

“Caracterización de la cáscara de naranja para su uso como material bioadsorbente.”

Martha Lucía Pinzón-Bedoya^{1*}, Angélica María Cardona Tamayo¹.

¹Grupo de Investigación en Tecnologías Verdes (GTV)

Instituto de Investigación en producción Verde (IPV), Universidad de Pamplona, Sede Villa del Rosario, Norte de Santander, Colombia. Teléfono: +57 (7) 570 38 37 E-mail:

mlpinzon@unipamplona.edu.co

*correspondencia e-mail: mlpinzon@unipamplona.edu.co, marthaluciapinzon@gmail.com

RESUMEN

En este trabajo se presentan los resultados obtenidos en la caracterización de la cáscara de naranja como material bioadsorbente para el atrapamiento de iones Cr^{3+} presentes a bajas concentraciones en disolución acuosa. Este residuo corresponde a un subproducto agrícola abundante en Colombia, específicamente en la región Norte Santandereana. La caracterización consistió en la realización de análisis elemental para la cuantificación de %C,%H,% N, %S y contenido de cenizas; capacidad de intercambio catiónico, CIC; poder calorífico [kJ/kg]; y presencia de elementos metálicos tales como Na, Ca, Mg, K, Fe y Cr. Después de realizado el análisis elemental, se identificaron los grupos activos presentes en la superficie del sólido adsorbente, por espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR). Esta identificación se realizó antes y después del proceso de adsorción, con el objeto de establecer la participación en el atrapamiento de los iones cromo presentes en disolución acuosa, por parte de algunos de los grupos activos identificados. Los resultados obtenidos muestran que las cáscaras de naranja presentan bajo contenido de cenizas, están exentas de azufre y de cromo y poseen un alto poder calorífico. Todo ello conduce a la postulación de este residuo agrícola, abundante, típico y de bajo costo, como un posible material bioadsorbente.

PALABRAS CLAVES:

Material bioadsorbente, Iones cromo, Análisis elemental, Capacidad de intercambio catiónico, Grupos funcionales.

ABSTRACT

In this work the results presented were obtained from the characterization of the orange peel as a bioadsorbent material for the uptake of ions Cr^{3+} presented in low concentrations in aqueous dissolution. This residual corresponds to an abundant agricultural by-product in Colombia, specifically in Norte de Santander Region. The characterization consisted on the realization of elementary analysis for the quantification of %C,%H,% N,% S and content of ash; capacity of cationic interchange, CIC; calorific capacity [kJ/kg]; and presence of metallic elements such as Na, Ca, Mg, K, Faith and Cr.

After having carried out the elementary analysis, the presence of present active groups were identified in the surface of the solid adsorbent, through Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). This identification was carried out before and after the adsorption process, in order to establishing the participation in the uptake of ions Chromium presented in aqueous dissolution on the part of some of the identified active groups. The obtained results show that the orange peels present contained low ash content, they are exempt of sulfur and of chromium and as well as their high calorific power. Everything leads to the postulation of this agricultural, abundant, typical residual and of low cost, as a possible bioadsorbent material.

KEY WORDS: Bioadsorbent material, Ions chromium, Elementary analysis, Capacity of cationic interchange, Functional groups.

INTRODUCCIÓN

En los últimos años ha habido un aumento progresivo de la presencia de metales pesados en aguas residuales, como consecuencia del incremento en la utilización de algunos de ellos en los procesos de manufactura. Lo anterior es motivo de preocupación a nivel mundial, debido no solo a sus propiedades tóxicas. Estos metales pueden causar daños severos a los seres vivos porque son no-biodegradables, tóxicos y tienen un efecto carcinogénico probable. El cromo al igual que la mayoría de los metales pesados, puede ser absorbido fácilmente por los vegetales, de donde a través de la cadena trófica pasa a los animales y al hombre.

Los métodos convencionales para el tratamiento de aguas residuales con bajas concentraciones de metales pesados en estado iónico (VOLESKY et al, 1990; BASSO et al, 2002), resultan extremadamente costosos. Razón por la cual surgen tecnologías que buscan métodos alternativos. Dentro de estas se encuentra la bioadsorción, la cual promueve el uso de materiales naturales renovables de bajo costo que posean características adecuadas como materiales biosorbentes (TIWARI et al, 1998). Entre los materiales que presentan una adecuada capacidad de adsorción se pueden mencionar entre otros, el bagazo de la caña de azúcar (AL-ASHEH et al, 2000), la corteza de plátano (AOYAMA et al, 2000), la cáscara de arroz (FENG QINGGE et al, 2004), la fibra de coco (NAMASIVAYAM y KADIRVELU, 1999; KADIRVELU y NAMASIVAYAM, 2003), así como también las

hojas muertas de *Posidonia oceánica* (PINZÓN-BEDOYA, 2005) y algas pardas como *Sargassum sp.* (HIGUERA et al, 2005).

Las paredes celulares de los materiales bioadsorbentes contienen polisacáridos, proteínas y lípidos, y, por tanto, numerosos grupos funcionales capaces de enlazar metales pesados en la superficie de estos. Entre los grupos funcionales presentes se pueden mencionar los grupos amino, carboxílico, hidroxílico, fosfato y tiol que difieren en su afinidad y especificidad respecto a la susceptibilidad para unirse a los diferentes iones metálicos (GHIMIRE et al, 2003). No obstante su identificación, se debe tener en cuenta que el contenido en grupos funcionales en el material bioadsorbente, puede ser diferente dependiendo de la especie, la textura (joven o vieja), el período estival, la zona geográfica, etc.

El objetivo de este trabajo de investigación es la caracterización del sólido bioadsorbente, cáscara de naranja, escogido para el proceso de atrapamiento de iones Cr^{3+} presentes en disolución acuosa, del cual ya se tiene conocimiento de su potencial aplicación como bioadsorbente de iones de plomo (ZHEXIAN et al, 2006) y de colorantes (ANNADURAI et al, 2002, PEREZ-MARIN et al, 2007). Los residuos de naranja tales como la cáscara, contienen celulosa, pectina, hemilcelulosa y otros compuestos de bajo peso molecular como limoneno. Poseen, por tanto, grupos funcionales activos como los carboxilo de las pectinas y los hidroxilos de la celulosa, susceptibles de unirse a los iones metálicos en disolución (GHIMIRE et al, 2003).

Este residuo corresponde a un subproducto agrícola abundante en nuestro país y específicamente en la región Norte Santandereana. A fin de complementar los

estudios de caracterización del mismo, se llevaron cabo las siguientes valoraciones: análisis elemental, capacidad de intercambio catiónico, poder calorífico y presencia de elementos metálicos. Además se estudió la presencia de grupos activos por espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR). La variación en las bandas de absorción de los espectros FTIR correspondientes al material adsorbente antes y después del contacto con el ion metálico de interés, revela los grupos funcionales que intervienen en el proceso de adsorción (BUCZEK et al, 1999; BROWN et al, 2001; CARVALHO et al, 2001).

MATERIALES Y MÉTODOS

El material bioadsorbente, recolectado en cantidad suficiente, fue sometido a través de las siguientes etapas a su adecuación y tratamiento para proceder a su adecuada caracterización:

SELECCIÓN: Esta operación se hizo teniendo en cuenta como requisito el mejor estado de las mismas, para evitar su pronta descomposición y garantizar una operación de secado con material en condiciones adecuadas.

LIMPIEZA: El material vegetal se sometió a lavado con abundante agua, para eliminar impurezas y compuestos solubles (taninos, resinas azucaro reductoras y agentes colorantes). Posteriormente se cortó en trozos pequeños con el fin de hacer más fácil las posteriores etapas de secado y reducción por tamaños del mismo.

OPERACIÓN DE SECADO: Una vez limpias las cáscaras de naranja, estas se secaron en estufa a una temperatura de 100-105°C durante 24 horas hasta peso constante.

OPERACIÓN DE REDUCCIÓN Y CLASIFICACIÓN POR TAMAÑOS

Para la reducción del tamaño del material, este se sometió a la operación de molienda en un molino de cuchillas, modelo M-12, con un disco de abertura de 4,5mm y una velocidad de rotación de 1700 rpm. La clasificación se realizó mediante una serie de tamices, donde se seleccionaron los siguientes tamaños $\Phi \leq 0,600\text{mm}$, $\Phi \leq 0,425\text{ mm}$, $\Phi \leq 0,300\text{ mm}$, correspondiendo a mallas # 30,40 y 50, según Norma ASTM, respectivamente. El material utilizado para todos los ensayos

de caracterización correspondió a la fracción comprendida entre 0,300 mm y 0,425 mm.

CARACTERIZACIÓN DE LA BIOMASA

Una vez preparado el material bioadsorbente se procedió a la caracterización del mismo. Esta caracterización consistió en la determinación del análisis elemental de la biomasa, el contenido de poder calorífico y azufre, la capacidad de intercambio cationico, CIC, los espectros de infrarrojo con transformada de Fourier, FTIR, y la determinación de algunos elementos metálicos. Los análisis de espectroscopía al igual que la cuantificación del % de C, H y N, se realizaron en el Laboratorio de Química Orgánica de la Universidad Rovira i Virgili (España). El contenido de cenizas del sólido se determinó mediante calcinación en una mufla a 900°C y la determinación del poder calorífico y contenido de azufre mediante el Método Bomba Calorimétrica a temperatura y volumen constante, usando el Calorímetro Parr 126-Parr 1760. La determinación de CIC se determino mediante el método del acetato de amonio. La presencia de Na, Ca, Mg, K y Cr se determinó por espectrofotometría de absorción atómica, Perkin Elmer Analyst 300, previa digestión de la muestra con agua regia en condiciones de reflujo. Para llevar a cabo la determinación de los espectros FTIR, las muestras fueron sometidas a un proceso de secado a 50-60°C, las cuales una vez exentas de humedad se encapsularon en discos de bromuro potásico. Dichos discos se analizaron en un espectrofotómetro de infrarrojo Perkin-Elmer modelo 16 F PC. El rango de frecuencias empleado fue el comprendido entre 200 y 4000 cm^{-1} .

RESULTADOS OBTENIDOS

La determinación del análisis elemental de la biomasa se realizó por triplicado y sus resultados se muestran en la Figura 1.

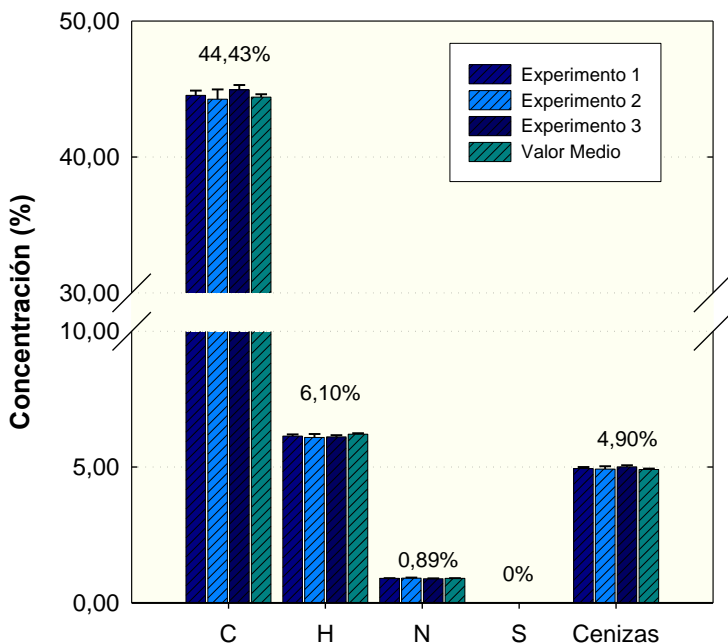


Figura 1. Análisis elemental del material bioadsorbente.

A título comparativo, en la Tabla 1 se muestra el contenido en C, H, N y cenizas de algunos materiales residuales del sureste español (SOLER et al, 1981; PINZÓN-BEDOYA M.L., 2005, PÉREZ CAMACHO, 2003), lo cual permite a su vez analizar los resultados obtenidos con el material bioadsorbente utilizado en el presente trabajo de investigación*. En ella se aprecia que el valor promedio del análisis elemental de la cáscara de naranja es comparable al de dichos residuos.

Material Vegetal	Elemento (%)			Cenizas (%)
	C	H	N	
Caña de río	40,99	5,64	0,42	4,05
Tallos de algodón	42,49	5,29	0,96	3,77
Pino Carrasco	48,75	6,23	0,52	4,08
Posidonia oceánica	38,47	5,57	0,62	11,48
Sarmientos de parra	45,47	5,27	0,80	3,10
Sarmientos de vid	50,59	6,41	0,65	2,38
Tallos de algodón	42,49	5,29	0,96	3,77
Cáscara de naranja*	44,43	6,10	0,89	4,90

Tabla 1. Contenido en C, H, N y cenizas de diversos materiales vegetales residuales.

Una vez establecido este análisis, se procedió a la determinación del Poder Calorífico del sólido adsorbente, realizando para ello un análisis por triplicado del mismo. El valor promedio obtenido fue de 15910 kJ/Kg, el cual se encuentra dentro del rango de algunos materiales vegetales (SOLER et al, 1981; GARCÍA ESTRELLA, 2002), los cuales se muestran en la Tabla 2.

Material Vegetal	Poder Calorífico(kJ/kg)
Tallos de algodón	17100
Sarmientos de parra	17640
Sarmientos de vid	17900
Caña de río	17880
<i>Posidonia oceánica</i>	13000

Tabla 2. Poder calorífico de algunos materiales vegetales.

De acuerdo con el estudio marco dentro del cual se encuentra inmerso el presente trabajo, el cual corresponde a un estudio más amplio cuya finalidad es determinar la capacidad de eliminación de cromo (Cr^{3+}) presente en disoluciones acuosas utilizando diferentes materiales adsorbentes, como adsorbente cáscaras de naranja, es de vital importancia prever la gestión y disposición del sólido agotado, razón por la cual se hace importante la evaluación de dicho parámetro. Este parámetro es un factor determinante a la hora de establecer si un residuo puede ser empleado en un horno o no, existiendo valores límite definidos al respecto. Por ejemplo, en España se ha condicionado la aceptación de un residuo a que posea una potencia calorífica de por lo menos 15.000 kJ/kg, entre otras características.

Como puede observarse en la Tabla 3, el material residual objeto del presente trabajo, no solo cumple con la anterior condición sino que además no modificaría las características propias del clínker, por lo que se asegura la calidad del

producto; no modifica el buen funcionamiento del horno de clinkerización, tiene un costo razonable y cumple con las normas medioambientales.

En la Tabla 3 se muestra el poder calorífico de algunos combustibles alternativos.

Material Vegetal	Poder Calorífico (kJ/kg)
Corteza de arroz (10% humedad)	159000
Residuos de trituradora	15100
RDF de origen doméstico (10% humedad)	15100
Resofuel (combustible de residuos hidrocarburos)	10900
Papel y cartón (secado al aire)	15100
Rechazo doméstico (30% humedad)	8400

Tabla 3. Poder Calorífico de algunos materiales alternativos.

Otro de los parámetros determinados fue la capacidad de intercambio catiónico (CIC) la cual es una medida de la suma total de cationes intercambiables que tiene un material adsorbente. Los resultados obtenidos en la determinación por triplicado de este parámetro indicaron un valor promedio del mismo de 8,04 (meq/100g muestra). Este valor se puede comparar con los valores obtenidos para otros tipos de materiales utilizados como adsorbente, aunque comparativamente corresponde a un valor intermedio con relación a los otros materiales reportados, tal y como lo demuestran los datos de la Tabla 4.

Material Vegetal	C.I.C. (meq/100g)
Sepiolita (Vallecas)	5,2
Sepiolita (Orera)	9,1
Caolín	14,8
<i>Posidonia oceanica</i>	24,31
Turba carbonizada	25,00
Lignito carbonizado	45,00
Bentonita	89,00
Turba molida fundida	150,00
Cenizas de turba molida	200,00

Tabla 4. Capacidad de intercambio catiónico de distintos materiales adsorbentes, incluyendo silicatos y turbas (BROWN et al, 2001).

Según diversos autores, es posible que los iones metálicos presentes en el material bioadsorbente, participen en el intercambio iónico que tiene lugar entre el material y la disolución con contenido de metales pesados (KUYUCAK y VOLESKY, 1989; BROWN et al., 2001). De acuerdo con esta premisa, en el presente trabajo de investigación se realizó la determinación de algunos elementos metálicos presentes. Los resultados obtenidos así como las longitudes de onda empleadas en su evaluación por espectrofotometría de absorción atómica, se muestran en la Tabla 5.

λ (nm)	Elemento						
	Ca ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Fe ²⁺	Cu ²⁺	Mg ²⁺	Cr ³⁺
	423,3	589	766,9	248,9	324,8	285,7	357,9
Valor promedio (mg/g sólido)	16,3650	2,6200	3,7000	1,2700	0,0394	0,0079	ND

Tabla 5. Tabla resumen Longitudes de onda y valores encontrados en la determinación de elementos metálicos en absorción atómica.

Los valores reportados en la Tabla 5, muestran que el calcio se encuentra en mayor proporción que el resto de los elementos metálicos presentes en el sólido. En cuanto al contenido en Cr³⁺, este es nulo, aspecto importante a la hora de calcular la concentración de este elemento en el sólido adsorbente.

A título comparativo, en la Tabla 6 se muestra el contenido en elementos metálicos de la corteza de *Pinus Pinaster*, sólido que también ha sido empleado como adsorbente por otros investigadores (VASCONCELOS, 1989).

Material Vegetal	Elemento((mg/g sólido)				
	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Cr ³⁺
Corteza <i>Pinus Pinaster</i>.	0,759	0,353	0,216	0,460	0,036

Tabla 6. Contenido de elementos metálicos en la Corteza de *Pinus Pinaster*.

Se observa que la Corteza de *Pinus Pinaster* posee un contenido más bajo en Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ y K^+ , si se compara con las cáscaras de naranja, no así los valores de calcio y cromo.

A fin de determinar los grupos funcionales responsables de la eliminación de Cr^{3+} , se procedió al análisis FTIR del material antes y después del proceso de adsorción. Como se muestra en la Figura 1, el espectro de infrarrojo muestra unos picos muy anchos en todo el espectro, lo cual indica la compleja naturaleza del material adsorbente. El ancho e intenso pico a 3450 cm^{-1} es un indicativo de la presencia de grupos hidroxilo ($3340\text{-}3380\text{ cm}^{-1}$).

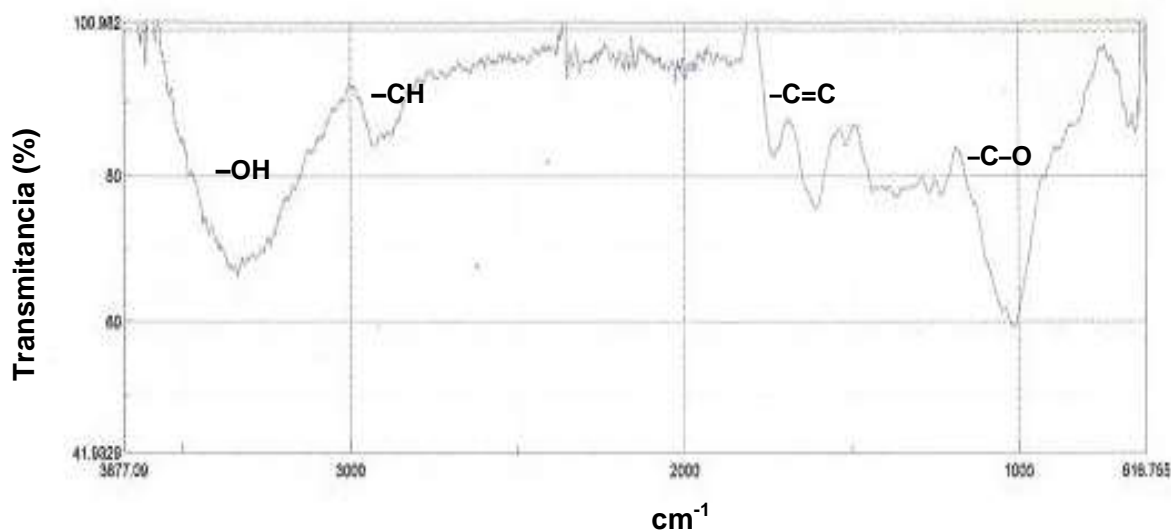


Figura 1. Espectro FTIR del sólido adsorbente antes del proceso.

El pico observado a 2924 cm^{-1} corresponde al grupo C-H. Los picos alrededor de 1647 cm^{-1} corresponden al estiramiento C=C que puede deberse a la unión C-C de los anillos aromáticos y la intensa banda a 1058 cm^{-1} corresponde al grupo C-O de alcoholes y ácidos carboxílicos, aunque la banda de carbonilo asociado

característica de estos grupos no se pone claramente de manifiesto en el espectro. Al comparar estos resultados con los de la Figura 2, se observa que todos estos picos muestran una considerable disminución en la intensidad de absorción después de la adsorción del metal y una ligera variación en la frecuencia de adsorción, lo cual puede ser un indicativo de su participación en la adsorción de Cr^{3+} .

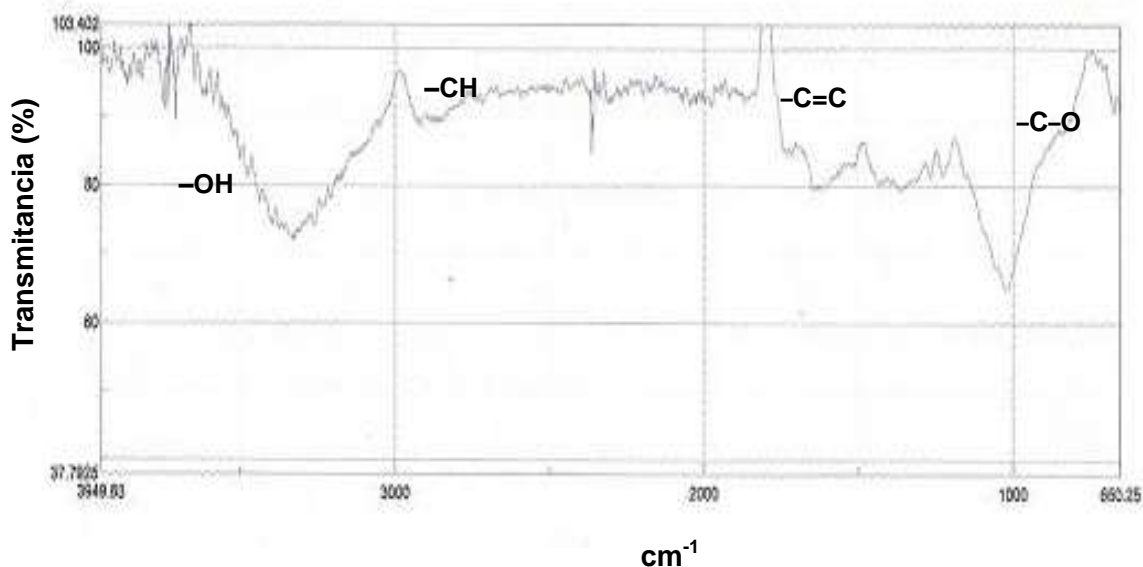


Figura2. Espectro FTIR del sólido adsorbente después del proceso.

En la Figura 3, que corresponde al espectro que muestra la diferencia de los dos anteriores, se puede observar una mayor disminución de las bandas del grupo hidroxilo, junto con un desdoblamiento de las bandas del grupo C-O, que puede ser indicativo de la implicación del oxígeno en la coordinación con el Cr^{3+} .

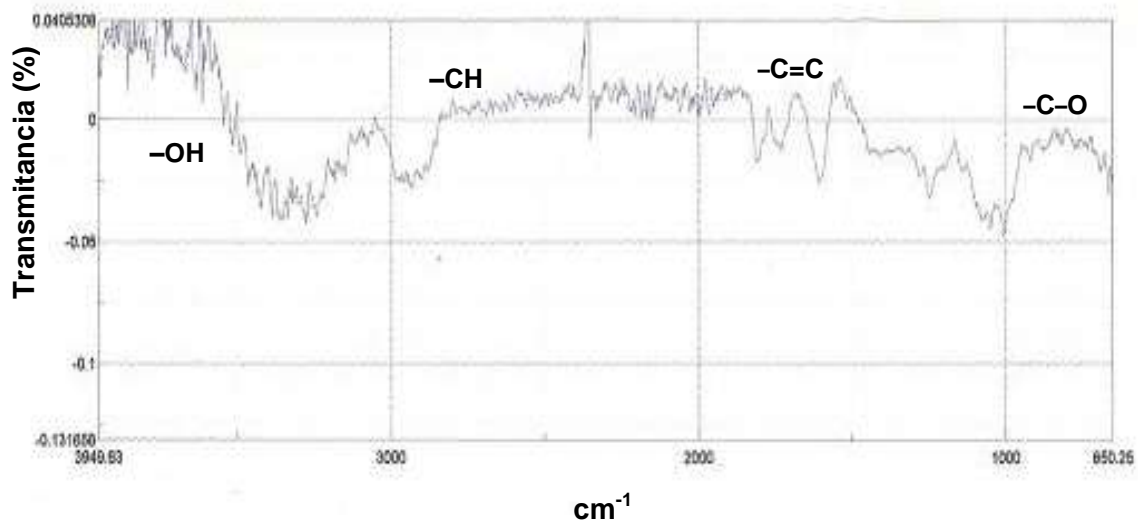


Figura 3. Espectro FTIR de correspondiente a la diferencia de los dos anteriores.

CONCLUSIONES

- ❖ El material bioadsorbente objeto de esta investigación, en las condiciones de reducción y clasificación por tamaños establecidos, puede ser utilizado como material adsorbente para la eliminación de Cr^{3+} presente en disolución acuosa. Este material constituye una alternativa para el tratamiento de aguas con contenido de este metal.
- ❖ La caracterización de la biomasa, a partir de la cual se determinaron los contenidos de carbono, nitrógeno, hidrogeno, azufre, cenizas, poder calorífico y capacidad de intercambio cationico, permite establecer que los valores promedio de estos parámetros son comparables con los de algunos residuos vegetales y agrícolas reportados en la literatura.
- ❖ La capacidad calorífica encontrada en la evaluación de este material bioadsorbente, indica que este se puede utilizar como combustible auxiliar en una cementera, ya que su potencia calorífica se encuentra dentro del rango de otros materiales adsorbentes reportados en la literatura, tal y como se referencia en las Tablas 2 y 3.
- ❖ Los espectros FTIR del material bioadsorbente antes y después del proceso indican que la capacidad de adsorción de este material se debe principalmente a la coordinación con los grupos hidroxilo.

RECOMENDACIONES

- ❖ Desarrollar estudios sobre la capacidad de adsorción de otras biomásas que correspondan a materiales residuales abundantes y de bajo costo.

AGRADECIMIENTOS

Al personal del Laboratorio de Carbones de la Universidad Francisco de Paula Santander, quienes facilitaron los equipos para la realización de algunos de los análisis aquí presentados.

Al Dr. Sergio Castillon, Profesor de Química Orgánica, Facultad de Química de la Universidad Rovira i Virgili (Tarragona, España), por su apoyo para la realización de los espectros de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) y la determinación del % de C, H y N.

A la Universidad de Pamplona, de forma especial y como reconocimiento a la gestión y apoyo incondicional para la consecución de los recursos necesarios en el desarrollo del Proyecto de Bioadsorción, a los Vicerrectores Hugo Fernando Castro Silva y Fredy Solano Ortega.

BIBLIOGRAFIA

1. AL-ASHEH S.; BANAT F.; AL-OMARI R. y DUVNJAK Z. (2000). Predictions of binary sorption isotherms for the adsorption of heavy metals by pine bark using single isotherm data. *Chemosphere* 41 (5), 659-665.
2. AOYOMA M.; TSUDA M.; CHO N.S. y DOI S. (2000). Adsorption of trivalent chromium from dilute solution by conifer leaves. *Wood Science and Technology*, 34, 55-63.
3. ANNADURAI G.; JUANG R-S y LEE D-J. (2002). Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials* 92(3), 263-274.
4. BASSO M.C.; CERRELLA E.G. y CUKIERMAN A.L. (2002) Lignocellulosic materials as potential biosorbents of trace toxic metals from wastewater. *Ind. Eng. Chem. Res.* 41(15), 3580-3585.
5. BROWN P.; GILL S. y ALLEN S.J. (2001). Determination of optimal peat type to potentially capture copper and cadmium from solution. *Water Environment Research*, 73, 3, 351-362.
6. BUCZEK B.; BINIAK S. y SWIATKOWSKI A. (1999). Oxygen distribution within oxidised active carbon granules. *Fuel*, 78, 1443-1448.
7. CARVALHO R.P.; GUEDES K.J.; PINHEIRO M.V.B. y KRAMBROCK K. (2001). Biosorption of copper by dried plant leaves studied by electron paramagnetic resonance and infrared spectroscopy. *Hydrometallurgy*, 59, 407-412.

8. FENG D. y ALDRICH C. (2004). Adsorption of heavy metals by biomaterials derived from the marine alga *Ecklonia maxima*. *Hydrometallurgy* 73 (1-2), 1-10.
9. FENG Q.; LIN Q.; GONG F.; SUGITA S. y SHOYA M. (2004). Adsorption of lead and mercury by rice husk ash. *Journal of Colloid and Interface Science* 278 (1), 1-8.
10. GARCÍA-ESTRELLA, M. (2002). Biosorción de cadmio mediante *Posidonia Oceánica*. Proyecto Fin de Carrera. Universidad de Murcia.
11. GHIMIRE K.N.; INOUE K.; YAMAGUCHI H.; MAKINO K. y MIYAJIMA T. (2003). Adsorptive separation of arsenate and arsenite anions from aqueous medium by using orange waste. *Water Research*, 37, 4945-4953.
12. HIGUERA C.H.; ESCALANTE H.H. y LAVERDE D. (2005). Reducción del cromo contenido en efluentes líquidos de la industria del cuero, mediante un proceso adsorción - desorción con algas marinas. *Scientia et Technica*, XI, 29, 115-119.
13. KADIRVELU K. y NAMASIVAYAM C. (2003) Activated carbon from coconut coirpith as metal adsorbent: adsorption of Cd(II) from aqueous solution. *Advances in Environmental Research* 7 (2), 471-478.
14. KUYUCACK N. y VOLESKY B. (1988). Biosorbents for recovery of metals from industrial solutions, *Biotechnol*, 10, 137.
15. NAMASIVAYAM C. y KADIRVELU K. (1999) Uptake of mercury (II) from wastewater by activated carbon from an unwanted agricultural solid by-product: coirpith. *Carbon* 37 (1), 79-84.

16. PÉREZ C. L.M. (2003). Utilización de *Posidonia Oceanica* como adsorbente para la eliminación de Zn. Proyecto Fin de Carrera. Universidad de Murcia.
17. PÉREZ-MARÍN A.B; MESEGUER Z.V.; ORTUÑO J.F.; AGUILAR M; SÁEZ J.; LLÓRENS M. (2007). Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption onto orange waste. *Journal of Hazardous Material*, B139; 122-131.
18. PINZÓN-BEDOYA M.L. (2005). Eliminación de Cadmio, Cinc y Cromo de Efluentes Líquidos por Biosorción mediante *Posidonia Oceánica*, Tesis Doctoral, Departamento de Ingeniería Química, Grupo de Investigación en Tecnología del Agua. Universidad de Murcia, España.
19. SOLER A.; GÓMEZ D. y RUBIO M. (1981). Caracterización de residuos agrícolas del sureste español como biomásas energéticas. 73-78.
20. TIWARI D.P.; SHING D.K. y SAKSENA D.N. (1998) A review on low cost adsorbent materials for heavy metals from industrial effluents. *Jr. of Industrial Pollution Control* 14 (2), 147-150.
21. VASCONCELOS L.A.T. (1989). Utilização da casca de pinheiro na remoção de metais em águas contaminadas. Ph. D. Thesis. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Portugal.
22. VOLESKY B. (1990). *Biosorption of Heavy Metals*. CRC Press, Boston, USA, November 1990. 408 p. ISBN 0849349176.
23. ZHEXIAN X.; YANRU T.; XIAOMIN L.; YINGHUI L. y FANG L. (2006) Study on the equilibrium, kinetics and isotherm of biosorption of lead ions onto pretreated chemically modified orange peel. *Biochemical Engineering Journal* (31), 160 - 164.