

ESTUDIO CINÉTICO E ISOTÉRMICO DE LA BIOSORCIÓN DE ZINC (II) Y CADMIO(II) PARA UN SISTEMA MONOMETÁLICO-BIMETÁLICO POR *UNDARIA PINNATIFIDA* SP.

M. Mori C.¹, H. Maldonado G.², E. Guzmán L.³, C. Eyra⁴,
C. Bernardelli⁵, M. Viera⁶, E. Donati⁷

RESUMEN

Se estudió la capacidad de adsorción que tiene el alga marina *Undaria pinnatifida* sp. en la adsorción de los iones metálicos de zinc y cadmio para un sistema individual (monometálico) y en mezclas (bimetálico) de una solución acuosa. Se estudió preliminarmente para este proceso, el tiempo de contacto, pH de la solución y tratamiento del biopolímero. El estudio de la cinética determinó que el comportamiento del sistema de adsorción fue de pseudo segundo orden usando la ecuación de Langergren (concentración inicial 50 mg/L, peso del biopolímero = 0,4g; pH = 3 - 5). El modelamiento no lineal de las isotermas de Langmuir y Freundlich, con el modelo de Langmuir se obtuvo un mejor coeficiente de correlación cercano a la unidad, determinándose que la máxima capacidad de sorción de los iones metales como zinc fue $q_{max} = 44,91$ mg/g y cadmio $q_{max} = 102,38$ mg/g a pH = 4 en un tiempo de contacto de 60 minutos, con el alga sin tratamiento en el sistema monometálico, siendo más eficiente la adsorción para el ion cadmio. Para el sistema bimetálico se empleó dos métodos: el método de las isoconcentraciones que dio a conocer el comportamiento en la adsorción de ambos metales en solución y el método de las concentraciones variables empleando el análisis de regresión del modelo de Langmuir modificado, que dio a conocer los valores de la capacidad máxima de adsorción, siendo para el ion metálico zinc $q_{max} = 0,27$ mmol/g; cadmio $q_{max} = 1,27$ mmol/g y para la adsorción de ambos metales sobre la biomasa $q_{max} = 1,13$ mmol/g.

Palabras clave: Biosorción, cinética, isoterma, zinc, cadmio.

KINETIC AND ISOTHERMAL STUDY OF BIOSORPTION OF ZINC (II) AND CADMIUM (II) FOR A SYSTEM MONOMETALLIC-BIMETALLIC BY *UNDARIA PINNATIFIDA* SP.

ABSTRACT

Adsorption capacity was studied having seaweed *Undaria pinnatifida* sp. in adsorption of metal ions of zinc and cadmium to an individual system (monometallic) and mixtures (bimetal) of an aqueous solution. We studied this process preliminarily, contact time, pH of the biopolymer solution and treatment. The kinetic study of the behavior determined that the adsorption system was pseudo second-order equation using the Langergren (initial concentration 50mg/L, weight = 0,4g biopolymer, pH = 3 - 5). The nonlinear modeling the Langmuir and Freundlich isotherm, the Langmuir model obtained a better correlation coefficient close to unity, determining the maximum sorption capacity of metals such as zinc ions was $q_{max} = 44,91$ mg/g and cadmium $q_{max} = 102,38$ mg/g at pH = 4 at a contact time of 60 minutes, with the alga in untreated monometallic system, being more efficient for the ion adsorption cadmium. For bimetallic systems used two methods, the method disclosed isoconcentrations that the adsorption behavior of both metals in solution and method of varying concentrations employing the regression analysis model modified Langmuir unveiled values of the maximum adsorption capacity, while for the zinc metal ion $q_{max} = 0,27$ mmol/g, cadmium $q_{max} = 1,27$ mmol/g for the adsorption of both metals on biomass $q_{max} = 1,13$ mmol/g.

Key words: Biosorption, kinetic, isotherm, zinc, cadmium.

1 massiel.mori@upch.pe, Química - UPCH

2 hmalonadog@unmsm.edu.pe, Departamento Académico de Química Analítica, FQIQ - UNMSM

3 eguzmanl@unmsm.edu.pe, Departamento Académico de Química Inorgánica, FQIQ - UNMSM

4 Centro Nacional Patagónico (CONICET), Puerto Madryn. Argentina

5 Centro Nacional Patagónico (CONICET), Puerto Madryn. Argentina.

6 Centro Nacional Patagónico (CONICET), Puerto Madryn. Argentina.

7 Centro de Investigación y Desarrollo en Fermentaciones Industriales (CCT La Plata-CONICET, UNLP), Facultad de Ciencias Exactas, La Plata. Argentina.

I. INTRODUCCIÓN

Las actividades industriales han contribuido al incremento de contenido de diversos metales bajo su forma iónica que son descargados a ríos y mares, debido a los grandes volúmenes de efluentes contaminantes con metales tóxicos tales como cadmio, cobre, plomo, cromo y zinc¹. Los metales como zinc y cadmio han estado siempre vinculados, debido a su fuente natural. La extracción de zinc generalmente arrastra menas de cadmio que son encontradas como impurezas constituyendo una gran fuente de contaminación de ambos metales^{2,3}. El cadmio es considerado por los ambientalistas como uno de los metales más tóxicos encontrados en el medio ambiente. La mayor fuente de liberación del cadmio al medio ambiente a través de las aguas residuales se debe a industrias como la galvanoplastia, fundiciones, aleaciones, pigmentos, plásticos, pilas, fotografías, minería, procesos de refinación, etc^{1,4}. El zinc, sin embargo, no es un elemento altamente tóxico; es un elemento esencial para los animales y los seres humanos debido a su participación en el metabolismo de proteínas, ácidos nucleicos y en el funcionamiento del sistema inmunológico. Sin embargo, es tóxico para los seres humanos a niveles de 100-500 mg/día^{1,5}; provoca daño al hígado, riñón y páncreas e incluso efectos carcinogénicos. Por todas estas razones, se ha intensificado la búsqueda de numerosos métodos con el fin de remover los metales pesados de aguas residuales. Estos incluyen métodos fisicoquímicos, entre los que destacan: precipitación, electro-deposición, ósmosis reversa, adsorción, filtración, ultracentrifugación, resinas de intercambio iónico, etc⁶. Desafortunadamente, dichos métodos no son efectivos en concentraciones de 1 a 100 mg/L del metal en solución, tornándose altamente costoso y de bajo rendimiento a condiciones reales^{1,5,7}.

La biosorción se fundamenta en la propiedad que tienen los materiales biológicos en

acumular metales pesados presentes en aguas residuales hacia la superficie del material.

Este innovativo proceso utiliza biomateriales, tales como algas marinas, hongos y residuos provenientes de procesos industriales o biológicos, que tienen bajo costo y que son abundantes en la naturaleza^{8,9,10}. Recientes investigaciones han mostrado que las especies de algas marinas poseen gran capacidad de adsorción para un amplio rango de metales pesados en su forma iónica. Se encontró que las algas pardas son biosorbentes muy eficaces similares a las resinas de intercambio iónico comercial y su disponibilidad en cantidades casi ilimitadas en el mar¹¹. El alga parda *Undaria pinnatifida* (Harvey) Suringar (Laminariales, *Phaeophyta*) es originaria de las costas de Japón, Corea y China donde es cultivada para el consumo humano; se trata de una especie altamente invasora que ha sido introducida en diferentes áreas costeras del mundo en forma accidental, como también intencionalmente con fines de cultivo¹².

El proceso de biosorción es estudiado para un sistema monometálico y multimetálico. El estudio en un sistema monometálico es importante porque proporciona información sobre la adsorción individual de diferentes especies metálicas con distintos tipos de biosorbentes; asimismo, también es necesario la elaboración de modelos matemáticos que cuantifiquen los sistemas con más de un metal; la determinación de las constantes en este último caso es más compleja, puesto que se debe tener en cuenta la posible competencia entre los metales existentes en la solución por los sitios activos de la superficie de la biomasa¹³. Por lo tanto, es esencial estudiar el efecto que tiene la presencia de una especie metálica, porque podría interferir potencialmente en la adsorción del metal de interés. De esta manera, se podría determinar qué biomasa es mejor para solventar cada uno de los problemas que se pueda presentar en un determinado efluente contaminado¹³.

II. PARTE EXPERIMENTAL

1. Manipulación del material biológico

El material biológico "*Undaria pinnatifida*", un alga marrón, fue cultivada y recolectada en las costas del sur en Argentina (Patagonia), durante los meses de enero y febrero. El alga consta de dos partes: las hojas y los esporangios; estas dos partes del alga fueron separadas, cortadas, lavadas en agua destilada y secadas en una estufa entre 50 - 60°C (Modelo, CIENTIFICA CENTRA S.A), por un periodo de 48 horas. Se trituró en una picadora automática (Modelo 33190 T2, MOULINEX DINAMATIC) y se tamizó en una fracción de tamaño entre 10 y 16 mallas.

2. Estudio de la cinética de adsorción

Las experiencias realizadas se hicieron por triplicado, utilizando las dos partes del alga (las hojas y esporangios). Se pesó 0,4 gramos del alga en 100 mL de solución del metal de 50 mg/L. Se mantuvo en agitación a 160 rpm durante 60 minutos a 30°C ajustando el pH a 3,4 y 5 (Modelo 05015-58, COLE PARMER) para cada sistema. Finalmente, se tomó alícuotas de 3 mL de la solución remanente del metal en diferentes intervalos de tiempo. Se analizó las concentraciones finales del metal en solución empleando el equipo de absorción atómica (Modelo AA6650, Shimadzu Japón). Para calcular la cantidad del metal adsorbido y las constantes cinéticas se empleó la ecuación del balance de masa y la ecuación de Langergren linealizado, respectivamente:

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{w} \quad (1)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e} + \frac{t}{q_e} \quad (2)$$

Donde C_0 y C_e son las concentraciones iniciales y en el equilibrio del ion metálico en solución (mg/L), q_e y q_t son las cantidades adsorbidas del ion metálico sobre el

biosorbente en el equilibrio y en algún tiempo t (mg/g), respectivamente, k_2 la constante cinética de segundo orden (g/mg. min⁻¹) y w el peso (g) del biopolímero.

3. Estudio de las isotermas de adsorción

Sistema Monometálico

Se pesó 0,2 g de la biomasa (Modelo AS20, OHAUS) y se adicionó en cada matraz soluciones de diferentes concentraciones dentro de un rango de 25 - 400 mg/L de cada metal, ajustando a pH 4. Se mantuvo en agitación constante a 160 rpm (SHAKER PRO VICKING) por 1 hora a 30°C, luego se tomó una alícuota de la solución sobrenadante y mediante lecturas de absorción atómica se midió las concentraciones finales del metal en el equilibrio.

Sistema Bimetálico (Método de las isoconcentraciones variables)

Este procedimiento consiste en mantener constante la concentración de un metal variando la concentración del otro metal en una misma solución. Se prepararon soluciones de $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ y $3CdSO_4 \cdot 8H_2O$ en un rango de 25 - 400 mg/L.

Sistema Bimetálico (Método de las concentraciones variables)

Para obtener los datos de equilibrio del proceso de biosorción para una mezcla binaria de los iones de zinc y cadmio usando la biomasa, los experimentos fueron realizados por triplicado a pH 4. La concentración inicial de la mezcla binaria fue determinado en el rango de 0,5 - 6 mmol, usando 0,2 g de biomasa sin tratamiento manteniendo una agitación constante de 160 rpm durante 60 minutos a 30°C. Terminado el proceso, la fase líquida fue separada del biosorbente usando una membrana Millipore de 0,45µm. La concentración inicial y en el equilibrio de los iones metálicos fue determinada usando el espectrofotómetro de absorción atómica. El modelo de Langmuir modificado para un sistema multimetálico es

el más usado para el ajuste de los datos de equilibrio y está representado de la siguiente manera:

$$q_{e1} = \frac{q_{max} \cdot C_{e1} \cdot b_1}{1 + b_1 \cdot C_{e1} + b_2 \cdot C_{e2}} \quad (3)$$

$$q_{e2} = \frac{q_{max} \cdot C_{e2} \cdot b_2}{1 + b_1 \cdot C_{e1} + b_2 \cdot C_{e2}} \quad (4)$$

$$q_{total} = \frac{q_{max} \cdot (C_{e1} \cdot b_1 + C_{e2} \cdot b_2)}{1 + b_1 \cdot C_{e1} + b_2 \cdot C_{e2}} \quad (5)$$

Donde: q_{e1} y q_{e2} , son respectivamente la cantidad de especies metálicas 1 y 2 adsorbidos al equilibrio ($mmol \cdot g^{-1}$), q_{max} es la capacidad máxima de sorción del adsorbente (mg/g), q_{total} es el total o la suma de ambos metales adsorbido ($mmol \cdot g^{-1}$), b_1 y b_2 son las constantes de afinidad ($L \cdot mmol^{-1}$) del bioadsorbente para el metal 1 y 2, respectivamente.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

1. Cinética de adsorción

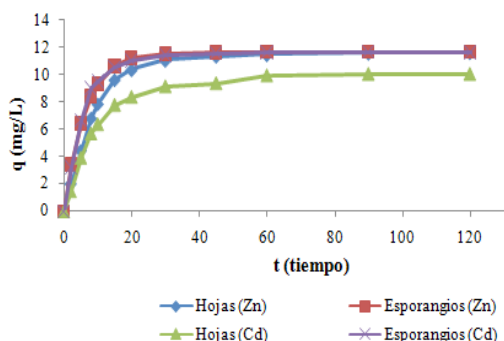


Figura N.º 1. Cinética de adsorción para los metales zinc y cadmio a pH 4.

La figura 1 muestra dos etapas en la adsorción. La primera es rápida durante los primeros 30 minutos, debido a que inicialmente los sitios activos de la superficie de la biomasa se encuentran mayormente disponibles; además, la alta concentración inicial del ion metálico incrementa las colisiones entre este y las partículas del biosorbente. La segunda etapa es lenta hasta alcanzar la saturación del biopolímero por los metales de la solución; esto es porque sólo quedan algunos sitios libres disponibles que son difícilmente ocupados por el metal y la heterogeneidad de la superficie del adsorbente, ya que no todos los grupos activos se encuentran expuestos en la superficie sino también existen grupos activos entre las imperfecciones superficiales. La especiación química del metal desempeña el rol más importante en el proceso³, el cual mantiene al metal en su forma iónica, debido al pH de la solución. En nuestro estudio se encontró que a pH 4 la adsorción se favorece, mientras que a pH menores o mayores, la adsorción disminuye. A $pH < 4$, la concentración de H^+ se incrementa aumentando la competencia del ion metálico con los H^+ por los sitios de adsorción del biopolímero. Mientras que a $pH > 4$ la concentración de los iones OH^- precipitan al metal como hidróxido, disminuyendo la adsorción.

En la tabla 1 se observa las constantes cinéticas de ambos metales y el coeficiente de correlación cercano a la unidad; esto demuestra que la adsorción es una ecuación de pseudo segundo orden, y que el posible mecanismo de adsorción podría estar definido por la quimiosorción.

Tabla N.º 1. Resultados de las constantes de la linealización de la ecuación de Langergren.

Metal	pH	Hojas sin tratamiento		Esporangios sin tratamiento	
		Pseudo-segundo orden	R_2^2	Pseudo-segundo orden	R_2^2
		k_2		k_2	
Zinc	4	1.60×10^{-2}	0.9981	3.45×10^{-2}	0.9986
Cadmio	4	1.47×10^{-2}	0.9943	3.30×10^{-2}	0.9987

2. Isotermas de adsorción

Sistema Monometálico

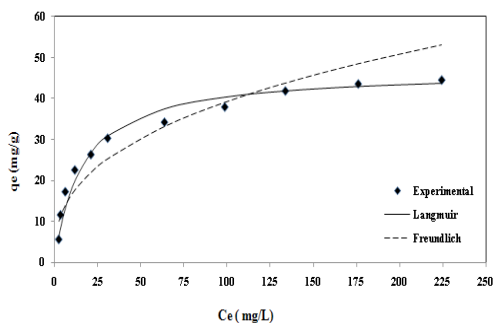


Figura N.º 2: Isoterma de adsorción de zinc (II) por *Undaria pinnatifida s.p* (30°C ; pH 4)

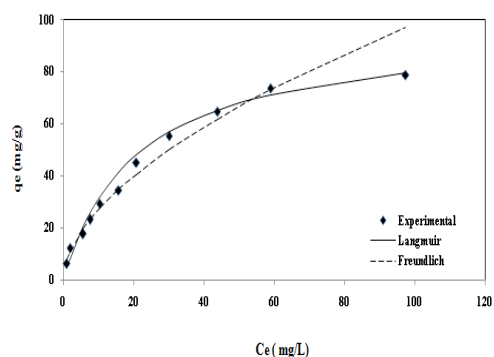


Figura 3: Isoterma de adsorción de cadmio(II) por *Undaria pinnatifida s.p* (30°C ; pH 4).

En las Figuras N.º 2 y N.º 3 muestran los valores obtenidos del equilibrio de adsorción de ambos metales para un ajuste no lineal de los modelos de Langmuir y Freundlich respectivamente.

Las tablas 2 y 3 muestran los resultados del ajuste lineal y no lineal de los datos experimentales de ambos metales con los modelos de Langmuir y Freundlich.

Se observa que los valores del coeficiente de correlación (R^2) es más cercano a la unidad para el ajuste no lineal en el modelo de Langmuir, en ambos metales.

En el modelo de Langmuir la capacidad máxima de adsorción (q_{max}) para cadmio resulto ser más favorable que para zinc. Sin embargo, el valor del coeficiente de afinidad (b) en el cadmio resulto ser menor que en el zinc.

De acuerdo a este resultado, el proceso de adsorción sigue el modelo de la isoterma de Langmuir donde la adsorción ocurre en sitios localizados sobre una superficie y cada sitio puede retener una sola molécula adsorbida formando una monocapa; la energía de adsorción es la misma en todos los sitios de unión y no existe interacción entre las especies adsorbidas¹⁰.

Finalmente, un proceso de adsorción deseado es cuando se obtienen valores altos de q_{max} y b . Un alto valor de b indica una gran afinidad que refleja una fuerte pendiente inicial en el sistema.

$$q_e = \frac{b \cdot q_{max} \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (6)$$

Donde q_{max} indica la capacidad máxima de adsorción del ión metálico por el biosorbente (mg/g), b indica la afinidad del biosorbente por el metal (L/mg), C_e es la concentración del ion metálico en el equilibrio.

La isoterma de Freundlich es una ecuación empírica, asume que la energía de adsorción en la superficie es heterogénea, es decir que la energía no es la misma en todos los pun-

Tabla N.º 2. Análisis estadísticos y ajuste de parámetros de la isoterma de Langmuir para los metales Zinc (II) y Cadmio (II) (pH=4; T=30°C)

Metal	q_{max}	b	R^2	q_{max}	b	R^2
	(mg/g)	(L/mg)		(mg/g)	(L/mg)	
	Modelo no-lineal			Modelo lineal		
Zn	44.91	0.0773	0.9973	46.94	0.0631	0.9898
Cd	102.38	0.0381	0.9898	96.15	0.0471	0.9729

Tabla N.º 3. Ajuste de parámetros de la isoterma de Freundlich para los metales Zinc (II) y Cadmio (II) (pH=4; T=30°C)

Metal	K_f	n	R^2	K_f	n	R^2
	(mg/g)			(mg/g)		
	Modelo no-lineal			Modelo lineal		
Zn	9.90	0.28	0.9877	7.31	2.67	0.8565
Cd	9.93	0.47	0.9662	7.34	1.77	0.9620

tos de la superficie del adsorbente, además pueden existir algunas interacciones entre las moléculas adsorbidas.

El éxito del modelo depende de la forma de la isoterma, cuando el coeficiente n es mayor que 1, la isoterma es favorable y cuanto más elevado sea el coeficiente n, más favorable será la isoterma (Tabla N.º 2)

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (7)$$

Donde K_f (mg/g) y n son las constantes de Freundlich relacionado a la capacidad de adsorción y a la intensidad de adsorción del biosorbente por el metal.

Sistema bimetálico

Métodos de las Isoconcentraciones

Las figuras 4 y 5 muestran que la adsorción de zinc afecta la adsorción de cadmio; sin embargo, en las figuras 6 y 7, la adsorción de cadmio tiene un efecto más relevante sobre la adsorción de zinc. Esto se debe a que el radio iónico del cadmio es mayor que el del zinc; por tanto, éste es desplazado con mayor facilidad, permitiendo que el ion cadmio pueda unirse mejor a los sitios activos sobre la superficie de la biomasa.

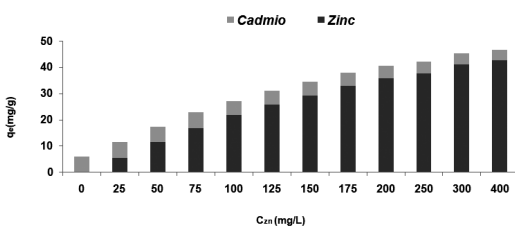


Figura N.º 4. Isoconcentración para una concentración variable de zinc y cadmio constante a 25 ppm. Capacidad de sorción Vs. Concentración de zinc en el equilibrio

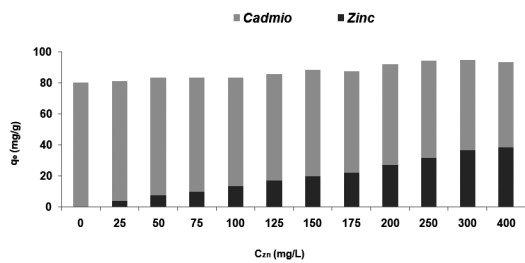


Figura N.º 5. Isoconcentración para una concentración variable de zinc y cadmio constante a 400 ppm. Capacidad de sorción Vs. Concentración de zinc en el equilibrio

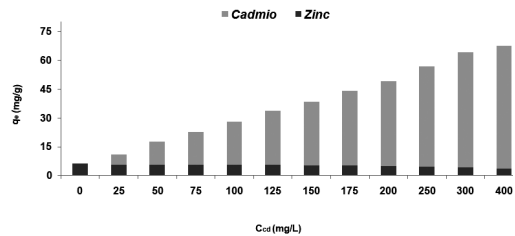


Figura N.º 6. Isoconcentración para una concentración variable de cadmio y zinc constante a 25 ppm.

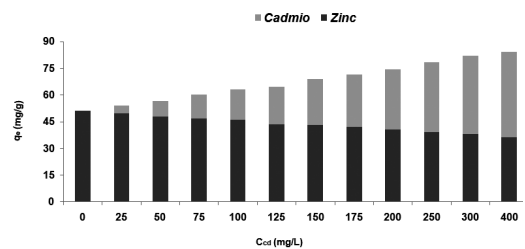


Figura N.º 7. Isoconcentración para una concentración variable de cadmio y zinc constante a 400 ppm. Capacidad de sorción Vs. Concentración de cadmio en el equilibrio

Métodos de las concentraciones variables

Los datos experimentales obtenidos del proceso de biosorción para una mezcla binaria de zinc y cadmio por *Undaria pinnatifida* a temperatura de 30°C y pH 4 ha sido ajustado usando el modelo de la isoterma de Lang-

muir modificado para un sistema competitivo, tal como se muestra en la tabla 4.

Tabla N.º 4. Isotherma de adsorción de Langmuir modificado para un sistema bimetálico zinc- cadmio.

Metal	q_{\max} (mmol/g)	b_1 (L/mmol)	b_2 (L/mmol)
Zn	0.27	9.92	-6.41
Cd	1.27	2.35	1.00
Zn-Cd	1.13	-0.8253	1.0911

En esta tabla se observa que la capacidad máxima de adsorción para cadmio ($q_{\max \text{ Cd}} = 1,27$ mmol/g) resultó ser cuatro veces mayor con respecto a zinc ($q_{\max \text{ Zn}} = 0,27$ mmol/g), permitiendo una rápida recuperación de este metal.

Los parámetros b_1 y b_2 indica la afinidad de la biomasa para los dos iones metálicos; mientras mayor sea el valor, mayor será la afinidad de la biomasa por el metal. Las constantes de afinidad b_1 y b_2 del alga muestran valores negativos en b_2 para zinc y b_1 para Zn-Cd; un valor negativo podría ser interpretado como la magnitud del decremento en "y" por cada unidad de aumento en "x".

IV. CONCLUSIONES

El estudio cinético de adsorción resultó ser pseudo segundo orden, estableciendo un posible mecanismo de quimisorción.

Se establece el rango de pH 4 como óptimo. El tiempo suficiente de contacto del metal con la biomasa para alcanzar el equilibrio fue de 30 minutos.

El modelamiento matemático nos demuestra que la isoterma de Langmuir ($R^2= 0,9961$) para un ajuste no lineal se ajusta mejor a los resultados experimentales en la adsorción del zinc con respecto al modelo de Freundlich ($R^2=0,8665$).

El modelamiento matemático nos demuestra que la isoterma de Freundlich ($R^2= 0,9780$) para un ajuste no lineal es ligeramente mejor

a los resultados experimentales en la adsorción del cadmio con respecto al modelo de Langmuir ($R^2= 0,9729$).

El ajuste no lineal de los datos experimentales de zinc y cadmio se ajusta mejor a la isoterma de Langmuir que a la de Freundlich, porque el sistema alcanza el equilibrio.

Para un sistema no lineal la capacidad máxima de adsorción para cadmio 102,38 y para zinc 44,91 mg/g. con el modelo Langmuir.

Para un sistema lineal la capacidad de adsorción para cadmio 96,15 mg/g y para zinc 46,94mg/g con el modelo Langmuir.

En el estudio de bimetálico, el ion cadmio tuvo un importante efecto relevante sobre adsorción de zinc, mientras que el zinc no afectó en gran medida la adsorción de cadmio.

V. AGRADECIMIENTO

Los autores agradecen a la Red Iberoamericana de Bioprocesos para la Remediación y Reducción de la Contaminación ambiental (BIORECA), CYTED y al Centro de Investigación y Desarrollo de Fermentaciones Industriales (CINDEFI, CONICET-UNLP) ubicado en la Facultad de Ciencias y Exactas de la Universidad nacional de La Plata-Argentina.

VI. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Aderval S. Luna, André L.H. Costa, Antonio Carlos A. da Costa, Cristiane A. Henriques. (2010) Competitive biosorption of cadmium (II) and zinc (II) ions from binary systems by *Sargassum filipendula* sp. Original Research Article Bioresource Technology 101, 5104-5111.
- [2] M. Horsfall Jr., A. Abia, (2003) Water Res. 37, 4913-23.
- [3] Abel E. Navarro, Karim P. Ramos, Karol Campos, Holger J. Maldonado (2006) Elucidación del efecto del pH en la adsorción de metales pesados

- mediante biopolímeros naturales: Cationes divalentes y superficies activas. *Revista Iberoamericana de Polímeros* 7, 113-126.
- [4] Tsezos, M., (2001) Biosorption of metals. The experience accumulated and the outlook for technology development. *Hydrometallurgy* 59, 241–243.
- [5] Volesky, B., Holan, Z.R., (1995) Biosorption of heavy metals. *Biotechnol. Prog.* 11, 235–250.
- [6] M. R. Fagundes-Klen, P. Ferri, T.D. Martins, C.R.G. Tavares, E.A. Silva. (2007) Equilibrium study of the binary of cadmium-zinc ions biosorption by the *Sargassum filipendula* species using adsorption isotherms models and neural network. *Biochemical Engineering Journal* 34, 136-146.
- [7] Norma A. Cuizano y Abel E. Navarro. (2008) Biosorción de metales pesados por algas marinas: posible solución a la contaminación a bajas concentraciones. *Real Sociedad Española de Química* 104(2), 120-125.
- [8] Benguella, B., Benaissa, C. (2002) Cadmium removal from aqueous solutions by chitin: kinetic and equilibrium studies. *Water Res.* 36, 2463–2474.
- [9] Holan, Z.R., Volesky, B., Prasetyo, I. (1993) Biosorption of cadmium by biomass of marine algae. *Biotechnol. Bioeng.* 41, 819–825.
- [10] Volesky, B., May-Phillips, H.A. (1995) Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*. *Appl. Microbiol. Biotechnol* 42, 797–806.
- [11] Yinghui Liua, Qilin Cao, Fang Luo, Ji Chen. (2009) Biosorption of Cd²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺ and Zn²⁺ ions from aqueous solutions by pretreated biomass of brown algae. *Journal of Hazardous Materials* 163, 931–938.
- [12] Juan P. Martín y Ricardo Bastida. (2008) El alga invasora *Undaria pinnatifida* (Harvey) Suringar en la Ría Deseado (Patagonia austral, Argentina): ciclo del esporofito y factores ambientales determinantes de su distribución. *Revista de Biología Marina y Oceanografía* 43(2), 335-344.
- [13] E. Romera, F. Gonzales, A. Ballester, M.L. Blázquez y J.A. Muñoz. (2003) Equilibrios químicos de bioadsorción. *Revista de metalurgia* 43, 29-41