulation- flocculation sequential with Fenton or Photo-Fenton processes as an alternative for the industrial textile wastewater treatment. *Journal of Environmental Management*, 191, 189–197. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.01.015>
- Gładysz-Płaska, A., Majdan, M., Pikus, S., & Sternik, D. (2012). Simultaneous adsorption of chromium(VI) and phenol on natural red clay modified by HDTMA. *Chemical Engineering Journal*, 179, 140–150. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.10.071>
- Gokhale, S. V., Jyoti, K. K., & Lele, S. S. (2008). Kinetic and equilibrium modeling of chromium (VI) biosorption on fresh and spent *Spirulina platensis*/*Chlorella vulgaris* biomass. *Bioresource Technology*, 99(9), 3600–3608. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.07.039>
- Goodfellow, M., Kampfer, P., Busse, H.J., Trujillo, M.E., Suzuki, K. I. (2012). *Bergey's Manual of Systematic Bacteriology. Bergey's Manual of Systematic Bacteriology.* <https://doi.org/10.1007/978-0-387-68489-5>
- Grassi, M., Kaykioglu, G., Belgiorno, V., & Lofrano, G. (2012). Removal of Emerging Contaminants from Water and Wastewater by Adsorption Process. In *Emerging Compounds Removal from Wastewater* (pp. 15–37). https://doi.org/10.1007/978-94-007-3916-1_2
- Griswold, W., & Martin, S. (2009). Human Health Effects of Heavy Metals. *Environmental Science and Technology*, (15), 1–6.
- Gueye, M., Richardson, Y., Kafack, F. T., & Blin, J. (2014). High efficiency activated

- carbons from African biomass residues for the removal of chromium(VI) from wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(1), 273–281. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.12.014>
- Guillén-Jiménez, F. D. M., Netzahuatl-Muñoz, A. R., Morales-Barrera, L., & Cristiani-Urbina, E. (2009). Hexavalent chromium removal by *Candida* sp. in a concentric draft-tube airlift bioreactor. *Water, Air, and Soil Pollution*, 204(1–4), 43–51. <https://doi.org/10.1007/s11270-009-0024-x>
- Gupta, R., Ahuja, P., Khan, S., Saxena, R. K., & Mohapatra, H. (2000). Microbial biosorbents: Meeting challenges of heavy metal pollution in aqueous solutions. *Current Science*. <https://doi.org/10.2307/24103732>
- Gupta, V. K., Shrivastava, A. K., & Jain, N. (2001). Biosorption of chromium(VI) from aqueous solutions by green algae *Spirogyra* species. *Water Research*, 35(17), 4079–4085. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00138-5](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00138-5)
- Gutterres, M., Passos, J. B., & Friedrich, D. (2005). Uso da água e caracterização das correntes parciais residuais de curtumes. *Tecnicouro*, 26(3), 68–72.
- Handelsman, J. (2005). Metagenomics: Application of Genomics to Uncultured Microorganisms. *Microbiology and Molecular Biology Reviews*, 69(1), 195–195. <https://doi.org/10.1128/MMBR.69.1.195.2005>
- Hangzhou Dayangchem Co. Ltd. (2006). Hangzhou Dayang Chem. Retrieved October 14, 2018, from <http://www.chinadayangchem.com/product/12570-it.html>
- Harold M. Cobb. (2010). The Life of Harry Brearley (1871–1948). In *History of Stainless Steel*.
- Hasin, A. A. L., Gurman, S. J., Murphy, L. M., Perry, A., Smith, T. J., & Gardiner, P. H. E. (2010). Remediation of chromium(VI) by a methane-oxidizing bacterium. *Environmental Science and Technology*, 44(1), 400–405. <https://doi.org/10.1021/es901723c>
- Hawley, E. L., Deeb, R. A., Kavanaugh, M. C., & G, J. J. R. (2004). *Treatment Technologies for Chromium(VI)*. *Chromium (VI) Handbook*. <https://doi.org/10.1002/chin.200614270>
- Haynes, W. M. (2009). CRC Handbook of Chemistry and Physics, 2009–2010, 90th ed. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 2009–2010, 90th ed. Edited by David R. Lide, Editor-in-Chief, and W. M. “Mickey” Haynes, Associate Editor (National Institute of Standards and Technology). *Journal of the American Chemical Society*, 131(35), 12862–12862. <https://doi.org/10.1021/ja906434c>
- He, Z., Gao, F., Sha, T., Hu, Y., & He, C. (2009). Isolation and characterization of a Cr(VI)-reduction *Ochrobactrum* sp. strain CSCr-3 from chromium landfill. *Journal of Hazardous Materials*, 163(2–3), 869–873. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.07.041>
- Heidemann, E. (1991). Disposal and recycling of chrome-tanned materials. *J. Am. Leather Chem. As.*, 86(9), 331–333.
- Hemme, C. L., Deng, Y., Gentry, T. J., Fields, M. W., Wu, L., Barua, S., ... Zhou, J. (2010). Metagenomic insights into evolution of a heavy metal-contaminated groundwater microbial community. *ISME Journal*, 4(5), 660–672. <https://doi.org/10.1038/ismej.2009.154>
- Henne, K. L., Nakatsu, C. H., Thompson, D. K., & Konopka, A. E. (2009). High-level chromate resistance in *Arthrobacter* sp. strain FB24 requires previously

- uncharacterized accessory genes. *BMC Microbiology*, 9.
<https://doi.org/10.1186/1471-2180-9-199>
- Herath, H. M. L. I., Rajapaksha, A. U., Vithanage, M., & Seneviratne, G. (2014). Developed fungal-bacterial biofilms as a novel tool for bioremoval of hexavalent chromium from wastewater. *Chemistry and Ecology*, 30(5), 418–427.
<https://doi.org/10.1080/02757540.2013.861828>
- Hołda, A., Kisielowska, E., & Niedoba, T. (2011). Bioaccumulation of Cr(VI) ions from aqueous solutions by *Aspergillus niger*. *Polish Journal of Environmental Studies*, 20(2), 345–349.
- Horwitz, E. P., Chiarizia, R., Dietz, M. L., Diamond, H., & Nelson, D. M. (1993). Separation and preconcentration of actinides from acidic media by extraction chromatography. *Analytica Chimica Acta*, 281(2), 361–372.
[https://doi.org/10.1016/0003-2670\(93\)85194-O](https://doi.org/10.1016/0003-2670(93)85194-O)
- Howard, A. G., & Danilona-Mirzaians, R. (1989). Trace metal preconcentration using a thioglycolate chelating resin. *Analytical Letters*, 22(1), 257–267.
<https://doi.org/10.1080/00032718908051198>
- Hsiao, K. H., Kao, P. H., & Hseu, Z. Y. (2007). Effects of chelators on chromium and nickel uptake by *Brassica juncea* on serpentine-mine tailings for phytoextraction. *Journal of Hazardous Materials*, 148(1–2), 366–376.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.02.049>
- Hu, P., Brodie, E. L., Suzuki, Y., McAdams, H. H., & Andersen, G. L. (2005). Whole-genome transcriptional analysis of heavy metal stresses in *Caulobacter crescentus*. *Journal of Bacteriology*, 187(24), 8437–8449.
<https://doi.org/10.1128/JB.187.24.8437-8449.2005>
- Hubbe, M. A., Beck, K. R., O'Neal, W. G., & Sharma, Y. C. (2012). Cellulosic substrates for removal of pollutants from aqueous systems: A review. 2. Dyes. *BioResources*.
<https://doi.org/10.15376/biores.7.2.2592-2687>
- IARC. (1990). Chromium, nickel and welding. In *IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans / World Health Organization, International Agency for Research on Cancer* (Vol. 49, pp. 1–648).
- Igwe, J. C., & Abia, a a. (2006). A bioseparation process for removing heavy metals from waste water using biosorbents. *African Journal of Biotechnology*, 5(June), 1167–1179. <https://doi.org/10.4314/ajb.v5i11.43005>
- Imandi, S.B., Chinthala, R., Saka, S., Vechalapu, R.R., Nalla, K. K. (2003). Optimization of chromium biosorption in aqueous solution by marine yeast biomass of *Yarrowia lipolytica* using Doehlert experimental design. *Afr. J. Biotechnol.*, 13, 1413–1422.
- Irwin, R.J.; Mouwerik, M.V.N.; Stevens, L.; Seese, M.D.; Basham, W. (1971). *Chromium VI (Hexavalent Chromium) In Environmental Contaminants Encyclopedia*. Fort Collins, CO: National Park Service Water Resources Divisions.
- Ismael, A. R., Rodríguez, X., Gutiérrez, C., & Moctezuma, M. D. G. (2004). Biosorption of chromium (VI) from aqueous solutions onto fungal biomass. *Bioinorganic Chemistry and Applications*, (6), 1–7. <https://doi.org/10.1155/S1565363304000019>
- Izbicki, J. A., Bullen, T. D., Martin, P., & Schroth, B. (2012). Delta Chromium-53/52 isotopic composition of native and contaminated groundwater, Mojave Desert, USA. *Applied Geochemistry*, 27(4), 841–853.
<https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2011.12.019>

- J.L. Cortina, W. (1997). Developments in solid–liquid extraction by solvent impregnated resins. In *Ion Exchange and Solvent Extraction* (J.A. Marin). New York, NY.
- Jacobs, J., & Testa, S. (2005). *Overview of chromium (VI) in the environment: background and history. Chromium (VI) handbook.* <https://doi.org/doi:10.1201/9780203487969.ch1>
- Jácome-Pilco, C. R., Cristiani-Urbina, E., Flores-Cotera, L. B., Velasco-García, R., Ponce-Noyola, T., & Cañizares-Villanueva, R. O. (2009). Continuous Cr(VI) removal by *Scenedesmus incrasatulus* in an airlift photobioreactor. *Bioresource Technology*, *100*(8), 2388–2391. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.10.053>
- Jain, A., Balasubramanian, R., & Srinivasan, M. P. (2016). Hydrothermal conversion of biomass waste to activated carbon with high porosity: A review. *Chemical Engineering Journal*. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.08.014>
- James, B. R. (1996). Peer Reviewed: The Challenge of Remediating Chromium-Contaminated Soil. *Environmental Science & Technology*, *30*(6), 248A–251A. <https://doi.org/10.1021/es962269h>
- Javaid, M., & Sultan, S. (2013). Plant growth promotion traits and Cr (VI) reduction potentials of Cr (VI) resistant *Streptomyces* strains. *Journal of Basic Microbiology*, *53*(5), 420–428. <https://doi.org/10.1002/jobm.201200032>
- Jianlong, W., Xinmin, Z., Decai, D., & Ding, Z. (2001). Bioadsorption of lead(II) from aqueous solution by fungal biomass of *Aspergillus niger*. *Journal of Biotechnology*, *87*(3), 273–277. [https://doi.org/10.1016/S0168-1656\(00\)00379-5](https://doi.org/10.1016/S0168-1656(00)00379-5)
- Jianlong, W., Zeyu, M., & Xuan, Z. (2004). Response of *Saccharomyces cerevisiae* to chromium stress. *Process Biochemistry*, *39*(10), 1231–1235. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(03\)00255-3](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(03)00255-3)
- Juang, R. S., & Su, J. Y. (1992). Sorption of Copper and Zinc from Aqueous Sulfate Solutions with Bis(2-ethylhexyl)phosphoric Acid-Impregnated Macroporous Resin. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, *31*(12), 2774–2779. <https://doi.org/10.1021/ie00012a023>
- K. Virendrakumar, R.K. Sharma. (1984). Travel of chromium pollution to ground Water – a case study. *J. Eng.*, *64*, 124–127.
- Kabay, N., Arda, M., Saha, B., & Streat, M. (2003). Removal of Cr(VI) by solvent impregnated resins (SIR) containing aliquat 336. *Reactive and Functional Polymers*, *54*(1–3), 103–115. [https://doi.org/10.1016/S1381-5148\(02\)00186-4](https://doi.org/10.1016/S1381-5148(02)00186-4)
- Kabay, N., Cortina, J. L., Trochimczuk, A., & Streat, M. (2010). Solvent-impregnated resins (SIRs) - Methods of preparation and their applications. *Reactive and Functional Polymers*, *70*(8), 484–496. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2010.01.005>
- Kalidhasan, S., Santhana Krishna Kumar, A., Rajesh, V., & Rajesh, N. (2016). The journey traversed in the remediation of hexavalent chromium and the road ahead toward greener alternatives-A perspective. *Coordination Chemistry Reviews*, *317*, 157–166. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2016.03.004>
- Kalidhasan, S., Santhana Krishna Kumar, A., Vidya Rajesh, & Rajesh, N. (2012). An efficient ultrasound assisted approach for the impregnation of room temperature ionic liquid onto Dowex 1x8 resin matrix and its application toward the enhanced adsorption of chromium (VI). *Journal of Hazardous Materials*, *213–214*, 249–257. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.01.093>

- Kanmani, P., Aravind, J., & Preston, D. (2012). Remediation of chromium contaminants using bacteria. *International Journal of Environmental Science and Technology*. <https://doi.org/10.1007/s13762-011-0013-7>
- Kapoor, A., & Viraraghavan, T. (1995). Fungal biosorption - an alternative treatment option for heavy metal bearing wastewaters: a review. *Bioresource Technology*, 53(3), 195–206. [https://doi.org/10.1016/0960-8524\(95\)00072-M](https://doi.org/10.1016/0960-8524(95)00072-M)
- Karimi, N. (2013). Comparative phytoremediation of chromium-contaminated soils by Alfalfa (*Medicago sativa*) and Sorghum bicolor (L) Moench. *International Journal of Scientific Research in Environmental Sciences*, 1(3), 44–49.
- Karthik, C., Ramkumar, V. S., Pugazhendhi, A., Gopalakrishnan, K., & Arulselvi, P. I. (2016). Biosorption and biotransformation of Cr(VI) by novel Cellulosimicrobium funkei strain AR6. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 70, 282–290. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.11.006>
- Karthikeyan, T., Rajgopal, S., & Miranda, L. R. (2005). Chromium(VI) adsorption from aqueous solution by Hevea Brasilinesis sawdust activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 124(1–3), 192–199. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.05.003>
- Kazakis, N., Kantiranis, N., Voudouris, K. S., Mitrakas, M., Kaprara, E., & Pavlou, A. (2015). Geogenic Cr oxidation on the surface of mafic minerals and the hydrogeological conditions influencing hexavalent chromium concentrations in groundwater. *Science of the Total Environment*, 514, 224–238. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.01.080>
- Kesaano, M., & Sims, R. C. (2014). Algal biofilm based technology for wastewater treatment. *Algal Research*. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2014.02.003>
- KGaA, M. (2008). Merck Millipore. Retrieved from http://www.merckmillipore.com/CO/es/product/Trioctylamine,MDA_CHEM-808649
- Khan, M. S., Selim, S., Evans, A. E. V., & Chadwick, M. (2011). Characterizing and Measuring Textile Effluent Pollution Using a Material Balance Approach: Bangladesh Case Study, 2011(December), 18–20.
- Khandegar, V., & Saroha, A. K. (2013). Electrocoagulation for the treatment of textile industry effluent - A review. *Journal of Environmental Management*. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.06.043>
- Khezami, L., & Capart, R. (2005). Removal of chromium(VI) from aqueous solution by activated carbons: Kinetic and equilibrium studies. *Journal of Hazardous Materials*, 123(1–3), 223–231. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.04.012>
- Khilji, S., & Bareen, F. (2008). Rhizofiltration of heavy metals from the tannery sludge by the anchored hydrophyte, *Hydrocotyle umbellata* L. *African Journal of Biotechnology*, 7(20), 3711–3717. <https://doi.org/10.5897/AJB08.608>
- Kimbrough, D. E., Cohen, Y., Winer, A. M., Creelman, L., & Mabuni, C. (1999). A critical assessment of chromium in the environment. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. <https://doi.org/10.1080/10643389991259164>
- Kiran, B., & Kaushik, A. (2012). Equilibrium sorption study of Cr (VI) from multimetal systems in aqueous solutions by *Lyngbya putealis*. *Ecological Engineering*, 38(1), 93–96. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2011.11.001>
- Kiran, B., Kaushik, A., & Kaushik, C. P. (2007). Biosorption of Cr(VI) by native isolate of *Lyngbya putealis* (HH-15) in the presence of salts. *Journal of Hazardous Materials*,

- 141(3), 662–667. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.07.026>
- Kirk-Othmer. (1983). *Encyclopedia of Chemical Technology* (Vol. 6). New York: Wiley-Interscience.
- Kobyas, M. (2004). Removal of Cr(VI) from aqueous solutions by adsorption onto hazelnut shell activated carbon: Kinetic and equilibrium studies. *Bioresource Technology*, 91(3), 317–321. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2003.07.001>
- Kocaoba, S., & Akcin, G. (2002). Removal and recovery of chromium and chromium speciation with MINTEQA2. *Talanta*, 57(1), 23–30. [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(01\)00677-4](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(01)00677-4)
- Kocurek, P., Kolomazník, K., & Bařinová, M. (2014). Chromium Removal from Wastewater by Reverse Osmosis. *WSEAS Transactions on Environment and Development*, 10, 358–365. Retrieved from <http://www.utb.cz>
- Konovalova, V. V., Dmytrenko, G. M., Nigmatullin, R. R., Bryk, M. T., & Gvozdyak, P. I. (2003). Chromium (VI) reduction in a membrane bioreactor with immobilized *Pseudomonas* cells. *Enzyme and Microbial Technology*, 33(7), 899–907. [https://doi.org/10.1016/S0141-0229\(03\)00204-7](https://doi.org/10.1016/S0141-0229(03)00204-7)
- Koppolu, L., Prasad, R., & Clements, L. D. (2004). Pyrolysis as a technique for separating heavy metals from hyperaccumulators. Part III: Pilot-scale pyrolysis of synthetic hyperaccumulator biomass. *Biomass and Bioenergy*, 26(5), 463–472. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2003.08.010>
- Koriche, Y., Darder, M., Aranda, P., Semsari, S., & Ruiz-Hitzky, E. (2014). Bionanocomposites based on layered silicates and cationic starch as eco-friendly adsorbents for hexavalent chromium removal. *Dalton Trans.*, 43(27), 10512–10520. <https://doi.org/10.1039/C4DT00330F>
- Koumanova, B., Peeva, P., Allen, S. J., Gallagher, K. A., & Healy, M. G. (2002). Biosorption from aqueous solutions by eggshell membranes and *Rhizopus oryzae*: Equilibrium and kinetic studies. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 77(5), 539–545. <https://doi.org/10.1002/jctb.601>
- Kozłowski, C. A., & Walkowiak, W. (2002). Removal of chromium(VI) from aqueous solutions by polymer inclusion membranes. *Water Research*, 36(19), 4870–4876. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00216-6](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00216-6)
- Ksheminska, H., Fedorovych, D., Honchar, T., Ivash, M., & Gonchar, M. (2008). Yeast tolerance to chromium depends on extracellular chromate reduction and Cr(III) chelation. *Food Technology and Biotechnology*, 46(4), 419–426.
- Ksheminska, H. P., Honchar, T. M., Gayda, G. Z., & Gonchar, M. V. (2006). Extra-cellular chromate-reducing activity of the yeast cultures. *Central European Journal of Biology*, 1(1), 137–149. <https://doi.org/10.2478/s11535-006-0009-3>
- Kuh, S. E., & Kim, D. S. (2000). Removal characteristics of cadmium ion by waste egg shell. *Environmental Technology (United Kingdom)*. <https://doi.org/10.1080/09593330.2000.9618973>
- Kumar, A. S. K., Kalidhasan, S., Rajesh, V., & Rajesh, N. (2012). Application of cellulose-clay composite biosorbent toward the effective adsorption and removal of chromium from industrial wastewater. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 51(1), 58–69. <https://doi.org/10.1021/ie201349h>
- Kumar, A. S. K., Rajesh, N., Kalidhasan, S., & Rajesh, V. (2011). An enhanced adsorption methodology for the detoxification of chromium using n-octylamine impregnated

- Amberlite XAD-4 polymeric sorbent. *Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 46(13), 1598–1610. <https://doi.org/10.1080/10934529.2011.609460>
- Kumar, R., Bishnoi, N. R., Garima, & Bishnoi, K. (2008). Biosorption of chromium(VI) from aqueous solution and electroplating wastewater using fungal biomass. *Chemical Engineering Journal*, 135(3), 202–208. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.03.004>
- Kumari, P., Sharma, P., Srivastava, S., & Srivastava, M. M. (2005). Arsenic removal from the aqueous system using plant biomass: A bioremedial approach. In *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology* (Vol. 32, pp. 521–526). <https://doi.org/10.1007/s10295-005-0042-7>
- Kumbasar, R. A. (2008). Selective separation of chromium (VI) from acidic solutions containing various metal ions through emulsion liquid membrane using trioctylamine as extractant. *Separation and Purification Technology*, 64(1), 56–62. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2008.08.005>
- Kurtzman, C. P., Fell, J. W., & Boekhout, T. (2011). *The Yeasts: A Taxonomic Study, 5th Edition. The Yeasts* (Vol. 1–3). Retrieved from <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84895405314&partnerID=40&md5=a49dad735ebb1164df386c2cd38ee589>
- Kuyucak, N., & Volesky, B. (1988). Biosorbents for recovery of metals from industrial solutions. *Biotechnology Letters*, 10(2), 137–142. <https://doi.org/10.1007/BF01024641>
- Kwon, J. S., Yun, S. T., Lee, J. H., Kim, S. O., & Jo, H. Y. (2010). Removal of divalent heavy metals (Cd, Cu, Pb, and Zn) and arsenic(III) from aqueous solutions using scoria: Kinetics and equilibria of sorption. *Journal of Hazardous Materials*, 174(1–3), 307–313. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.09.052>
- Laboratories, S. (2010). Synquest Laboratories. Bringing creativity and innovation to fluorine chemistry. Retrieved from <http://www.synquestlabs.com/product/id/86399.html>
- Lam, S. M., Kee, M. W., & Sin, J. C. (2018). Influence of PVP surfactant on the morphology and properties of ZnO micro/nanoflowers for dye mixtures and textile wastewater degradation. *Materials Chemistry and Physics*, 212(15), 35–43. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.03.002>
- Landolph, J. R., & Biedermann, K. A. (1990). Role of Valence State and Solubility of Chromium Compounds on Induction of Cytotoxicity, Mutagenesis, and Anchorage Independence in Diploid Human Fibroblasts. *Cancer Research*, 50(24), 7835–7842.
- Langard, S. (1994). Prevention of lung cancer through the use of knowledge on asbestos and other work-related causes--Norwegian experiences. *Scandinavian Journal of Work, Environment & Health*, 20(Spec No), 100–107.
- Latha, S., Vinothini, G., & Dhanasekaran, D. (2015). Chromium [Cr(VI)] biosorption property of the newly isolated actinobacterial probiont *Streptomyces werraensis* LD22. *3 Biotech*, 5(4), 423–432. <https://doi.org/10.1007/s13205-014-0237-6>
- Lederer, M., Moscatelli, V., & Padiglione, C. (1963). Chromatography, On. Paper Impregnated with ion exchange resins VII. Ion Exchange with organic solvents. *Journal of Chromatography A*, 10, 82–92.
- Lee, W. E., Ojovan, M. I., Stennett, M. C., & Hyatt, N. C. (2006). Immobilisation of radioactive waste in glasses, glass composite materials and ceramics. *Advances in Applied Ceramics*, 105(1), 3–12. <https://doi.org/10.1179/174367606X81669>

- Li, J. Le, Zhang, C. X., Wang, Y. X., Liao, X. P., Yao, L. L., Liu, M., & Xu, L. (2015). Pollution characteristics and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine pesticides in groundwater at Xiaodian sewage irrigation area, Taiyuan city, 36(1), 172–178. <https://doi.org/10.13227/j.hjxk.2015.01.022>
- Lim, S. L., Chu, W. L., & Phang, S. M. (2010). Use of *Chlorella vulgaris* for bioremediation of textile wastewater. *Bioresource Technology*, 101(19), 7314–7322. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.04.092>
- Lin, Y., Cai, W., He, H., Wang, X., & Wang, G. (2012). Three-dimensional hierarchically structured PAN@ γ -AlOOH fiber films based on a fiber templated hydrothermal route and their recyclable strong Cr(vi)-removal performance. *RSC Advances*, 2(5), 1769. <https://doi.org/10.1039/c2ra00945e>
- Lin, Y., Cai, W., Tian, X., Liu, X., Wang, G., & Liang, C. (2011). Polyacrylonitrile/ferrous chloride composite porous nanofibers and their strong Cr-removal performance. *J. Mater. Chem.*, 21(4), 991–997. <https://doi.org/10.1039/C0JM02334E>
- Linou, A., Petralias, A., Christophi, C. A., Christoforidou, E., Kouroutou, P., Stolidis, M., ... Karagas, M. R. (2011). Oral ingestion of hexavalent chromium through drinking water and cancer mortality in an industrial area of Greece - An ecological study. *Environmental Health: A Global Access Science Source*, 10(1). <https://doi.org/10.1186/1476-069X-10-50>
- Liu, C., Fiol, N., Poch, J., & Villaescusa, I. (2016). A new technology for the treatment of chromium electroplating wastewater based on biosorption. *Journal of Water Process Engineering*, 11, 143–151. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2016.05.002>
- Liu, D., Zou, J., Wang, M., & Jiang, W. (2008). Hexavalent chromium uptake and its effects on mineral uptake, antioxidant defence system and photosynthesis in *Amaranthus viridis* L. *Bioresource Technology*, 99(7), 2628–2636. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.04.045>
- Liu, J., Zhang, X. hong, You, S. hong, Wu, Q. xin, & Zhou, K. ning. (2015). Function of *Leersia hexandra* Swartz in constructed wetlands for Cr(VI) decontamination: A comparative study of planted and unplanted mesocosms. *Ecological Engineering*, 81, 70–75. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2015.04.025>
- Lo Giudice, A., Casella, P., Bruni, V., & Michaud, L. (2013). Response of bacterial isolates from Antarctic shallow sediments towards heavy metals, antibiotics and polychlorinated biphenyls. *Ecotoxicology*, 22(2), 240–250. <https://doi.org/10.1007/s10646-012-1020-2>
- Lu, Y. (2014). Uranium extraction: Coordination chemistry in the ocean. *Nature Chemistry*. <https://doi.org/10.1038/nchem.1880>
- Lushchak, O. V., Kubrak, O. I., Lozinsky, O. V., Storey, J. M., Storey, K. B., & Lushchak, V. I. (2009). Chromium(III) induces oxidative stress in goldfish liver and kidney. *Aquatic Toxicology*, 93(1), 45–52. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2009.03.007>
- Lyon, S. R., Ahmadzadeh, H., & Murry, M. A. (2015). *Algae-Based Wastewater Treatment for Biofuel Production: Processes, Species, and Extraction Methods. Biomass and Biofuels from Microalgae* (Vol. 2). <https://doi.org/10.1007/978-3-319-16640-7>
- Lytras, G., Lytras, C., Argyropoulou, D., Dimopoulos, N., Malavetas, G., & Lyberatos, G. (2017). A novel two-phase bioreactor for microbial hexavalent chromium removal from wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 336, 41–51. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.04.049>
- M. Aoyama, T. Sugiyama, S. Doi, N.-S. Cho, H.-E. K. (1999). Removal of hexavalent

- chromium from dilute aqueous solution by coniferous leaves. *Holzforschung*, 365–368.
- Ma, Z., Zhu, W., Long, H., Chai, L., & Wang, Q. (2007). Chromate reduction by resting cells of *Achromobacter* sp. Ch-1 under aerobic conditions. *Process Biochemistry*, 42(6), 1028–1032. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2007.03.007>
- Mabrouk, M. E. (2008). Statistical optimization of medium components for chromate reduction by halophilic *Streptomyces* sp. MS-2. *African Journal of Microbiology Research*, (2), 103–109. Retrieved from <http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:Statistical+optimization+of+medium+components+for+chromate+reduction+by+halophilic+Streptomyces+sp+.+MS-2#0>
- Macek, T., Macková, M., & Káš, J. (2000). Exploitation of plants for the removal of organics in environmental remediation. *Biotechnology Advances*. [https://doi.org/10.1016/S0734-9750\(99\)00034-8](https://doi.org/10.1016/S0734-9750(99)00034-8)
- Machado, R., Carvalho, J. R., & Correia, M. J. N. (2002). Removal of trivalent chromium(III) from solution by biosorption in cork powder. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 77(12), 1340–1348. <https://doi.org/10.1002/jctb.724>
- Madzvamuse, A. (2013). *A study of the removal of Pb, Cd and Cr heavy metals from aqueous solutions by Moringa Oliefera seeds in comparison to carbonized moringa oliefera seed*. University of Zimbabwe.
- Mahmoud, M. S., & Mohamed, S. A. (2015). Calcium alginate as an eco-friendly supporting material for Baker's yeast strain in chromium bioremediation. *HBRC Journal*. <https://doi.org/10.1016/j.hbrcj.2015.06.003>
- Malaviya, P., & Singh, A. (2014). Bioremediation of chromium solutions and chromium containing wastewaters. *Critical Reviews in Microbiology*, 1–27. <https://doi.org/10.3109/1040841X.2014.974501>
- Malkoc, E., & Nuhoglu, Y. (2007). Potential of tea factory waste for chromium(VI) removal from aqueous solutions: Thermodynamic and kinetic studies. *Separation and Purification Technology*, 54(3), 291–298. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2006.09.017>
- Malkoc, E., Nuhoglu, Y., & Dundar, M. (2006). Adsorption of chromium(VI) on pomace-An olive oil industry waste: Batch and column studies. *Journal of Hazardous Materials*, 138(1), 142–151. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.05.051>
- Mancuso, T. F. (1997). Chromium as an industrial carcinogen: Part II. Chromium in human tissues. *American Journal of Industrial Medicine*, 31(2), 140–147. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0274\(19970204\)31:2<140::AID-AJIM2>3.0.CO;2-3](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0274(19970204)31:2<140::AID-AJIM2>3.0.CO;2-3)
- Mandal, A. K., Biswas, K., Annapurna, K., Guha, C., & Sen, R. (2013). Preparation of alumino-phosphate glass by microwave radiation. *Journal of Materials Research*, 28(14), 1955–1961. <https://doi.org/10.1557/jmr.2013.168>
- Mangkoedihardjo, S., Ratnawati, R., & Alfianti, N. (2008). Phytoremediation of Hexavalent Chromium Polluted Soil Using *Pterocarpus indicus* and *Jatropha curcas* L. *World Applied Sciences Journal*, 4(3), 338–342. Retrieved from [http://www.idosi.org/wasj/wasj4\(3\)2008.htm](http://www.idosi.org/wasj/wasj4(3)2008.htm)
- Mangold, S., Potrykus, J., Björn, E., Lövgren, L., & Dopson, M. (2013). Extreme zinc tolerance in acidophilic microorganisms from the bacterial and archaeal domains. *Extremophiles*, 17(1), 75–85. <https://doi.org/10.1007/s00792-012-0495-3>

- Manivasagan, P., Venkatesan, J., Sivakumar, K., & Kim, S. K. (2013). Marine actinobacterial metabolites: Current status and future perspectives. *Microbiological Research*. <https://doi.org/10.1016/j.micres.2013.02.002>
- Mant, C., Costa, S., Williams, J., & Tambourgi, E. (2005). Studies of removal of chromium by model constructed wetland. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 22(3), 381–387. <https://doi.org/10.1590/S0104-66322005000300007>
- Margesin, R., Płaza, G. A., & Kasenbacher, S. (2011). Characterization of bacterial communities at heavy-metal-contaminated sites. *Chemosphere*, 82(11), 1583–1588. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.11.056>
- Marshall, W. E., & Wartelle, L. H. (2004). An anion exchange resin from soybean hulls. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 79(11), 1286–1292. <https://doi.org/10.1002/jctb.1126>
- Martorell, M. M., Fernández, P. M., Fariña, J. I., & Figueroa, L. I. C. (2012). Cr(VI) reduction by cell-free extracts of *Pichia jadinii* and *Pichia anomala* isolated from textile-dye factory effluents. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 71, 80–85. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2012.04.007>
- Maruthi Sridhar, B. B., Han, F. X., Diehl, S. V., Monts, D. L., & Su, Y. (2011). Effect of phytoaccumulation of arsenic and chromium on structural and ultrastructural changes of brake fern (*Pteris vittata*). *Brazilian Journal of Plant Physiology*, 23(4), 285–293. <https://doi.org/10.1590/S1677-04202011000400006>
- Mata, Y. N., Blázquez, M. L., Ballester, A., González, F., & Muñoz, J. A. (2009). Biosorption of cadmium, lead and copper with calcium alginate xerogels and immobilized *Fucus vesiculosus*. *Journal of Hazardous Materials*, 163(2–3), 555–562. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.07.015>
- Mathebula, M. W., Mandiwana, K., & Panichev, N. (2017). Speciation of chromium in bread and breakfast cereals. *Food Chemistry*, 217, 655–659. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.09.020>
- Mei, B., Puryear, J. D., & Newton, R. J. (2002). Assessment of Cr tolerance and accumulation in selected plant species. *Plant and Soil*, 247(2), 223–231. <https://doi.org/10.1023/A:1021509115343>
- Mella, B., Glanert, A. C., & Gutterres, M. (2015). Removal of chromium from tanning wastewater and its reuse. *Process Safety and Environmental Protection*, 95, 195–201. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2015.03.007>
- Melo, J. S., & D'Souza, S. F. (2004). Removal of chromium by mucilaginous seeds of *Ocimum basilicum*. *Bioresource Technology*, 92(2), 151–155. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2003.08.015>
- Meng, Z., Lv, F., Zhang, Y., Zhang, Q., Zhang, Z., & Ai, S. (2015). Modified Na-Montmorillonite With Quaternary Ammonium Salts: Application for Removal of Salicylic Acid From Aqueous Solutions. *Clean - Soil, Air, Water*, 43(8), 1150–1156. <https://doi.org/10.1002/clen.201400051>
- Merck KGaA. (2018). Sigma Aldrich is now Merck. Retrieved from https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/256226?lang=en®ion=CO&gclid=CjwKCAjw8r_XBRBkEiwAjWGLIPMwhWVMYnFP_15pn69ZAKDyO2t4y074T3PCpKhGI1Bj1iM_1oy7RBoCQz0QAvD_BwE
- Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible. (2015). Resolución 0631 de 2015. 17 De Marzo, 62. Retrieved from http://www.fenavi.org/images/stories/estadisticas/article/3167/Resolucion_0631_17_

marzo_2015.pdf

- Mishra, V. K., & Tripathi, B. D. (2008). Concurrent removal and accumulation of heavy metals by the three aquatic macrophytes. *Bioresource Technology*, 99(15), 7091–7097. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.01.002>
- Moffat, a S. (1995). Plants proving their worth in toxic metal cleanup. *Science (New York, N. Y.)*, 269(5222), 302–3. <https://doi.org/10.1126/science.269.5222.302>
- Mohammadi, T., Moheb, A., Sadrzadeh, M., & Razmi, A. (2005). Modeling of metal ion removal from wastewater by electro dialysis. *Separation and Purification Technology*, 41(1), 73–82. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2004.04.007>
- Mohan, D., & Pittman, C. U. (2006a). Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water. *Journal of Hazardous Materials*. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.06.060>
- Mohan, D., & Pittman, C. U. (2006b). Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water. *Journal of Hazardous Materials*, 137(2), 762–811. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.06.060>
- Mohan, D., Singh, K. P., & Singh, V. K. (2005). Removal of hexavalent chromium from aqueous solution using low-cost activated carbons derived from agricultural waste materials and activated carbon fabric cloth. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 44(4), 1027–1042. <https://doi.org/10.1021/ie0400898>
- Mohan, D., Singh, K. P., & Singh, V. K. (2006). Trivalent chromium removal from wastewater using low cost activated carbon derived from agricultural waste material and activated carbon fabric cloth. *Journal of Hazardous Materials*, 135(1–3), 280–295. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.11.075>
- Mohanty, K., Jha, M., Meikap, B. C., & Biswas, M. N. (2005). Removal of chromium (VI) from dilute aqueous solutions by activated carbon developed from Terminalia arjuna nuts activated with zinc chloride. *Chemical Engineering Science*, 60(11), 3049–3059. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2004.12.049>
- Mohanty, M., & Patra, H. K. (2012). Phytoremediation Potential of Paragrass- An In Situ Approach for Chromium Contaminated Soil. *International Journal of Phytoremediation*, 14(8), 796–805. <https://doi.org/10.1080/15226514.2011.619595>
- Mongkhonsin, B., Nakbanpote, W., Nakai, I., Hokura, A., & Jearanaikoon, N. (2011). Distribution and speciation of chromium accumulated in *Gynura pseudochina* (L.) DC. *Environmental and Experimental Botany*, 74(1), 56–64. <https://doi.org/10.1016/j.envexpbot.2011.04.018>
- Morales-Barrera, L., Cristiani-Urbina, E. (2015). Bioreduction of hexavalent chromium by *Hypocrea tawa* in a concentric draft-tube airlift bioreactor. *J. Environ. Biotechnol. Res.*, 1, 37–44.
- Morales-Barrera, L., & Cristiani-Urbina, E. (2006). Removal of hexavalent chromium by *Trichoderma viride* in an airlift bioreactor. *Enzyme and Microbial Technology*, 40(1), 107–113. <https://doi.org/10.1016/j.enzmictec.2005.10.044>
- Morales-Barrera, L., & Cristiani-Urbina, E. (2008). Hexavalent chromium removal by a *Trichoderma inhamatum* fungal strain isolated from tannery effluent. *Water, Air, and Soil Pollution*, 187(1–4), 327–336. <https://doi.org/10.1007/s11270-007-9520-z>
- Morales-Barrera, L., Guillén-Jiménez, F. de M., Ortiz-Moreno, A., Villegas-Garrido, T. L., Sandoval-Cabrera, A., Hernández-Rodríguez, C. H., & Cristiani-Urbina, E. (2008). Isolation, identification and characterization of a *Hypocrea tawa* strain with high

- Cr(VI) reduction potential. *Biochemical Engineering Journal*, 40(2), 284–292.
<https://doi.org/10.1016/j.bej.2007.12.014>
- More, T. T., Yan, S., Tyagi, R. D., & Surampalli, R. Y. (2010). Potential use of filamentous fungi for wastewater sludge treatment. *Bioresource Technology*.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.05.033>
- Muneer, B., Shakoori, F. R., Rehman, A., & Shakoori, A. R. (2007). Chromium resistant yeast with multi-metal resistance isolated from industrial effluents and their possible use in microbial consortium for bioremediation of wastewater. *Pakistan Journal of Zoology*, 39(5), 289–297.
- Mungasavalli, D. P., Viraraghavan, T., & Jin, Y. C. (2007). Biosorption of chromium from aqueous solutions by pretreated *Aspergillus niger*: Batch and column studies. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 301(1–3), 214–223. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.12.060>
- Muraviev, D. (1998). Surface impregnated sulfonate ion exchangers: Preparation, properties and application. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 16(1), 381–457.
<https://doi.org/10.1080/07366299808934533>
- Nancharaiyah, Y. V., Venugopalan, V. P., & Francis, A. J. (2012). Removal and biotransformation of U(VI) and Cr(VI) by aerobically grown mixed microbial granules. *Desalination and Water Treatment*, 38(1–3), 90–95.
<https://doi.org/10.1080/19443994.2012.664269>
- Narin, I., Kars, A., & Soylak, M. (2008). A novel solid phase extraction procedure on Amberlite XAD-1180 for speciation of Cr(III), Cr(VI) and total chromium in environmental and pharmaceutical samples. *Journal of Hazardous Materials*, 150(2), 453–458. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.04.125>
- Nepple, B. B., Kessi, J., & Bachofen, R. (2000). Chromate reduction by *Rhodobacter sphaeroides*. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, 25(4), 198–203.
<https://doi.org/10.1038/sj.jim.7000049>
- Ngwenya, N., & Chirwa, E. M. N. (2011). Biological removal of cationic fission products from nuclear wastewater. *Water Science and Technology*, 63(1), 124–128.
<https://doi.org/10.2166/wst.2011.021>
- Nickens, K. P., Patierno, S. R., & Ceryak, S. (2010). Chromium genotoxicity: A double-edged sword. *Chemico-Biological Interactions*.
<https://doi.org/10.1016/j.cbi.2010.04.018>
- Nkhalambayausi-Chirwa, E. M., & Wang, Y. T. (2001). Simultaneous chromium (VI) reduction and phenol degradation in a fixed-film coculture bioreactor: Reactor performance. *Water Research*, 35(8), 1921–1932. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00472-3](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00472-3)
- Noll, Kenneth & Gounaris, V & Hou, W.-S. (1992). *Adsorption Technology for Air and Water Pollution Control*. Lewis Publishers.
- Nomanbhay, S. M., & Palanisamy, K. (2005). Removal of heavy metal from industrial wastewater using chitosan coated oil palm shell charcoal. *Electronic Journal of Biotechnology*, 8(1), 43–53. <https://doi.org/10.2225/vol8-issue1-fulltext-7>
- Obuseng, V., Nareetsile, F., & Kwaambwa, H. M. (2012). A study of the removal of heavy metals from aqueous solutions by *Moringa oleifera* seeds and amine-based ligand 1,4-bis[N,N-bis(2-picoyl)amino]butane. *Analytica Chimica Acta*, 730, 87–92.
<https://doi.org/10.1016/j.aca.2012.01.054>

- Olano, C., Méndez, C., & Salas, J. A. (2009). Antitumor compounds from marine actinomycetes. *Marine Drugs*. <https://doi.org/10.3390/md7020210>
- Oliveira, A., & Pampulha, M. E. (2006). Effects of long-term heavy metal contamination on soil microbial characteristics. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, *102*(3), 157–161. <https://doi.org/10.1263/jbb.102.157>
- Oliveira, E. A., Montanher, S. F., Andrade, A. D., Nóbrega, J. A., & Rollemberg, M. C. (2005). Equilibrium studies for the sorption of chromium and nickel from aqueous solutions using raw rice bran. *Process Biochemistry*, *40*(11), 3485–3490. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2005.02.026>
- Omorogie, M. O., Babalola, J. O., Unuabonah, E. I., Song, W., & Gong, J. R. (2016). Efficient chromium abstraction from aqueous solution using a low-cost biosorbent: *Nauclea diderrichii* seed biomass waste. *Journal of Saudi Chemical Society*, *20*(1), 49–57. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2012.09.017>
- Opperman, D. J., & Van Heerden, E. (2008). A membrane-associated protein with Cr(VI)-reducing activity from *Thermus scotoductus* SA-01. *FEMS Microbiology Letters*, *280*(2), 210–218. <https://doi.org/10.1111/j.1574-6968.2007.01063.x>
- Oyetibo, G. O., Ilori, M. O., Adebuseye, S. A., Obayori, O. S., & Amund, O. O. (2010). Bacteria with dual resistance to elevated concentrations of heavy metals and antibiotics in Nigerian contaminated systems. *Environmental Monitoring and Assessment*, *168*(1–4), 305–314. <https://doi.org/10.1007/s10661-009-1114-3>
- Ozaki, H., Sharma, K., & Saktaywin, W. (2002). Performance of an ultra-low-pressure reverse osmosis membrane (ULPROM) for separating heavy metal: Effects of interference parameters. *Desalination*, *144*(1–3), 287–294. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(02\)00329-6](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(02)00329-6)
- Özdemir, E., Duranoğlu, D., Beker, Ü., & Avci, A. Ö. (2011). Process optimization for Cr(VI) adsorption onto activated carbons by experimental design. *Chemical Engineering Journal*, *172*(1), 207–218. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.05.091>
- Pal, S., & Y, V. (2011). Bioremediation of Chromium from Fortified Solutions by *Phanerochaete Chrysosporium* (MTCC 787). *Journal of Bioremediation and Biodegradation*, *02*(05). <https://doi.org/10.4172/2155-6199.1000127>
- Parab, H., Joshi, S., Shenoy, N., Lali, A., Sarma, U. S., & Sudersanan, M. (2006). Determination of kinetic and equilibrium parameters of the batch adsorption of Co(II), Cr(III) and Ni(II) onto coir pith. *Process Biochemistry*, *41*(3), 609–615. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2005.08.006>
- Parga, J. R., Cocke, D. L., Valverde, V., Gomes, J. A. G., Kesmez, M., Moreno, H., ... Mencer, D. (2005). Characterization of electrocoagulation for removal of chromium and arsenic. *Chemical Engineering and Technology*, *28*(5), 605–612. <https://doi.org/10.1002/ceat.200407035>
- Park, C. H., Keyhan, M., Wielinga, B., Fendorf, S., & Matin, A. (2000). Purification to homogeneity and characterization of a novel *Pseudomonas putida* chromate reductase. *Applied and Environmental Microbiology*, *66*(5), 1788–1795. <https://doi.org/10.1128/AEM.66.5.1788-1795.2000>
- Park, D., Yun, Y. S., Jo, J. H., & Park, J. M. (2005). Mechanism of hexavalent chromium removal by dead fungal biomass of *Aspergillus niger*. *Water Research*, *39*(4), 533–540. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.11.002>
- Park, D., Yun, Y. S., & Park, J. M. (2004). Reduction of Hexavalent chromium with the brown seaweed *Ecklonia* biomass. *Environmental Science and Technology*, *38*(18),

- 4860–4864. <https://doi.org/10.1021/es035329+>
- Park, D., Yun, Y. S., & Park, J. M. (2006). Mechanisms of the removal of hexavalent chromium by biomaterials or biomaterial-based activated carbons. *Journal of Hazardous Materials*. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.04.007>
- Park, J. B. K., Craggs, R. J. J., & Shilton, A. N. N. (2011). Wastewater treatment high rate algal ponds for biofuel production. *Bioresource Technology*, *102*(1), 35–42. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.06.158>
- Pathak, A., Dastidar, M. G., & Sreekrishnan, T. R. (2009). Bioleaching of heavy metals from sewage sludge: A review. *Journal of Environmental Management*. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2008.11.005>
- Pathak, V. V., Singh, D. P., Kothari, R., & Chopra, A. K. (2014). Phycoremediation of textile wastewater by unicellular microalga *Chlorella pyrenoidosa*. *Cellular and Molecular Biology*, *60*(5), 35–40. <https://doi.org/10.14715/cmb/2014.60.5.7>
- Patra, R. C., Malik, S., Beer, M., Megharaj, M., & Naidu, R. (2010). Molecular characterization of chromium (VI) reducing potential in Gram positive bacteria isolated from contaminated sites. *Soil Biology and Biochemistry*, *42*(10), 1857–1863. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2010.07.005>
- Patterson, J. W. (1985). *Industrial wastewater treatment technology, Second edition*. United States: Butterworth Publishers, Stoneham, MA.
- Paździor, K., Wrębiak, J., Klepacz-Smółka, A., Gmurek, M., Bilińska, L., Kos, L., ... Ledakowicz, S. (2017). Influence of ozonation and biodegradation on toxicity of industrial textile wastewater. *Journal of Environmental Management*, *195*, 166–173. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.06.055>
- Pezoti, O., Cazetta, A. L., Bedin, K. C., Souza, L. S., Martins, A. C., Silva, T. L., ... Almeida, V. C. (2016). NaOH-activated carbon of high surface area produced from guava seeds as a high-efficiency adsorbent for amoxicillin removal: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies. *Chemical Engineering Journal*, *288*, 778–788. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.12.042>
- Pezoti, O., Cazetta, A. L., Souza, I. P. A. F., Bedin, K. C., Martins, A. C., Silva, T. L., & Almeida, V. C. (2014). Adsorption studies of methylene blue onto ZnCl₂-activated carbon produced from buriti shells (*Mauritia flexuosa* L.). *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, *20*(6), 4401–4407. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.02.007>
- Philip, L., Iyengar, L., & Venkobachar, C. (1998). Cr(VI) Reduction by *Bacillus coagulans* Isolated from Contaminated Soils. *Journal of Environmental Engineering*, *124*(12), 1165–1170. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(1998\)124:12\(1165\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(1998)124:12(1165))
- Pittman, J. K., Dean, A. P., & Osundeko, O. (2011). The potential of sustainable algal biofuel production using wastewater resources. *Bioresource Technology*, *102*(1), 17–25. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.06.035>
- Polat, H., & Erdogan, D. (2007). Heavy metal removal from waste waters by ion flotation. *Journal of Hazardous Materials*, *148*(1–2), 267–273. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.02.013>
- Polti, M. A., Amoroso, M. J., & Abate, C. M. (2007a). Chromium(VI) resistance and removal by actinomycete strains isolated from sediments. *Chemosphere*, *67*(4), 660–667. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.11.008>
- Polti, M. A., Amoroso, M. J., & Abate, C. M. (2007b). Chromium (VI) resistance and removal by actinomycete strains isolated from sediments. *Chemosphere*, *67*(4), 660–

667. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.11.008>
- Polti, M. A., Amoroso, M. J., & Abate, C. M. (2011). Intracellular chromium accumulation by *Streptomyces* sp. MC1. *Water, Air, and Soil Pollution*, 214(1–4), 49–57. <https://doi.org/10.1007/s11270-010-0401-5>
- Polti, M. A., Atjián, M. C., Amoroso, M. J., & Abate, C. M. (2011). Soil chromium bioremediation: Synergic activity of actinobacteria and plants. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 65(8), 1175–1181. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2011.09.008>
- Polti, M. A., García, R. O., Amoroso, M. J., & Abate, C. M. (2009). Bioremediation of chromium(VI) contaminated soil by *Streptomyces* sp. MC1. *Journal of Basic Microbiology*, 49(3), 285–292. <https://doi.org/10.1002/jobm.200800239>
- Poopal, A. C., & Laxman, R. S. (2009). Chromate reduction by PVA-alginate immobilized *Streptomyces griseus* in a bioreactor. *Biotechnology Letters*, 31(1), 71–76. <https://doi.org/10.1007/s10529-008-9829-8>
- Prabhakaran, D. C., & Subramanian, S. (2016). Studies on the Bioremediation of Chromium from Aqueous Solutions Using *C. paurometabolum*. *Transactions of the Indian Institute of Metals*, 70(2), 497–509. <https://doi.org/10.1007/s12666-016-1009-2>
- Pradhan, D., Sukla, L. B., Sawyer, M., & Rahman, P. K. S. M. (2017). Recent bioreduction of hexavalent chromium in wastewater treatment: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.06.040>
- Pramanpol, N., & Nitayapat, N. (2006). Adsorption of reactive dye by eggshell and its membrane. *Kasetsart Journal - Natural Science*, 40(SUPPL.), 192–197.
- Prescott, L. M. J. P. H. D. A. K. (2002). *Microbiology* (5th Editio). New York: McGraw-Hill.
- Przepiórkowska, A., Chrońska, K., & Zaborski, M. (2007). Chrome-tanned leather shavings as a filler of butadiene-acrylonitrile rubber. *Journal of Hazardous Materials*, 141(1), 252–257. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.06.136>
- Pulimi, Mrudula, Jamwal, S., Samuel, J., Chandrasekaran, N., & Mukherjee, A. (2012). Enhancing the hexavalent chromium bioremediation potential of *Acinetobacter junii* VITSUKMW2 using statistical design experiments. *Journal of Microbiology and Biotechnology*, 22(12), 1767–1775. <https://doi.org/10.4014/jmb.1203.03063>
- Puzon, G. J., Petersen, J. N., Roberts, A. G., Kramer, D. M., & Xun, L. (2002). A bacterial flavin reductase system reduces chromate to a soluble chromium(III)-NAD⁺ complex. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 294(1), 76–81. [https://doi.org/10.1016/S0006-291X\(02\)00438-2](https://doi.org/10.1016/S0006-291X(02)00438-2)
- Qian, J.-H., Zayed, A., Zhu, Y.-L., Yu, M., & Terry, N. (1999). Phytoaccumulation of trace elements by wetlands plants: Uptake and accumulation of ten trace elements by twelve plant species. *Journal of Environmental Quality*, 5, 1448–1455.
- Qu, M., Chen, J., Huang, Q., Chen, J., Xu, Y., Luo, J., ... Zheng, Y. (2016). Bioremediation of hexavalent chromium contaminated soil by a bioleaching system with weak magnetic fields. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2016.08.022>
- Rachitra, H.R., Sowmya, H.S., Jyothi, V., AsundRachitra, H.R., Sowmya, H.S., Jyothi, V., A. (2013). Biosorption of heavy metals by fungi and bacteria. *J. Biotechnol. Biosaf.*, 1(3), 37–43.
- Raesossadati, M. J., Ahmadzadeh, H., McHenry, M. P., & Moheimani, N. R. (2014). CO2

- bioremediation by microalgae in photobioreactors: Impacts of biomass and CO₂ concentrations, light, and temperature. *Algal Research*.
<https://doi.org/10.1016/j.algal.2014.09.007>
- Raghava Rao, J., Chandrababu, N. K., Muralidharan, C., Nair, B. U., Rao, P. G., & Ramasami, T. (2003). Recouping the wastewater: A way forward for cleaner leather processing. *Journal of Cleaner Production*, 11(5), 591–599.
[https://doi.org/10.1016/S0959-6526\(02\)00095-1](https://doi.org/10.1016/S0959-6526(02)00095-1)
- Raghunathan, V. K., Tettey, J. N. A., Ellis, E. M., & Grant, M. H. (2009). Comparative chronic in vitro toxicity of hexavalent chromium to osteoblasts and monocytes. *Journal of Biomedical Materials Research - Part A*, 88(2), 543–550.
<https://doi.org/10.1002/jbm.a.31893>
- Rajesh, N., Jalan, R. K., & Hotwany, P. (2008). Solid phase extraction of chromium(VI) from aqueous solutions by adsorption of its diphenylcarbazide complex on an Amberlite XAD-4 resin column. *Journal of Hazardous Materials*, 150(3), 723–727.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.05.025>
- Rajesh, N., Kumar, A. S. K., Kalidhasan, S., & Rajesh, V. (2011). Trialkylamine impregnated macroporous polymeric sorbent for the effective removal of chromium from industrial wastewater. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 56(5), 2295–2304. <https://doi.org/10.1021/je1012873>
- Raji, C., & Anirudhan, T. S. (1998). Batch Cr(VI) removal by polyacrylamide-grafted sawdust: Kinetics and thermodynamics. *Water Research*, 32(12), 3772–3780.
[https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(98\)00150-X](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(98)00150-X)
- Ram, B., Bajpai, P. K., & Parwana, H. K. (1999). Kinetics of chrome-tannery effluent treatment by the activated-sludge system. *Process Biochemistry*, 35(3–4), 255–265.
[https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(99\)00062-X](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(99)00062-X)
- Ramachandran, P., Sundharam, R., Palaniyappan, J., & Munusamy, A. P. (2013). Potential process implicated in bioremediation of textile effluents: A review. *Pelagia Research Library Advances in Applied Science Research*, 4(1), 131–145. Retrieved from www.pelagiaresearchlibrary.com
- Ramakrishna, G., & Susmita, M. (2012). Application of response surface methodology for optimization of Cr (III) and Cr (VI) adsorption on commercial activated carbons. *Research Journal of Chemical Sciences*, 2(2), 40–48.
- Ramírez-Díaz, M. I., Díaz-Pérez, C., Vargas, E., Riveros-Rosas, H., Campos-García, J., & Cervantes, C. (2008). Mechanisms of bacterial resistance to chromium compounds. *BioMetals*, 21(3), 321–332. <https://doi.org/10.1007/s10534-007-9121-8>
- Ramrakhiani, L., Halder, A., Majumder, A., Mandal, A. K., Majumdar, S., & Ghosh, S. (2017). Industrial waste derived biosorbent for toxic metal remediation: Mechanism studies and spent biosorbent management. *Chemical Engineering Journal*, 308, 1048–1064. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.09.145>
- Rangabhashiyam, S., & Selvaraju, N. (2015). Adsorptive remediation of hexavalent chromium from synthetic wastewater by a natural and ZnCl₂ activated Sterculia guttata shell. *Journal of Molecular Liquids*, 207, 39–49.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.03.018>
- Rani, A., Kumar, A., Goel, R. (2008). *Bioremediation a natural approach for heavy metal contaminated site*. In: Saikia. *Microbial Biotechnology*.
- Ranieri, E., Fratino, U., Petruzzelli, D., & Borges, A. C. (2013). A comparison between phragmites australis and helianthus annuus in chromium phytoextraction. *Water, Air,*

- and *Soil Pollution*, 224(3). <https://doi.org/10.1007/s11270-013-1465-9>
- Rao, P.R., Bhargavi, C. (2013). Studies on biosorption of heavy metals using pretreated biomass of fungal species. *Int. J. Chem. Chem. Eng.*, 3(3), 171–180.
- Rath, B. P., Das, S., Mohapatra, P. K. Das, & Thatoi, H. (2014). Optimization of extracellular chromate reductase production by *Bacillus amyloliquefaciens* (CSB 9) isolated from chromite mine environment. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, 3(3), 35–41. <https://doi.org/10.1016/j.bcab.2014.01.004>
- Raychaudhuri, S., Mishra, M., Nandy, P., & Thakur, A. R. (2008). Waste management: A case study of on going traditional practices at east Calcutta Wetland. *American Journal of Agricultural and Biological Science*, 3(1), 315–320. <https://doi.org/10.3844/ajabssp.2008.315.320>
- Redondo-Gómez, S., Mateos-Naranjo, E., Vecino-Bueno, I., & Feldman, S. R. (2011). Accumulation and tolerance characteristics of chromium in a cordgrass Cr-hyperaccumulator, *Spartina argentinensis*. *Journal of Hazardous Materials*, 185(2–3), 862–869. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.09.101>
- Reeves, R. D., & Baker, A. J. M. (2000). Phytoremediation of toxic metals. *Using Plants to Clean Up the Environment*. John Wiley & Sons, New York, 193–229.
- Rehan, M., Kluge, M., Fränzle, S., Kellner, H., Ullrich, R., & Hofrichter, M. (2014). Degradation of atrazine by *Frankia alni* ACN14a: Gene regulation, dealkylation, and dechlorination. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 98(13), 6125–6135. <https://doi.org/10.1007/s00253-014-5665-z>
- Rengaraj, S., Joo, C. K., Kim, Y., & Yi, J. (2003). Kinetics of removal of chromium from water and electronic process wastewater by ion exchange resins: 1200H, 1500H and IRN97H. *Journal of Hazardous Materials*, 102(2–3), 257–275. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(03\)00209-7](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(03)00209-7)
- Renitta, J., Pamela, J., Anoop Kumar, Y., & Desai, N. (2018). Biosorption and Biotransformation of Hexavalent Chromium [Cr(VI)]: a Comprehensive Review. *Chemosphere*, 207(Vi), 255–266. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.05.050>
- Revathi, K., Haribabu, T. E., & Sudha, P. N. (2011). Phytoremediation of Chromium Contaminated Soil using Sorghum Plant. *International Journal of Environmental Sciences*, 2(2), 417–428. <https://doi.org/10.6088/ijes.00202020005>
- Risk, N., & Agency, U. S. E. P. (2000). In Situ Treatment of Soil and Groundwater Contaminated with Chromium.
- Rivera-Utrilla, R. L. R. . M.-C. C. . J. (2000). *Carbon materials as adsorbents in aqueous solutions*. *Chemistry and Physics of carbon*. Vol. 27. New York: L.R. Radovic. Retrieved from [https://books.google.com.co/books?hl=es&lr=&id=fKnNinAZL0IC&oi=fnd&pg=PA227&dq=Carbon+materials+as+adsorbents+in+aqueous+solutions.+Chemistry+and+Physics+of+carbon.+Vol.+27&ots=NiimDjtCgx&sig=rEmW9zesC0PJafnaW7Gr-euTYK4#v=onepage&q=Carbon materials as ads](https://books.google.com.co/books?hl=es&lr=&id=fKnNinAZL0IC&oi=fnd&pg=PA227&dq=Carbon+materials+as+adsorbents+in+aqueous+solutions.+Chemistry+and+Physics+of+carbon.+Vol.+27&ots=NiimDjtCgx&sig=rEmW9zesC0PJafnaW7Gr-euTYK4#v=onepage&q=Carbon+materials+as+ads)
- Rojas, G., Silva, J., Flores, J. A., Rodriguez, A., Ly, M., & Maldonado, H. (2005). Adsorption of chromium onto cross-linked chitosan. *Separation and Purification Technology*, 44(1), 31–36. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2004.11.013>
- Romero-Gonzalez, M. E., Williams, C. J., & Gardiner, P. H. E. (2001). Study of the mechanisms of cadmium biosorption by dealginated seaweed waste. *Environmental Science and Technology*, 35(14), 3025–3030. <https://doi.org/10.1021/es991133r>

- Roundhill, D. M., & Koch, H. F. (2002). Methods and techniques for the selective extraction and recovery of oxoanions. *Chemical Society Reviews*, 31(1), 60–67. <https://doi.org/10.1039/b003141k>
- Roussel, A.-M., Andriollo-Sanchez, M., Ferry, M., Bryden, N. a, & Anderson, R. a. (2007). Food chromium content, dietary chromium intake and related biological variables in French free-living elderly. *The British Journal of Nutrition*, 98(2), 326–331. <https://doi.org/10.1017/S000711450770168X>
- Ruiz-Marin, A., Mendoza-Espinosa, L. G., & Stephenson, T. (2010). Growth and nutrient removal in free and immobilized green algae in batch and semi-continuous cultures treating real wastewater. *Bioresource Technology*, 101(1), 58–64. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.02.076>
- Ryther, J. ., Dunstan, W. ., Tenore, K. ., & Huguenin, J. . (1972). Controlled Eutrophication: Increasing food production from the sea by recycling human wastes. *Bioscience*, 22(3), 144–152. <https://doi.org/10.2307/1296076>
- S. Murugavelh, D. V. (2010). Removal of heavy metals from waste water using different biosorbents. *Current World Environment*, 5(2), 299–304.
- Salazar, E., Ortiz, M. I., Urtiaga, A. M., & Irabien, J. A. (1992). Equilibrium and Kinetics of Cr(VI) Extraction with Aliquat 336. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 31(6), 1516–1522. <https://doi.org/10.1021/ie00006a014>
- Samantaroy, S., Mohanty, A. K., & Misra, M. (1997). Removal of hexavalent chromium by Kendu fruit gum dust. *Journal of Applied Polymer Science*, 66(8), 1485–1494. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19971121\)66:8<1485::AID-APP9>3.0.CO;2-A](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19971121)66:8<1485::AID-APP9>3.0.CO;2-A)
- Samuel, J., Pulimi, M., Paul, M. L., Maurya, A., Chandrasekaran, N., & Mukherjee, A. (2013). Batch and continuous flow studies of adsorptive removal of Cr(VI) by adapted bacterial consortia immobilized in alginate beads. *Bioresource Technology*, 128, 423–430. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.10.116>
- Sankararamkrishnan, N., Dixit, A., Iyengar, L., & Sanghi, R. (2006). Removal of hexavalent chromium using a novel cross linked xanthated chitosan. *Bioresource Technology*, 97(18), 2377–2382. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.10.024>
- Santhana Krishna Kumar, A., Ramachandran, R., Kalidhasan, S., Rajesh, V., & Rajesh, N. (2012). Potential application of dodecylamine modified sodium montmorillonite as an effective adsorbent for hexavalent chromium. *Chemical Engineering Journal*, 211–212, 396–405. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.09.029>
- Santhi, R., Guru, V. (2014). Biosorption of hexavalent chromium using *Aspergillus niger* dead biomass and its optimization studies. *Int J Curr Microbiol Appl Sci*, 3(10), 669–678.
- Saranraj, P., Stella, D., Reetha, D., & Mythili, K. (2010). Bioadsorption of Chromium Resistant *Enterococcus casseliflavus* Isolated from Tannery Effluents. *Methods*, 17–22.
- Sarayu, K., & Sandhya, S. (2012). Current technologies for biological treatment of textile wastewater-A review. *Applied Biochemistry and Biotechnology*. <https://doi.org/10.1007/s12010-012-9716-6>
- Sarin, V., & Pant, K. K. (2006). Removal of chromium from industrial waste by using eucalyptus bark. *Bioresource Technology*, 97(1), 15–20. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.02.010>

- Sastry, M., Ahmad, A., Islam Khan, M., & Kumar, R. (2003). Biosynthesis of metal nanoparticles using fungi and actinomycete. *Current Science*.
[https://doi.org/10.1016/S0927-7765\(02\)00174-1](https://doi.org/10.1016/S0927-7765(02)00174-1)
- Sathishkumar, K., Murugan, K., Benelli, G., Higuchi, A., & Rajasekar, A. (2016). Bioreduction of hexavalent chromium by *Pseudomonas stutzeri* L1 and *Acinetobacter baumannii* L2. *Annals of Microbiology*, 67(1), 91–98.
<https://doi.org/10.1007/s13213-016-1240-4>
- Saunders, R. J., Paul, N. A., Hu, Y., & de Nys, R. (2012). Sustainable sources of biomass for bioremediation of heavy metals in waste water derived from coal-fired power generation. *PLoS ONE*, 7(5). <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0036470>
- Saurav, K., & Kannabiran, K. (2011). Biosorption of Cr(III) and Cr(VI) by *Streptomyces VITSVK9* spp. *Annals of Microbiology*, 61(4), 833–841.
<https://doi.org/10.1007/s13213-011-0204-y>
- Sawalha, M. F., Gardea-Torresdey, J. L., Parsons, J. G., Saupe, G., & Peralta-Videa, J. R. (2005). Determination of adsorption and speciation of chromium species by saltbush (*Atriplex canescens*) biomass using a combination of XAS and ICP-OES. *Microchemical Journal*, 81(1), 122–132. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2005.01.008>
- Saxena, D., Levin, R., & Firer, M. A. (2000). Removal of chromate from industrial effluent by a new isolate of *Staphylococcus cohnii*. In *Water Science and Technology* (Vol. 42, pp. 93–98).
- Sayler, G. S., & Ripp, S. (2000). Field applications of genetically engineered microorganisms for bioremediation processes. *Current Opinion in Biotechnology*.
[https://doi.org/10.1016/S0958-1669\(00\)00097-5](https://doi.org/10.1016/S0958-1669(00)00097-5)
- Schwab, M. (Ed.). (2009). *Encyclopedia of Cancer*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
<https://doi.org/10.1007/978-3-662-46875-3>
- Scott, J. A., & Karanjkar, A. M. (1992). Repeated cadmium biosorption by regenerated *Enterobacter aerogenes* biofilm attached to activated carbon. *Biotechnology Letters*, 14(8), 737–740. <https://doi.org/10.1007/BF01021653>
- Şeker, A., Shahwan, T., Eroğlu, A. E., Yilmaz, S., Demirel, Z., & Dalay, M. C. (2008). Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies for the biosorption of aqueous lead (II), cadmium (II) and nickel (II) ions on *Spirulina platensis*. *Journal of Hazardous Materials*, 154(1–3), 973–980. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.11.007>
- Sen Gupta, S., & Bhattacharyya, K. G. (2012). Adsorption of heavy metals on kaolinite and montmorillonite: a review. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14(19), 6698. <https://doi.org/10.1039/c2cp40093f>
- Sepehr, M. N., Nasser, S., Zarrabi, M., Samarghandi, M. R., & Amrane, A. (2012). Removal of Cr (III) from tanning effluent by *Aspergillus niger* in airlift bioreactor. *Separation and Purification Technology*, 96, 256–262.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2012.06.015>
- Sepehr, M. N., Zarrabi, M., & Amrane, A. (2012). Removal of Cr (III) from model solutions by isolated *Aspergillus niger* and *Aspergillus oryzae* living microorganisms: Equilibrium and kinetic studies. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 43(3), 420–427. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2011.12.001>
- Shalan, H. F., Sorour, M. H., & Tewfik, S. R. (2001). Simulation and optimization of a membrane system for chromium recovery from tanning wastes. *Desalination*, 141(3), 315–324. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(01\)85008-6](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(01)85008-6)

- Shahid, M., Shamshad, S., Rafiq, M., Khalid, S., Bibi, I., Niazi, N. K., ... Rashid, M. I. (2017). Chromium speciation, bioavailability, uptake, toxicity and detoxification in soil-plant system: A review. *Chemosphere*.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.03.074>
- Shakoori, A. R., Makhdoom, M., & Haq, R. U. (2000). Hexavalent chromium reduction by a dichromate-resistant gram-positive bacterium isolated from effluents of tanneries. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 53(3), 348–351.
<https://doi.org/10.1007/s002530050033>
- Shakoori, A. R., Rehman, A., & Riaz-Ul-Haq. (2004). Multiple Metal Resistance in the Ciliate Protozoan, *Vorticella microstoma*, Isolated from Industrial Effluents and Its Potential in Bioremediation of Toxic Wastes. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 72(5), 1046–1051. <https://doi.org/10.1007/s00128-004-0349-5>
- Sharma, D. C., & Forster, C. F. (1994). A preliminary examination into the adsorption of hexavalent chromium using low-cost adsorbents. *Bioresource Technology*, 47(3), 257–264. [https://doi.org/10.1016/0960-8524\(94\)90189-9](https://doi.org/10.1016/0960-8524(94)90189-9)
- Sharma, D. C., & Forster, C. F. (1995). Column studies into the adsorption of chromium (VI) using sphagnum moss peat. *Bioresource Technology*, 52(3), 261–267.
[https://doi.org/10.1016/0960-8524\(95\)00035-D](https://doi.org/10.1016/0960-8524(95)00035-D)
- Sharma, D. C., & Forster, C. F. (1996). A comparison of the sorptive characteristics of leaf mould and activated carbon columns for the removal of hexavalent chromium. *Process Biochemistry*, 31(3), 213–218. [https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/0032-9592\(95\)00049-6](https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/0032-9592(95)00049-6)
- Sharma, S., & Adholeya, A. (2011). Detoxification and accumulation of chromium from tannery effluent and spent chrome effluent by *Paecilomyces lilacinus* fungi. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 65(2), 309–317.
<https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2010.12.003>
- Sharma, S., & Malaviya, P. (2016). Bioremediation of tannery wastewater by chromium resistant novel fungal consortium. *Ecological Engineering*, 91, 419–425.
<https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2016.03.005>
- Sharmin, S. A., Alam, I., Kim, K. H., Kim, Y. G., Kim, P. J., Bahk, J. D., & Lee, B. H. (2012). Chromium-induced physiological and proteomic alterations in roots of *Miscanthus sinensis*. *Plant Science*, 187, 113–126.
<https://doi.org/10.1016/j.plantsci.2012.02.002>
- Shiny, K. J., Remani, K. N., Jalaja, T. K., & Sasidharan, V. K. (2004). Removal of chromium by two aquatic pteridophytes. *Indian Journal of Environmental Health*, 46(3), 249–251.
- Shukla, O. P., Dubey, S., & Rai, U. N. (2007). Preferential accumulation of cadmium and chromium: Toxicity in *Bacopa monnieri* L. under mixed metal treatments. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 78(3–4), 252–257.
<https://doi.org/10.1007/s00128-007-9155-1>
- Shukla, O. P., Rai, U. N., & Dubey, S. (2009). Involvement and interaction of microbial communities in the transformation and stabilization of chromium during the composting of tannery effluent treated biomass of *Vallisneria spiralis* L. *Bioresource Technology*, 100(7), 2198–2203. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.10.036>
- Singh, A., Shahid, M., Srivastava, M. (2014). Phylogenetic relationship of *Trichoderma asperellum* Tasp/8940 using Internal Transcribed Spacer (ITS) sequences. *Int J Adv Res*, 2(3), 979–986.

- Singh, L., Pavankumar, A. R., Lakshmanan, R., & Rajarao, G. K. (2012). Effective removal of Cu 2+ ions from aqueous medium using alginate as biosorbent. *Ecological Engineering*, 38(1), 119–124. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2011.10.007>
- Singh, N., & Gupta, S. K. (2016). Adsorption of Heavy Metals : A Review. <https://doi.org/10.15680/IJRSET.2016.050146>
- Singh, R., Gautam, N., Mishra, A., & Gupta, R. (2011). Heavy metals and living systems: An overview. *Indian Journal of Pharmacology*, 43(3), 246. <https://doi.org/10.4103/0253-7613.81505>
- Singh, R., Kumar, M., & Bishnoi, N. R. (2016). Development of biomaterial for chromium(VI) detoxification using *Aspergillus flavus* system supported with iron. *Ecological Engineering*, 91, 31–40. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2016.01.060>
- Singh, V., Thakur, L., & Mondal, P. (2015). Removal of Lead and Chromium from Synthetic Wastewater Using *Vetiveria zizanioides*. *Clean - Soil, Air, Water*, 43(4), 538–543. <https://doi.org/10.1002/clen.201300578>
- Sinha, V., Pakshirajan, K., & Chaturvedi, R. (2014). Chromium(VI) accumulation and tolerance by *Tradescantia pallida*: Biochemical and antioxidant study. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 173(8), 2297–2306. <https://doi.org/10.1007/s12010-014-1035-7>
- Sinha, V., Pakshirajan, K., & Chaturvedi, R. (2018). Chromium tolerance, bioaccumulation and localization in plants: An overview. *Journal of Environmental Management*. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.10.033>
- Sivakumar, D. (2016). Biosorption of hexavalent chromium in a tannery industry wastewater using fungi species. *Global Journal of Environmental Science and Management*, 2(2), 105–124. <https://doi.org/10.7508/GJESM.2016.02.002>
- Somasundaram, V., Philip, L., & Bhallamudi, S. M. (2009). Experimental and mathematical modeling studies on Cr(VI) reduction by CRB, SRB and IRB, individually and in combination. *Journal of Hazardous Materials*, 172(2–3), 606–617. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.07.043>
- Song, Z., Williams, C. J., & Edyvean, R. G. J. (2000). Sedimentation of tannery wastewater. *Water Research*, 34(7), 2171–2176. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(99\)00358-9](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00358-9)
- Srinath, T., Verma, T., Ramteke, P. W., & Garg, S. K. (2002). Chromium (VI) biosorption and bioaccumulation by chromate resistant bacteria. *Chemosphere*, 48(4), 427–435. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00089-9](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00089-9)
- Srinivasa Gowd, S., Ramakrishna Reddy, M., & Govil, P. K. (2010). Assessment of heavy metal contamination in soils at Jajmau (Kanpur) and Unnao industrial areas of the Ganga Plain, Uttar Pradesh, India. *Journal of Hazardous Materials*, 174(1–3), 113–121. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.09.024>
- Srisatit, T., & Sengsai, W. (2003). Chromium Removal Efficiency by *Vetiveria Zizanioides* and *Vetiveria Nemoralis* in Constructed Wetlands for Tannery Post -Treatment Wastewater. *Methodology*.
- Srivastava, H.C.P., Mathur, R.P., Mehrotra, I. (1986). Removal of chromium from industrial effluents by adsorption on sawdust. *Environ. Technol. Lett.*, (7), 55–62.
- Srivastava, N. K., & Majumder, C. B. (2008). Novel biofiltration methods for the treatment of heavy metals from industrial wastewater. *Journal of Hazardous Materials*.

- <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.09.101>
- Srivastava, S., Ahmad, A. H., & Thakur, I. S. (2007). Removal of chromium and pentachlorophenol from tannery effluents. *Bioresource Technology*, 98(5), 1128–1132. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.04.011>
- Srivastava, S., & Thakur, I. S. (2006). Evaluation of bioremediation and detoxification potentiality of *Aspergillus niger* for removal of hexavalent chromium in soil microcosm. *Soil Biology and Biochemistry*, 38(7), 1904–1911. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2005.12.016>
- Srividya, K., & Mohanty, K. (2009). Biosorption of hexavalent chromium from aqueous solutions by *Catla catla* scales: Equilibrium and kinetics studies. *Chemical Engineering Journal*, 155(3), 666–673. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.08.024>
- Stam, A. F., Meij, R., Winkel, H. Te, Van Eijk, R. J., Huggins, F. E., & Brem, G. (2011). Chromium speciation in coal and biomass co-combustion products. *Environmental Science and Technology*, 45(6), 2450–2456. <https://doi.org/10.1021/es103361g>
- Stanciu, G., Dobrinas, S., Birghila, S., & Popescu, M. (2008). Determination of organic compounds from different types of coffee by HPLC and GC-ECD analysis. *Environmental Engineering and Management Journal*, 7(6), 661–666.
- Stasinakis, A. S., Thomaidis, N. S., Mamais, D., Papanikolaou, E. C., Tsakon, A., & Lekkas, T. D. (2003). Effects of chromium (VI) addition on the activated sludge process. *Water Research*, 37(9), 2140–2148. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00623-1](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00623-1)
- Stern, R. M. (1982). *Chromium compounds: production and occupational exposure. Biological and Environmental Aspects of Chromium*. Elsevier Biomedical Press B. V. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-80441-9.50006-7>
- Sud, D., Mahajan, G., & Kaur, M. P. (2008). Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions - A review. *Bioresource Technology*. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.11.064>
- Sugiyama, T., Sugito, H., Mamiya, K., Suzuki, Y., Ando, K., & Ohnuki, T. (2012). Hexavalent chromium reduction by an actinobacterium *Flexivirga alba* ST13T in the family Dermacoccaceae. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 113(3), 367–371. <https://doi.org/10.1016/j.jbiosc.2011.11.009>
- Sumathi, K. M. S., Mahimairaja, S., & Naidu, R. (2005). Use of low-cost biological wastes and vermiculite for removal of chromium from tannery effluent. *Bioresource Technology*, 96(3), 309–316. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2004.04.015>
- Szymanowska, A., Samecka-Cymerman, A., & Kempers, A. J. (1999). Heavy metals in three lakes in West Poland. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 43(1), 21–29. <https://doi.org/10.1006/eesa.1998.1747>
- Tahiri, S., Albizane, A., Messaoudi, A., Azzi, M., Bennazha, J., Younssi, S. A., & Bouhria, M. (2007). Thermal behaviour of chrome shavings and of sludges recovered after digestion of tanned solid wastes with calcium hydroxide. *Waste Management*, 27(1), 89–95. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2005.12.012>
- Tahri Joutey, N., Bahafid, W., Sayel, H., Ananou, S., & El Ghachtouli, N. (2014). Hexavalent chromium removal by a novel *Serratia proteamaculans* isolated from the bank of Sebou River (Morocco). *Environmental Science and Pollution Research*, 21(4), 3060–3072. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-2249-x>
- Tanco, M. A. L., Tanaka, D. A. P., Flores, V. C., Nagase, T., & Suzuki, T. M. (2002).

- Preparation of porous chelating resin containing linear polymer ligand and the adsorption characteristics for harmful metal ions. *Reactive and Functional Polymers*, 53(2–3), 91–101. [https://doi.org/10.1016/S1381-5148\(02\)00165-7](https://doi.org/10.1016/S1381-5148(02)00165-7)
- Tels, M. (1987). Advances in treating heavy metals containing wastes. *Resources and Conservation*, 14(C), 71–92. [https://doi.org/10.1016/0166-3097\(87\)90013-7](https://doi.org/10.1016/0166-3097(87)90013-7)
- Textile Standards and Legislation. (n.d.). Business for Social Responsibility (BSR) – Water Quality Guidelines. Retrieved from <https://www.textilestandards.com/standards/50-business-for-social-responsibility-bsr-water-quality-guidelines>
- Thacker, U., Parikh, R., Shouche, Y., & Madamwar, D. (2006). Hexavalent chromium reduction by *Providencia* sp. *Process Biochemistry*, 41(6), 1332–1337. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2006.01.006>
- Thatoi, H., Das, S., Mishra, J., Rath, B. P., & Das, N. (2014a). Bacterial chromate reductase, a potential enzyme for bioremediation of hexavalent chromium: A review. *Journal of Environmental Management*, 146, 383–399. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2014.07.014>
- Thatoi, H., Das, S., Mishra, J., Rath, B. P., & Das, N. (2014b). Bacterial chromate reductase, a potential enzyme for bioremediation of hexavalent chromium: A review. *Journal of Environmental Management*. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2014.07.014>
- Thomsen, E., & Stern, R. M. (1979). A simple analytical technique for the determination of hexavalent chromium in welding fumes and other complex matrices. *Scandinavian Journal of Work, Environment & Health*, 5(4), 386–403. <https://doi.org/10.5271/sjweh.2653>
- Tiravanti, G., Petruzzelli, D., & Passino, R. (1997). Pretreatment of tannery wastewaters by an ion exchange process for Cr(III) removal and recovery. In *Water Science and Technology* (Vol. 36, pp. 197–207). [https://doi.org/10.1016/S0273-1223\(97\)00388-0](https://doi.org/10.1016/S0273-1223(97)00388-0)
- Tiwari, A., & Kathane, P. (2013). Superparamagnetic PVA-Alginate Microspheres as Adsorbent for Cu⁺² ions Removal from Aqueous Systems. *International Research Journal of Environment Sciences*, 2(7), 44–53.
- Torres, P., Fernandes, H. R., Olhero, S., & Ferreira, J. M. F. (2009). Incorporation of wastes from granite rock cutting and polishing industries to produce roof tiles. *Journal of the European Ceramic Society*, 29(1), 23–30. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.05.045>
- Tripathi, M., & Garg, S. K. (2013). Co-remediation of pentachlorophenol and Cr⁶⁺ by free and immobilized cells of native *Bacillus cereus* isolate: Spectrometric characterization of PCP dechlorination products, bioreactor trial and chromate reductase activity. *Process Biochemistry*, 48(3), 496–509. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2013.02.009>
- Tsai, W. T., Yang, J. M., Lai, C. W., Cheng, Y. H., Lin, C. C., & Yeh, C. W. (2006). Characterization and adsorption properties of eggshells and eggshell membrane. *Bioresource Technology*, 97(3), 488–493. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.02.050>
- Tsekova, K., Todorova, D., & Ganeva, S. (2010). Removal of heavy metals from industrial wastewater by free and immobilized cells of *Aspergillus niger*. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 64(6), 447–451. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2010.05.003>
- Tunçeli A; Türker AR. (2004). Solid-phase extraction and spectrophotometric

- determination of molybdenum(VI) in soil and plant samples as a Mo(V)-thiocyanate complex. *Microchimica Acta*, 144(1–3), 69–74.
- U.S. EPA. (1999). Phytoremediation Resource Guide. EPA/542/B-99/003. *International Journal of Phytoremediation*, 1(2), 125–138. <https://doi.org/10.1080/15226519908500011>
- U.S. Geological Survey. (2016). Mineral Commodity Summaries 2016. *Mineral Commodity Summaries*, 48–49. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.3133/70140094>.
- Unnithan, M. R., & Anirudhan, T. S. (2001). The kinetics and thermodynamics of sorption of chromium(VI) onto the iron(III) complex of a carboxylated polyacrylamide-grafted sawdust. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 40(12), 2693–2701. <https://doi.org/10.1021/ie0009740>
- Unnithan, M. R., Vinod, V. P., & Anirudhan, T. S. (2004). Synthesis, Characterization, and Application as a Chromium(VI) Adsorbent of Amine-Modified Polyacrylamide-Grafted Coconut Coir Pith. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43(9), 2247–2255. <https://doi.org/10.1021/ie0302084>
- Unuabonah, E. I., Günter, C., Weber, J., Lubahn, S., & Taubert, A. (2013). Hybrid clay: A new highly efficient adsorbent for water treatment. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 1(8), 966–973. <https://doi.org/10.1021/sc400051y>
- Uysal, Y. (2013). Removal of chromium ions from wastewater by duckweed, *Lemna minor* L. by using a pilot system with continuous flow. *Journal of Hazardous Materials*, 263, 486–492. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.10.006>
- V, N., T, S. P., Tharannum, S., & Murthy, V. K. (2015). Study of Eggshell Membrane as a Potent Adsorbent of Chromium. *International Journal of Research*, 2(2), 1262–1269. Retrieved from <http://edupediapublications.org/journals/index.php/ijr/article/view/1515>
- Vankar, P.S., Bajpai, D. (2007). Phytoremediation of Chromium VI of Tannery Effluent by *Trichoderma* Sp. *Conference on Desalination and the Environment. Sponsored by the European Desalination Society and Center for Research and Technology Hellas (CERTH)*.
- Vankar, P. S., & Bajpai, D. (2008). Phyto-remediation of chrome-VI of tannery effluent by *Trichoderma* species. *Desalination*, 222(1–3), 255–262. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.01.168>
- Vázquez, S., Agha, R., Granado, A., Sarro, M. J., Esteban, E., Peñalosa, J. M., & Carpena, R. O. (2006). Use of white lupin plant for phytostabilization of Cd and as polluted acid soil. *Water, Air, and Soil Pollution*, 177(1–4), 349–365. <https://doi.org/10.1007/s11270-006-9178-y>
- Veglio', F., & Beolchini, F. (1997). Removal of metals by biosorption: a review. *Hydrometallurgy*, 44(3), 301–316. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(96\)00059-X](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(96)00059-X)
- Verma, A., Chakraborty, S., & Basu, J. K. (2006). Adsorption study of hexavalent chromium using tamarind hull-based adsorbents. *Separation and Purification Technology*, 50(3), 336–341. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2005.12.007>
- Verma, T., Garg, S. K., & Ramteke, P. W. (2009). Genetic correlation between chromium resistance and reduction in *Bacillus brevis* isolated from tannery effluent. *Journal of Applied Microbiology*, 107(5), 1425–1432. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2672.2009.04326.x>
- Vijayaraghavan, K., Jegan, J., Palanivelu, K., & Velan, M. (2005). Removal and recovery

- of copper from aqueous solution by eggshell in a packed column. *Minerals Engineering*, 18(5), 545–547. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2004.09.004>
- Vijayaraghavan, K., & Yun, Y. S. (2008). Bacterial biosorbents and biosorption. *Biotechnology Advances*. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2008.02.002>
- Villegas, L. B., Amoroso, M. J., & De Figueroa, L. I. C. (2005). Copper tolerant yeasts isolated from polluted area of Argentina. *Journal of Basic Microbiology*, 45(5), 381–391. <https://doi.org/10.1002/jobm.200510569>
- Vinothkumar, D., & Murugavelh, S. (2010). Removal of heavy metals from waste water using different biosorbents. *Current World Environment*, 5(2), 299–304.
- Viti, C., Marchi, E., Decorosi, F., & Giovannetti, L. (2014). Molecular mechanisms of Cr(VI) resistance in bacteria and fungi. *FEMS Microbiology Reviews*. <https://doi.org/10.1111/1574-6976.12051>
- Volesky, B., & Holan, Z. R. (1995). Biosorption of Heavy Metals. *Biotechnology Progress*. <https://doi.org/10.1021/bp00033a001>
- Volesky, B., & May-Phillips, H. A. (1995). Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 42(5), 797–806. <https://doi.org/10.1007/s002530050333>
- Vymazal, J., Švehla, J., Kröpfelová, L., & Chrastný, V. (2007). Trace metals in *Phragmites australis* and *Phalaris arundinacea* growing in constructed and natural wetlands. *Science of the Total Environment*, 380(1–3), 154–162. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2007.01.057>
- Wang, J., & Chen, C. (2006). Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*: A review. *Biotechnology Advances*. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2006.03.001>
- Wang, J., & Chen, C. (2009). Biosorbents for heavy metals removal and their future. *Biotechnology Advances*. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2008.11.002>
- Wang, P. C., Mori, T., Komori, K., Sasatsu, M., Toda, K., & Ohtake, H. (1989). Isolation and characterization of an *Enterobacter cloacae* strain that reduces hexavalent chromium under anaerobic conditions. *Applied and Environmental Microbiology*, 55(7), 1665–1669.
- Wartelle, L. H., & Marshall, W. E. (2005). Chromate ion adsorption by agricultural by-products modified with dimethyloldihydroxyethylene urea and choline chloride. *Water Research*, 39(13), 2869–2876. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.05.001>
- Wells, H. C., Sizeland, K. H., Edmonds, R. L., Aitkenhead, W., Kappen, P., Glover, C., ... Haverkamp, R. G. (2014). Stabilizing chromium from leather waste in biochar. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 2(7), 1864–1870. <https://doi.org/10.1021/sc500212r>
- Weng, C. H., Lin, D. F., & Chiang, P. C. (2003). Utilization of sludge as brick materials. *Advances in Environmental Research*, 7(3), 679–685. [https://doi.org/10.1016/S1093-0191\(02\)00037-0](https://doi.org/10.1016/S1093-0191(02)00037-0)
- Wheeler, C. T., Hughes, L. T., Oldroyd, J., & Pulford, I. D. (2001). Effects of nickel on *Frankia* and its symbiosis with *Alnus glutinosa* (L.) Gaertn. *Plant and Soil*, 231(1), 81–90. <https://doi.org/10.1023/A:1010304614992>
- William J Stadelman, Debbie Newkirk, L. N. (1995). *Egg Science and Technology, Fourth Edition*.
- Wise, J. P. S., Payne, R., Wise, S. S., LaCerte, C., Wise, J., Gianios, C., ... Kerr, I. (2009). A global assessment of chromium pollution using sperm whales (*Physeter*

- macrocephalus) as an indicator species. *Chemosphere*.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.02.044>
- Wise, S. S., Elmore, L. W., Holt, S. E., Little, J. E., Antonucci, P. G., Bryant, B. H., & Wise, J. P. (2004). Telomerase-mediated lifespan extension of human bronchial cells does not affect hexavalent chromium-induced cytotoxicity or genotoxicity. *Molecular and Cellular Biochemistry*, 255(1–2), 103–11.
<https://doi.org/10.1023/B:MCBI.0000007266.82705.d9>
- Wise, S. S., Holmes, A. L., & Wise, J. P. (2008). Hexavalent chromium-induced DNA damage and repair mechanisms. *Reviews on Environmental Health*, 23(1), 39–57. Retrieved from <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18557597>
- Wise, S. S., Wise, C., Xie, H., Guillette, L. J., Zhu, C., Wise, J. P., & Wise, J. P. (2016). Hexavalent chromium is cytotoxic and genotoxic to American alligator cells. *Aquatic Toxicology*, 171, 30–36. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2015.12.004>
- Witmer, C. M., Park, H. S., & Shupack, S. I. (1989). Mutagenicity and disposition of chromium. *Science of the Total Environment*, The, 86(1–2), 131–148.
[https://doi.org/10.1016/0048-9697\(89\)90200-3](https://doi.org/10.1016/0048-9697(89)90200-3)
- Wójcik, G., Neagu, V., Bunia, I., Mella, B., Glanert, A. C., Gutterres, M., ... Villaescusa, I. (2016). A new technology for the treatment of chromium electroplating wastewater based on biosorption. *Journal of Hazardous Materials*, 147(August 2017), 1–10.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.01.087>
- Wu, P., Li, S., Ju, L., Zhu, N., Wu, J., Li, P., & Dang, Z. (2012). Mechanism of the reduction of hexavalent chromium by organo-montmorillonite supported iron nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials*, 219–220, 283–288.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.04.008>
- Wu, Y., Luo, H., Wang, H., Wang, C., Zhang, J., & Zhang, Z. (2013). Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solutions by graphene modified with cetyltrimethylammonium bromide. *Journal of Colloid and Interface Science*, 394(1), 183–191. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.11.049>
- Wuana, R. A., & Okieimen, F. E. (2011). Heavy Metals in Contaminated Soils: A Review of Sources, Chemistry, Risks and Best Available Strategies for Remediation. *ISRN Ecology*, 2011, 1–20. <https://doi.org/10.5402/2011/402647>
- Wuilloud, R. G., Wuilloud, G. M., De Wuilloud, J. C. A., Olsina, R. A., & Martinez, L. D. (2002). Preconcentration and speciation of Cr(III) and Cr(VI) in water samples using amberlite XAD-16 resin and determination by flow injection-flame AAS. *Atomic Spectroscopy*, 23(2), 44–51.
- Xia, W., Hu, J., Zhang, B., Li, Y., Wise, J. P., Bassig, B. A., ... Xu, S. (2016). A case-control study of maternal exposure to chromium and infant low birth weight in China. *Chemosphere*, 144, 1484–1489. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.10.006>
- Yadanaparathi, S. K. R., Graybill, D., & von Wandruszka, R. (2009). Adsorbents for the removal of arsenic, cadmium, and lead from contaminated waters. *Journal of Hazardous Materials*. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.05.103>
- Yalçın, S., & Apak, R. (2004). Chromium(III, VI) speciation analysis with preconcentration on a maleic acid-functionalized XAD sorbent. In *Analytica Chimica Acta* (Vol. 505, pp. 25–35). [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(03\)00498-7](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(03)00498-7)
- Yalçın Tepe, A. (2014). Toxic Metals: Trace Metals - Chromium, Nickel, Copper, and Aluminum. In *Encyclopedia of Food Safety* (Vol. 2, pp. 356–362).
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-378612-8.00205-5>

- Yaqub, A., Mughal, M. S., Adnan, A., Khan, W. A., & Anjum, K. M. (2012). Biosorption of hexavalent chromium by *Spirogyra* spp.: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Journal of Animal and Plant Sciences*, 22(2), 408–415.
- Yesiladali, S. K., Pekin, G., Bermek, H., Arslan-Alaton, I., Orhon, D., & Tamerler, C. (2006). Bioremediation of textile azo dyes by *Trichophyton rubrum* LSK-27. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 22(10), 1027–1031. <https://doi.org/10.1007/s11274-005-3207-7>
- YM. Lou. (2000). Chelate-induced phytoremediation and its environmental risk. *Soil*, (2), 57–61.
- Yu, L. J., Shukla, S. S., Dorris, K. L., Shukla, A., & Margrave, J. L. (2003). Adsorption of chromium from aqueous solutions by maple sawdust. *Journal of Hazardous Materials*, 100(1–3), 53–63. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(03\)00008-6](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(03)00008-6)
- Yukseler, H., Uzal, N., Sahinkaya, E., Kitis, M., Dilek, F. B., & Yetis, U. (2017). Analysis of the best available techniques for wastewaters from a denim manufacturing textile mill. *Journal of Environmental Management*, 203, 1118–1125. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.03.041>
- Yurtsever, A., Calimlioglu, B., & Sahinkaya, E. (2017). Impact of SRT on the efficiency and microbial community of sequential anaerobic and aerobic membrane bioreactors for the treatment of textile industry wastewater. *Chemical Engineering Journal*, 314, 378–387. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.11.156>
- Zeng, X., Guo, X., Su, G., Danquah, M. K., Zhang, S., Lu, Y., ... Lin, L. (2015). Bioprocess considerations for microalgal-based wastewater treatment and biomass production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.11.033>
- Zeraatkar, A. K., Ahmadzadeh, H., Talebi, A. F., Moheimani, N. R., & McHenry, M. P. (2016). Potential use of algae for heavy metal bioremediation, a critical review. *Journal of Environmental Management*, 181, 817–831. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.06.059>
- Zhang, X. H., Liu, J., Huang, H. T., Chen, J., Zhu, Y. N., & Wang, D. Q. (2007). Chromium accumulation by the hyperaccumulator plant *Leersia hexandra* Swartz. *Chemosphere*, 67(6), 1138–1143. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.11.014>
- Zheng, H., Li, R., & Cao, S. (2011). Comment on “chromium contamination accident in China: Viewing environment policy of China.” *Environmental Science and Technology*. <https://doi.org/10.1021/es203685w>
- Zhuang, P., Yang, Q. W., Wang, H. B., & Shu, W. S. (2007). Phytoextraction of heavy metals by eight plant species in the field. *Water, Air, and Soil Pollution*, 184(1–4), 235–242. <https://doi.org/10.1007/s11270-007-9412-2>
- Ziagova, M., Dimitriadis, G., Aslanidou, D., Papaioannou, X., Litopoulou Tzannetaki, E., & Liakopoulou-Kyriakides, M. (2007). Comparative study of Cd(II) and Cr(VI) biosorption on *Staphylococcus xylosus* and *Pseudomonas* sp. in single and binary mixtures. *Bioresource Technology*, 98(15), 2859–2865. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.09.043>
- Zouboulis, A. I., Loukidou, M. X., & Matis, K. A. (2004). Biosorption of toxic metals from aqueous solutions by bacteria strains isolated from metal-polluted soils. *Process Biochemistry*, 39(8), 909–916. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(03\)00200-0](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(03)00200-0)