



Investigaciones Andina

ISSN: 0124-8146

investigaciones@funandi.edu.co

Fundación Universitaria del Área Andina
Colombia

Tejada, Candelaria; Herrera, Adriana P.; Núñez, Juan R.
Adsorción competitiva de Ni (II) y Pb (II) sobre materiales residuales lignocelulósicos
Investigaciones Andina, vol. 17, núm. 31, septiembre, 2015, pp. 1355-1367
Fundación Universitaria del Área Andina
Pereira, Colombia

Disponible en: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=239040814007>

- Cómo citar el artículo
- Número completo
- Más información del artículo
- Página de la revista en redalyc.org

redalyc.org

Sistema de Información Científica

Red de Revistas Científicas de América Latina, el Caribe, España y Portugal

Proyecto académico sin fines de lucro, desarrollado bajo la iniciativa de acceso abierto

Adsorción competitiva de Ni (II) y Pb (II) sobre materiales residuales lignocelulósicos

Candelaria Tejada*; Adriana P. Herrera*; Juan R. Núñez*

Resumen

Introducción: un estudio batch fue realizado para la adsorción de Pb (II) y Ni (II) en solución binaria, utilizando biomásas de tusa de maíz y cáscara de naranja.

Métodos: las concentraciones iniciales de cada metal variaron en 25, 50, 75 y 100 ppm. La adsorción se llevó a cabo a pH 6,0 y tamaño de biomásas de 0,5 mm. Las mediciones de concentración residual de los metales se determinaron por absorción atómica.

Resultados: se encontró que la concentración inicial del metal y las soluciones binarias no interfieren en el porcentaje de remoción de los contaminantes, y que los modelos Freundlich y Langmuir ofrecen un buen ajuste de los datos experimentales.

Conclusión: se estableció que la acción antagonista de los metales cambia de acuerdo a la biomasa utilizada, siendo la capacidad del Ni (II) > Pb (II) para la tusa de maíz, y Pb (II) > Ni (II) para las cáscaras de naranja.

Palabras Clave

Adsorción; Biomásas; Sistema Binario; Plomo; Níquel

* Facultad de Ingeniería. Programa de Ingeniería Química. Universidad de Cartagena, Campus Piedra de Bolívar. Avenida el Consulado calle 30 # 48-152, Cartagena-Bolívar. Correos electrónicos: ctejadatt@gmail.com; ctejadat@unicartagena.edu.co; aherrerab2@unicartagena.edu.co; jrnz22@hotmail.com.

Competitive adsorption of Ni (II) and Pb (II) onto residual lignocellulosic materials

Abstract

Introduction: a batch study was carried out for the adsorption of Pb (II) and Ni (II) in binary solution using biomasses from corncob and orange peel.

Methods: the initial concentrations of each metal were varied in 25, 50, 75 and 100 ppm. The adsorption was conducted at pH 6.0 and biomass size of 0.5 mm. Measurements of residual metal concentrations were determined by atomic absorption.

Results: it was found that the initial metal concentration and binary solutions not interfere with the removal percentage of the contaminants, and the Freundlich and Langmuir models provided a good fit of the experimental data.

Conclusion: it was also established that the metal antagonistic action changes according to the biomass used, being the capacity of Ni (II)>Pb (II) for the corncob biomass, and Pb (II)> Ni (II) for the orange peels.

Key words

Adsorption; Biomass; Binary System; Lead; Nickel

Adsorção competitiva Ni (II) e Pb (II), relativa aos resíduos de materiais lignocelulósicos

Resumo

Introdução: foi feito um estudo batch para a adsorção de Pb (II) e Ni (II) em solução binária, utilizando biomassas de espiga descascada de milho e casca de laranja.

Métodos: as concentrações iniciais de cada metal variaram em 25, 50, 75 e 100 ppm. A adsorção foi feita a pH 6,0 e tamanho de biomassas de 0,5 mm. As medições de concentração residual dos metais se determinaram por absorção atômica.

Resultados: encontrou-se que a concentração inicial do metal e as soluções binárias não interferem na porcentagem de remoção dos contaminantes, e que os modelos Freundlich e Langmuir oferecem um bom ajuste dos dados experimentais.

Conclusão: estabeleceu-se que a ação antagonica dos metais muda de acordo com a biomassa utilizada, sendo a capacidade do Ni (II) > Pb (II) para a espiga de milho e Pb (II) > Ni (II) para as cascas de laranja.

Palavras Chave

Adsorção; Biomassas; Sistema Binário; Chumbo; Níquel

Fecha de recibo: Noviembre/2014

Fecha aprobación: Mayo/2015

Introducción

La detección de metales pesados en fuentes hídricas (mercurio, plomo, cadmio, y níquel, entre otros) ha generado una gran problemática ambiental, la cual se debe principalmente al aumento de procesos industriales que envuelven el uso de esos materiales sin seguir las regulaciones legales vigentes (1,3). Los metales pesados tienden a persistir en el ambiente por largos períodos de tiempo, son altamente tóxicos, y están asociados al desarrollo de enfermedades en los seres humanos (4,6). Debido al impacto ambiental causado por los metales pesados, se han elaborado diversas metodologías para el tratamiento de aguas residuales industriales, entre las cuales se encuentran: precipitación, intercambio iónico, oxido-reducción, tratamiento electroquímico, filtración, entre otras; sin embargo, estos métodos han resultado costosos e ineficientes, especialmente cuando se trata de remover bajas concentraciones de los metales pesados, y por el problema de la generación de residuos contaminados (7,8).

En este contexto surge la bioadsorción como una alternativa para la remoción de metales pesados, dándole así utilidad a desechos agroindustriales como adsorbentes potenciales de materiales tóxicos presentes en efluentes acuosos (9,10). La capacidad de adsorción de los residuos sólidos provenientes de la agricultura se debe a su estructura lignocelulósica y grupos químicos funcionales (aminas, carboxílicos, etc), que se encuentran presentes en su superficie y que son afines para interactuar químicamente con las especies iónicas contaminantes (7,8).

Además, estos residuos agroindustriales se pueden obtener a muy bajo costo, comparado a otros adsorbentes como el carbón activado (11).

En la literatura se reportan diversos trabajos donde las biomásas residuales son usadas para reducir la presencia de contaminantes en solución; sin embargo son pocos los trabajos que han estudiado la remoción de dos o más contaminantes simultáneamente, siendo esta una materia de gran interés por cuanto la mayoría de contaminantes no se encuentran solos en soluciones reales. En general, rara vez existen especies individuales de metales tóxicos en arroyos naturales o efluentes residuales (12).

Se destaca el estudio realizado por Hossain y colaboradores, referente a la capacidad de adsorción de residuos de col como biosorbente en sistemas de sorción ternarios y cuaternarios con los iones metálicos de Cu (II), Pb (II), Zn (II) y Cd (II). A partir de este estudio se concluyó que la mayor cantidad de metal removido se da solo con el plomo, mientras que la adsorción de los otros metales fue suprimida por la presencia de los mismos (13). Además, cuando se experimentó en sistemas ternarios, se observó una competencia antagónica de los metales, con una dependencia lineal inversa entre las capacidades de sorción y el número de diferentes tipos de iones metálicos competitivos (13). Así mismo se realizó un estudio utilizando quitosano modificado magnéticamente y se encontró que la adsorción metálica fue antagónica, y solo el plomo presentó resultados constantes en todas las mezclas metálicas (13,14).

En el proceso de bioadsorción se distinguen dos componentes, el

“adsorbato” que es la especie que se concentra en la superficie de la biomasa y el “biosorbente” que sería el mismo material lignocelulósico. Para que la remoción pueda llevarse a cabo, se necesita que haya afinidad entre el biosorbente y los adsorbatos, ya sea a través de mecanismos fisicoquímicos o el intercambio iónico (15).

Para la fijación de metales pesados en la bioadsorción, se han sugerido una serie de mecanismos que explican cómo puede darse la retención del metal en el biosorbente, entre los cuales se encuentran (16):

- Complejación o quelación: el metal se une a los centros activos de la pared celular de la biomasa mediante enlaces químicos, formando determinados complejos.
- Adsorción física: se incluyen aquí los fenómenos asociados a fuerzas de Van der Waals. En este caso la bioadsorción es rápida y reversible.
- Intercambio iónico: propio de los iones metálicos divalentes que se intercambian con iones propios de los polisacáridos presentes en la biomasa. El proceso también es rápido y reversible.
- Precipitación: el mecanismo está asociado a la formación de un complejo en la pared celular que posteriormente es hidrolizado.

En cuanto al tipo de biomasa utilizada, la biomasa muerta (residuos agroindustriales como cáscaras, fibras y cortezas) tienen ventajas sobre el uso de biomasa microbianas (hongos, algas

y bacterias), ya que no es necesario adicionar nutrientes, el adsorbente resulta inmune a la toxicidad, no hay limitaciones biológicas, y la recuperación de los metales pesados (desorción) resulta más fácil, comportándose la biomasa como un intercambiador de iones. No obstante lo anterior, se han reportado algunas desventajas con el uso de biomasa lignocelulósicas, tales como una rápida saturación del sólido y alta sensibilidad hacia los cambios de pH, entre otros (15).

En general se define a la biomasa lignocelulósica, como el conjunto de materia vegetal compuesta de lignina, hemicelulosa y celulosa; estructuras que le confieren a estas biomasa la capacidad de retener metales pesados, por cuanto tienen grupos químicos funcionales. La lignocelulosa se encuentra en las paredes celulares de las plantas y su porcentaje/composición varía respecto a la especie de las mismas (17).

En este trabajo se presenta un estudio tipo batch de la adsorción de Pb (II) y Ni (II) en solución binaria utilizando tusa de maíz y cáscara de naranja, con el fin de evaluar el uso de materiales de desecho en procesos de descontaminación de efluentes. Las condiciones de trabajo fueron pH 6,0 y tamaño de biomasa de 0,5 mm. Las concentraciones iniciales de cada metal se variaron en un rango de 25, 50, 75 y 100 ppm. Las mediciones de concentración residual de los metales se realizaron por absorción atómica, con el propósito de determinar el efecto que tiene la concentración inicial de cada metal y las soluciones binarias en el porcentaje de remoción de los contaminantes. Además, se presenta el ajuste de los datos experimentales con

los modelos de isothermas de Freundlich y Langmuir, consiguiendo así determinar la acción antagonista de cada metal respecto a la biomasa utilizada.

Materiales y métodos

Preparación de bioadsorbentes: las cáscaras de naranja y tusa de maíz fueron obtenidas como parte de los residuos de empresas de alimentos ubicadas en la ciudad de Cartagena, Colombia. Estas fueron inicialmente lavadas con agua destilada para eliminar impurezas y compuestos solubles. Luego se sometieron a un proceso de secado bajo una temperatura de 90°C durante 24h. Posterior al proceso de secado, el tamaño de los materiales bioadsorbentes fue reducido mediante un molino de rodillo, por 20 min hasta obtener partículas pequeñas de biomasa. La clasificación se llevó a cabo en una tamizadora tipo shaker a través una serie de tamices, del cual se escogió el tamaño de 0,5 mm para ambas biomasas. Los grupos químicos funcionales presentes en ambas biomasas, fueron determinados por espectroscopia de infrarrojo de transformada de Fourier FTIR, utilizando un equipo NICOLET 6700.

La preparación de las soluciones de Ni (II) y Pb (II) se realizó tomando la cantidad necesaria de sulfato de níquel y nitrato de plomo a 1000 ppm, diluyendo hasta llevar a la concentración necesaria. Inicialmente se estudió la cinética de cada metal para determinar el tiempo óptimo de contacto. Todos los experimentos fueron llevados a cabo a temperatura ambiente (25°C) a pH 6,0 en un shaker a 150 rpm. La cinética del proceso se efectuó con cada biomasa en

estudio, empleando 100 mL de solución metálica a 100 ppm. Luego se investigó el comportamiento del sistema binario a diferente concentración inicial de los metales estudiados: 25, 50, 75, y 100 ppm, ajustando el proceso a las isothermas de adsorción de Langmuir y Freundlich utilizadas para describir las propiedades superficiales y los mecanismos de adsorción que toman lugar.

La isoterma de adsorción Langmuir, tradicionalmente se ha utilizado para cuantificar y comparar el desempeño de diferentes biosorbentes. En su formulación, este modelo empírico asume una monocapa de adsorción, donde esta solo puede producirse en un número finito de áreas definidas localizadas, que son idénticas y equivalentes. Gráficamente, se caracteriza por una meseta, un punto de saturación de equilibrio en el que una vez que una molécula se encuentra en un sitio, no se da más el proceso de adsorción (13).

El modelo de Langmuir puede expresarse como:

Donde q_e es la concentración del metal adsorbido en el bioadsorbente, C_f es la concentración residual del metal en solución, q_{max} es la adsorción máxima correspondiente a los sitios de saturación, y K es la relación entre la tasas de adsorción/desorción (18).

El modelo de Freundlich, es la primera relación conocida que describe la no idealidad y la adsorción reversible, el cual no se limita a la formación de una monocapa. Este modelo empírico se puede aplicar a múltiples capas de adsorción, con una distribución no uniforme de calor y afinidades de adsorción sobre la superficie heterogénea

(19). En la actualidad la isoterma de Freundlich se aplica ampliamente en sistemas heterogéneos, especialmente para compuestos orgánicos o especies altamente interactivas sobre carbón activado. Este se representa como:

Donde K_f es la constante de Freundlich, n representa la intensidad de adsorción, q_e es la cantidad de metal adsorbido en el equilibrio, y C_{eq} es la concentración residual del metal en solución (19).

El análisis de Ni (II) y Pb (II) en solución, se realizó mediante espectroscopia de absorción atómica de la solución al final del proceso. El análisis estadístico y ajuste de los datos a los modelos trabajados, se realizó haciendo uso de la herramienta Solver de Excel.

Resultados

En la Figura 1 y 2 se muestran los espectros de infrarrojo obtenidos para la cáscara de naranja y la tusa de maíz antes del proceso de adsorción de los iones metálicos. En ambos espectros se exponen picos muy anchos, lo cual indica la compleja naturaleza de estos materiales lignocelulósicos. En la Figura 1 se observa para la cáscara de naranja un pico ancho e intenso en la longitud de onda de $3337,81 \text{ cm}^{-1}$, el cual puede deberse al estiramiento de los grupos hidroxilo presentes en esta biomasa, los cuales de acuerdo a la literatura se encuentran en el rango de $3300\text{-}3600 \text{ cm}^{-1}$. Por su parte la tusa de maíz, también presentó grupos hidroxilos en su estructura molecular de acuerdo al pico observado en la Figura 2 a $3314,61 \text{ cm}^{-1}$. Los picos alrededor de $1732,70 \text{ cm}^{-1}$ y $1733,70 \text{ cm}^{-1}$ en el espectro

de la cáscara de naranja y la tusa de maíz, respectivamente, corresponden al estiramiento del grupo carbonilo $\text{C}=\text{O}$, lo cual puede deberse a la vibración de los grupos carboxilo de pectina, hemicelulosa y lignina presentes en las biomásas estudiadas (14). En adición, el estiramiento del grupo funcional $\text{C}=\text{C}$ observado en los picos $1615,60 \text{ cm}^{-1}$ y $1684,04 \text{ cm}^{-1}$ de la cáscara de naranja y la tusa de maíz respectivamente, puede atribuirse a la presencia de benceno o anillos aromáticos en la lignina de estas biomásas (13).

El pico mostrado alrededor de $1557,98 \text{ cm}^{-1}$ en el espectro de la cáscara de naranja (Figura 1) puede deberse a la presencia de (C-H) alifáticos, grupos aromáticos y las vibraciones de metilo, metileno y grupos metoxi. Mientras que la intensa banda que comprende desde los picos $1233,54 \text{ cm}^{-1}$ hasta $608,76 \text{ cm}^{-1}$ puede corresponder al grupo C-O de alcoholes y ácidos carboxílicos. En el espectro de la tusa de maíz (Figura 2), se puede observar a $1558,97 \text{ cm}^{-1}$ la presencia de grupos (C-H) alifáticos, grupos aromáticos y las vibraciones de metilo, metileno y grupos metoxi. Adicionalmente, la intensa banda comprendida entre los picos $1238,28 \text{ cm}^{-1}$ hasta $602,49 \text{ cm}^{-1}$ puede indicar la presencia de alcoholes y ácidos carboxílicos en la estructura de esta biomasa. (Figuras 1 y 2)

Al realizar el estudio cinético de la adsorción de los iones metálicos níquel y plomo con las biomásas de tusa de maíz (Figura 3) y cáscara de naranja (Fig. 4), se observó un rápido equilibrio en la capacidad de adsorción de ambos metales con las dos biomásas estudiadas.

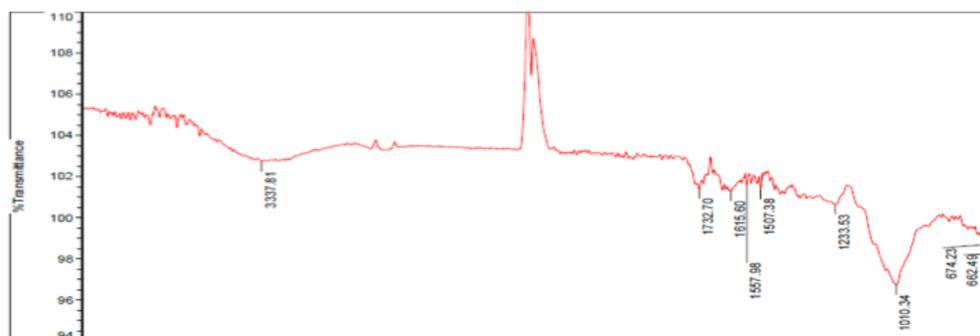


Figura 1. Espectro de infrarrojo FTIR de la cáscara de naranja

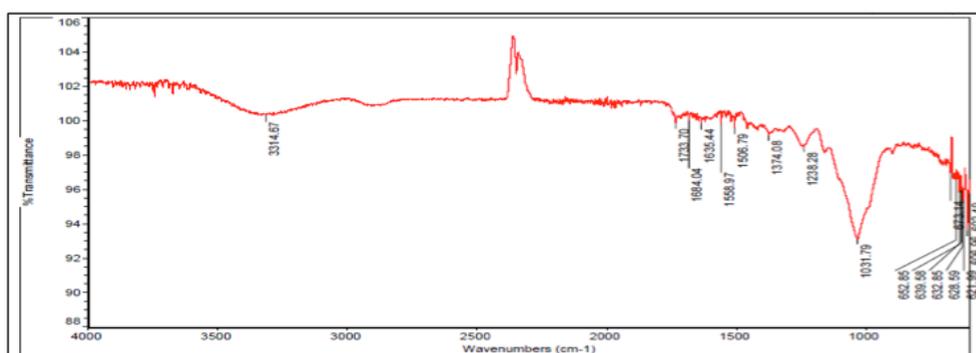


Figura 2. Espectro de infrarrojo FTIR de la tusa de maíz

En el caso del níquel, se evidenció un aumento de casi el 20% en la capacidad de adsorción, aprovechando la biomasa de cáscara de naranja, por cuanto se alcanzó un porcentaje de remoción del 85% con esta biomasa (Figura 4a). En cuanto al

plomo, a pesar de que se observó una mejora en el porcentaje de remoción manejando la biomasa de cáscara de naranja, este aumento fue solo del 13%, obteniéndose una remoción del 98% con este biomaterial (Figura 4b).

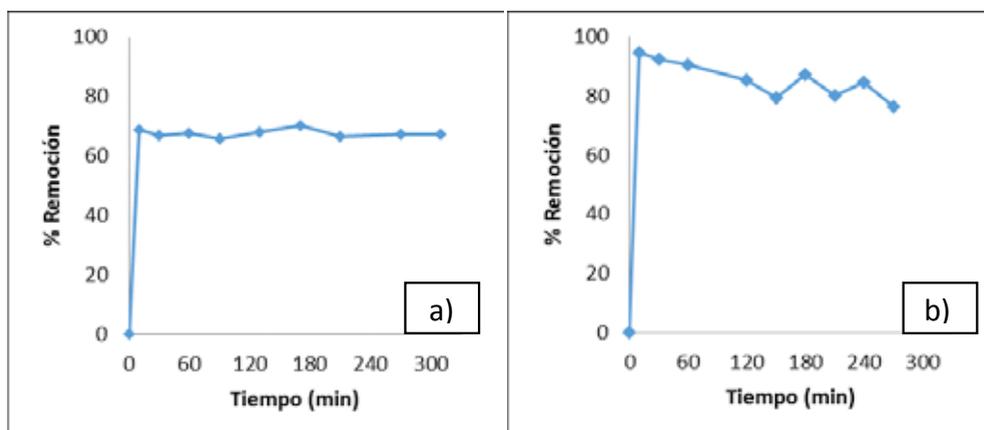


Figura 3. Cinética de adsorción usando la biomasa de tusa de maíz para (a) ion metálico Ni (II) y (b) ion metálico Pb (II)

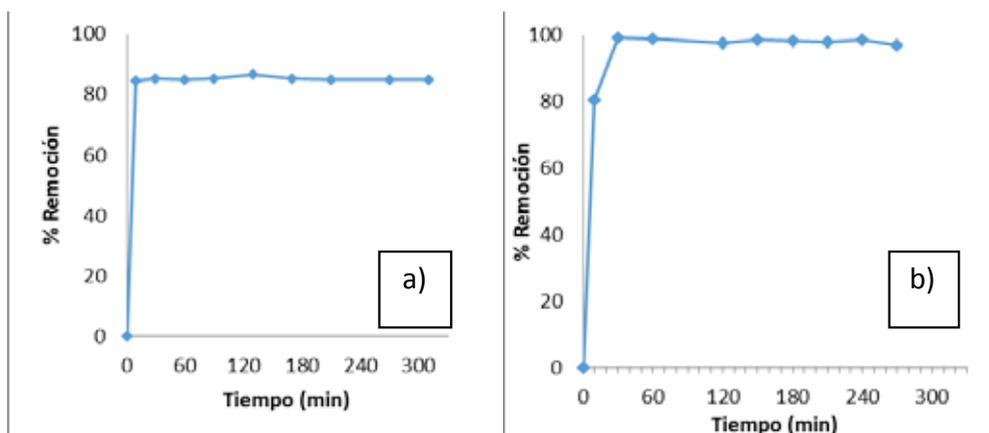


Figura 4. Cinética de adsorción usando la biomasa de cáscara de naranja para (a) ion metálico Ni (II) y (b) ion metálico Pb (II).

En la tabla 1 se muestran los resultados del estudio de la concentración inicial del metal sobre la adsorción para cada contaminante y en sistema binario. A partir de estos resultados, se estableció que en términos de eficiencia, esta no se ve influenciada por la cantidad de metal presente en la solución inicial, pues se

conservó la tendencia de los porcentajes de remoción del contaminante. Así mismo la competencia metálica no afectó en gran medida la adsorción de los metales; por tanto hay igual disponibilidad de sitios activos en las biomásas para ambos contaminantes. (Tabla 1)

Tabla 1. Eficiencia de remoción en sistemas individuales y binarios

Concentración inicial (mg/L)	Plomo % de remoción						Níquel % de remoción					
	Tusa	Tusa binario	DS	Naranja	Naranja binario	DS	Tus	Tusa binario	DS	Naranja	Naranja binario	DS
25	92,9	88,8	0,003	99,0	89,46	0,004	70,9	70,5	0,001	80,4	93,4	0,003
50	93,8	93,5	0,002	99,1	92,03	0,004	70,7	67,5	0,002	86,8	88,4	0,004
75	94,3	94,3	0,001	99,2	91,33	0,001	66,8	70,5	0,005	83,4	87,3	0,001
100	94,5	94,2	0,001	99,2	93,50	0,001	68,7	71,9	0,007	84,9	82,3	0,006

DS: Desviación Estándar (cada medición fue realizada por triplicado).

Además, en las Figuras 5 y 6 se estableció la alta correlación de los datos experimentales con los modelos de Langmuir y Freundlich tanto en los

sistemas binarios como individuales, por lo cual puede explicarse la adsorción por estos materiales satisfactoriamente.

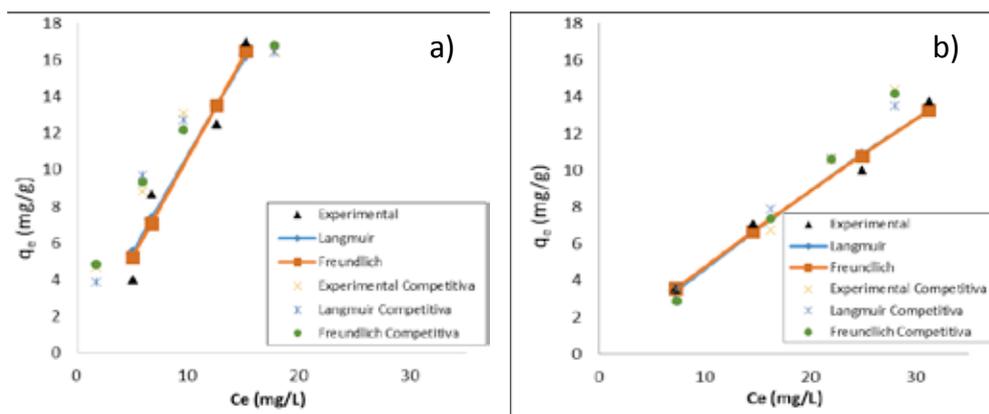


Figura 5. Ajuste de los modelos de isotermas de adsorción para Ni (II) sobre (a) cáscaras de naranja y (b) tusa de maíz

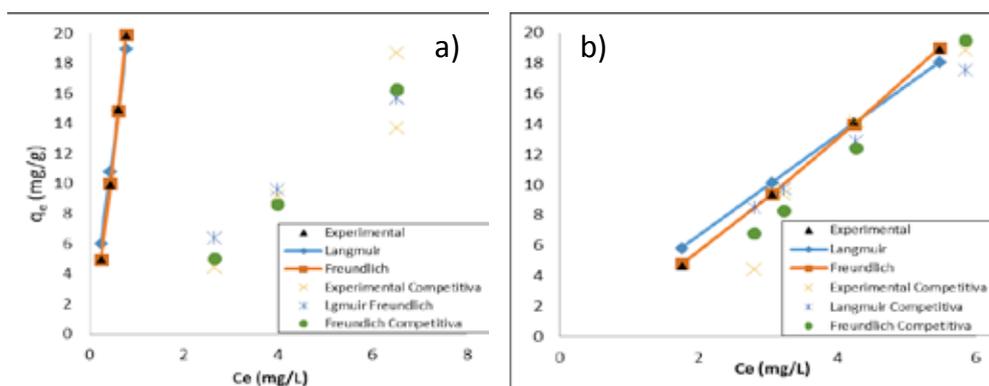


Figura 6. Ajuste de los modelos de isotermas de adsorción para Pb (II) sobre (a) cáscaras de naranja y (b) tusa de maíz

En cuanto a los parámetros calculados a partir de los modelos cinéticos, estos se muestran en las Tablas 2 y 3. Lo primero que se pudo establecer es que al darse el contacto bimetálico, la capacidad de adsorción del níquel en la tusa de maíz se vio notablemente mejorada, caso contrario a lo que sucede con el plomo en el mismo biomaterial. Mientras que sobre las cáscaras de naranja la adsorción de plomo se vio ligeramente mejorada, en contraste con la adsorción de níquel que disminuyó cerca de un 90%. Del parámetro b de la isoterma de Langmuir que es un indicativo de la energía de enlace entre el metal y el ion metálico, se con-

cluyó que conforme aumenta la capacidad de adsorción, esta energía disminuye; mientras que el valor de $1/n$ que en todos los casos es cercano a 1,0, indica que la isoterma de Freundlich se puede aproximar a la de Langmuir. Así se pudo concluir que el enlace se dio principalmente por fuerzas físicas, limitadas a la formación de una monocapa, además que inicialmente todos los sitios están disponibles, y las especies adsorbidas no exceden estos espacios; asimismo no se consideró ninguna reacción de desorción que pueda tener lugar durante el proceso de remoción (20) (Tabla 2).

Tabla 2. Parámetros para la adsorción de Pb (II) en sistemas binarios e individuales

Modelo Isoterma	Parámetros	Tusa de maíz		Cáscaras de naranja	
		Pb (II)	Pb (II) competitiva	Pb (II)	Pb (II) competitiva
Langmuir	q_{max}	2687,74	1413,72	3171,86	3224,07
	b	0,0012	0,0021	0,0077	0,0007
	Suma	2,66	19,67	2,70	16,79
Freundlich	K^f	2,41	1,55	27,00	1,43
	1/n	1,21	1,43	1,21	1,30
	Suma	0,0793	10,10	0,0187	13,14

En general se estableció que la superficie de las biomásas es heterogénea y además durante el proceso de adsorción los sitios activos de sorción son ocupados primero por enlaces fuertes y dicha fuerza va decreciendo a medida que estos son ocupados por los iones de Ni (II). (Tabla 3)

Se dedujo una capacidad máxima de adsorción de 2687 mg/g para el plomo y 1016,9 mg/g para el níquel, utilizando la biomasa de tusa de maíz. En el caso de la biomasa de cáscara de naranja, se determinó una adsorción de 3224,07 mg/g para el plomo y 390,59 mg/g para el níquel, mostrando que son materiales que podrían ser usados para la remoción de estos metales, aun cuando estén en solución binaria, pues se siguen obteniendo altas capacidades de sorción, cuando se compara con otros trabajos

como el reportado por Kumar y colaboradores, quienes emplearon cáscaras de nueces para adsorción de níquel (II) obteniendo una capacidad de adsorción de 18,86 mg/g (21), la cual es ampliamente superada por la capacidad de las biomásas utilizadas en este estudio.

En futuros trabajos se recomienda evaluar la desorción de los materiales en estudio mediante el uso de diversos agentes eluyentes, tales como buffers anti quelantes, que permitan la recuperación de los metales. Además, referente a la reutilización de las biomásas, se exhorta experimentar con más ciclos de remoción, para determinar la saturación de estos biomateriales y posterior recuperación de los metales pesados por mecanismos de desorción controlada.

Tabla 3. Parámetros para la adsorción de Ni (II) en sistemas binarios e individuales

Modelo Isoterma	Parámetros	Tusa de maíz		Cáscaras de naranja	
		Ni (II) competitiva	Ni (II)	Ni (II) competitiva	Ni (II)
Langmuir	q_{max}	103,61	1016,9	390,59	24,76
	b	0,0047	0,0005	0,0029	0,1114
	Suma	1,08	1,9956	5,49	1,56
Freundlich	K^f	0,5906	0,2606	1,0233	3,71
	1/n	0,9039	1,1979	1,0236	0,5262
	Suma	0,9737	0,8583	5,35	1,32

Agradecimientos

Los autores desean expresar sus agradecimientos a la Universidad de Cartagena y al Departamento Administrativo

de Ciencia, Tecnología e Innovación de Colombia, COLCIENCIAS, por su apoyo en la financiación conjunta a través del programa Jóvenes Investigadores período 2013-2014.

Referencias

1. Bhatnagar A, Sillanpää M. Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment—A review. *Chemical Engineering Journal*. 2010; 157:277–296.
2. Anayurt R A, Sari A, Tuzen M. Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies on biosorption of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solution by macrofungus (*Lactarius scrobiculatus*) biomass. *Journal Chemical Engineering*. 2009; 151 (1-3): 255-261.
3. Sotero-Solis V, Alva-Astudillo M. Contenido de metales pesados en agua y sedimento en el bajo Nanay. *Ciencamaz (Iquitos)*. 2013; 3(1): 24-32.
4. Taha S, Ricordel S, Cisse I. Kinetic study and modeling of heavy metals removal by adsorption onto peanut husks incinerated residues. *Energy Procedia*. 2011; 6:143–152.
5. Li Z, Wu L, Liu H, Lan H, Qua J. Improvement of aqueous mercury adsorption on activated coke by thiol-functionalization. *Chemical Engineering Journal*. 2013; 228: 925–934.
6. Cardona-Gutiérrez A F, Cabañas-Vargas D D, Zepeda-Pedreguera A. Evaluación del poder biosorbente de cáscara de naranja para la eliminación de metales pesados, Pb (II) y Zn (II). *Revista Académica de la Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de Yucatán*. 2013; 17 (1):1-9.
7. Sala L, García S, González M, Frascaroli S, Bellu F, Mangiameli R, Blanes M, Mogetta V, Andreu A, Atria J, Peregrin J. Biosorción para la eliminación de metales pesados en aguas de desecho. *Real Sociedad Española de Química*. 2010; 106 (2): 114-120.
8. Duarte E, Oliveros J, Jaramillo B. Remoción de cromo de aguas residuales de curtiembres usando quitosán obtenido de desechos de camarón. *Scientia et Technica Año XV*. 2009; 42: 290-295.
9. Fiorentin L, Trigueros D, Modenes A, Espinoza-Quiñones F, Pereira N, Barros S, Santos O. Biosorption of reactive blue 5G dye onto drying orange bagasse in batch system: kinetic and equilibrium modeling. *Chemical Engineering Journal*. 2010; 163: 68–77.
10. Mao J, Won S W, Vijayaraghavan K, Yun Y S. Surface modification of *Coryne bacterium glutamicum* for enhanced Reactive Red 4 biosorption. *Bioresource Technology*. 2009; 100: 1463–1466.
11. Soetaredjo F, Kurniawan A, Ki O, Ismadji S. Incorporation of selectivity factor in modeling binary component adsorption isotherms for heavy metals-biomass system. *Chemical Engineering Journal*. 2013; 219: 137–148.
12. Zhu Y, Hu J, Wang J. Competitive adsorption of Pb(II), Cu(II) and Zn(II) onto xanthate-modified magnetic chitosan. *Journal of Hazardous Materials*. 2012; 221–222: 155–161
13. Hossain M A, Ngo H N, Guo W S, Nghiem L D, Hai F I, Vigneswaran S, Nguyen T V. Competitive adsorption of metals on cabbage waste from multi-metal solutions. *Bioresource Technology*. 2014; 160: 79-88
14. Mahamadi C, Nharingo T. Competitive adsorption of Pb²⁺, Cd²⁺ and Zn²⁺ ions onto *Eichhornia crassipes* binary and ternary systems. *Bioresource Technology*. 2010; 101: 859–864.
15. Pinzón-Bedoya M L, Vera-Villamizar L E. Modelamiento de la cinética de bioadsorción de Cr (III) usando cáscara de naranja. *Dyna*. 2009; 76 (160): 95-106.
16. Vallejo K D. Estudio de la adsorción de Cd (II) y Pb (II), usando como adsorbente la ulva lactuca (lechuga de mar) modalidad de investigación. (Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar al título de licenciada en química). 2008. Universidad de Oriente, Núcleo de Sucre, Cumaná, Venezuela.

17. Tejada C, Villabona Á, Ruiz V. Biomasa residual para remoción de mercurio y cadmio: una revisión. *Ingenium*. 2012; 6 (14): 11-21.
18. Liang S, Guo X, Feng N, Tian Q. Isotherms, kinetics and thermodynamic studies of adsorption of Cu²⁺ from aqueous solutions by Mg²⁺/K⁺ type orange peel adsorbents. *Journal of Hazardous Materials*. 2010; 174: 756–762.
19. Njikam E, Schiewer S. Optimization and kinetic modeling of cadmium desorption from citrus peels: A process for biosorbent regeneration. *Journal of Hazardous Materials*. 2012; 213–214: 242–248.
20. Alves L V, Gil L F. Adsorption of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) from aqueous single metal solutions by succinylated twice-mercerized sugarcane bagasse functionalized with triethylenetetramine. *Water research*. 2009; 43: 4479-4488.
21. Kumar P S, Ramalingam S, Kiruphac S D, Murugesan A, Vidhyadevi T, Sivanesan S. Adsorption behavior of nickel (II) onto cashew nut shell: Equilibrium, thermodynamics, kinetics, mechanism and process design. *Chemical Engineering Journal*. 2011; 167: 122–131.