

ALGAS MARINAS DEL LITORAL PERUANO COMO BIOSORBENTES POTENCIALES DE ION CU (II) EN TRATAMIENTO DE EFLUENTES INDUSTRIALES

Úrsula F. Reyes^a, Abel E. Navarro^b, Bertha P. Llanos^{*a}

RESUMEN

Se propone el uso de algas marinas para la eliminación de iones Cu (II) de soluciones acuosas. Se obtuvo que el alga *Macrocystis integrifolia* Bory (S12) es más efectiva que *Lessonia nigrescens* Bory (L13). Se logró optimizar el proceso con ambas algas a condiciones ambientales partiendo con 20 mg del adsorbente, una concentración inicial de 100 mg.L⁻¹, un pH inicial de 6 y con una mínima fuerza iónica. Se alcanzó el equilibrio en menos de 5 minutos de iniciado el proceso, con un q_{\max} de 127,71 mg.g⁻¹ y 145,56 mg.g⁻¹ para L13 y S12, respectivamente. El proceso se ajusta a los modelos de Freundlich y Langmuir. La adsorción de Cu (II) también se ajusta al modelo de Dubinin-Radushkevich a altas concentraciones iniciales del metal, sugiriendo un mecanismo por adsorción química.

Palabras clave: algas marinas, ion Cu (II), biosorción, isoterma de adsorción, pH

USE OF SEAWEEDES FOR BIOSORPTIO OF CUPRIC IONS IN AQUEOUS SOLUTIONS

ABSTRACT

The use of marine seaweeds is proposed for the elimination of cupric ions from aqueous solutions. The alga *Macrocystis integrifolia* Bory (S12) is more effective than *Lessonia nigrescens* Bory (L13). The process was optimized for both algae at room temperature, starting with 20 mg of the adsorbent, an initial concentration of 100 mg.L⁻¹; an initial pH of 6 and a minimal ionic strength. The equilibrium was reached in less than 5 minutes after the initiation of the process with a q_{\max} de 127,71 mg.g⁻¹ y 145,56 mg.g⁻¹ for L13 y S12, respectively. The process was followed the models of Langmuir and Freundlich. The adsorption of Cu (II) was also adjusted to the model of Dubinin-Radushkevich at high initial concentrations of the metal, suggesting a mechanism by chemical adsorption.

Key words: marine seaweeds, cupric ion, biosorption, adsorption isotherm, pH.

INTRODUCCIÓN

El incremento de la industria de manufactura y metal-mecánica exige la extracción exhaustiva de metales pesados como materia prima, lo que conlleva una elevada presencia de metales, trayendo como consecuencia que los ambientes acuáticos presenten concentraciones de metales que exceden los criterios de calidad de agua^{1,2}. Los metales pesados bajo su forma iónica son vertidos a ríos y mares provenientes de industrias como de curtiembre, fotográfica, pigmentos, plásticos, de baterías y metalúrgica, sin el debido control ambiental³.

^a Departamento de Química, Facultad de Ciencias y Filosofía, Universidad Peruana Cayetano Heredia, Av. Honorio Delgado 430, Lima 31, Perú.

^b Graduate School of Arts and Science, New York University, 100 Washington Square East, New York, NY, 10003, US.

* blllanos@upch.edu.pe

Las características tóxicas de los metales pesados se pueden analizar desde diferentes puntos de vista: (1) toxicidad a largo plazo; (2) transformación a formas tóxicas bajo ciertas condiciones (i.e. mercurio); (3) bio-magnificación a través de la cadena alimenticia lo que puede poner en peligro la vida humana; (4) no se degradan por ningún método, incluyendo bio-tratamientos, y finalmente, (5) la toxicidad de metales pesados ocurre, incluso a bajas concentraciones desde 1,0 a 10 mg/mL. Algunos metales, tales como cadmio y mercurio son muy tóxicos, incluso en concentraciones del orden de 0,001 a 0,1 mg/mL^{4,5}.

Numerosos esfuerzos han sido realizados con el fin de eliminar dichos metales tóxicos de aguas de desecho, entre los que destacan: micro-precipitación, electro-deposición, ósmosis, adsorción, ultra-centrifugación, resinas de intercambio iónico, etc. obteniendo resultados satisfactorios. Desafortunadamente, dichos métodos no son efectivos a bajas concentraciones de metales pesados en disolución, tornándose altamente costosos y de bajo rendimiento a condiciones reales^{6,7}. La biosorción se caracteriza por la retención del metal mediante una interacción fisicoquímica del metal con ligandos presentes en la superficie celular, la cual se produce con grupos funcionales expuestos hacia el exterior celular pertenecientes a partes de moléculas componentes de las paredes celulares, como por ejemplo carboxilo, amino, hidroxilo, fosfato y sulfhidrilo. Es un mecanismo de cinética rápida que no presente una alta dependencia con la temperatura y en muchos casos pueden estudiarse en detalle mediante la construcción de los modelos de isotermas de Langmuir y Freundlich⁸. La biosorción se ha aplicado a la eliminación de cadmio de aguas residuales, obteniendo buenos resultados mediante el uso de una variedad de biomásas entre ellas: algas⁹⁻¹⁰, hongos¹¹, levaduras, quitosano, entre otros¹². Dentro de los constituyentes de los biosorbentes podemos identificar dos tipos de grupos funcionales: a) débilmente reactivos como lípidos o glucanos en los cuales los grupos hidroxilo son reactivos y b) fuertemente reactivos como ácidos carboxílicos, aminoácidos, proteínas, ligninas, polifenoles, quitina y productos derivados¹³⁻¹⁴.

Por otro lado, el cobre es un elemento esencial para la vida. Interviene en la absorción de hierro en el tracto digestivo, formación de hemoglobina y los citocromos intermediarios redox para la transferencia de electrones. Forma parte de las enzimas fenolasa y la hemocianina que transportan oxígeno al igual que la hemoglobina. Es necesario en las plantas para la síntesis de clorofila. Sin embargo, el mal de Wilson es la enfermedad más conocida, aunque de origen genético que se manifiesta en la acumulación excesiva de cobre en el organismo, hígado y cerebro principalmente, causando daños a diversos órganos y hasta la muerte¹⁵. Por estos motivos, es menester hacer un estudio diseñado para la eliminación de ion Cu (II) de soluciones acuosas. En el presente trabajo, se plantea el uso de algas marinas del litoral peruano para la remoción de estos iones.

PARTE EXPERIMENTAL

Acondicionamiento del biosorbente

Las algas marinas *Macrocystis integrifolia* Bory (S12) y *Lessonia nigrescens* Bory (L13) fueron recolectadas de las playas de Tacna y Marcona en Perú, respectivamente, a una distancia aproximada de 200 m de la orilla. Las algas fueron lavadas con abundante agua potable, llevadas al laboratorio para su identificación taxonómica y mantenidas bajo refrigeración.

Con el fin de descartar la presencia de otros iones metálicos en los adsorbentes, las algas fueron agitadas a 250 rpm durante 3 h en una solución 3 M de HCl. Luego se lavó las algas con agua tipo I hasta que el sobrenadante dio neutro al papel de tornasol. Finalmente los adsorbentes fueron secados a temperatura ambiental, molidos y pasados a través de un tamiz

malla 100 que proporciona diámetros de partículas entre 150 y 106 μm . Los biosorbentes se almacenaron en un desecador con sílica gel hasta su uso.

Preparación de las soluciones de cobre (II)

Se preparó una solución stock de 1000 mg L^{-1} de ion cobre (II), a partir de nitrato de cobre hidratado, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, de grado analítico, con agua tipo I. Las soluciones de cobre de concentraciones deseadas se prepararon por dilución de la solución stock. El pH de cada solución fue ajustado con soluciones diluidas de ácido nítrico e hidróxido de sodio, controlado por un pH-metro (Chem Cadet 5986-25 Cole Parmer).

Pruebas de equilibrio

La biosorción de cobre se llevó a cabo en procesos discontinuos, por duplicado, a temperatura ambiente y bajo agitación orbital por 16 h a 200 rpm. Las muestras fueron filtradas y diluidas con agua tipo I. La concentración residual de cobre del sobrenadante fue analizada mediante un espectrofotómetro de Absorción Atómica de Llama Perkin Elmer 3110.

El equilibrio de un proceso de biosorción se da cuando, al entrar en contacto la superficie del adsorbente con los iones metálicos que contiene una solución, la concentración del ion metálico remanente en la solución, C_f (mg adsorbato/L de solución) así como la concentración de adsorbato que ha sido retenida en el adsorbente, q (mg de adsorbato/g de adsorbente), no sufren mayores variaciones en el tiempo en las condiciones establecidas del experimento; (pH, temperatura, velocidad de agitación, tiempo de agitación, tipo de agitación, etc.).

En las pruebas de efecto de pH, se utilizó 20 mg del adsorbente y 100 mL de soluciones 100 mg L^{-1} de iones cobre en el rango de 2 a 6,2. Luego de obtener el valor de pH en el cual se optimiza la adsorción de cobre por ambos adsorbentes, se estudió el efecto de masa de adsorbente, concentración inicial del metal para la elaboración de las isotermas de adsorción y el efecto de iones interferentes. Para estas pruebas, se preparó soluciones a diferentes concentraciones de ion Cu (II) y se pesó diferentes masas de biosorbente. Para la construcción de isotermas se tomó una concentración del metal con una masa diferente de adsorbente y lo mismo con las demás concentraciones. Las otras variables de temperatura, tiempo de agitación y pH, fueron mantenidas constantes hasta alcanzar el equilibrio.

Finalmente, teniendo en cuenta los valores óptimos de pH, masa del biosorbente, presencia de iones interferentes y concentración del metal, se proyectó a 1 litro de solución de 200 mg L^{-1} de ion cobre (II) con 50 mg de las algas S11 y L13, con agitación magnética constante por 8 h, donde se tomó muestras de 10 mL de solución en cada intervalo de tiempo, manteniendo constante la relación masa/volumen.

Evaluación de los datos

La cantidad de metal adsorbido fue calculado mediante:

$$q = \frac{v (C_i - C_f)}{m}$$

donde q es la capacidad de adsorción (mg de metal/g de biosorbente), v es el volumen de la muestra (mL), C_i es la concentración inicial de metal en solución (mg.L^{-1}), C_f es la concentración en el equilibrio de la solución (mg.L^{-1}), y m es la cantidad de biosorbente seco. Se eligieron los modelos de adsorción por comparación a los datos experimentales:

a) Modelo de Langmuir,
$$q = \frac{q_{\max} b C_f}{1 + b C_f}$$

donde q_{\max} es la máxima capacidad de adsorción bajo las condiciones dadas, b es una constante relacionada con la afinidad entre adsorbente y adsorbato.

b) Modelo de Freundlich,
$$q = k C_f^{(1/n)}$$

donde k y n son las constantes de Freundlich.

c) Modelo de Dubinin-Radushkevich (D-R),
$$q = q_{\max} \exp(-B\varepsilon^2)$$

donde B es el coeficiente de actividad vinculado a la energía de adsorción media (mol^2/J^2) y ε es el potencial de Polanyi ($\varepsilon = RT \ln(1+(1/C_f))$). La energía de adsorción media, E (kJ/mol) se calcula mediante la ecuación: $E = (2B)^{-1/2}$

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Efecto del pH

Es sabido que la adsorción de iones metálicos por adsorbentes de naturaleza biológica, depende del pH de la solución, ya que el pH no sólo afecta los centros activos en la superficie del adsorbente sino también la disponibilidad de iones metálicos en la solución. La figura 1 muestra un perfil de la capacidad de adsorción (q) en función del pH, de la cual se deduce un pH óptimo cercano a 6 para ambas algas marinas. Lamentablemente no se pudo ir a valores de pH más alto debido a la precipitación de cobre, bajo su forma de hidróxido, a las concentraciones de ion Cu (II) trabajadas. Desde el punto de vista de la química de la solución del cobre¹⁶, el ion cúprico forma en medio acuoso el ion $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{+2}$ de color azul a valores de pH menores que 6. Por lo previamente descrito, el ion $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{+2}$ es el adsorbato en todo el rango de pH estudiado. El ion Cu (II) no forma hidrox-complejos solubles (i.e. $\text{Cu}(\text{OH})^+$), sino que precipita inmediatamente a valores de pH mayores que 6 bajo la forma de $\text{Cu}(\text{OH})_2$. De este modo, la adsorción de iones cúprico dependería sólo de la naturaleza y eficacia de la superficie del adsorbente, debido a la poca complejidad de la química acuosa del ion Cu (II) dentro del rango de pH indicado.

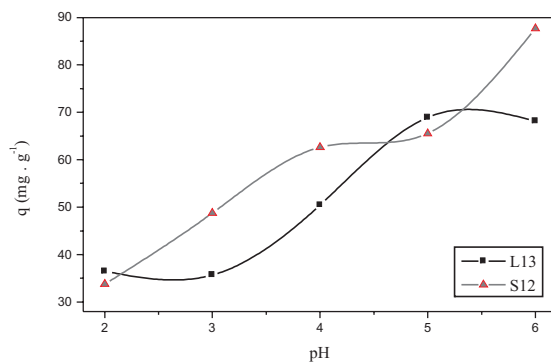


Figura 1: Efecto del pH en la capacidad de adsorción de Cu(II).

Las propiedades ácido-básicas de las algas S12 y L13 han sido estudiadas previamente¹⁷. Dichos estudios indican que el pK_a aparente de las algas es alrededor de 3,0. Estos resultados señalan que a $pH > 3,0$, el adsorbente está bajo su forma desprotonada (aniónica) y es capaz de atraer metales pesados, pero a $pH < 3,0$, el adsorbente se encuentra protonado y la afinidad ion metálico/adsorbente decrece abruptamente. Además, a bajos valores de pH los iones hidronio que se encuentran en mayor concentración compiten con el ion metálico por los centros de adsorción. Los resultados de la figura 1 concuerdan perfectamente con los hallazgos de Chaisuksant¹⁸, que reportó una máxima capacidad de adsorción de ion Cu(II) con el alga *Gracilaria fisheri* a un pH de 6. Deng *et al.*, también reportaron una máxima adsorción de ion Cu (II) a pH 6 con el alga *Cladophora fascicularis*¹⁹.

Efecto de la masa de adsorbente

El efecto de la concentración del adsorbente en la capacidad de adsorción se muestra en la figura 2. Los resultados indican que, bajo las mismas condiciones, un aumento en la masa de adsorbente por encima de 50 mg no altera la capacidad de adsorción. Esto refleja que el aumento de más sitios activos de algas marinas no afecta el equilibrio ni mejora el proceso. Esto podría deberse a la formación de agregados de adsorbente (oligómeros) que disminuye la superficie activa del adsorbente dada la cercanía entre las partículas de las algas marinas en solución.

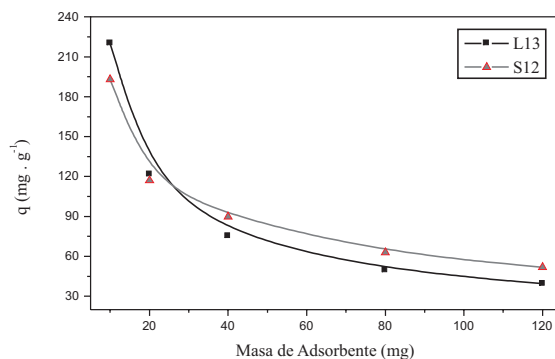


Figura 2: Efecto de la concentración del adsorbente en la capacidad de adsorción de Cu (II).

Efecto de la fuerza iónica

La capacidad de adsorción está relacionada a diversos tipos de interacciones electrostáticas (complejación, intercambio iónico, interacciones electrostáticas, etc.) entre el adsorbente y el adsorbato. Dichas interacciones coulombicas dependen fuertemente del ambiente electrostático, el cual puede definir la existencia de la interacción. La presencia de otros iones en solución compite con el ion metálico por los sitios activos, de allí la importancia de su estudio²⁰. La figura 3 muestra el efecto de los iones interferentes, concluyendo que la interacción entre el ion Cu (II) y el adsorbente es afectada de manera negativa por la presencia de iones sodio y nitrato, que compiten por los sitios activos del adsorbente. Esta reducción es equivalente al menos del 30% de la capacidad de adsorción en ausencia de iones interferentes para ambas algas marinas.

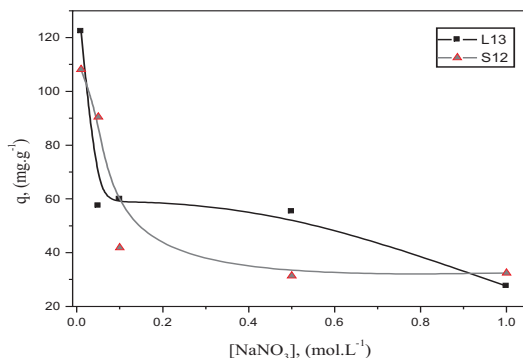


Figura 3: Efecto de la fuerza iónica en la capacidad de adsorción de Cu (II).

Chaisuksant también demostró un efecto negativo en la capacidad de adsorción de algas marinas en presencia de iones alcalinos y alcalino-térreos¹⁸. Futuros estudios podrían incluir el estudio del efecto de la fuerza iónica en la adsorción, evaluando diferentes sales y concluir si el efecto negativo proviene del anión o del catión de la sal del interferente.

Isotermas de adsorción en el equilibrio

La cantidad de cobre adsorbido en las algas pardas fue determinada por espectrofotometría de absorción atómica a la llama de la solución sobrenadante. Las relaciones isotérmicas entre las concentraciones en equilibrio de cobre (II) en las algas L13 y S12 y la concentración remanente en la fase líquida (q vs C_i) a 25°C se muestran en las figuras 4 y 5. Un resumen de los parámetros y constantes de los modelos aplicados se muestran en la tabla 1.

De acuerdo a la clasificación de Giles *et al.*²¹, la isoterma muestra el tipo L, indicando una alta afinidad entre el ion Cu (II) y la superficie de las algas. Las formas de las isotermas muestran claramente que el alga S12 tiene una mayor capacidad de adsorción comparada al alga L13 en todas las masas de adsorbente estudiadas. Los procesos de adsorción fueron descritos por los modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich y Dubinin-Radushkevich (D-R). El modelo de Langmuir asume que la adsorción ocurre en sitios específicos del adsorbente y que cada proceso de adsorción tiene una energía homogénea; además, no hay interacciones entre las moléculas adsorbidas. La máxima capacidad de adsorción por monocapa de Langmuir fue de 127,71 y 145,56 mg.g⁻¹ para una masa de 20 mg de las algas L13 y S12, respectivamente (tabla 1).

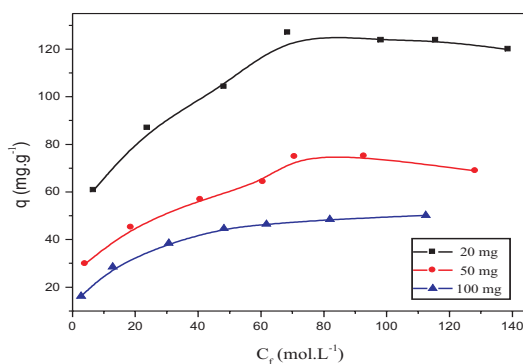


Figura 4: Isoterma de adsorción de Cu (II) mediante el alga parda L13

La isoterma de Freundlich asume una adsorción superficial heterogénea cuyos sitios activos tienen diferentes energías de adsorción, porque no están igualmente disponibles. El modelo de Freundlich es ampliamente usado; sin embargo, no brinda información sobre la adsorción por monocapa como el modelo de Langmuir. Es más, Freundlich no predice la saturación de la superficie por las moléculas adsorbidas.

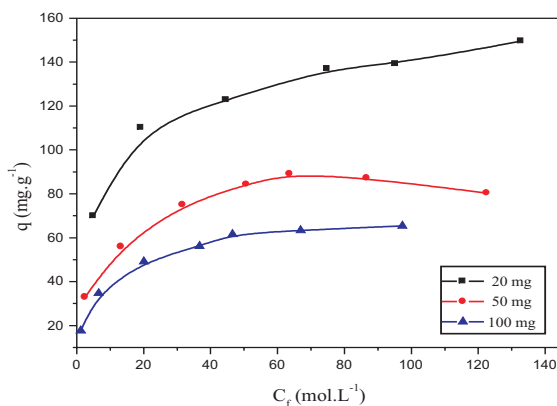


Figura 5: Isotherma de adsorción de Cu (II) mediante el alga parda S12

De acuerdo a la linealización del modelo de Freundlich, el valor de k indica que el alga S12 tiene una mayor capacidad de adsorción que L13 en suspensiones acuosas. Además, el valor de $1/n$ encontrado para ambas algas indican un proceso favorable ($0 < 1/n < 1$).

Los resultados obtenidos también fueron ajustados a la isoterma de D-R para determinar si la adsorción ocurre por procesos físicos o químicos. Para tal efecto, el coeficiente de correlación lineal debe ser dentro de los márgenes aceptables. Lamentablemente, los datos experimentales no se ajustaron eficientemente dentro del rango de concentración inicial de 25-200 mg L⁻¹ de Cu (II), reportando valores de R^2 alrededor de 0,70. Sin embargo, el modelo D-R se ajustó bien a los resultados de las concentraciones iniciales entre 100-200 mg L⁻¹ de Cu (II), con R^2 promedio de 0,96. De esto se deduce que el modelo de D-R se aplica al proceso de adsorción de Cu (II) en las algas L13 y S12 sólo a altas concentraciones iniciales del metal. Pensamos que esta reducción del rango de concentración estudiado es la causante de las discrepancias entre los valores de q_{max} obtenidos por el modelo de Langmuir y los obtenidos por el modelo de D-R (tabla 1).

Tabla 1: Parámetros y constantes de las isotermas de la adsorción de Cu (II) en las algas L13 y S12

Isoterma de Adsorción	<i>Lessonia nigrescens</i> Bory (L13)			<i>Macrocystis integrofolia</i> Bory (S12)		
	20 mg	50 mg	100 mg	20 mg	50 mg	100 mg
Langmuir						
q_{\max} (mg.g ⁻¹)	127,71	66,62	42,52	145,56	88,97	62,34
b (L.mg ⁻¹)	0,134	0,202	0,224	0,184	0,236	0,330
R^2	0,99	0,99	0,98	0,99	0,99	0,99
Freundlich						
k (L.g ⁻¹)	35,46	20,90	12,44	47,52	25,93	17,68
n	3,53	3,76	3,18	4,09	3,42	3,11
R^2	0,98	0,97	0,98	0,98	0,98	0,99
Dubinin-Radushkevich						
q_{\max} (mg.g ⁻¹)	162,35	148,04	125,46	138,51	132,80	102,23
$B \times 10^{-4}$ (mol ² .J ⁻²)	6,99	5,73	3,92	4,68	4,37	2,47
R^2	0,97	0,97	0,95	0,94	0,95	0,95

La importancia del modelo de D-R radica en la magnitud de E por su utilidad en la determinación del tipo de adsorción. Por ejemplo, un rango de energía entre 8-16 kJ.mol⁻¹ indica un proceso de intercambio iónico²². En el caso de $E < 8$ kJ.mol⁻¹, fuerzas físicas débiles, como las de Van der Waals y puentes de hidrógeno pueden ser las responsables del mecanismo de adsorción²². En el caso de $E > 16$ kJ.mol⁻¹, el tipo de adsorción puede ser definida como adsorción química²³. Los valores de E para la adsorción del ion Cu (II) por el alga L13 fueron de 28,14 kJ.mol⁻¹, mientras que para S12 fue de 33,81 kJ.mol⁻¹. Esto implica que el tipo de adsorción para ambas algas pardas puede ser definida como adsorción química y que la interacción entre el ion cúprico es más fuerte con el alga S12.

Cinética de adsorción

La cinética está gobernada netamente por un fenómeno de difusión externa (superficial). Tanto el alga S12 como L13 muestran una cinética de adsorción muy rápida, donde más de un 90% del ion Cu (II) es adsorbido en menos de 5 minutos (datos no mostrados). Esto demuestra la alta afinidad entre adsorbente y adsorbato donde en cuestión de segundos se produce el proceso de adsorción. Una rápida adsorción ha sido también reportada previamente para el alga *Gracilaria fisheri*¹⁸, donde más del 90% del ion Cu (II) fue adsorbido en menos de 10 minutos. Las algas verdes también muestran una gran afinidad hacia los iones Cu (II); por ejemplo, *Cladophora fascicularis* adsorbió la máxima cantidad de Cu (II) en menos de 30 minutos¹⁹. Esta rápida cinética de adsorción impide un análisis del proceso mediante modelos cinéticos, pero a cambio de dicha limitación, se resalta la casi inmediata difusión del ion metálico hacia los centros activos de adsorción. Este hallazgo es de vital importancia, ya que se demuestra la remoción instantánea de Cu⁺² de soluciones acuosas mediante ambas algas marinas S12 y L13 para su aplicación a gran escala y con soluciones reales con una alta concentración del ion metálico.

CONCLUSIONES

El ion Cu (II) es rápidamente adsorbido en la superficie de las algas marinas *Macrocystis integrifolia* Bory (S12) y *Lessonia nigrescens* Bory (L13), a partir de soluciones acuosas. La optimización del proceso se consiguió a un pH de 6 para ambas algas marinas, con una masa de 20 mg de biosorbente, con una concentración inicial de 100 mg.L-1 de ion cobre (II) y la mínima fuerza iónica posible, alcanzó el equilibrio en menos de 5 minutos. La adsorción mediante el alga S12 es mayor que L13 en todas las masas de adsorbentes estudiadas. El estudio del equilibrio indica un comportamiento mixto, obedeciendo a las isotermas de Langmuir y Freundlich, proponiendo un mecanismo por monocapa, con ciertas interacciones entre los adsorbatos luego de la adsorción, sobre una superficie energéticamente heterogénea. El proceso de adsorción fue también sometido al modelo de Dubinin-Radushkevich, el cual se ajustó sólo a altas concentraciones iniciales de Cu (II). Este modelo indica un mecanismo de adsorción química, ya que la energía asociada al proceso es mayor de 28 kJ.mol⁻¹ para ambas algas marinas.

AGRADECIMIENTOS

Los autores deseamos agradecer al Fondo Concursable de Apoyo a la Investigación en la UPCH y al Departamento de Química de la Universidad Peruana Cayetano Heredia por el financiamiento para la realización del presente trabajo. Asimismo, expresamos nuestra especial gratitud a Norma Cuizano por su seguimiento y comentarios en esta investigación.

REFERENCIAS

1. Gin K., Tang Y-H, Aziz M., *Water Res.* 2002; 36, 1313-1323.
2. Guibal E., Von Offenbergn., Zikan M., Vincent T., Tobin J., *Int. J. Biol. Macromol.* 2001; 28, 401-408.
3. Horsfall M., Abia A., *Water Res.* 2003; 37, 4913-4923.
4. Baran EJ., Química Bioinorgánica. Madrid: McGraw-Hill; 1995.
5. Rubio J., Schneider I., Aliaga W., Proc. III Int. Conf. On Cleaning Tech. for the Mining Ind. 2006; 85-98.
6. Raize O., Argamán Y., Yannai S., *Biotech. Bioeng.* 2004; 87(4), 451-458.
7. Sheng P., Ting Y., Chen J., Hong L., *J. Colloid Interface Sci.* 2004; 275, 131-141.
8. Cuizano N., Navarro A., *An. Quím.* 2008; 104, 120-125.
9. Navarro A., Blanco D., Llanos B., Flores J., Maldonado H., *Rev. Soc. Quím. Perú* 2004; 70(3), 147-157.
10. Blanco D., Llanos B., Cuizano N., Maldonado H., Navarro A., *Rev. Soc. Quím Perú* 2005; 71(4), 237-245.
11. Ramos K., Navarro A., Chang L., Maldonado H. *Rev. Soc. Quím Perú* 2004; 70(3), 136-146.
12. Navarro A., Ramos K., Campos K., Maldonado H., *Rev. Iberoamer. Polím.* 2006; 7(2), 115-128.
13. Park D., Yun Y., Jo J., Park J., *Water Res.* 2005; 39, 533-540.
14. Saeed A., Waheed M., Iqbal M., *Sep. Purif. Technol.* 2005; 45, 25-31.
15. Nason A., Biología. México: Ed. Limusa; 1975.
16. Cotton F., Wilkinson G., Química Inorgánica Avanzada. México: Ed. Limusa; 1976.
17. Navarro A., Portales R., Sun-Kou M., Llanos B. *J. Hazard. Mater.* 2008; 156, 405-411.
18. Chaisuknat Y., *Environ. Technol.* 2003; 24, 1501-1508.
19. Deng L., Zhu X., Wang X., Su Y., Su H., *Biodegradation* 2007; 18, 393-402.
20. Pagnanelli F., Esposito A., Toro L., Veglio F., *Water Res.* 2003; 37, 627-633.
21. Giles C., MacEwan T., Nakhwa S., Smith D., *J. Chem. Soc.* 1960; 111, 3973-3993.
22. Cestari A., Vieira E., Vieira G., Almeida L., *J. Colloid Interface Sci.* 2007; 309, 402-411.
23. Tahir S., Rauf N., *Chemosphere* 2006; 63, 1842-1848.