

ESTUDIOS CINÉTICOS

E INFLUENCIA DEL pH EN LA BIOSORCIÓN DE Pb (II) Y Cu (II) EN SOLUCIONES ACUOSAS CON BIOMASA DE *Zantedeschia aethiopica*

Por: ¹GELVEZ ORDOÑEZ, Jesús David / ²CÁCERES OSORIO, Eduard

**KINETIC STUDIES AND INFLUENCE
OF pH IN THE BIOSORPTION OF Pb
(II) AND Cu (II) IN AQUEOUS
SOLUTIONS WITH BIOMASS OF
ZANTEDESCHIA AETHIOPICA.**

¹Biólogo. Estudiante Maestría en Ciencias Biológicas, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia - UPTC
Email: jesusdag161@gmail.com

²Microbiólogo. Estudiante Maestría en Ciencias Biológicas, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia - UPTC
microb.edaurd@gmail.com

Recibido: 2 de julio de 2013

Aceptado para publicación: 26 de septiembre de 2013

Tipo: Investigación

RESUMEN

La biosorción surge como una tecnología económica y favorable para el ambiente, empleada para la remoción de contaminantes como metales tóxicos pesados, gracias a algunos grupos funcionales presentes en la biomasa que le confieren la capacidad de atraparlos. El presente estudio evaluó la influencia del pH y la cinética biosorción de plomo y cobre en soluciones sintéticas con biomasa de *Zantedeschia aethiopica*, empleando los modelos de Langergén de primer y pseudoprimer orden y el modelo de Ho de seudosegundo orden. De los valores de pH evaluados, el 3.0 fue el óptimo para la biosorción de plomo con un 98,395 % y el pH 4.0 para el cobre con un 51,85 %, para una concentración inicial de 25 mg/L de cada metal. El mecanismo fue descrito por el modelo cinético de Ho de seudosegundo orden, empleando coeficientes de correlación (Valores de R^2 por encima de 0,99) y los modelos linearizados.

Palabras clave: Metales pesados, Modelo cinético de Langergén, Modelo cinético de Ho, Remoción, Modelos linearizados.

ABSTRACT

Biosorption technology emerges as a favorable economic and environment employed for the removal of toxic contaminants such as heavy metals due to some functional groups present in the biomass that confer capabilities trap contaminants. The present study evaluated the influence of pH and biosorption kinetics of lead and copper in synthetic solutions *Zantedeschia aethiopica* biomass, Langergén models using first-order and pseudo-first order model and pseudo second order Ho. Values of pH tested, pH 3.0 was optimal for a lead biosorption 98.395 % and pH 4.0 for copper biosorption 51.85 % for an initial concentration of 25 mg / L of each metal. The mechanism was described by Ho kinetic model using pseudo second order correlation coefficients (R^2 values higher than 0.99) and linearized models.

Keywords: Heavy metals Langergén kinetic model, kinetic model of Ho, Removal, linearized models

INTRODUCCIÓN

Los metales pesados liberados al ambiente son tóxicos aún en bajas concentraciones y tienden a persistir indefinidamente al acumularse en los diferentes niveles de la red trófica (Volesky, 2003). La contaminación por este tipo de metales tóxicos ocurre de manera global, a través de los procesos militares, industriales, agrícolas y la disposición de residuos (Kumari P. *et al.*, 2005).

En la naturaleza, el plomo es un elemento ubicuo, pero no necesario para los sistemas biológicos (Nriagu J., 1978; Ewers y Schlipköter, 1991). No obstante, durante los últimos 60 años su uso en máquinas, baterías, aditivos para la gasolina, cubiertas de cable, explosivos y munición, así como en la elaboración de pesticidas, pinturas y reactivos analíticos, ha causado una contaminación ambiental en gran medida (Watanabe, 1997; Johnson, 1998). La toxicidad de plomo se debe a la habilidad del Pb^{+2} para interferir con muchas enzimas (Ewers y Schlipköter, 1991). De igual manera, éste causa gran variedad de efectos tóxicos, en los sistemas gastrointestinal, reproductivo, muscular, neurológico, a nivel del comportamiento, además de producir múltiples anomalías genéticas (Johnson, 1998). Adicionalmente, el agua potable puede ser contaminada con plomo debido a la corrosión y percolación de soldaduras de Pb/Sn, asociadas con líneas de cobre que

se emplean en redes de alcantarillado (Subramanian & Connor, 1991).

Teniendo en cuenta los anteriores factores, se puede derivar el gran riesgo de este elemento para la salud y para los ecosistemas, ocasionado además por la irresponsabilidad de tantas industrias que arrojan indiscriminadamente plomo en los residuos de sus procesos. Igualmente, el cobre es un metal pesado, tóxico aún en bajas concentraciones, ya que no es biodegradable tiende a la acumulación a través de la cadena alimenticia y es liberado por fundidoras y aguas residuales domésticas, entre otras fuentes antropogénicas (Volesky B., 2003; ATSDR, 2004).

Para el tratamiento de efluentes, la biosorción surge como alternativa para la descontaminación de aguas con metales pesados, frente a mecanismos tradicionales como la evaporación, la precipitación química, el tratamiento electroquímico y el uso de resinas de intercambio iónico. Éstos, además de ser métodos costosos son ineficientes, en especial cuando hay baja concentración de metales; por tanto, pueden generar restricciones ambientales legales. También se ha determinado que la biosorción es de bajo costo por utilizar biomasa derivada de microorganismos, hongos y plantas, flexible para la aplicación, inocua con el medio ambiente, mejora la calidad del agua residual en lo que respecta a la retención de metales pesados, y tiene remoción eficiente (Yang & Lin, 1998; Hawari & Mulligan, 2006).

De esta manera, la biosorción de Pb (II) y Cu (II) con biomasa de *Zantedeschia aethiopica* puede ser favorable asumiendo los resultados de estudios de remoción de metales pesados y otros contaminantes mediante el cultivo de estas plantas en humedales (Belmont & Metcalfe, 2003; Fernández . *et al.*, 2005; Yan *et al.*, 2011).

Los estudios cinéticos permiten determinar el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio y las tasas de adsorción, que se pueden usar para desarrollar modelos y entender los procesos que influyen la toma de solutos. Estos prototipos permiten examinar los mecanismos que controlan el proceso de biosorción, es decir la transferencia de masa o las reacciones químicas, donde si no se tiene en cuenta la difusión a través del líquido, se pueden identificar tres procesos: transferencia de masa, sorción de iones sobre sitios y difusión intrapartícula (Vilar, *et al.*, 2005; Kalmykova, *et al.*, 2008).

En lo que respecta al pH, quizá es la variable que más influye en el proceso de biosorción, ya que afecta no sólo la disociación de sitios sobre la superficie de la biomasa sino también determina la química de los metales pesados en solución (hidrólisis, reacciones redox, precipitación, complejación por ligandos orgánicos y/o inorgánicos, especiación y viabilidad de la biosorción), y al parecer la capacidad biosortiva de los cationes metálicos aumenta con un incremento en el pH, aunque no en forma lineal; sin embargo a valores de pH elevados se produce precipitación de los metales en forma de hidróxidos, puesto que se alcanza el límite de solubilidad (Schneider *et al.*, 2001; Wang & Chen, 2006). En este contexto, el presente estudio busca formular modelos que permitan describir la cinética del proceso de biosorción de Pb (II) y Cu (II) con biomasa de *Zantedeschia aethiopica* en soluciones acuosas, así como la influencia del pH en dicho procedimiento.

METODOLOGÍA

Material biológico

De acuerdo con lo establecido por Keskinan *et al.*, (2003) y Pavasant *et al.*, (2006), para la obtención de la biomasa se colectaron Plantas de *Zantedeschia aethiopica* en el interior del Campus de la Universidad de Pamplona, sede el Buque, Norte de Santander, Colombia. De éstas se empleó una mezcla del tallo y la hoja, ya que fueron las partes, a partir de las cuales, Fernández N. (2007) obtuvo los mejores porcentajes de remoción. Éstas, se lavaron con agua potable y agua destilada, se cortaron en pedazos pequeños, se secaron en horno a 80 °C, durante 12 horas, se trituraron y tamizaron con malla 10 y 20 para obtener partículas con diámetro entre 850 µm y 2 mm.

Soluciones sintéticas

Se preparó una solución madre de 1 L con una concentración de 1000 mg/L para cada metal con $Pb(NO_3)_2$ y $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ marca Merck, grado analítico. A partir de ésta se hicieron las diluciones para los diferentes ensayos, utilizando agua destilada. A estas soluciones se les hizo ajuste de pH de 3 a 7 con soluciones 0.1 mol/L de HNO_3 y de NaOH.

Todo el material de vidrio utilizado se trató con una solución concentrada de HNO_3 antes de los experimentos, para evitar la posible adsorción de Pb^{2+} en la superficie del material, acorde con lo recomendado por Chen *et al.*, (2012).

Métodos de análisis

La determinación de plomo y cobre en la solución se realizó por espectrofotometría de Absorción Atómica, utilizando un espectrofotómetro Perkin Elmer, modelo AAnalyst 300, lámparas de cátodo hueco de plomo y cobre y una llama aire /acetileno. En lo referente al rango de concentraciones trabajado; para el Plomo se empleó una longitud de onda de 217 nm con un rango lineal hasta 20 mg/L y para el Cobre de 216.5 nm con un rango lineal hasta 20 mg/L. El equipo posee el Software Winlab que permite determinar directamente la concentración de la muestra analizada, previa introducción de los patrones correspondientes para la obtención de la curva de calibración; 1.0, 2.5 y 5.0 mg/L y 9, 20 y 50 mg/L, para plomo y cobre, respectivamente

La técnica de espectrofotometría de Absorción Atómica cuenta con un límite de detección de muestra entre 0.1 y 0.5 mg/L para el Pb (II) (ATSDR, 2005) y entre 1 µg/L y 4 mg/L para el Cu (II) (ATSDR, 2004), que resultan favorables para los niveles de Pb (II) y Cu (II) evaluados en el presente estudio.

Experimentos de biosorción en discontinuo

Se realizaron en Erlenmeyer de 50 mL utilizando un agitador (bioshaker plus de Molecular Methodologies) a 150 rpm y un pH- metro marca Metrohm. Para los experimentos se introdujo la biomasa y luego la solución de metales pesados a la concentración y el pH deseado (Tabla 1), se activó la agitación y se controló el pH de la solución con HNO_3 0.1 N. Una vez transcurrido el tiempo de operación, se filtró desechando el sólido y se guardó el líquido para el posterior análisis de los metales en solución.

Estudios cinéticos y de influencia del pH

El diseño experimental para evaluar estos factores consistió en enfrentar uno a uno los niveles de los factores pH y tiempo como se muestra en la tabla 1. De esta manera, se evaluó la capacidad de sorción por separado para cada metal, variando el tiempo de contacto entre 5, 10, 15, 30, 60, 120, 180 y 240 minutos y el pH entre 2.0, 3.0, 4.0, 5.0 y 6.0, manteniendo constantes los demás parámetros como concentración de biomasa (17.5 g/L, equivalentes a 0.4375 g para el volumen de solución empleado), volumen de solución (25 mL), concentración inicial de metal 100 mg/L y agitación constante a 150 rpm, bajo temperatura ambiente (20 ± 1 °C) (Tabla 1). Los ensayos se hicieron por triplicado.

Tabla 1. Matriz de ensayos para evaluación de la incidencia del pH en el proceso de biosorción y la cinética del mismo.

Ensayo	Tiempo	pH	Ensayo	Tiempo	pH
1	5	2	21	60	2
2	5	3	22	60	3
3	5	4	23	60	4
4	5	5	24	60	5
5	5	6	25	60	6
6	10	2	26	120	2
7	10	3	27	120	3
8	10	4	28	120	4
9	10	5	29	120	5
10	10	6	30	120	6
11	15	2	31	180	2
12	15	3	32	180	3
13	15	4	33	180	4
14	15	5	34	180	5
15	15	6	35	180	6
16	30	2	36	240	2
17	30	3	37	240	3
18	30	4	38	240	4
19	30	5	39	240	5
20	30	6	40	240	6

La eficiencia de remoción de los metales se calculó mediante la siguiente ecuación:

$$\% \text{Remoción} = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \times 100 \quad (\text{Ec. 1})$$

La capacidad de sorción de los metales (q) es la concentración del metal en la biomasa de *Z. aethiopicay*, se calculó de acuerdo al principio de balance de masas, a través de la siguiente expresión:

$$q = \frac{V(C_i - C_f)}{m} \quad (\text{Ec. 2})$$

Donde,

q = cantidad de metal tomado por unidad de masa de la biomasa (mg/g)

V = volumen de solución (mL)

m = masa seca de *Z. aethiopica*

C_i = concentración inicial del metal (mg/L)

C_f = concentración final del metal (mg/L)

El tratamiento estadístico de los datos se hizo con el soporte del software Excel y Statgraphics Centurion XVI V 16.2.04, mediante el ajuste de los datos a los modelos cinéticos linearizados, tomando como referencia el valor de R^2 .

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para determinar la influencia del pH en el proceso de biosorción, así como los modelos cinéticos que describen el proceso se tomaron como referencia las variables respuesta % de remoción y capacidad de sorción.

El equilibrio (q_e) para el Cu (II) y el Pb (II) (Tabla 2) se definió bajo las siguientes condiciones: 240 minutos, pH entre 2.0, 3.0, 4.0, 5.0 y 6.0, concentración de biomasa (17.5 g/L, equivalentes a 0.4375 g para el volumen de solución empleado), volumen de solución (25 mL), concentración inicial de metal 100 mg/L y agitación constante a 150 rpm, bajo temperatura ambiente (20 ± 1 °C).

Tabla 2. Capacidad de sorción en equilibrio para el Cu (II) y el Pb (II)

pH	q_e (mg Pb (II) / g Biomasa)	q_e (mg Cu (II) / g biomasa)
2	5,08	1,30
3	5,52	2,73
4	5,36	2,91
5	5,36	2,74
6	4,46	2,50

Influencia del pH en el proceso de biosorción

La influencia del pH en el proceso de biosorción se determinó a los 240 minutos de reacción (tiempo de equilibrio de reacción), sin diferencias significativas entre los ensayos originales y las 2 réplicas (Figuras 1 a 4)



Figura 1. Efecto del pH sobre el porcentaje de remoción de Pb (II) con biomasa de *Zantedeschia aethiopica*.

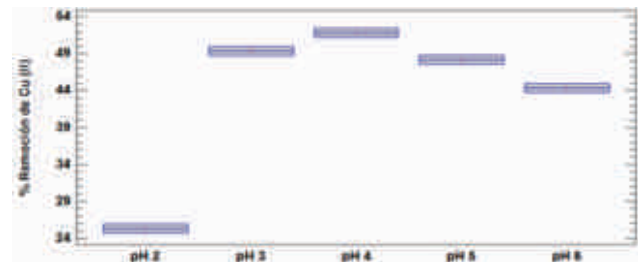


Figura 2. Efecto del pH sobre el porcentaje de remoción de Cu (II) con biomasa de *Zantedeschia aethiopica*.



Figura 3. Efecto del pH sobre la capacidad de sorción de Pb (II) con biomasa de *Zantedeschia aethiopica*.

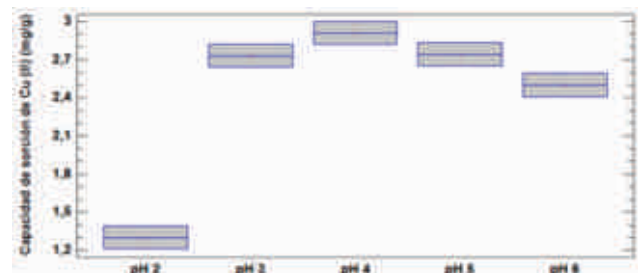


Figura 4. Efecto del pH sobre la capacidad de sorción de Cu (II) con biomasa de *Zantedeschia aethiopica*.

En las Figuras 1 a 4 se puede observar que tanto el porcentaje de remoción de los metales como la capacidad de sorción de la biomasa aumenta al incrementarse el pH de 2 a 4, obteniendo valores máximos de remoción de plomo de 96.57% y 93.73 % a pH 3 y 4 respectivamente, con una capacidad de sorción de 5.52 mg/g de Pb y 5.36 mg/L. Así mismo, se obtuvo una máxima remoción de cobre de 51.85 % a pH 4 con una capacidad de sorción de 2,91 mg/g de Cu. Este valor de pH también fue óptimo para remoción de Pb biomasa derivada de hojas de higuera y de mango; tallo del arroz y fibras de coco (Gupta *et al.*, 2009).

A pH 2, la eficiencia de remoción se vio disminuida debido a que los componentes de la pared celular de la biomasa de *Z. aethiopica* estaban protonados, afectando de forma adversa la capacidad de sorción al impedir la interacción con los cationes metálicos (Cu^{2+} y Pb^{2+}), por efecto de fuerzas de repulsión. Por otra parte, a valores de pH 6, la capacidad de

remoción disminuye por la precipitación del Pb (II) y el Cu (II) en forma de Pb(OH)² y Cu(OH)² (Ucun *et al.*, 2003; Kumar *et al.*, 2006; Kumar *et al.*, 2010; Yuvaraja, 2013).

Estudios cinéticos

Para la evaluación de la cinética se emplearon los modelos de primer orden de Langergen, los de seudoprimer orden de Langergen y los de seudosegundo orden de Ho, todos de forma linearizada, para hacer el análisis de regresión y determinar el ajuste de los datos a estos modelos, graficando los valores como lo muestra la Tabla 3.

MODELO	ECUACIÓN	EJE X	EJE Y
Langergen primer orden	$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - Kt \quad (\text{Ec. 3})$ <p>Q_e= masa adsorbida en el equilibrio (mmol/g). Q_t= masa adsorbida en el tiempo t (mmol/g). K= constante de la tasa de primer orden (min⁻¹)</p>	T	$\ln(Q_e - Q_t)$
Langergen seudoprimer orden	$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_L}{2.303} t \quad (\text{Ec. 4})$ <p>k_L= Tasa constante de Langergen para la adsorción (h⁻¹). q_e= cantidad de ión metálico adsorbido en el equilibrio (mg/g). q_t= cantidad de ión metálico adsorbido (mg/g) en cualquier tiempo dado t (h)</p>	T	$\log(q_e - q_t)$
Ho seudosegundo orden	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{Kq_e^2} + \frac{1}{q_e^2} t \quad (\text{Ec. 5})$ <p>K= tasa constante de reacción de segundo orden para la adsorción (g/mg.h) q_e= cantidad de ión metálico adsorbido en el equilibrio (mg/g). q_t= cantidad de ión metálico adsorbido (mg/g) en cualquier tiempo dado t (h)</p>	T	t/q_t

Tabla 3. Modelos cinéticos empleados (tomados de: Akinbiyi, 2000; Martins, *et al.*, 2006; Miretzky, *et al.*, 2006)

La regresión lineal arrojó los siguientes resultados:

Tabla 4. Parámetros cinéticos para el Pb y el Cu

pH	Modelo	Pb	Cu
		R ²	R ²
2	Langergen primer orden	0,743	0,8132
	Langergen seudo primer orden	0,743	0,8132
	Ho seudosegundo orden	0,9994	0,9952
3	Langergen primer orden	0,8929	0,8146
	Langergen seudo primer orden	0,8929	0,8146
	Ho seudosegundo orden	0,999	0,9997
4	Langergen primer orden	0,9049	0,9284
	Langergen seudo primer orden	0,9049	0,9284
	Ho seudosegundo orden	1	0,9998
5	Langergen primer orden	0,9198	0,9647
	Langergen seudo primer orden	0,9198	0,9647
	Ho seudosegundo orden	1	0,9994
6	Langergen primer orden	0,0721	0,933
	Langergen seudo primer orden	0,0721	0,933
	Ho seudosegundo orden	0,9981	0,9996

Como se puede ver en la Tabla 4, la cinética de adsorción tanto para el Pb como para el Cu se ajustó al modelo de Ho de seudosegundo orden, puesto que su valor de la correlación lineal R² (significativo, todos por encima de 0,99) es superior al de los otros dos modelos. Es decir, que dicho modelo explica en mayor medida la dependencia de la capacidad de toma de metal (q) con respecto al tiempo. Estos resultados

están en consonancia con los obtenidos por diferentes autores empleando biomasa a partir de plantas (Keskinan *et al.*, 2004; Gupta *et al.*, 2009; Lu *et al.*, 2009; Tang *et al.*, 2013).

Como la gráfica de t/qt contra t es lineal, el proceso de biosorción posiblemente corresponde a quimiosorción, de acuerdo con lo referido por Ho *et al.* (1995) (Wankasi *et al.*, 2006).

CONCLUSIONES

Según los resultados, el pH 3.0 fue el óptimo para la biosorción de plomo con 98,395 % y el pH 4.0 para la de cobre con 51,85 %, para una concentración inicial de 25 mg/L de cada metal, ya que en los valores de pH bajos, como pH 2, la biosorción de plomo y cobre se ve reducida por la repulsión que ejercen los iones hidronio [H³⁺] cargados en la biomasa, sobre los cationes metálicos divalentes de plomo y cobre. Mientras a altos valores de pH ocurre precipitación de los metales en forma de hidróxidos. En lo que respecta a la cinética, los datos de biosorción se ajustaron al modelo de Ho de seudosegundo orden, lo cual indica que se presenta una quimiosorción, que implica la formación de enlaces químicos iónicos o covalentes entre la biomasa de *Z. aethiopica* y iones de Cu²⁺ y Pb²⁺ con energías de sorción mayores a 100 kJ/mol. De esta manera, se hace un mayor acercamiento a los procesos químicos comprometidos en los mecanismos de biosorción de metales pesados sobre la biomasa de *Z. aethiopica*.

BIBLIOGRAFÍA

- AKINBIYI, A. 2000. Removal of lead from aqueous solutions by adsorption using peat moss, University Of Regina.
- ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry), 2004. Toxicological profile for Cooper. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service.
- ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry), 2005. Toxicological profile for Lead. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service.
- BELMONT M. & METCALFE C., 2003. Feasibility of using ornamental plants (*Zantedeschia aethiopica*) in subsurface flow treatment wetlands to remove nitrogen, chemical oxygen demand and nonylphenol ethoxylate surfactants—a laboratory-scale study, *Ecological Engineering* 21: 233–247.
- CHEN, C. et al, 2012. Biosorption of cadmium by CO₂-fixing microalga *Scenedesmus obliquus* CNW-N, *Bioresource Technology* 105: 74–80.
- EWERS, U. & SCHLIPKÖTER, H. 1991. Lead, E. Merian (Ed.), *Metals and their compounds in the environment*, VCH, Weinheim (1991), pp. 971–10.
- FERNÁNDEZ N. et al. 2005. Niveles de Metales Pesados en Macrófitas filtradoras en el sistema de humedales de la Universidad de Pamplona. Informe preliminar. Vicerrectoría de investigaciones. 25pp.
- FERNÁNDEZ, N. 2007. Capacidad Biosorbente de *Zantedeschia aethiopica* como Alternativa Biotecnológica para la Remoción de Plomo en Soluciones Acuosas, Universidad de Pamplona, Tesis.
- GUPTA, S. et al. 2009. Kinetic and isotherm modeling of lead (II) sorption onto some waste plant materials. *Chemical Engineering Journal* 148: 226–233.
- HAWARI, A. YMULLIGAN, C. 2006. Biosorption of lead (II), cadmium (II), copper (II) and nickel (II) by anaerobic granular biomass. *Bioresour Technol* 97 (4): 692-700.
- HO, Y. et al. 1995. Batch nickel removal from aqueous solution by Sphagnum moss peat, *Wat. Res* 29 (5): 1327–1332.
- JOHNSON, F. 1998. The genetic effects of environmental lead. *Mutation Research* 410: 123–140.
- KALMYKOVA, Y. et al. 2008. Adsorption of Cd, Cu, Ni, Pb and Zn on Sphagnum peat from solutions with low metal concentrations. *Journal of Hazardous Materials* 410: 123–140.
- KESKINKAN O. et al, 2003. Heavy metal adsorption characteristics of a submerged aquatic plant (*Myriophyllum spicatum*), *Process Biochemistry*, 39: 179-183.
- KESKINKAN, O. et al. 2004. Heavy metal adsorption properties of a submerged aquatic plant (*Ceratophyllum demersum*). *Bioresource Technology* 92: 197–200.
- KUMAR D. et al, 2010. Biosorption of Pb (II) from aqueous solutions using chemically modified *Moringa oleifera* tree leaves, *Chemical Engineering Journal* 162: 626–634.
- KUMAR, Y. et al. 2006. Equilibrium and kinetic studies for the biosorption system of copper (II) ion from aqueous solution using *Tectona grandis* L.f. leaves powder, *Journal of Hazardous Materials B* 137: 1211–1217.
- KUMARI, P. et al. 2005. Arsenic removal from the aqueous system using plant biomass: a bioremediation approach. *J Ind Microbiol Biotechnol* 32: 521–26.
- LU, D. et al. 2009. Removal of Pb (II) using the modified lawn grass: Mechanism, kinetics, equilibrium and thermodynamic studies. *Journal of Hazardous Materials* 166: 239–247.
- MARTINS, B. et al. 2006. Sorption and desorption of Pb²⁺ ions by dead *Sargassum* sp. Biomass. *Biochemical Engineering Journal* 27: 310–314.
- MIRETZKY, P. et al. 2006. Simultaneous heavy metal removal mechanism by dead macrophytes. *Chemosphere* 62 (2): 247–54.
- NRIBAGU, J. 1978. *The biogeochemistry of Pb in the environment*. Elsevier, Amsterdam.
- PAVASANT, P. et al. 2006. Biosorption of Cu²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺, and Zn²⁺ using dried marine green macroalga *Caulerpa lentillifera*. *Bioresource Technology* 97: 2321–2329.
- SCHNEIDER, I. et al. 2001. Biosorption of metals onto plant biomass: exchange adsorption or surface precipitation?, *Int. J. Miner. Process* 62: 111–120.
- SUBBRAMANIAN, K. & CONNOR, J. 1991. Lead contamination of drinking water metals leaching from soldered pipes may pose health hazard. *J Environ Health* 54:29–32.
- TANG, Y. et al. 2013. Removal of lead ions from aqueous solution by the dried aquatic plant, *Lemna perpusilla* Torr. *Journal of Hazardous Materials* 244–245: 603–612.
- UCUN, H. et al. 2003. Biosorption of lead (II) from aqueous solution by cone biomass of *Pinus sylvestris*, *Desalination* 154: 233–238.
- VILAR, V. et al. 2005. Equilibrium and kinetic modelling of Pb²⁺ biosorption by granulated agar extraction algal waste. *Process Biochemistry* 40: 3276–3284.
- VOLESKY, B. 2003. *Sorption and Biosorption*. (ISBN 0-9732983-0-8) BV-Sorbex, Inc. St. Lambert (Montreal), Quebec, Canada, 316 pp.
- WANG, J. & CHEN C. 2006. Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*: A review. *Biotechnology Advances* 24: 427–451.
- WANKASI, D. et al. 2006. Sorption kinetics of Pb²⁺ and Cu²⁺ ions from aqueous solution by Nipah palm (*Nypa fruticans* Wurmb) shoot biomass. *Electronic Journal of Biotechnology* 9(5): 587-592.
- WATANABE, M. 1997. Phytoremediation on the brink of commercialization. *Environ Sci Technol* 31: 182–186.
- YANG, G. & LIN, S. 1998. Removal of Lead from a Silt Loam Soil by Electrokinetic Remediation. *Journal of Hazardous Materials* 58: 285–299.
- YAN, R. et al. 2011. Cadmium and mercury removal from non-point source wastewater by a hybrid bioreactor, *Bioresource Technology* 102: 9927–9932.
- YUVARAJA, G. 2013. Biosorption of Pb(II) from Aqueous Solution by *Solanum melongena* Leaf Powder as a Low-Cost Biosorbent Prepared from Agricultural Waste, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* (2013), <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfb.2013.09.039>.