
Sorción de cadmio de soluciones acuosas con rastrojo de maíz modificado químicamente

Vicente Vallejo Puerta^{1*}, Iván L. Rodríguez Rico², Beatriz Barrientos Becerra¹,
Sulma M. Fernández-Valverde³

^{1*}Instituto Tecnológico de Toluca, Av. Tecnológico s/n, Ex-Rancho La Virgen, Metepec, Edomés, México.

²Universidad Central de Las Villas, Carretera a Camajuaní, Km 51/2, Santa Clara, Villa Clara, Cuba.

³Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Departamento de Química. Apdo. Postal 18-1027 A.P.México, D.F.

Sorption of cadmium from aqueous solutions with chemically modified corn stubble

Sorció de cadmi de solucions aquoses amb rostoll de blat de moro modificat químicament

Recibido: 19 de octubre de 2006; revisado: 6 de noviembre de 2007; aceptado: 23 de noviembre de 2007

RESUMEN

En México el rastrojo de maíz es uno de los mayores desechos de la agricultura. En la búsqueda de biosorbentes efectivos y de bajo costo para la eliminación de metales pesados de desechos industriales provenientes de la industria galvánica se investigó la sorción de Cd (II) a pH 6 con rastrojo de maíz modificado químicamente (RMMQ) con ácido sulfúrico. El análisis por espectroscopía infrarroja del rastrojo de maíz modificado presenta vibraciones correspondientes a la lignina, hemicelulosa y celulosa y el análisis químico mostró que los tres componentes aumentan después del tratamiento con ácido sulfúrico. La capacidad de sorción en el equilibrio de cadmio (II) determinada por la isoterma de Langmuir es de 6.31 mg/g. Los parámetros obtenidos al tratar los datos experimentales de sorción con el modelo de Langmuir y Freundlich muestran que el RMMQ es buen sorbente para el cadmio. Los datos experimentales se ajustan mejor al modelo de Freundlich lo que indica que existen diferentes sitios de sorción en la superficie del rastrojo de maíz modificado. Los parámetros determinados para la sorción muestran que el RMMQ puede ser utilizado para el tratamiento de desechos de la industria galvánica.

Palabras clave: Isotermas. Cadmio. Biosorbente. Rastrojo de maíz.

SUMMARY

One of the major agricultural wastes in Mexico is maize stubble, in the search of effective and inexpensive biomaterials for the elimination of waste metals from electroplating industry the maize stubble modified with sulphuric acid solution was investigated as sorbent for Cd(II) at pH 6. The infrared analysis of the modified maize stubble showed the vibrations of lignin, hemicellulose and cel-

lulose, the chemical analysis showed an increasing of these three components after the treatment with sulphuric acid. The sorption results were fitted with Langmuir and Freundlich isotherms, the equilibrium sorption capacity of cadmium (II) determined from the Langmuir isotherm was 6.31 mg/g. The parameters obtained fitting the experimental Cd(II) sorption with Langmuir and Freundlich equations are consistent with good biosorption materials. The Freundlich non linear isotherm fits better the experimental points indicating different sorption sites in the RMMQ surface. These results indicate the potential of the RMMQ for the cadmium uptake from the galvanic industry.

Key words: Isotherms. Cadmium. Biosorbent. Maize stubble.

RESUM

A Mèxic, el rostoll de blat de moro és un dels residus agrícoles més importants. A la cerca de biosorbents efectius i de baix cost per a l'eliminació de metalls pesants de residus industrials provinents de la indústria galvànica, s'investiga la sorció de Cd(II) a pH 6 amb rostoll de blat de moro modificat químicament (RBMMQ) amb àcid sulfúric. La capacitat de sorció a l'equilibri de cadmi(II) determinada per la isoterma de Langmuir és de 6,31 mg/g. Els paràmetres obtinguts en tractar les dades experimentals de sorció amb el model de Langmuir i Freundlich mostren que el RBMMQ és un bon sorbent per al cadmi. Les dades experimentals s'ajusten millor al model de Freundlich, el que indica que existeixen diferents punts de sorció en la superfície del rostoll de blat de moro modificat. Els paràmetres determinats per a la sorció mostren que el RBMMQ pot ser utilitzat per al tractament de residus de la indústria galvànica.

Mots clau: Isotermes. Cadmi. Biosorbent. Rostoll de blat de moro.

1. INTRODUCCIÓN

La contaminación ambiental con metales pesados se origina como resultado de la actividad industrial⁽¹⁾. En particular la contaminación con cadmio proviene principalmente de industrias que utilizan tratamientos electrolíticos, en ingeniería de procesos, en manufactura de plásticos y pigmentos, además de otras fuentes tales como abonos en la agricultura y baterías⁽²⁻⁴⁾. Los metales pesados como el cadmio son descargados tanto en el agua como en el suelo y pueden alcanzar altas concentraciones en especial cerca de las zonas de descarga. Esto llega a tener graves repercusiones ambientales.

Los métodos para el tratamiento de efluentes contaminados con metales pesados tales como la precipitación química, reacciones redox, intercambio iónico, tecnologías de membranas, entre otros^(5, 6), son costosos e ineficientes, particularmente cuando las concentraciones de los metales son bajas. En busca de una alternativa viable se realizan mundialmente, investigaciones con materiales de bajo costo⁽⁷⁻¹⁰⁾.

La sorción de iones metálicos de soluciones acuosas es de gran importancia en cuanto al control de la polución del agua se refiere. La eliminación de cadmio es variable dependiendo del material adsorbente utilizado: en hongos⁽¹¹⁾ y microorganismos⁽¹²⁾ se reportan capacidades de sorción que van de los 19 a los 215 mg/g, en resinas de intercambio iónico Zacaña *et. al.*⁽¹³⁾ reportan valores de 33 a 258 mg/g. En años recientes, ha habido un interés creciente en el uso de biosorbentes provenientes de desechos agrícolas, que también han sido utilizados en la remoción de cadmio: el almidón y la mazorca tienen una capacidad de sorción de 8.9 mg/g⁽¹⁴⁾. Los biosorbentes son recursos renovables, que pueden ser seleccionados específicamente para diferentes contaminantes.

En el presente trabajo se investigó la sorción de iones cadmio (II) de soluciones acuosas a pH 6 utilizando rastrojo de maíz modificado químicamente (RMMQ) con ácido sulfúrico.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Biosorbente

El rastrojo de maíz es uno de los subproductos de la cosecha del grano de maíz y se utiliza como alimento para ganado (forraje). El rastrojo usado en todos los experimentos fue de San Antonio Acahualco, Municipio de Zinacantan en el Estado de México, México.

El rastrojo se molió y tamizó para obtener partículas con tamaños en el intervalo de 0,425 a 0,500 mm. El material fue modificado poniéndolo en contacto durante 3 horas, con una solución de H₂SO₄ 2M y se agitó a 300 r.p.m. El tratamiento con ácido sulfúrico se eligió ya que se ha reportado que este ácido provoca la hidrólisis de la hemicelulosa y a tiempos más largos, de la celulosa⁽¹¹⁾, produciendo además ácidos carboxílicos, que pueden servir como sitios activos para la remoción del cadmio y este ácido no es un reactivo muy caro⁽¹²⁾. La degradación incrementa el área específica y la porosidad del sólido tratado.

Posteriormente se lavó el sólido 4 veces con agua corriente para llevarlo a pH 7 y después se secó en estufa a 40 °C por espacio de 6 horas. El RMMQ obtenido se almacenó en bolsas de plástico para su posterior utilización en los experimentos. Tanto el rastrojo de maíz como el RMMQ se analizaron por espectroscopia infrarroja con un espectrofotómetro Nicolet modelo Magna IR 550. La muestra de rastrojo se adicionó con 50 mg de KBr para obtener discos traslúcidos.

2.2. Sal de cadmio

Las soluciones con distintas concentraciones de cadmio se prepararon a partir de una solución patrón de cadmio de 1000 mg/L, solución patrón de CdCl₂ de la marca Merck usada para análisis por absorción atómica, la elección de utilizar el patrón y no una sal de cadmio se debe a que se utilizaría la técnica de absorción atómica con el mismo patrón para la cuantificación de cadmio. Todas las soluciones de cadmio fueron preparadas por dilución de la solución patrón utilizando solución de ácido nítrico al 2%. Los ajustes de pH de las soluciones de cadmio se llevaron a cabo empleando solución valorada de NaOH 0,1N.

2.3. Isotermas de sorción

Para la determinación del efecto de la concentración inicial de cadmio, del tiempo de contacto en el proceso de sorción y del equilibrio, se prepararon soluciones de cadmio (II) con concentraciones en un intervalo de 1 a 10 mg/L, con aumentos de 1 mg/L y se les ajustó el pH 6 con una solución de NaOH 0.1 N, este valor de pH se eligió teniendo en cuenta el pH de las muestras que provienen de la industria galvánica, además que ha sido reportado⁽⁵⁾ como un pH adecuado para la remoción de cadmio con otros materiales. A 100 mL de cada solución se les adicionó 0,13 g de RMMQ y se agitaron a una velocidad de 200 rpm a una temperatura constante de 20 °C. Alícuotas de 2 mL se tomaron al tiempo inicial, antes de colocar el RMMQ, a tiempos de 25 minutos, 1, 2, 3 y 4 horas. Para determinar la concentración remanente de cadmio (II), las muestras fueron filtradas, las soluciones separadas y analizadas por espectrofotometría de absorción atómica en un espectrofotómetro marca Perkin-Elmer modelo 3110, utilizando soluciones patrón de cloruro de cadmio. Los cambios de volumen debido al muestreo se corrigieron para determinar los porcentajes de sorción en todos los experimentos.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Caracterización del Biosorbente

El RMMQ se analizó por espectroscopia infrarroja, la figura 1 muestra el espectro del RMMQ y los espectros de la celulosa, lignina y hemicelulosa, allí se observa que el espectro del RMMQ está compuesto por todas las señales de esas sustancias. El RM y el RMMQ fueron analizados en el Departamento de Química de la Universidad Autónoma del Estado de México. El rastrojo de maíz contiene 77% de dichos componentes y después del tratamiento con ácido sulfúrico el porcentaje se incrementa hasta el 91%. El tratamiento con el ácido sulfúrico disminuye la cantidad de cenizas formadas que pasan de 5.66% a 3.73%, lo que es un indicativo de la pérdida de algunos elementos durante el tratamiento, como ha sido reportado por Davis y colaboradores⁽⁹⁾, el protón del ácido sulfúrico desplaza los elementos ligeros de los sitios de enlace.

3.2. Efecto de la concentración inicial de cadmio y el tiempo de contacto

En los procesos de biosorción, el contacto entre el biosorbente y la fase líquida que contiene el metal es la base del proceso. Uno de los parámetros a determinar es el tiempo de equilibrio, que corresponde al tiempo requerido para llegar al equilibrio donde el sorbente no admite la recepción de más metal⁽⁶⁾, las curvas de sorción obtenidas se muestran en la figura 2 y allí se observa que la proporción de cadmio (II) sorbido por el RMMQ es función de la concentración inicial de este metal. Aparecen las curvas generadas con los datos experimentales cuya concentra-

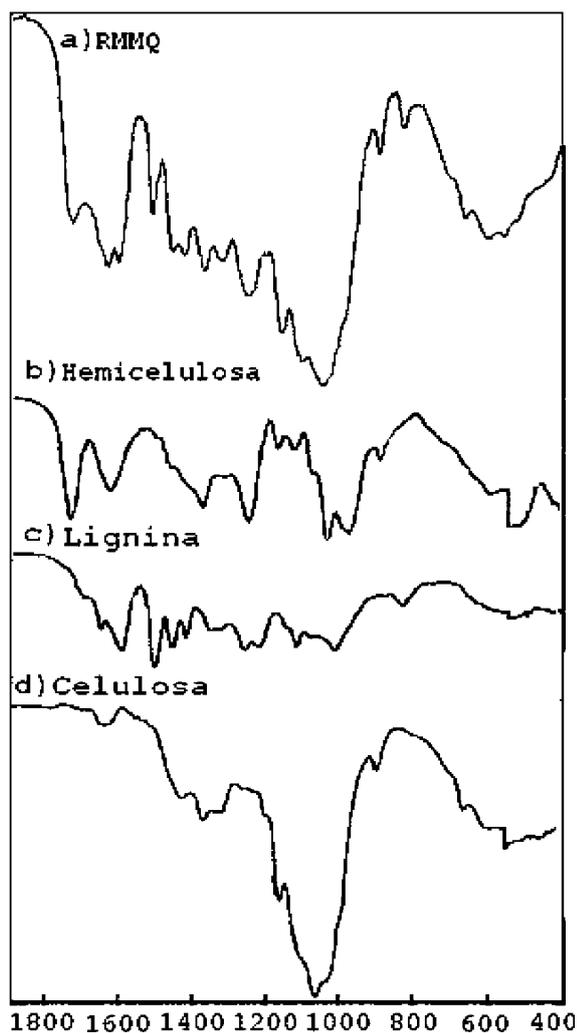


Figura 1. Comparación del espectro infrarrojo del RMMQ con los IR de lignina, hemicelulosa y celulosa.

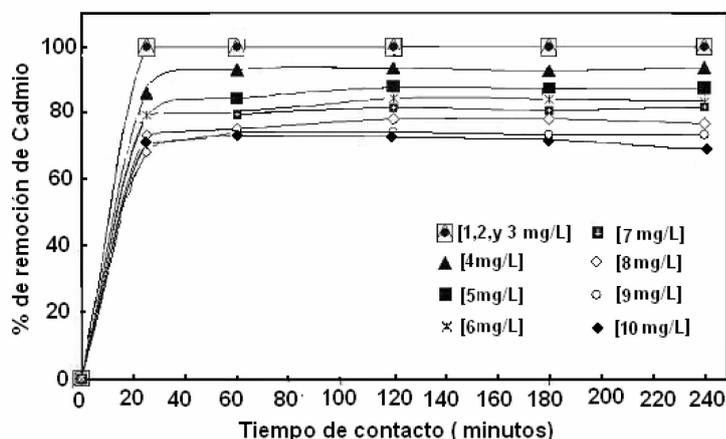


Figura 2. Efecto del tiempo de contacto en la adsorción de cadmio (II) a diferentes concentraciones iniciales de este metal en solución [concentración].

ción de cadmio (II) fue de 4 a 10 mg/L. No se muestran las curvas para las soluciones de 1 a 3 mg/L debido a que el remanente del ión metálico en la solución se encontraba en el límite de detección del equipo de absorción que es de 0.1mg/L. Desde los 25 minutos de contacto, todo el

cadmio fue sorbido por el RMMQ en las soluciones de concentración inicial de 1 mg/L, 2 mg/L y 3 mg/L. En la figura 2 se observa que a partir de 120 minutos se alcanza el equilibrio para la sorción de cadmio a las diferentes concentraciones, independientemente de la concentración inicial estudiada. La gráfica del por ciento de remoción en función del tiempo (Figura 3), mostró que a los 25 minutos de tiempo de contacto ya existe una remoción de Cd (II) por encima del 68% para las distintas concentraciones iniciales de dicho metal.

3.3. Isotermas de sorción

Para la utilización de un sorbente se debe analizar la influencia de la concentración inicial del cadmio en el proceso de sorción por el RMMQ, así como encontrar un tiempo óptimo en el que se remueva la mayor cantidad de metal y también que dicho tiempo no sea tan largo para que resulte eficiente y redituable el proceso de sorción.

En la caracterización de los biosorbentes se utilizan las isotermas de adsorción que permiten determinar los parámetros característicos del proceso^(1,5,13-17). Para determinar los parámetros del proceso de sorción de Cd(II) con RMMQ se utilizaron las Isotermas de Langmuir y de Freundlich que son las más empleadas para determinar la capacidad y desempeño de los biosorbentes y permiten realizar la comparación entre ellos⁽¹⁶⁻²¹⁾. Ambas asumen que la superficie se recubre con una monocapa del sorbente, la diferencia es que en la primera todos los sitios de sorción son iguales ya que es una superficie homogénea y para Freundlich se considera una superficie heterogénea.

La ecuación de Langmuir utilizada para describir la sorción de un soluto de una solución líquida, es:

$$q_e = \frac{q_m \cdot k_a \cdot C_e}{1 + [k_a \cdot C_e]} \quad (1)$$

Donde q_e es la capacidad de sorción en el equilibrio o los miligramos de cadmio presentes por gramo de RMMQ (mg/g), C_e es la concentración en el equilibrio de la fase líquida o los miligramos de cadmio/litro de solución después de ocurrir la sorción (mg/L), q_m es la q_e para una monocapa de cadmio en mg/g y k_a es la constante de sorción en el equilibrio (L/mg).

Para la determinación de los parámetros antes mencionados se transforma la ecuación (1) a su forma lineal y se obtiene:

$$\left[\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{k_a \cdot q_m} + \frac{1}{q_m \cdot C_e} \right] \quad (2)$$

El gráfico de C_e/q_e en función de C_e se muestra en la figura 3, donde la pendiente es $\frac{1}{q_m}$

y el intercepto es $\frac{1}{k_a \cdot q_m}$. Utilizando estos

valores se determinó que la capacidad de sorción (q_m) del RMMQ para el cadmio de 6.32 mg/g y la constante de sorción $k_a = 2.068 \text{ Lmg}^{-1}$ con un coeficiente de correlación de 0.9843. Con los datos experimentales y la ecuación (1) se obtiene la isoterma de Langmuir como se muestra en la Fig. 3.

La isoterma de Freundlich se utiliza también para una monocapa de sorbente pero supone una superficie heterogénea y se expresa por la siguiente ecuación:

$$q_e = k_f \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (3)$$

Donde C_e y q_e tienen el mismo significado que en la isoterma de Langmuir, k_f y $\frac{1}{n}$ son constantes empíricas, k_f es la constante de equilibrio en mg/g y n es la constante de adsorción. Ambas constantes son características para un sorbente y un sorbato específicos. La isoterma de Freundlich refleja las variaciones en el calor de adsorción del soluto sobre sitios diferentes en la superficie del sorbente. Al linealizar la ecuación (3) se obtiene:

$$[\text{Log}q_e] = [\text{Log}k_f] + \left[\left(\frac{1}{n} \right) \cdot \text{Log}C_e \right] \quad (4)$$

La gráfica de $\text{Log}q_e$ en función del $\text{Log}C_e$, en la figura 4 permite obtener el valor de la pendiente $\frac{1}{n}$ y el intercepto corresponde a $\text{Log}k_f$. Los resultados del ajuste de los datos experimentales son de 0.2821 $\frac{1}{n}$ para y por lo tanto $n = 3.5448$. De la intersección con el eje de las Y se calculó la constante de equilibrio $k_f = 0.40898$. El ajuste lineal dio un factor de correlación de 0.9786. Con los datos experimentales y la ecuación (4) se obtiene la isoterma de Freundlich que se muestra en la Fig. 4.

Los coeficientes de correlación para Langmuir y Freundlich son muy cercanos de 0.9843 y 0.9786 respectivamente por lo que con esta información es difícil decidir cual de las isotermas refleja mejor los resultados experimentales, sin embargo al comparar los gráficos de la figuras 3 y 4, en los ajustes realizados con los parámetros obtenidos, se observa que el ajuste con la isoterma de Freundlich es mucho mejor. Lo anterior indica que se tienen diferentes sitios de sorción en la superficie del RMMQ, es decir que no se trata de un material homogéneo, lo que era de esperarse ya que se pueden tener en superficie hidroxilos de la celulosa, la hemicelulosa y la lignina (Figura 1), ácidos carboxílicos formados durante el tratamiento con el ácido sulfúrico^(12, 24) y la posible presencia de sulfatos debido al acondicionamiento del rastrojo de maíz. Un estudio reciente sobre hoja de maíz reporta también que los resultados de sorción de cadmio se ajustan mejor a la isoterma de Freundlich⁽²⁵⁾.

TABLA I
Comparación de la capacidad de remoción para cadmio con diferentes Biosorbentes.

Capacidad q_m (mg/g)	Material	Ref.
215	Ascophyllum nodosum	16
135	Sargassum natans	16
135	Biomasa de hongo	16
101	B. subtilis	16
73	Mucus versiculosus	16
60	Candida tropicales	16
56	Penicillium chrysogenum	16
30	Rhizopus arrhizus	16
20-40	Saccharomyces cerevisiae	16
27	Rhizopus arrhizus	16
20	Penicillium chrysogenum	16
19	Rhizopus nigricans	16
16,18	Quitina	1
10,1	Larrea Tridentata	19
0,4	Penicillium spinulosum	16
1.48	Desechos de café	22
1.63	Desechos de Té	22
1.5	Nuez	22
1.17	Café turco	22
6,31	RMMQ	Este trabajo

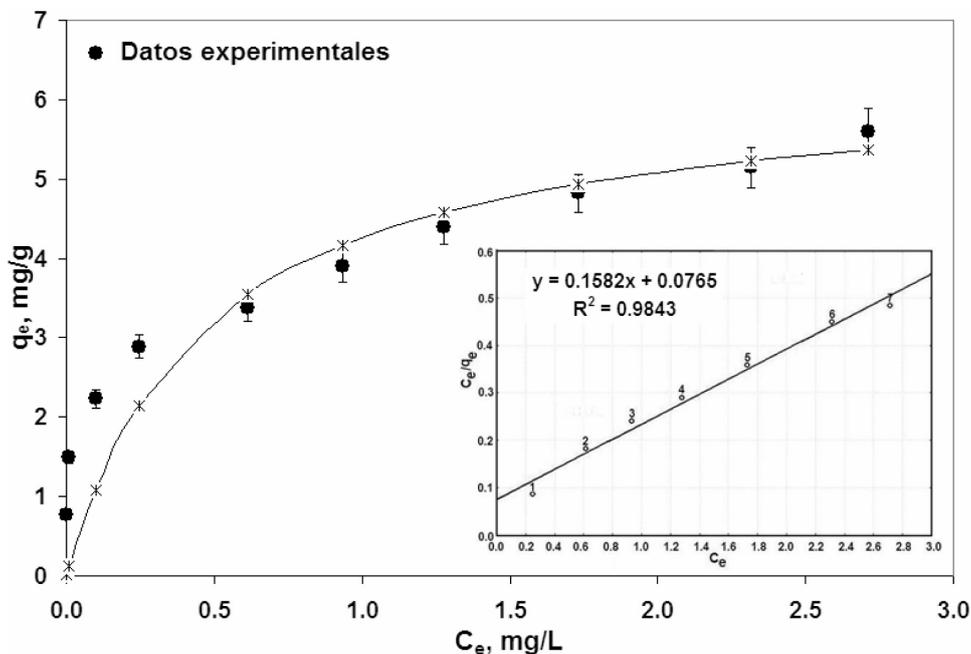


Figura 3. Isoterma de sorción de cadmio con RMMQ, la línea corresponde a la isoterma de Langmuir, en la parte inferior derecha se encuentra el ajuste lineal.

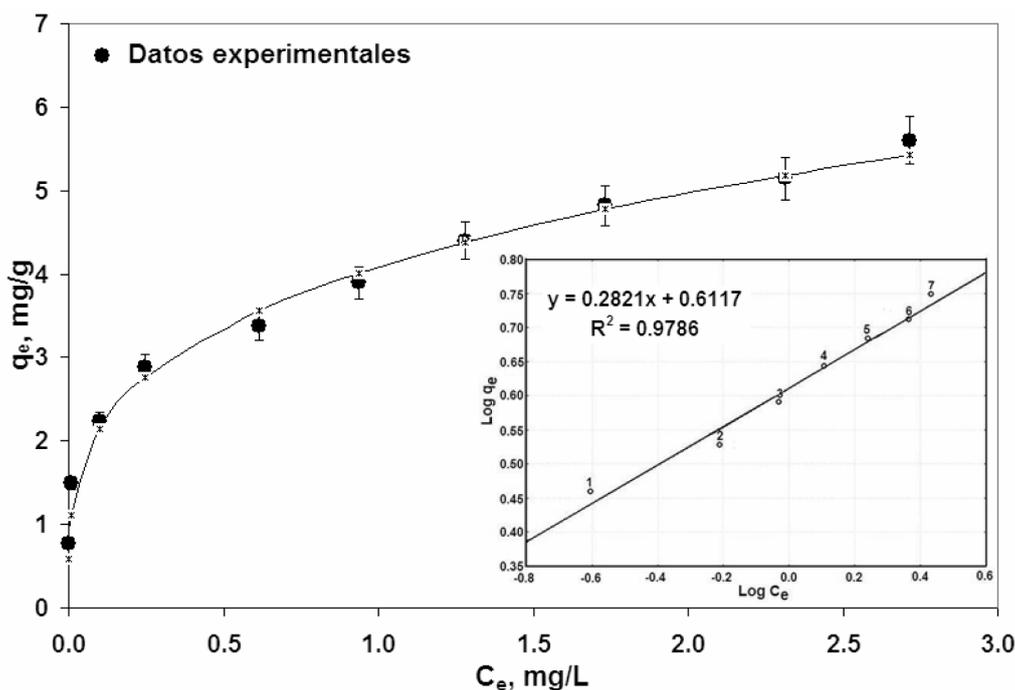


Figura 4. Isotherma de sorción de cadmio con RMMQ, la línea corresponde a la isoterma de Freundlich, en la parte inferior derecha se encuentra el ajuste lineal.

Para predecir si un material es buen sorbente se puede calcular un factor adimensional de separación, $Kr = \frac{1}{1 + KaCi}$ donde Ka corresponde a la constante de Langmuir en L/mg y Ci es la concentración inicial en mg/L. El valor determinado fue de 0.326 a 0.046 con las concentraciones establecidas en la parte experimental de 1 a 10 mg/L de cadmio, el valor se encuentra entre 0 y 1 lo cual se reporta como favorable⁽¹⁷⁾. El valor de la capacidad de sorción, es de 3.42×10^{-5} mol/g valor cercano a los reportados por Minamisawa *et al.*⁽⁶⁾, que fueron de 5.53×10^{-5} y 5.67×10^{-5} para el carbón activado y el té verde respectivamente. Se ha reportado que valores de 0.1 a 0.5 para $1/n$ obtenidos con la isoterma de Freundlich indican biomateriales con buena capacidad de sorción⁽⁶⁾. El valor obtenido de 0.2821 para el RMMQ como sorbente de cadmio confirma el buen desempeño del biomaterial como sorbente de este metal. En la tabla 1 se comparan los resultados reportados por diferentes autores, donde se puede observar que la capacidad de sorción de los microorganismos es muy superior a los obtenidos por el rastrojo de maíz, sin embargo éste presenta valores superiores a los reportados en otros desechos agrícolas como los de: café, café turco, té y cáscara de nuez, como se muestra en la tabla 1.

3. CONCLUSIONES

El RMMQ modificado químicamente con ácido sulfúrico aumentó su contenido de lignina, celulosa y hemicelulosa y es un sorbente adecuado para la remoción de cadmio de soluciones acuosas a pH 6. El tiempo de equilibrio para la sorción se obtiene a los 120 minutos de tiempo de contacto y la capacidad de sorción del RMMQ es de 6.32 mg/g. La constante de sorción es superior a las reportadas para desechos de café y de cáscara de nuez. El proceso de sorción se ajusta a la isoterma de Freundlich, lo que refleja que existen diferentes sitios de sorción en la superficie del rastrojo de maíz químicamente modificado.

BIBLIOGRAFÍA

- (1). Benguella, B.; Benaissa, H. 2002. Effects of competing cations on cadmium biosorption by chitin. *Colloids and Surfaces*, 201, 143-150.
- (2). Kefala, M.I.; Zouboulis, A.I.; Matis, K.A. 1999. Biosorption of cadmium ions by *Actinomyces* and separation by flotation. *Environ. Pollution.*, 104, 283-293.
- (3). Park, J.K.; Jin, Y.B.; Chang, H.N. 1999. Reuseable biosorbents in capsules from *zoogloea Ramigera* cells for cadmium removal. *Biotechnol. Bioeng.*, 63, 116-121.
- (4). Selatnia, A.; Bakhti, M.Z.; Madani, A.; Kertous, L.; Mansouri, Y. 2004. Biosorption of Cd^{2+} from aqueous solution by a NaOH-treated bacterial dead *Streptomyces rimosus* biomass. *Hydrometallurgy*, 75, 11-24.
- (5). Minamisawa, M.; Minamisawa, H.; Yoshida, S.; Takai, N. 2004. Adsorption behavior of heavy metals on biomaterials. *J. Agric. Food Chem.*, 52, 5606-5611.
- (6). Blázquez, G.; Hernáinz, F.; Calero, M.; Ruiz-Núñez, L.F. 2005. Removal of cadmium ions with olive stones: the effect of some parameters. *Process Biochemistry*, 40, 2640-2654.
- (7). Pagnanelli, F.; Mainelli, S.; Vegliò, F.; Toro, L. 2003. Heavy metal removal by olive pomace: biosorbente characterization and equilibrium modelling. *Chemical Engineering Science*, 58, 4709-4717.
- (8). Ramírez-López E.; Corona-Hernández, J.; Dendooven, L.; Rangel, P. Talaos, F. 2003. Characterization of five agricultural by-products as potencial biofilter carriers. *Bioresource Technology*, 88, 259-263.
- (9). Davis, T.A.; Volesky, B.; Mucci, A. 2003. A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae. *Water Research*, 37, 4311-4330.
- (10). Sánchez, G.; Pilcher, L.; Roslander, C.; Moding, T.; Galbe, M.; Liden, G. 2004. Dilute-acid hydrolysis for fermentation of the Bolivian straw Material Paja Brava. *Bioresource Technology*, 93, 249-256 y artículos allí citados.
- (11). Esteghlalian, A.; Hashimoto, A.G.; Fenske, J.J.; Pender, M.H., 1997. Modeling and optimization of dilute-sulfuric-acid pretreatment of corn stover poplar and switchgrass. *Biores. Technol.*, 59, 129-136.

-
- ⁽¹²⁾. Yang, R.T., 2003. Adsorbents: Fundamentals and applications. John Wiley & Sons, Inc. USA. 18-19.
- ⁽¹³⁾. Ahmaruzzaman, M.; Sharma, D.K. 2005. Adsorption of phenols from wastewater. *J. of Colloid and Interface Sci.*, **287**, 14-24.
- ⁽¹⁴⁾. Alastre N.; Fernández, N.; García, C. 1994. Adsorción e intercambio iónico del bagazo de la caña de azúcar en el tratamiento de efluentes industriales. *Rev. Téc. Ing. Univ. Zulia.*, Vol. 17, No. 1, 27-36.
- ⁽¹⁵⁾. Fernández, N.A.; Chacin, E.; Gutiérrez, E.; Alastre, A.; Llamaza, B.; Forster, C.F. 1995. Adsorption of laurel benzyl sulphonate on algae. *Bioresource Technology*, **54**, 111-115.
- ⁽¹⁶⁾. Volesky, B. 2003. Sorption and Biosorption. BV Sorbex, Inc. Montreal-St. Lambert, Quebec, Canada. 20.trffr
- ⁽¹⁷⁾. 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.
- ⁽¹⁸⁾. Reddad, Z.; Gerente, C.; Andres, Y.; Le Cloirec, P. 2002. Modeling of single and competitive metal adsorption onto a natural polysaccharide. *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 2242-2248.
- ⁽¹⁹⁾. Hejazi, M.; Tiemann, K.; Parsons, J.G.; Duarte-Gardea, M.; Henning, J. 2002. Use of hop (*Humulus lupulus*) agricultural by-products for the reduction of aqueous lead (II) environmental health hazards. *Journal of hazardous materials B91*, 95-112.
- ⁽²⁰⁾. Deng, S.; Ting, Y.P. 2005 Fungal Biomass with Grafted Poly (acrylic acid) for enhancement of Cu(II) and Cd(II) Biosorption. *Langmuir*, **21**, 5940-5948.
- ⁽²¹⁾. Yang, J.; Volesky, B. 1999. Cadmium biosorption rate in protonated Sargassum biomass. *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 751-757.
- ⁽²²⁾. Kumar, U. 2006. Agricultural products and by-products as a low cost adsorbent for heavy metal from water and wastewater: A review. *Scientific Research and Essay* **1**, 33-37.
- ⁽²³⁾. Reddad, Z.; Gerente, C.; Andres, Y.; Le Cloirec, P. 2002. Modelling of single and competitive metal adsorption onto a natural polysaccharide. *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 2242-2248.
- ⁽²⁴⁾. Belckacemi, K.; Abatzoglou, N.; Overend, R.P.; Chornet, E. 1991. Phenomenological kinetics of complex systems: mechanistic considerations in the solubilization of hemicelluloses following aqueous/steam treatments. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, 2416-2425.
- ⁽²⁵⁾. Adesola Babarinde, N.A.; Oyebamiji Babalola, J.; Olalekan Sanni, S. 2007. Isotherm and thermodynamic studies of the biosorption of Cd(II) from solution by maize leaf. *Int. J. of Phys. Sci.*, **2**, 2007-211.