
Eliminación de los metales pesados de las aguas residuales mineras utilizando el bagazo de caña como biosorbente

Vera Luisa*, Uguña María F., García Nancy, Flores Maritza, Vázquez Verónica

¹Centro de Estudios Ambientales de la Universidad de Cuenca, Ecuador.

²Facultad de Química de la Universidad de Cuenca, Ecuador

Heavy metals removal from mining wastewater using bagasse as biosorbent

Eliminació dels metalls pesants de les aigües residuals mineres utilitzant el bagàs de canya com biosorbent

Recibido: 20 de octubre de 2014; revisado: 5 de marzo de 2015; aceptado: 6 de marzo de 2015

RESUMEN

La búsqueda de nuevos tratamientos y tecnologías para la eliminación de metales tóxicos de las aguas residuales han dirigido la atención hacia la biosorción. En este trabajo se muestra el estudio realizado con el bagazo de caña de azúcar como biosorbente en la eliminación de plomo y cadmio de las aguas residuales mineras. Fueron estudiados el efecto del pH, tiempo de contacto, concentración de la especie metálica y cinética de biosorción. El mejor porcentaje de remoción del cadmio fue 77.81% para un pH de trabajo igual a 6, y para el plomo 99.76 a un pH de 5, el cual se alcanza a los 10 minutos. Se observa tanto para el plomo como para el cadmio que a medida que se aumenta la concentración del metal aumenta la cantidad de metal adsorbido por gramos de adsorbente. Los datos experimentales de la biosorción de plomo y cadmio reproducen favorablemente los modelos de Elovich y de pseudo segundo orden, con coeficientes de correlación (R^2) para el plomo de 1 y para el cadmio de 0,998.

Palabras claves: Bagazo, biosorción, metales, tóxicos.

SUMMARY

The search for new treatments and technologies for the removal of toxic metals from wastewater have drawn attention to the biosorption. In this work the study of bagasse from sugarcane as biosorbent in removing lead and cadmium from mining wastewater sample. We studied the effect of pH, contact time, concentration of the metal species and kinetic biosorption. Best percent cadmium removal was 77.81% for a working pH equal to 6, and 99.76 to

lead to a pH of 5, which is reached after 10 minutes. It is noted for both lead and cadmium to as the metal concentration increases the amount of metal increases adsorbed per gram of adsorbent. The experimental data of biosorption of lead and cadmium favorably reproduce Elovich models and pseudo second order, with correlation coefficients (R^2) for lead 1 and cadmium from 0.9986.

Keywords: Bagasse, biosorption, metals, toxic.

RESUM

La recerca de nous tractaments i tecnologies per a l'eliminació de metalls tòxics de les aigües residuals han dirigit l'atenció cap a la biosorció. En aquest treball es mostra l'estudi realitzat amb el bagàs de canya de sucre com biosorbent en l'eliminació de plom i cadmi de les aigües residuals mineres. Van ser estudiats l'efecte del pH, el temps de contacte, la concentració de l'espècie metàlica i la cinètica de biosorció. El millor percentatge de remoció del cadmi va ser 77.81% per a un pH de treball igual a 6, i per al plom de 99.76 a un pH de 5, al qual s'arriba en deu minuts. S'observa tant per al plom com per al cadmi que a mesura que s'augmenta la concentració del metall augmenta la quantitat de metall adsorbit per grams d'adsorbent. Les dades experimentals de la biosorció de plom i cadmi reproduïen favorablement els models de Elovich i de pseudo segon ordre, amb coeficients de correlació (R^2) per al plom de 1 i per al cadmi de 0,998.

Paraules claus: Bagàs; biosorció; metalls; tòxics.

*Autor para la correspondencia: mayrav81@yahoo.es

INTRODUCCIÓN

El problema de la contaminación de las aguas es sin duda, uno de los aspectos más preocupantes de la degradación de los medios naturales por parte de la civilización contemporánea, siendo considerado como un problema universal.

El agua recoge muchas sustancias durante su recorrido por zonas agrícolas e industriales, la contaminación por herbicidas, plaguicidas, fertilizantes, vertidos industriales y residuos de la actividad humana es uno de los fenómenos más peligrosos para el medio ambiente.

Entre los residuos que representan mayor riesgo para la salud humana y el equilibrio de los ecosistemas en general están los metales pesados, debido a su toxicidad a bajas concentraciones ya que son bioacumulables y no biodegradables. (1)

El problema de la contaminación por metales tóxicos surge como resultado de actividades humanas, principalmente de la industria, agricultura y de la eliminación de residuos mineros. Estos contaminantes son descargados al medio ambiente alcanzando concentraciones por encima de los valores permisibles por legislaciones internacionales, siendo los recursos hídricos, los de mayor riesgo por su alta velocidad de propagación.

Al estar presentes en altas concentraciones en las descargas de industrias, pueden causar cambios físicos, químicos y biológicos dentro de los cuerpos de agua, tales como turbidez, viscosidad, aumento de la demanda de oxígeno, cambios en el pH entre otros. Igualmente pueden generar la muerte de organismos superiores, además de comprometer seriamente la calidad del agua que sea requerida para consumo humano.

En el agua las sales solubles de los metales pesados como el plomo, cadmio y mercurio son tóxicos y acumulables por los organismos que los adsorben los cuales a su vez son fuente de contaminación de las cadenas alimenticias al ser ingeridos por alguno de sus eslabones. Debido a su gran toxicidad es necesario reducir la concentración en las aguas industriales antes de su vertido o de cualquier tratamiento biológico, para evitar la toxicidad de estos metales sobre la fauna y la flora. (2)

Los procesos convencionales para el tratamiento de aguas residuales con metales incluyen: precipitación, oxidación, reducción, intercambio iónico, filtración, tratamiento electroquímico, tecnologías de membrana y recuperación por evaporación, los cuales resultan costosos e ineficientes, especialmente cuando la concentración de los metales es muy baja. (3)

Frente a las tecnologías tradicionales, la biosorción se presenta como una alternativa eficiente y de bajo costo, especialmente a bajas concentraciones de metales.

El proceso de biosorción viene afectado por diversas variables entre las que se encuentran el pH, la concentración de biosorbente, la concentración inicial de metal, el tamaño de partícula, etc., cuya optimización resulta de especial importancia. (4)

Por otra parte, en los últimos años se han estudiado una gran cantidad de materiales de bajo costo y con potencial de ser utilizados en la biosorción de metales pesados; estos incluyen residuos de origen muy diverso, principalmente agrícolas y forestales. En este trabajo se utiliza el bagazo de la caña de azúcar, un residuo agrícola, como material biosorbente para el tratamiento de aguas residuales contaminadas con cadmio y plomo.

MATERIALES Y MÉTODOS

Preparación del biosorbente

El bagazo de la caña de azúcar es un residual de la industria azucarera, las operaciones para su preparación son lavado, secado, molienda y tamizado a un tamaño de partícula de 0,59 mm. Luego de preparado se procede al cálculo de la humedad, densidad real y aparente, porosidad

Análisis Elemental del bagazo

Para la determinación del % de carbono, hidrógeno y nitrógeno, en muestras en estados sólidos y líquidos, estables e inestables, de todo tipo de naturalezas, se emplea el análisis elemental que consiste en una técnica instrumental destructiva, para ello se toman de 2 a 4 miligramos de la muestra objeto de estudio y se somete a oxidación térmica a una temperatura próxima a 1 600 °C, en atmósfera de oxígeno, utilizando el analizador elemental Modelo Fison's Instruments EA 1108 CHNS, (5).

Análisis de Infrarrojo

La técnica FT-IR es una herramienta importante para identificar algunos grupos funcionales característicos de distintos tipos de materiales. La determinación de grupos funcionales en el biosorbente objeto de estudio, se realizó mediante el espectrofotómetro Infrarrojo. Perkin Elmer. Modelo 20 SXB; para ello se pesaron 2 miligramos de biosorbente seco y fueron molidos con 100 miligramos de KBr, la mezcla se presionó en un molde de presión a vacío, las pastillas que se obtuvieron fueron analizadas en un rango de 4000 – 400 cm^{-1} con una resolución de 2 cm^{-1} .

Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La caracterización morfológica del bagazo de caña, se efectuó mediante el microscopio electrónico de barrido, Modelo JEOL JSM – 5900 LV. Las muestras de bagazo natural y modificado se fijaron en soportes de aluminio puro y se les aplicó una fina capa de carbón, posteriormente de oro, a vacío, que le proporcionó conductividad y rigidez a las muestras.

Método de la derivada del pH

Esta prueba permite calcular el punto de carga cero, es decir, el pH en el cual la concentración de grupos funcionales disociados con carga positiva y carga negativa se iguala.

Para esta prueba se siguió el procedimiento que se indica a continuación.

- En seis Erlenmeyers de 250 ml se agregaron 50 ml de agua destilada.
- Se regularon los valores de pH de cada Erlenmeyer con HCl 0,1M o NaOH 0,1M para obtener pH de 3, 4, 5, 6, 8 y 10.
- Se añadió 0,5 gramos de bagazo a cada uno de los Erlenmeyer.
- Se colocó los Erlenmeyer en el shaker para agitarlos durante 48 horas continuas a 150 rpm a temperatura ambiente (20,5°C) temperatura del equipo; temperatura en laboratorio (17,9°C).

Transcurridas las 48 horas de agitación de las muestras preparadas para la prueba de pH, se procedió a filtrarlas, recolectando la disolución en un vaso de precipitación.

Método de Boehm

El método de Boehm se aplica para la determinación de los sitios ácidos y básicos del biosorbente.

Para esta prueba se siguió el procedimiento indicado a continuación.

- Se pesó 1 gramo de bagazo por duplicado y se colocó cada gramo en un erlenmeyer de 125ml.
- Se añadió a uno de los Erlenmeyer 50ml de HCl 0,1N y al otro Erlenmeyer se añadió 50ml de NaOH 0,1N.
- Las muestras permanecieron a temperatura ambiente por un periodo de 5 días y se agitó manualmente dos veces al día.
- Para la determinación de los sitios ácidos y básicos del bagazo se procedió a filtrar las muestras. Durante la titulación se midió el pH de la solución luego de cada adición de agente titulante.

Estudios de biosorción en discontinuo

Efecto del pH

El pH juega un papel importante en la biosorción ya que afecta a la carga superficial de biosorbente, el grado de ionización, y la especiación del adsorbato [6]. Los experimentos se han realizado para averiguar el pH óptimo para maximizar la eliminación de cadmio y plomo.

Con el programa HYDRA y MEDUSA se obtuvieron los diagramas de distribución de las especies de Cd (II) y Pb (II) en disolución acuosa en función del pH.

Se prepararon soluciones a 10 mg/L del metal tanto de plomo como de cadmio en un volumen de 150 mL de solución, se añadió un gramo de biosorbente, la temperatura de trabajo fue 25 °C. Se agitó durante 40 minutos a 150 rpm, la mezcla se filtró y se analizó la solución con el plomo y cadmio por absorción atómica.

C_{ini} (mg/L) Concentración inicial de la especie metálica.

C_f (mg/L) Concentración final de la especie metálica

$$\% \text{ sorción} = \frac{(C_{in} - C_f)}{C_{in}} \cdot 100 \quad (1)$$

Influencia del tiempo de contacto

El tiempo necesario para la retención del metal, es de gran importancia para el diseño y operación de los procesos de biosorción. Para determinar el efecto de este parámetro sobre la capacidad de biosorción del bagazo de caña se prepararon disoluciones de Cadmio y Plomo a los pH que mejor resultado dieron en el experimento anterior.

Influencia de la concentración inicial de la especie metálica

Se realizaron experimentos para determinar la capacidad de adsorción del bagazo de caña de azúcar, variando la concentración inicial de las especies metálicas en las disoluciones de Pb^{2+} y Cd^{2+} , el resto de los parámetros se mantuvieron en los valores indicados anteriormente.

Estudio de la cinética de biosorción

El estudio de la cinética de biosorción permite conocer la velocidad con que los metales se adsorben en el biosorbente y posteriormente el mecanismo que controla el proceso, así como poder seleccionar los parámetros de operación para el diseño de sistemas de tratamiento para efluentes industriales (2).

Para el estudio de la biosorción de plomo y cadmio en disoluciones homoiónicas con bagazo de caña de azúcar, se tomaron en consideración los modelos cinéticos de pseudo primer orden, modelo de Weber y Morris, modelo de pseudo segundo orden y modelo de Elovich. Las concentraciones de trabajo del sorbato fueron a 10 y 40 ppm.

El modelo de pseudo primer orden, (6), se expresa generalmente de la siguiente forma:

$$q_t = q_e \cdot (1 - e^{-k_1 \cdot t}) \quad (2)$$

La cinética de pseudo segundo orden basado en la capacidad de biosorción del material adsorbente, es capaz de predecir el comportamiento del proceso en un amplio rango de condiciones de operación. El modelo de pseudo

segundo orden puede expresarse como:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_{s2} \cdot (q_e - q_t)^2 \quad (3)$$

Weber y Morris, proponen el modelo de difusión intrapartícula, para explicar el comportamiento de la adsorción (7).

$$q_t = \frac{k_w}{m} \cdot t^{1/2} \quad (4)$$

El modelo de Elovich es una relación logarítmica y generalmente se expresa de la forma utilizada por (35).

$$q_t = E_0 + E_1 \cdot \ln(t) \quad (5)$$

Donde $q_{e,t}$: capacidad de biosorción en el equilibrio y en un tiempo t ($mg \cdot g^{-1}$); $k_{1, s2, w}$: constante de velocidad de biosorción de pseudo primer orden (min^{-1}), pseudo segundo orden ($g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$), velocidad inicial de difusión ($mg \cdot L^{-1} \cdot s^{-0.5}$); h : velocidad inicial de biosorción ($mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-1}$), $E_{0,1}$: extensión de superficie ocupada ($mg \cdot g^{-1}$), velocidad de biosorción inicial ($mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-1}$).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización del biosorbente

Las características físicas del bagazo se muestran en las tablas siguientes.

Tabla I Humedad del Bagazo

Material	Peso inicial (g)	Peso final (g)	% Humedad
Bagazo	4,3967	0,5618	87,22

La determinación de las propiedades físicas del bagazo se refleja en la tabla II.

Tabla II Propiedades físicas del bagazo.

Material	Densidad Real (g/ml)	Densidad Aparente II (g/ml)	Porosidad
Bagazo	1,0781	0,1502	0,8607

Las mediciones del análisis elemental pueden ser empleados para la comprensión de las propiedades químicas del biosorbente, tabla III.

Tabla III Análisis Elemental.

Material	Análisis elemental				
	% C	% H	% N	% S	% O
Bagazo de caña de azúcar	42,98	5,39	0,66	-	50,05

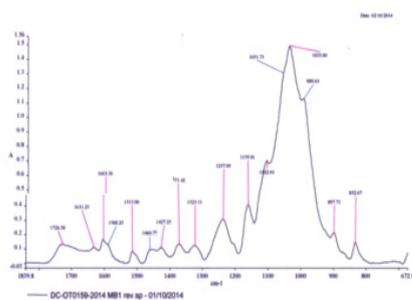
Análisis de Infrarrojo. Espectro FT IR simple

Los picos de absorción en la región de 3540 a 3200 cm^{-1} se deben normalmente a varias variaciones por extensión de los grupos OH-NH. Las primeras tienden a aparecer en números de ondas más altos, siendo a menudo más ancha que la banda de N-H. El enlace de hidrogeno tiende

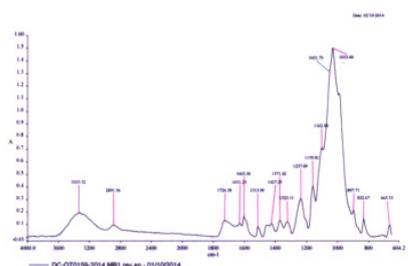
a ampliar los picos y desplazarlos hacia número de ondas más bajos. Por lo tanto, la forma ancha de gran intensidad 3500 a 3100 cm^{-1} es típica y corresponde al enlace O-H con posible traslapeo del grupo N-H la forma ancha y de gran intensidad del pico de 3338 cm^{-1} es típica y corresponde al enlace O-H.

- Los picos de absorción en la región de 1750 a 1150 cm^{-1} pertenecen a la celulosa

Espectro ampliado en la zona de 1800 a 650 cm^{-1}



MUESTRA: MBI 21-07-2014



Espectro ampliado en la zona de 4000 a 1800 cm^{-1}

Figura 1 Espectro FT IR simple.

Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La morfología del bagazo puede facilitar la biosorción de metales debido a la superficie irregular, lo que hace posible la biosorción del plomo y cadmio en diferentes partes de este material.

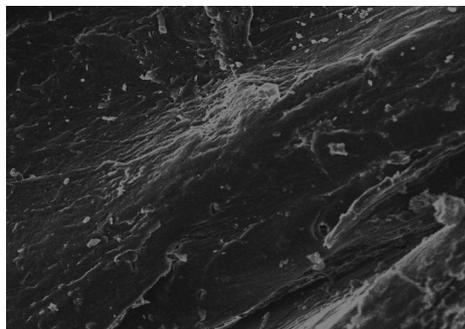


Figura 2 Microscopía electrónica de barrido.

Método de la derivada del pH

Como se observa en la figura 3 este punto da 6.11, el cual está cerca de los planteado por otros investigadores.

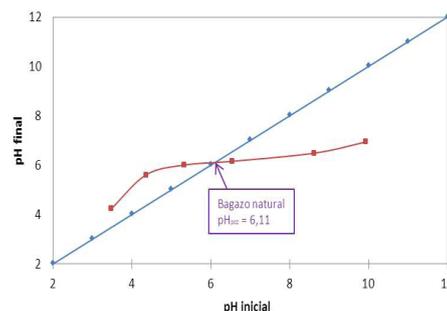


Figura 3 Método de la derivada del pH.

Método de Boehm

El método de Boehm se aplica para la determinación de los sitios ácidos y básicos del biosorbente.

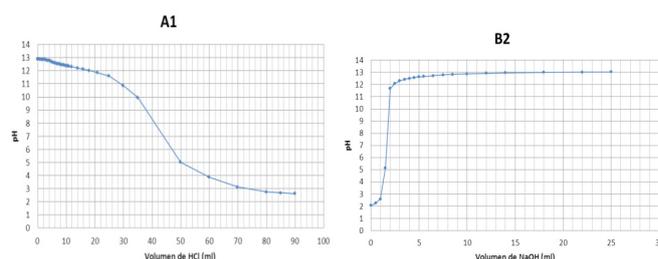


Figura 4 Curvas de titulación para la determinación de los sitios ácidos y básicos

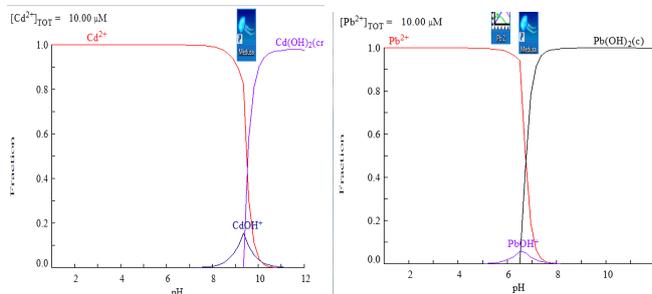
Como se puede observar la concentración de los grupos ácidos es mayor a la concentración de los grupos básicos para el bagazo de caña de azúcar.

Estudios de biosorción en discontinuo

Efecto del pH

En las figuras 4 y 5 se representan los diagramas de distribución de las especies de Cd (II) y Pb (II) en disolución acuosa en función del pH, en ella se puede observar que el metal en agua destilada se encuentra en forma de Cd^{2+} hasta pH 8, pero a partir de este valor de pH comienza a formarse la especie $\text{Cd}(\text{OH})_2(\text{s})$ que precipita totalmente a pH 10.

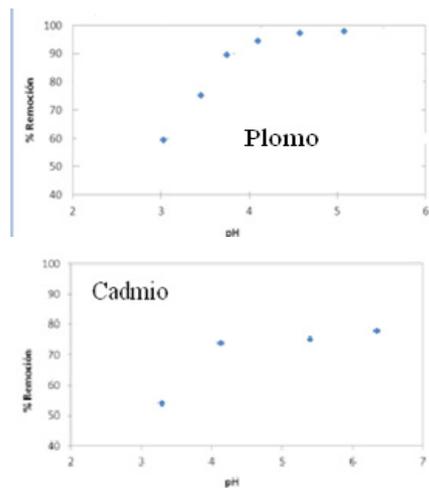
El metal en agua destilada se encuentra en forma de Pb^{2+} hasta pH 5, pero a partir de este valor de pH comienza a formarse la especie $\text{Pb}(\text{OH})_2(\text{s})$ que precipita totalmente



Figuras 4 y 5 Diagrama de especiación del Cadmio y Plomo.

De acuerdo al diagrama de especiación así como el pH en el punto de ruptura del biosorbente se planifican los experimentos.

Para el Cadmio se trabajó a pH 3, 4, 5, 6 y para el Plomo se trabajó a pH 3, 4 y 5



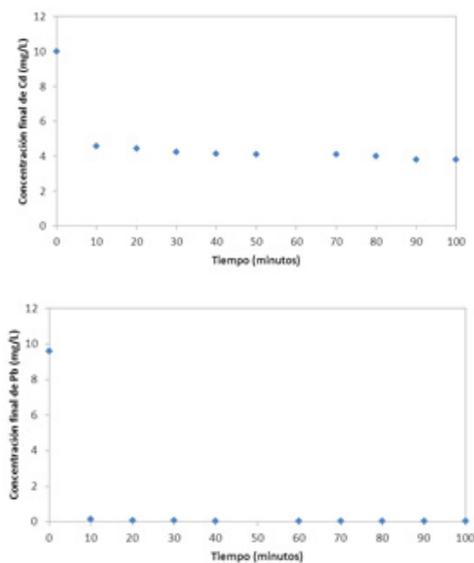
Figuras 6 y 7 Efecto del pH sobre el porcentaje de remoción del plomo y cadmio

Como se puede observar en las figuras para el plomo se obtiene un porcentaje de remoción de 97.66% a un pH de 5 mientras para el cadmio se obtiene 77,81% de remoción para un pH de 6.

Influencia del tiempo de contacto

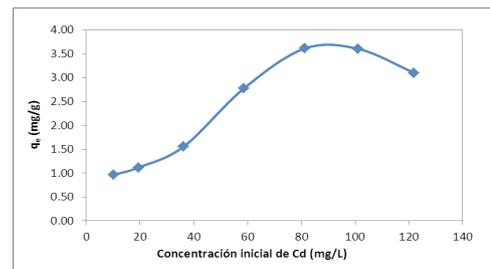
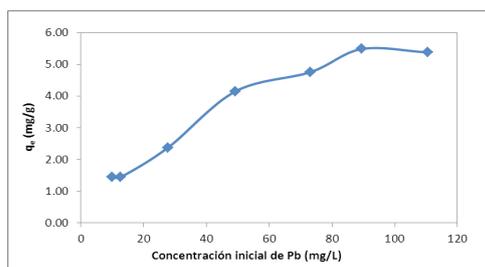
Como se puede observar a los 10 minutos ocurre la mayor sorción del metal.

Esto corrobora lo planteado por otros autores.



Figuras 8 y 9 Influencia del tiempo de contacto en la remoción de plomo y cadmio.

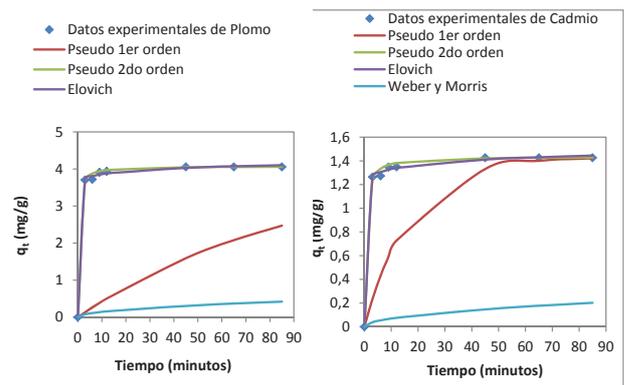
Influencia de la concentración inicial de la especie metálica



Figuras 9 y 10 Influencia de la concentración de la especie metálica en la remoción de plomo y cadmio.

Las figuras 9 y 10 muestra la capacidad de biosorción del bagazo (1g) a distintas concentraciones iniciales (10-120 mg /L) de plomo y cadmio. Se puede observar en ambos casos que la cantidad de metal adsorbida por unidad de masa adsorbente aumenta con el aumento de la concentración inicial en solución de prueba. Este efecto es explicado por la disminución de la resistencia para la adsorción de soluto de la solución con el aumento en la concentración de metal. El tiempo de contacto entre el metal y el adsorbente es relevante en el tratamiento de aguas residuales por biosorción. La adsorción rápida del metal y el establecimiento del equilibrio en un corto periodo de tiempo implica un adsorbente eficiente para su uso en el tratamiento de aguas residuales.

Estudio de la cinética de biosorción



Figuras 11 y 12 Modelos cinéticos para el plomo y cadmio.

Como se puede apreciar los modelos que se ajustan al estudio cinético son los de pseudo segundo orden con un coeficiente de correlación $R^2 = 0,99$ y Elovich con un $R^2 = 0,93$ para el Cadmio y para el Plomo se ajuste al modelo de pseudo segundo orden un $R^2 = 1$ y Elovich 0,94.

El modelo de segundo orden predice el comportamiento del proceso de biosorción en todo el rango de estudio, siendo la quimisorción la etapa controlante.

CONCLUSIONES

1. La Microscopía Electrónica de Barrido y estudios Químico-Físicos del bagazo de caña de azúcar demuestran que éste tiene una superficie irregular y gran variedad de grupos funcionales, lo que posibilita su uso como biosorbente de especies metálicas (Cd^{2+} y Pb^{2+}) en disoluciones acuosas diluidas.
2. El proceso de biosorción para el plomo se ve favorecido a un pH 5 con un porcentaje de remoción del

- 97.66% mientras para el cadmio se obtiene 80% de remoción para un pH de 6.
- El punto de carga cero para el bagazo se alcanza a pH 6.11, lo que indica el carácter ácido del biosorbente.
 - El estudio del tiempo de contacto dio como resultado que a los 10 minutos se produce el mayor porcentaje de remoción de los metales de cadmio y plomo.
 - La respuesta de los experimentos realizados al aumentar la concentración de la especie metálica fue un aumento de la capacidad máxima de biosorción del bagazo de caña.
 - El modelo de pseudo segundo orden y el de Elovich son los que mejor reproducen la cinética de biosorción de Cd^{2+} y Pb^{2+} con coeficientes R^2 de 0,99 para el cadmio y 1 para el plomo.

AGRADECIMIENTO

Agradecemos al proyecto PROMETEO y al SENESCYT por la oportunidad de realizar este trabajo que traerá resultados novedosos al aplicarlo a la industria minera.

BIBLIOGRAFÍA

- ABDEL-HALIM, S. H., SHEHATA, A.M., EL-SHAHAT, M.F., (2003) Removal of lead ions from industrial waste water by different types of nature materials. *Waste Research*, 37, 1678-1683.
- AGUILAR R, RAMIREZ JA, GARROTE G., (2002) Kinetic study of the acid hydrolysis of sugar cane bagasse. *J. Food Engineering*, 55, 309. [http://www.mycobiology.or.kr/Upload/files/.../37\(2\)%20133-140.pdf](http://www.mycobiology.or.kr/Upload/files/.../37(2)%20133-140.pdf)(Acceso: septiembre 2011)
- AHMET S., MUSTAFA T.,(2008).Removal of Cr (VI) from aqueous solution by *Turkish Vermiculite*: Equilibrium, Thermodynamic and Kinetic Studies. *Separation Science and Technology*, 43:13, 3563-3581<http://dx.doi.org/10.1080/01496390802222657>(Acceso: Septiembre 2011)
- AKSU, Z. & ISOGLU, A., (2005) Removal of copper (II) ions from aqueous solution by biosorption onto agricultural waste sugar beet pulp. *Process Biochem. Journal*, 40, 3031-3044.
- BABEL, S. & KURNIAWAN, T., (2003) Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water. *Hazardous Materials*, 97, 219-243.
- LAGERGREN, S., (1898) About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *KungligaSvenskaVetenskapsakademiens. Handlingar*.
- BABEL, S., KURNIAWAN, T.A., (2004) Cr (VI) removal from synthetic wastewater using coconut shell charcoal and commercial activated carbon modified with oxidizing agents and/or chitosan. *Chemosphere*, 54, 951-967.
- GRANADOS, F., JIMENEZ, J., (2006) Kinetics and thermodynamic parameters of 99Mo sorption on thermally treated hydrotalcite. *Journal of Radio analytical and Nuclear Chemistry*, 268, 91-101.
- 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*, 33, 2469-2479.
- BAJPAI, S.K., ROHIT, V. K., (2009). Removal of hexavalent Chromium from aqueous solutions by sorption into a novel sawdust anion exchanger (SAE) sorbent. *Journal of Environmental Protection Science* 3: 23-33.
- BANAT, F. A., AL-ASHEH, S., (2000) Biosorption of phenol by chicken feathers. *Environmental Engineering and Policy*, 2, 85-90.
- BASSO, M. C. & CUKIERMAN, A. L., (2004) Biosorción de especies metálicas a partir de aguas contaminadas empleando recursos lignocelulósicos. *Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente*, 8.
- CHEN, C., WANG, J., (2007). Influence of metal ionic characteristics on their biosorption capacity by *Saccharomyces cerevisiae*, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 74 (4), 911 – 917.**
- CHEN, H., DAI, G., ZHAO, J., ZHONG, A., WU, J. & YAN, H. (2010) Removal of copper (II) ions by a biosorbent-Cinnamomumcamphora leaves powder. *J. Hazard. Mater*, 177, 228-236.
- CHEN, J. P., LIE, D., WANG, L., WU, S., ZHANG, B., (2002) Dried waste activated sludge as biosorbents for metal removal: adsorptive characterization and prevention of organic leaching". *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 77, 657-662.
- CHEN, J. P., WANG, L. & ZOU, S.-W., (2007) Determination of lead biosorption properties by experimental and modeling simulation study. *Chemical Engineering* 131 209-215.
- CHOJNACKA, K., CHOJNACKI, A. & GO'RECKA, H., (2005) Biosorption of Cr^{3+} , Cd^{2+} and Cu^{2+} ions by blue-green algae *Spirulina* sp.: kinetics, equilibrium and the mechanism of the process. *Chemosphere*, 59, 75-84.
- CHRISTIAN, V., FAUDUET, H., PORTE, C. & DELACROIX, A., (2003) Removal of Cd (II) and Pb (II) ions, from aqueous solutions, by adsorption onto sawdust of Pinussylvestris. *Hazardous Materials B105*, 1121-142.
- DORNELLAS DE BARROS, M. A., (2000) Remoción de metales en agua utilizando diversos absorbente. *Revista Tecnológica.*, 65-72.
- DOYURUM, S. & ÇELIK, A., (2006) Pb (II) and Cd (II) removal from aqueous solutions by olive Cake. *Journal of Hazardous Materials*, 138 22-28.
- FREUNDLICH, H., (1926) Colloid and Capillary Chemistry. IN METHUEN, L., UK (Ed.).
- HASAN, S. H., SINGH, K.K., PRAKASH, O., TALAT, M., HO, Y.S., (2008.) Removal of Cr (VI) from aqueous solutions using agricultural waste 'maize bran' *Hazardous Materials* 356-365.
- HO, Y. S., NG, J. C. Y. & MCKAY, G. (2000) Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: review. *Separation and Purification Methods* 29 189-232.
- HO, Y.-S., CHIU, W.-T., HSU, C.-S. & HUANG, C.-T., (2004) Sorption of lead ions from aqueous solution using tree fern as a sorbent. *Hydrometallurgy*, 73, 55-61.
- HOLAN, Z. R., VOLESKY, B. & PRASETYO, I., (1993) Biosorption of cadmium by biomass of marine algae. *Biotechnology and Bioengineering*, 41, 819-825.
- HUAMÁN, G. A., (2005) Biossorção de Metais Pesados Utilizando Pó da Casca de Coco Verde (Cocos nucifera). *Departamento de Ciência dos Materiais e*

-
- Metalurgia*. Rio de Janeiro, Pontificia Universidade Católica do Rio de Janeiro.
27. HYDRA, S., (2001) Chemical equilibrium software Hydra and Medusa. IN DEPARTMENT, I. C., (Ed.) Stockholm, Sweden.
 28. LANDFORD, P. W., (1990) Toxicity Reduction in Industrial Effluents. *Van Nostrand, New York. USA*.
 29. LANGMUIR, I., (1918) The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum". *American Chemistry Society*, 40, 1361-1403.
 30. MALARVIZHI, R. & SULOCHANA, N., (2008) Sorption Isotherm and Kinetic Studies of Methylene Blue Uptake onto Activated Carbon Prepared from Wood Apple Shell. . *Environmental Protection Science*, 40-46.
 31. MALIK, U. R., HASANY, S. R. & SUBHANY, S. R., (2005) Sorptive potential of sunflower stem for Cr (III) ions from aqueous solutions and its kinetic and thermodynamic profile. *Talanta*66, 166-173. <http://www.lenntech.com/espanol/tabla-periodica.htm>(Acceso: Abril, 2008)
 32. OFOMAJA, A. E. & HO, Y.-S., (2006) Effect of pH on cadmium biosorption by coconut copra meal. *HazardousMaterials*, 139, 356-362. <http://asia.edu.tw/~ysho/YSHO-English/.../Scientometrics59,%20171.doc>(Acceso: Febrero 2011)
 33. ÖZER, A. & ÖZER, D., (2003) Comparative study of the biosorption of Pb (II), Ni (II) and Cr(VI) ions onto *S. cerevisiae*: determination of biosorption heats. *Hazardous Materials*, 100, 219-229.
 34. ÖZER, A., ÖZER, D., ÖZER, A., (2004) The adsorption of copper (II) ions on to dehydrated wheat bran (DWB): Determination of the equilibrium and thermodynamic parameters. *Journal of Process Biochemistry* 39, 2183-2191.
 35. SINI'SA, K., DRAGAN, M., VLADA B., (2008) Empirical kinetic models for the resinoid extraction from aerial parts of St. John's wort (*Hypericum perforatum* L. *Biochemical Engineering Journal*, 41, 1-11.
 36. TENORIO, G. (2006) Caracterización de la biosorción de cromo con hueso de aceituna. *Ingeniería Química*. Granada, Granada.
 37. TEWARIA, N., VASUDEVANA, P. & B.K., G. (2005) Study on biosorption of Cr (VI) by *Mucorhiemalis*. *Biochemical Engineering Journal* 85-92.
 38. TEXEIRA, C. R. & ZEZZI, M. A., (2004) Biosorption of heavy metals using rice milling by-products. Characterisation and application for removal of metals from aqueous effluents. *Chemosphere*, 54, 987-995.
 39. THACKER, U., PARIKH, R., SHOUCHE, Y. & MADAMWAR, D., (2007) Reduction of chromate by cell-free extract of *Brucella* sp. isolated from Cr (VI) contaminated sites. *BioresourceTechnol*, 1541-1547. <http://www.lenntech.com> (Acceso: Febrero 2010)
 40. TIEMANN, K. J., (1999) Copper (II) and lead (II) binding by Alfalfa Biomass: use of chemical modification and X-ray absorption spectroscopy to determine the metal binding mechanism. Conference on Hazardous Waste Research, 1999, Hazardous Waste Research. <http://www.bvsde.paho.org/bvsacd/cd25/gardea.pdf> (Acceso: Marzo 2009)
 41. VOLESKY, B., (2003) Biosorption process simulation tools. *Hydrometallurgy*, 71, 131, 179-190.
 42. VOLESKY, B., (2003) Sorption & biosorption. (2003) BV Sorbex, Inc. Canadá. 3, 36-40. ISBN 0-9732983-0-8. <http://www.mcgill.ca/chemeng/department/academic/volesky> (Acceso: Septiembre 2011)
 43. WANG, Y., LIN, S.H., JUANG, R. S., (2003) Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using various low-cost adsorbents. *Hazardous Materials* 291-302.
 44. YURLOVA, L., KRYVORUCHKO, A. & KORNILOVICH, B. (2002) Removal of Ni (II) ions from wastewater by micellar-enhanced ultrafiltration. *Desalination*, 255-260. <http://www.elsevier.com/locate/desal>(Acceso: Octubre 2008)