



## Low Cost Biosorbents: An alternative treatment for contaminated water.

### Biosorbentes de Bajo Costo: una alternativa para aguas contaminadas.

Sarabia-Meléndez, I. F., Berber-Mendoza, M. S.\*, Reyes-Cárdenas, O., Sarabia-Meléndez, M., Acosta-Rangel, A.

Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Manuel Nava No. 8, Zona Universitaria, C.P. 78290, San Luis Potosí, S.L.P., México.

**Cite this paper/Como citar este artículo:** Sarabia-Meléndez, I. F., Berber-Mendoza, M. S., Reyes-Cárdenas, O., Sarabia-Meléndez, M., Acosta-Rangel, A. (2018). Low Cost Biosorbents: An alternative treatment for contaminated water. Revista Bio Ciencias 5, e375. doi: <https://doi.org/10.15741/revbio.05.e375>



#### ABSTRACT

In the last few years, low-cost adsorbent materials for the removal of heavy metals (Pb, Cd, Mn and As) from contaminated water, have been successfully studied. The purpose of this paper was to compare the different types of bio-sorbent materials from agricultural and wood residues and the factors influencing the adsorption process in their removal capacity of heavy metals in aqueous means, such as duration of contact, the effects of pH, and temperature. This way, relevant information is presented, such that it will serve as a guideline for future research about the use of bio-sorbents in water treatment as an efficient, economic and eco-friendly alternative.

#### KEY WORDS

Heavy metals, adsorption, agricultural waste, wood waste.

#### Article Info/Información del artículo

Received/Recibido: October 19<sup>th</sup> 2017.

Accepted/Aceptado: March 5<sup>th</sup> 2018.

Available on line/Publicado: November 14<sup>th</sup> 2018.

#### \*Corresponding Author:

Sarabia-Meléndez, Irma Francisca. Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Facultad de Ingeniería, Manuel Nava No. 8, Zona Universitaria, C.P. 78290, San Luis Potosí, S.L.P., México. Phone: +52(444)826 2339. E-mail: [imasarme@uaslp.mx](mailto:imasarme@uaslp.mx)

#### RESUMEN

En los últimos años diferentes materiales adsorbentes de bajo costo, se han estudiado con éxito para eliminar metales pesados (Pb, Cd, Mn y As) de aguas contaminadas. El propósito de este artículo fue comparar diferentes materiales biosorbentes tanto de residuos agrícolas como de madera y los factores que influyen en el proceso de adsorción, tales como tiempo de contacto, efecto del pH y temperatura, en la capacidad de remoción de metales pesados en medios acuosos. De esta forma, se presenta información relevante, que servirá de pauta para futuras investigaciones sobre el empleo de biosorbentes en el tratamiento de agua como una alternativa eficiente, económica y amigable con el ambiente.

#### PALABRAS CLAVE

Metales pesados, adsorción, residuos agrícolas, residuos de madera.

#### Introducción

El agua es una fuente esencial para mantener la vida en el planeta. No obstante, que es un recurso

## Introduction

Water is an essential element to maintain life in this planet. Even though it is an inextinguishable resource, its chemical composition varies throughout the Earth's crust, which affects its suitability for domestic and industrial purposes. While groundwater represents 0.6 % of hydrological resources (Mehta *et al.*, 2015), it is the main supplier of the population's needs. Nonetheless, due to the fast growth of industry, the quality of this resource has been significantly reduced due to the industrial and agricultural wastewater discharges which contain heavy metals (Yan-bing *et al.*, 2017), which once emitted, can remain in the environment during hundreds of years, and due to their toxic effect and their tendency to accumulate, represent a risk for humans and the environment.

Moreover, there is a variety of traditional methods that have been used in the removal of heavy metals, such as, ion exchange, reverse osmosis, filtration, electrochemical treatment, oxidation or reduction methods, chemical precipitation, and membrane technology, which have been proven effective for the elimination of contaminants, nevertheless, in some cases, there are disadvantages such as the generation of chemical toxic sludge whose confinement is costly, and none environmentally friendly (Fu & Wang, 2011; Lakherwal, 2014), besides being inefficient in the removal of metallic ions in concentrations of 0,01 to 0,1 g/L (Bulut & Tez, 2007). For this reason, it is necessary to look for low-cost, efficient alternatives that are environmentally friendly.

Adsorption represents one option. It is a process of mass transference through which a substance goes from a liquid phase to the surface of a solid, as a result of the affinity on the active sites of the adsorbent with the adsorbate, united by physical or chemical interaction, which can take place through complexing, coordination, chelation and ionic interchange (Pehlivan *et al.*, 2008). Additionally, the adsorption capacity is affected by the properties of the adsorbent, such as specific and chemical area on the surface (Qomi *et al.*, 2014). Currently, adsorption is considered as an effective, economical and eligible option for the treatment of waters (De Gisi *et al.*, 2010). Among the most widely used adsorbents in the treatment of contaminated waters for purification, is activated carbon. Recently, the use of

inagotable, su composición química varía a través de la corteza terrestre, afectando de esta forma su idoneidad para propósitos domésticos e industriales. A pesar de que el agua subterránea, representa el 0.6 % de los recursos hídricos (Mehta *et al.*, 2015), es la que principalmente abastece las necesidades de la población. Sin embargo, por el rápido crecimiento de la industria, se ha reducido significativamente la calidad de este recurso, debido a las descargas de aguas residuales industriales (Yan-bing *et al.*, 2017) y agrícolas que contienen metales pesados, los cuales una vez emitidos, pueden permanecer en el ambiente durante cientos de años, los que, por sus efectos tóxicos y tendencia a la acumulación representan un riesgo para los seres humanos y el ambiente (Abdel-Shafy & Mansour, 2016). Dichos metales, a diferencia de los compuestos orgánicos, no se pueden biodegradar o destruir, por lo que deben de ser eliminados del agua, antes de ser arrojados al medio ambiente.

Por otra parte, existe una variedad de métodos tradicionales que se han empleado para la remoción de metales pesados, tales como: intercambio iónico, ósmosis inversa, filtración, tratamiento electroquímico, métodos de oxidación o reducción, precipitación química y tecnologías de membrana, los cuales han demostrado ser efectivos para la eliminación de contaminantes, sin embargo, en algunos casos tienen desventajas, como la generación de lodos químicos tóxicos, cuya disposición es costosa y poco amigable con el medio ambiente (Fu & Wang, 2011; Lakherwal, 2014), además de no resultar eficientes en la remoción de iones metálicos en concentraciones de 0,01 a 0,1 g/L (Bulut & Tez, 2007). Por esta razón, es necesario buscar alternativas eficaces de bajo costo y que sean afines con el ambiente. Una opción es la adsorción, la cual es un proceso de transferencia de masa mediante el cual una sustancia pasa de la fase líquida a la superficie de un sólido, resultado de la afinidad entre los sitios activos del adsorbente con el adsorbato, unidos por interacción física y/o química, que puede llevarse a cabo por complejación, coordinación, quelación e intercambio iónico (Pehlivan *et al.*, 2008). Además, la capacidad de adsorción está afectada por las propiedades del adsorbente como son área específica y química de la superficie (Qomi *et al.*, 2014). En la actualidad, la adsorción es considerada una opción efectiva, económica y selectiva para el tratamiento de aguas (De Gisi *et al.*, 2016). Dentro de los adsorbentes más extensamente usados, en los tratamientos de aguas contaminadas para su purificación, se encuentran los carbones activados; recientemente ha destacado, el uso

activated carbon fiber has stood out since it has a larger specific area which increases the speed of absorption (Zaini *et al.*, 2010). Nonetheless, the use of activated carbon in the treatment of residual waters is sometimes limited because of its high cost. For this reason, attempts have been made to replace it with agricultural and industrial residues.

One alternative is biosorption, which is an ecological technology for the removal of heavy metals from water, easy to use, low cost, high efficiency, and with a minimum of sludge generation. Additionally, there is the possibility of regeneration of the biosorbent and recovering of metal (Das *et al.*, 2014).

Biosorption can be defined as the ability of biomass to remove organic and inorganic species in aqueous solutions through a physio-chemical mechanism of sequestration (Akar *et al.*, 2015). There are two types of biomass, living biomass (fungus, algae, bacteria) and dead biomass (agricultural residues, wood residues or wool residues). The use of dead biomass is frequently applied in this type of process (biosorption), since it requires no maintenance conditions; while the use of living biomass requires nutrients, and the toxicity of the biomass is likely to occur when entering into contact with contaminants, nevertheless, its potential on the removal of contaminants through bio-precipitation can be recognized (Park *et al.*, 2010).

In order to consider a bio-sorbent as effective, it must have the following properties: low cost, little or no processing, naturally abundant or being a waste product (Bulut & Tez, 2007), high efficiency, affinity (in terms of equilibrium and kinetics), stable (mechanically and chemically), with recycling possibilities (Kleinübing *et al.*, 2011), no production of secondary compounds, short operating time (Morosanu *et al.* Venom., 2017), metal recovering (Das *et al.*, 2014) and environmentally friendly (Nagy *et al.*, 2017). Nevertheless, the adsorption capacity depends on the active sites of the material and the nature of the ions in solution to be eliminated (Taty-Costodes *et al.*, 2003). Among the active sites, there are functional groups such as carboxyl, xylan, hydroxyl, carbonyl, amino and phenolic compounds (Lodeiro *et al.*, 2006; Han *et al.*, 2006; Pehlivan *et al.*, 2008; Jayakumar *et al.*, 2015).

The capacity of adsorption of a metallic ion by a biomass, depends on those that affect the process of biosorption,

de fibra de carbón activado ya que posee una mayor área específica que incrementa la velocidad de adsorción (Zaini *et al.*, 2010). Sin embargo, el uso del carbón activado en el tratamiento de aguas residuales, a veces es limitado debido a su costo, por tal motivo, se ha buscado reemplazarlo por residuos agrícolas o industriales. Una alternativa es la biosorción, que es una tecnología ecológica para la remoción de metales pesados en el agua, de fácil manejo, bajo costo, alta eficiencia y con un mínimo de generación de lodos, además, con posibilidad de regeneración del biosorbente y recuperación de metal (Das *et al.*, 2014).

La biosorción puede definirse como la habilidad de una biomasa de remover especies orgánicas o inorgánicas en soluciones acuosas través de un mecanismo de secuestro fisicoquímico (Akar *et al.*, 2015). Existen dos tipos de biomasa, la viva (hongo, algas, bacterias) y la muerta (residuos agrícolas, de madera o lana). El uso de biomasa muerta se aplica con frecuencia en este tipo de procesos (biosorción), debido a que no necesita condiciones de mantenimiento; mientras que, el uso de biomasa viva requiere nutrientes y es probable que ocurra toxicidad de la biomasa al estar en contacto con contaminantes, sin embargo, se reconoce su potencial en la remoción de contaminantes por bioprecipitación (Park *et al.*, 2010).

Para considerar que un biosorbente es eficaz, éste debe cumplir con las siguientes propiedades: bajo costo, poco procesamiento, abundante de manera natural o como producto de desecho (Bulut & Tez, 2007), alta eficiencia, afinidad (en términos de equilibrio y cinética), estable (mecánica y químicamente), con posibilidad de reciclar (Kleinübing *et al.*, 2011), que no produzca compuestos secundarios, tiempo de operación corto (Morosanu *et al.*, 2017), recuperación del metal (Das *et al.*, 2014) y amigable con el ambiente (Nagy *et al.*, 2017). Sin embargo, la capacidad de adsorción depende de los sitios activos del material y de la naturaleza de los iones en solución que se desean eliminar (Taty-Costodes *et al.*, 2003). Dentro de los sitios activos, se encuentran los grupos funcionales como los carboxilos, xylanos, hidroxilo, carbonilo, amino y compuestos fenólicos (Lodeiro *et al.*, 2006; Han *et al.*, 2006; Pehlivan *et al.*, 2008; Jayakumar *et al.*, 2015).

La capacidad de adsorción de un ion metálico por una biomasa, depende de aquellos parámetros que afectan el proceso de biosorción, entre los que encontramos: pH de la solución, tipo de material adsorbente, tiempo de agitación, tiempo de contacto, cantidad del adsorbente (Jayakumar

amount which we find: pH of the solution, type of adsorbent material, stirring time, contact time, amount of adsorbent (Jayakumar *et al.*, 2015; Djemmoe *et al.*, 2016; Huang *et al.*, 2015), stirring time (Daneshvar *et al.*, 2017; Bulut & Tez, 2007), amount of adsorbent (Argun *et al.*, 2007), temperature (Moubarik & Grimi, 2015), initial concentration (Das *et al.*, 2014), ionic force and coexistence of other contaminants (Park *et al.*, 2010; Larous *et al.*, 2005).

pH is probably the most important factor in biosorption of metallic ions, for cations as well as anions, showing a different effect in both cases (Lodeiro *et al.*, 2006). This is due to the surface charge of the bio-sorbent depending on the pH of the solution and its point of zero charge (PZC). When the surface charge of the adsorbent is zero, it is considered neutral and it is called PZC. The surface is charged positively below the PZC, and it can cause rejection of cations and attraction of anions. On the other hand, in low pH (pH = 2), the hydronium ion competes against the metallic ion for the sites of the bio-sorbent. When the value of pH is higher than PZC, the surface of the adsorbent is charged negatively and the functional groups (carboxyl, phenolic, phosphate, and amino) react with the metallic cations for their elimination from the solution (Taty-Costodes *et al.*, 2003; Han *et al.*, 2006; Moubarik & Grimi, 2015; Salazar-Rábago & Leyva-Ramos, 2016).

Temperature is another factor that most influences the efficiency of biosorption (Zeraatkar *et al.*, 2016) and the interaction between the solute and the adsorbent (Kleinübing *et al.*, 2011). Nevertheless, in biosorbents such as algae, a very high temperature causes alteration on the surface and, therefore, a loss in the absorption capacity due to deterioration of biomass (Jayakumar *et al.*, 2015; Park *et al.*, 2010; Moubarik & Grimi, 2015). While in biosorbents coming from agricultural waste, at high temperatures, it has been demonstrated that it increases the absorption capacity of metallic ions, which could be due to the activity on the surface of the biosorbent in the same way that the kinetic energy of metallic ions is increasing with higher temperature (Park *et al.*, 2010; Morosanu *et al.*, 2017). In other studies, it has been found that the adsorption capacity diminishes with the increase of temperature, in these cases it is said to be an exothermic process (Huang *et al.*, 2015).

Time of contact is a parameter considered for the adsorption of metallic ions upon the material. (Han *et al.*, 2006; Pehlivan *et al.*, 2008). In most cases they are left in contact until equilibrium is reached between the biosorbent

*et al.*, 2015; Djemmoe *et al.*, 2016; Huang *et al.*, 2015), velocidad de agitación (Daneshvar *et al.*, 2017; Bulut & Tez, 2007), cantidad del adsorbente (Argun *et al.*, 2007), temperatura (Moubarik & Grimi, 2015), concentración inicial (Das *et al.*, 2014), fuerza iónica y coexistencia de otros contaminantes (Park *et al.*, 2010; Larous *et al.*, 2005).

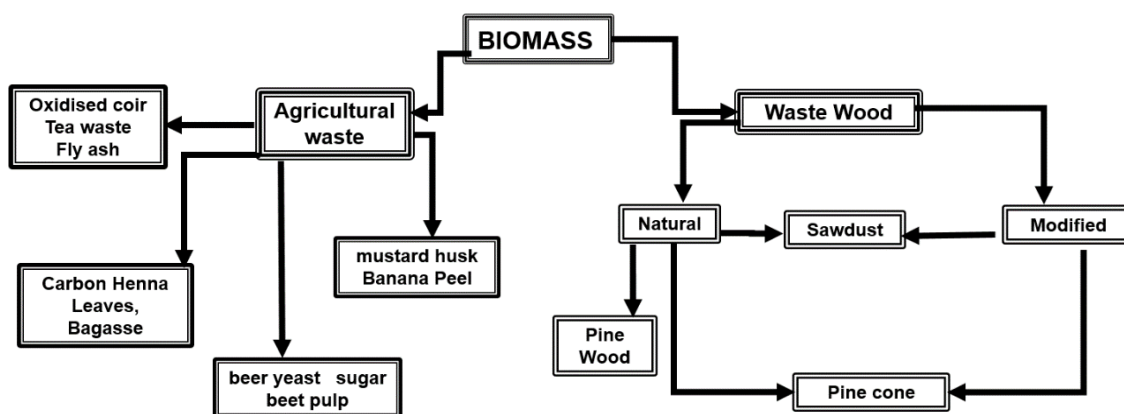
El pH es quizá el factor más importante en la biosorción de iones metálicos, tanto para cationes como aniones, presentando efecto distinto en ambos casos (Lodeiro *et al.*, 2006). Esto se debe a que la carga superficial del biosorbente depende del pH de la solución y su punto de carga cero (ZLP). Cuando la carga superficial del adsorbente es cero se considera neutra y se le denomina ZLP. La superficie se carga positivamente por debajo del ZLP, y puede ocasionar repulsión de cationes y atracción de aniones, por otra parte, a pH bajos (pH=2), el ion hidronio compete con el ión metálico por los sitios del biosorbente. Cuando el valor del pH está por encima del ZLP, la superficie del adsorbente se carga negativamente y los grupos funcionales (carboxilo, fenólico, fosfato y amino) reaccionan con los cationes metálicos para su eliminación de la solución (Taty-Costodes *et al.*, 2003; Han *et al.*, 2006; Moubarik & Grimi, 2015; Salazar-Rábago & Leyva-Ramos, 2016).

La temperatura es otro de los factores que más influyen en la eficiencia de biosorción (Zeraatkar *et al.*, 2016) y en la interacción entre el soluto y el adsorbente (Kleinübing *et al.*, 2011). Sin embargo, en los biosorbentes como las algas, la temperatura muy alta, causa alteración de la superficie y, por tanto, pérdida en la capacidad de adsorción debido al deterioro de la biomasa (Jayakumar *et al.*, 2015; Park *et al.*, 2010; Moubarik & Grimi, 2015). Mientras que, en biosorbentes que provienen de residuos agrícolas, a altas temperaturas, se ha demostrado que aumenta la capacidad de adsorción de iones metálicos, lo cual se puede deber a que la actividad en la superficie del biosorbente así como la energía cinética de los iones metálicos está aumentando con el incremento de temperatura (Park *et al.*, 2010; Morosanu *et al.*, 2017). En otros estudios se ha encontrado que la capacidad de adsorción disminuye con el aumento de temperatura, en estos casos se dice que es un proceso exotérmico (Huang *et al.*, 2015).

El tiempo de contacto es un parámetro que se considera para la adsorción de los iones metálicos sobre del material (Han *et al.*, 2006; Pehlivan *et al.*, 2008), en la mayoría de los casos se dejan en contacto hasta alcanzar un equilibrio

and the metallic ion in solution. In order to determine the relationship between the adsorbate and the adsorbent in equilibrium, different models of isotherms can be used. One of the mostly used models is the Freundlich model, which predicts the surface heterogeneity of the adsorbent (Ajmal *et al.*, 1998). Meanwhile, the Langmuir model, which is also frequently used, is based on the adsorption on completely homogeneous surfaces with a single layer formation, where the interactions between adsorbed molecules are negligible (Larous *et al.*, 2005). Both models of isotherms adequately adjust to the description of the adsorption aqueous systems. In this context, low cost, readily available materials have been studied, that have turned out effective, such as: bacteria, algae, fungi, natural residues (Park *et al.*, 2010), materials and by-products of industrial origin, such as operational waste, process waste and fermentation residue (Aksu *et al.*, 2008; Han *et al.*, 2006), agricultural waste (Huang *et al.*, 2015). All of them promise to be, somehow, eco-friendly, besides being profitable in the elimination of metals from contaminated waters (Henriques *et al.*, 2015). It has been determined that modifications of materials having different chemicals increase the removal of contaminants, however, such modifications can increase the cost of biosorbents (Park *et al.*, 2010). For this revision, information from several studies of wood and agricultural waste were considered (Figure 1), taking into consideration feasibility and efficiency, as well as optimum conditions of operation for the removal of heavy metals with the intention of analyzing biomasses with a high adsorption potential for their application.

entre el biosorbente y el ión metálico en solución. Para determinar la relación entre el adsorbato y el adsorbente en equilibrio se pueden utilizar diferentes modelos de isotermas, uno de los modelos más utilizados es la de Freundlich, que predice la heterogeneidad superficial del adsorbente (Ajmal *et al.*, 1998). Mientras que, el modelo de Langmuir que también es frecuentemente utilizado, se basa en la adsorción en superficies completamente homogéneas y con formación de una monocapa, donde las interacciones entre las moléculas adsorbidas son despreciables (Larous *et al.*, 2005). Ambos modelos de isotermas se ajustan adecuadamente para describir la adsorción en sistemas acuosos. En este contexto, se han estudiado diferentes materiales ampliamente disponibles y de bajo costo que han resultado ser efectivos, tales como: bacterias, algas, hongos, residuos naturales (Park *et al.*, 2010), materiales y subproductos de origen industrial, tales como residuos de operación, desechos de procesos y residuos de fermentación (Aksu *et al.*, 2008; Han *et al.*, 2006) y agrícolas (Huang *et al.*, 2015). Todos ellos, prometen ser de alguna forma, respetuosos con el medio ambiente, además, de rentables para eliminar metales de aguas contaminadas (Henriques *et al.*, 2015). Se ha encontrado que las modificaciones de los materiales con diferentes químicos aumentan la remoción de contaminantes, sin embargo, dichas modificaciones pueden aumentar el costo de los biosorbentes (Park *et al.*, 2010). Para esta revisión, se consideró la información de varios estudios realizados de residuos de madera y agrícolas (Figura 1), tomando en cuenta factibilidad y eficiencia, así como condiciones óptimas de operación para la remoción de metales pesados con la finalidad de analizar y evaluar biomásas con alto potencial de adsorción para su aplicación.



**Figure 1. Classification of agricultural and wood biomass, used for removal of heavy metals in aqueous solutions.**  
**Figura 1. Clasificación de biomasa agrícola y de madera, utilizada para la eliminación de metales pesados en soluciones acuosas.**

### 1. Removal by agricultural waste

A great variety of agricultural waste and by-products have been explored for the elimination of heavy metals. Agricultural waste can be generated from several parts of plants, such as stems, leaves, flowers, fruit, peel, seeds and fruit pits, for example: sugarcane bagasse, coconut husk, palm oil, neem bark, pecan and walnut residue, by-products such as onion skin, palm kernel peel, (Pehlivan *et al.*, 2008; Hegazi, 2013; Qomi *et al.*, 2014; Huang *et al.*, 2015), rice and wheat bran, brewer's yeast (Han *et al.*, 2006) and sawdust (Argun *et al.*, 2007; Sciban *et al.*, 2007). Due to their structure formed by natural biopolymers (cellulose) all these residues, heteropolysaccharides like hemicellulose, pectin, and lignin, (Anwar *et al.*, 2010), besides having phenolic, amino, hydroxyl and carboxyl groups (Castro *et al.*, 2011), can be used as biosorbents, and biosorption of this type of materials occurs when the functional groups unite with the metallic ions (Akar *et al.*, 2015).

Some of the mechanisms for the adsorption of metals are chelation, complexing, and ionic interchange (Fu & Wang, 2011). The advantage with these biosorbents is the fact that they do not have to be produced specifically for that purpose, since they are agricultural or timber by-products, available in large quantities (Sulyman *et al.*, 2017), additionally they are low-cost and easily processed. Based on the above, agricultural residues represent a good alternative as a source of adsorbent materials for the treatment of residual waters (Okoro & Okoro, 2011) and specifically on the removal of heavy metals.

Table 1 shows the biosorption capacities of various types of agricultural residues, their temperature conditions, pH and duration of contact, as well as the type of isotherm to which the experimental data was related. This table shows that the adsorption capacities of biosorbents depends on the type of residue as much as on the conditions, and on the metallic ion found in the solution. The most widely used isotherms are Langmuir and Freundlich. It can also be noted that the maximum capacity of adsorption of metal onto the residues occurs between 3 and 7 pH, and the times of contact varied between 20 min up to 48 h, and temperatures went from 20 up to 35°C. Additionally, it can be appreciated that the residues that showed a higher adsorption capacity were: tea waste which removed 65 mg/g and 48 mg/g of Pb (II) and Cu (II) respectively, as well as sugar beet pulp which showed an absorption of 46.1 mg/g of Cd (II) and 35.6 mg/g of Zn (II) (Figure 1). Nevertheless, it is hard to decide,

### 1. Remoción por Residuos Agrícolas

Una gran variedad de residuos agrícolas y subproductos de estos, han sido explorados para la eliminación de metales pesados. Los residuos agrícolas pueden ser generados de diferentes partes de plantas como son: tallos, hojas, raíces, flores, frutos, cáscaras, semillas y huesos de frutos, por ejemplo: bagazo de caña de azúcar, cáscara de coco, aceite de palma, corteza de neem, residuos de nuez, subproductos como piel de cebolla, cáscara de la semilla de palma (Pehlivan *et al.*, 2008; Hegazi, 2013; Qomi *et al.*, 2014; Huang *et al.*, 2015), cáscara de arroz y de trigo, levadura de cerveza (Han *et al.*, 2006) y aserrín (Argun *et al.*, 2007; Šciban *et al.*, 2007). Todos estos residuos debido a su estructura formada por biopolímeros naturales (celulosa), heteropolisacáridos como hemicelulosa, pectina, y lignina (Anwar *et al.*, 2010), además, por tener grupos fenólicos, amino, hidroxilo y carboxilo (Castro *et al.*, 2011), es posible utilizarlos como biosorbentes, debido a que la biosorción en este tipo de materiales ocurre cuando los grupos funcionales se unen a los iones metálicos (Akar *et al.*, 2015).

Algunos de los mecanismos para la adsorción de metales son la quelación, complejación e intercambio iónico (Fu & Wang, 2011). La ventaja de estos biosorbentes es el hecho de que no tienen que ser producidos especialmente para este fin, debido a que son subproductos o residuos de procesos agrícolas o forestales disponibles en grandes cantidades (Sulyman *et al.*, 2017), además de su bajo costo y fácil procesamiento. Por lo anterior los residuos agrícolas representan una alternativa como fuente de materiales adsorbentes para el tratamiento de aguas residuales (Okoro & Okoro, 2011) y en específico en la remoción metales pesados.

En la Tabla 1 se muestran las capacidades de biosorción de varios tipos de residuos agrícolas, las condiciones de temperatura, pH y tiempo de contacto, así como el tipo de isoterma a la que se ajustaron los datos experimentales. En esta Tabla se observa que las capacidades de adsorción de los biosorbentes dependen tanto del tipo de residuo como de las condiciones y el ión metálico que se encuentra en solución, además las isotermas de ajuste más utilizadas son Langmuir y Freundlich. También, se puede ver que la máxima capacidad de adsorción del metal sobre los residuos ocurre en pH entre 3 y 7, y los tiempos de contacto variaron desde 20 min hasta 48 h, así como las temperaturas que van desde los 20 hasta los 35 °C. Además, se ve que los residuos que presentaron mayor capacidad de adsorción fueron: el residuo de té que removió 65 mg/g y 48 mg/g de Pb (II) y Cu (II) respectivamente, así como la pulpa de azúcar con

**Table 1.**  
**Agricultural waste materials used as low cost adsorbents.**

**Tabla 1.**  
**Materiales de desecho agrícolas utilizados como adsorbentes de bajo costo.**

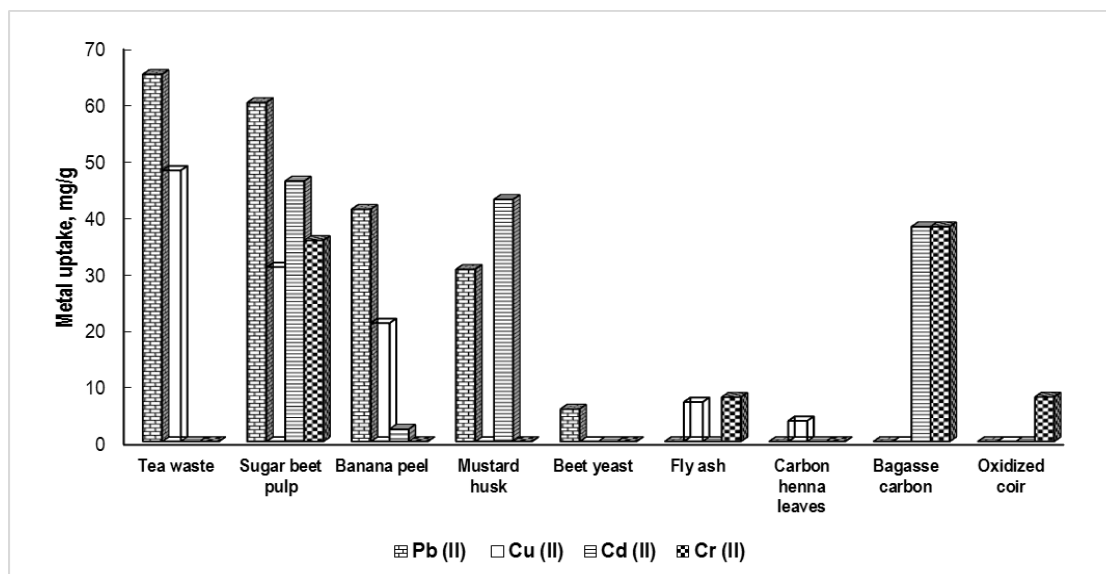
| Adsorbent             | Metal                         | Removal mg/g         | Contact Time | Isotherm* | T °C   | pH       | References                    |
|-----------------------|-------------------------------|----------------------|--------------|-----------|--------|----------|-------------------------------|
| Bagasse carbon        | Cd (II)<br>Zn (II)            | 38.03<br>31.11       | 1 h          | L, F      | 25     | 4.5      | Mohan <i>et al.</i> , 2002    |
| Sugar beet pulp (SBP) | Cu (II)<br>Zn (II)            | 30.9<br>35.6         | 60 min       | L         | 25 ± 1 | 5.5<br>6 | Pehlivan <i>et al.</i> , 2006 |
| Fly ash (FA)          | Cu (II)<br>Zn (II)            | 7<br>7.84            | 60 min       | L         | 25 ± 1 | 5<br>4   | Pehlivan <i>et al.</i> , 2006 |
| Carbon Henna leaves   | Cu (II)<br>Cr (II)            | 3.65<br>0.08         | 90 min       | L, F      | 35 ± 2 | 7        | Shanthy & Selvarajan, 2013    |
| Tea waste             | Pb (II)<br>Cu (II)            | 65<br>48             | 90 min       | L, F      | 22±2   | 5-6      | Amarasinghe & Williams, 2007  |
| Oxidised coir         | Ni (II)<br>Zn (II)<br>Fe (II) | 4.33<br>7.88<br>7.49 | 120 min      | L         | 35     | 6.5      | Shukla <i>et al.</i> , 2006   |
| Sugar beet pulp       | Pb (II)<br>Cu (II)<br>Ni (II) | 60<br>30<br>12       | 120 min      | L         | 20±0.5 | 6        | Gerente <i>et al.</i> , 2000  |
| Sugar beet pulp       | Cd (II)<br>Pb (II)            | 46.1<br>43.5         | 70 min       | L, F      | 25±1   | 5.3      | Pehlivan <i>et al.</i> , 2008 |
| Banana Peel           | Pb (II)<br>Cu (II)            | 41.11<br>20.97       | 20 min       | L         | 30     | 3        | Castro <i>et al.</i> , 2011   |
| Beer yeast            | Pb (II)<br>Cu (II)            | 5.73<br>1.45         | 60 min       | L, F      | 20     | 5        | Han <i>et al.</i> , 2006      |
| Mustard husk          | Pb (II)<br>Cd (II)            | 30.48<br>42.85       | 48 h         | L, F      |        | 6<br>4   | Meena <i>et al.</i> , 2008    |
| Peels of banana       | Pb (II)<br>Cd (II)            | 5.71<br>2.18         | 20 min       | L         | 25     | 5<br>3   | Anwar <i>et al.</i> , 2010    |

\*Isotherm Adsorption L=Langmuir and F= Freundlich.

\*Isoterma de adsorción L = Langmuir y F = Freundlich.

from the information above, which of these biomasses works better, since the conditions under which the studies were made, were not the same. However, what can be concluded is that the use of some agricultural residues is recommendable, since besides their physio-chemical properties and their affinity with metallic ions, it is clear that they are relatively cheap, readily available, and abundant. It has also been shown that they can be modified in order to

una adsorción de 46.1 mg/g de Cd (II) y 35.6 mg/g de Zn (II) (Figura 1). No obstante, a partir de esta información es difícil decidir cuál de estas biomazas funciona mejor, ya que las condiciones a las cuales se hicieron los estudios no fueron las mismas. Sin embargo, lo que si muestra, es que el uso de algunos residuos agrícolas es recomendable, ya que además de sus propiedades fisicoquímicas y afinidad por los iones metálicos, se tiene que son relativamente económicos,



**Figure 2. Agricultural waste species with more capacity of heavy metal adsorption.**

**Figura 2. Especies de residuos agrícolas con mayor capacidad de adsorción de metales pesados.**

increase their properties and removal capacities, however, more research is required regarding modeling, regeneration and metal recovery (Sud *et al.*, 2008).

Figure 2. Shows the removal capacity of agricultural waste according to the relationship species-metal.

## 2. Removal with wood residues

Another alternative material for adsorption of metals are the residues of the wood industry (sawdust) which are widely available, and often considered as waste (Qomi *et al.*, 2014). Its structure is formed by primary components like cellulose (40-50 %), hemicellulose (20-40 %), and lignin (20-40 %) (Salazar-Rábago and Leyva-Ramos, 2016), besides secondary components like carbohydrates, phenolic groups, carboxyl groups, hydroxyl groups, sulfate, phosphate, and amino groups and extracts of fat and wax (Vázquez-Guerrero *et al.*, 2016); the percentage of the composition of the structure is directly related to the species of wood from which the sawdust is produced (Ahmad *et al.*, 2009). The physio-chemical properties of the previously mentioned adsorbent, affect its removal capacity (Martín-Lara *et al.*, 2016). Recently, the use of sawdust of various species of wood has caught

fácilmente disponibles y abundantes. Además, también se ha demostrado que pueden ser modificados para incrementar sus propiedades y capacidades de remoción, sin embargo, se requiere más investigación en cuanto a modelado, regeneración y recuperación del metal (Sud *et al.*, 2008).

En la Figura 2 se muestra la capacidad de remoción de los residuos agrícolas de acuerdo a la relación especie-metal.

## 2. Remoción con Residuos de Madera

Otra alternativa como material para adsorción de metales son los residuos de la industria de la madera (aserrín) ampliamente disponibles, y a menudo considerados como desecho (Qomi *et al.*, 2014). Su estructura está formada por componentes primarios como son la celulosa (40-50 %), hemicelulosa (20-40 %) y lignina(20-40 %) (Salazar-Rábago & Leyva-Ramos, 2016), además de componentes secundarios como hidratos de carbono, grupos fenólicos, grupos carboxilo, hidroxilo, sulfato, fosfato y grupos amino, y extractos de grasas y cera (Vázquez-Guerrero *et al.*, 2016); el porcentaje de la composición de la estructura está en función de la especie de madera de donde provenga el aserrín (Ahmad *et al.*, 2009). Las propiedades fisicoquímicas del adsorbente mencionadas anteriormente afectan su capacidad de remoción (Martín-Lara *et al.*, 2016). Recientemente, ha llamado la atención



**Table 2.**  
**Different wood waste materials used as adsorbents.**

**Tabla 2.**  
**Diferentes materiales de desecho de madera utilizados como adsorbentes.**

| Adsorbent                              | Metal                                     | Re-<br>moval<br>(mg/g)           | Contact<br>Time           | Isotherm* | T °C | pH          | References                         |
|----------------------------------------|-------------------------------------------|----------------------------------|---------------------------|-----------|------|-------------|------------------------------------|
| Sawdust of Meranti wood                | Cu (II)<br>Pb (II)                        | 37.17<br>37.04                   | 60 min                    | L, F      | 30   | 6.6<br>7    | Ahmad <i>et al.</i> , 2009         |
| Meranti sawdust                        | Cu (II)<br>Cr (III)<br>Ni (II)<br>Pb (II) | 32.05<br>37.88<br>35.97<br>34.24 | 120 min                   | L, F, DR  | 30   | 6           | Rafatullah <i>et al.</i> , 2009    |
| Sawdust of Pinus sylvestris            | Cd (II)<br>Pb (II)                        | 19.08<br>22.22                   | 20 min                    | L         | 25   |             | Taty-Costodes <i>et al.</i> , 2003 |
| Sawdust                                | Cu (II)<br>Pb (II)                        | 1.79<br>3.19                     | 24 h                      | L, F      | 23   | 7<br>5      | Yu <i>et al.</i> , 2001            |
| Papaya wood                            | Cu (II)<br>Cd (II)<br>Zn (II)             | 19.88<br>17.22<br>13.45          | 60 min                    | L, F      | -    | 5           | Saeed <i>et al.</i> , 2005         |
| Mansonia sawdust                       | Pb (II)<br>Cu (II)                        | 51.81<br>42.37                   | -                         | L, F      | 26   | 6           | Ofomaja <i>et al.</i> , 2010       |
| KOH treated pine cone powder           | Cu (II)<br>Pb (II)                        | 26.32<br>32.26                   | 15 min                    | L, F, DR  | 18   | 5           | Ofomaja <i>et al.</i> , 2010       |
| Modified oak sawdust                   | Cu (II)<br>Ni (II)<br>Cr (VI)             | 3.22<br>3.29<br>1.70             | 4h<br>8h<br>8h            | L, F, DR  | 20   | 4<br>8<br>3 | Argun <i>et al.</i> , 2007         |
| Pine cone reagent                      | Cd (II)<br>Pb (II)                        | 32<br>29                         | 90-105 min                | L         | 20   | 7           | Argun <i>et al.</i> , 2008         |
| NaOH treated raw sawdust               | Cr (IV)<br>Pb (II)<br>Hg (II)<br>Cu (II)  | 111.61<br>52.38<br>20.62<br>5.64 | 72h<br>48 h<br>48h<br>48h | L, F      | 30   | 6           | Meena <i>et al.</i> , 2008         |
| Modified pine sawdust with citric acid | Pb(II)                                    | 18.9-304                         | 7 d                       | L         | 25   | 5           | Salazar-Rábago & Leyva-Ramos, 2016 |

\*Isotherm Adsorption L=Langmuir, F= Freundlich and DR=Dubini-Radushkevich.

\*Isoterma de adsorción L = Langmuir, F = Freundlich y DR = Dubini-Radushkevich.

the attention of several research studies, which, in some cases has been modified in its physio-chemical properties to increase its adsorption capacity through some of the following acids: Hydrochloric, sulfuric, phosphoric, tartaric, citric, or sodium hydroxide (Meena *et al.*, 2008; Ofomaja *et al.*, 2010). Table 2 shows

de varias investigaciones el uso de aserrín de diferentes especies de madera, al que, en algunos casos, se ha modificado por diferentes métodos en sus propiedades fisicoquímicas para aumentar su capacidad de adsorción con alguno de los siguientes ácidos: clorhídrico, sulfúrico, fosfórico, tartárico, cítrico o hidróxido de sodio (Meena *et al.*, 2008; Ofomaja *et al.*, 2010). Table 2 shows

different natural and modified residues of wood used in the removal of heavy metals.

It is clear there is variation in the adsorption capacity of residues, both natural and modified, which will depend on the surface charge on the adsorbent and the pH of the solution. To a higher pH the surface charge will be negative, due to the deprotonation of the carboxyl and hydroxyl groups (Debnath *et al.*, 2017); nevertheless, the temperature and duration of contact also influence on the removal of contaminants. Among the materials that showed a higher adsorption capacity is pine tree sawdust modified with citric acid which removed up to 304 mg/g of Pb (II) (Salazar-Rábago & Leyva Ramos, 2006), another case is the one treated with NaOH, which adsorbed 111.61 mg/g of Cr(II) and Pb(II), respectively (Meena *et al.*, 2008), while *Mansonia* residue removed 51.81 mg/g and 42.37 of Pb (II) and Cu (II), respectively (Ofomaja *et al.*, 2010) (see Figure 3). Like in some other residues, the most used models of isotherms of adsorption for the adjustment of experimental adsorption data were Langmuir and Freundlich (Singh *et al.*, 2016). Argun *et al.* (2007), considers that modification causes diminishing of the amount of cellulose and hemicellulose, while increasing the proportion of lignin, which is favorable since it has

*al.*, 2008; Ofomaja *et al.*, 2010). En la Tabla 2 se muestran diferentes residuos de madera naturales y modificados empleados en la remoción de metales pesados.

Como se puede observar existe variación en la capacidad de adsorción de los residuos, tanto naturales como modificados, que va a depender de la carga superficial del adsorbente y del pH de la solución. A un pH mayor la carga superficial será negativa, debido a la desprotonación de los grupos carboxilo e hidroxilo (Debnath *et al.*, 2017); sin embargo, también influye la temperatura y el tiempo de contacto para la remoción de contaminantes. Entre los materiales que presentaron mayor capacidad de adsorción está el aserrín de pino modificado con ácido cítrico que removió hasta 304 mg/g de Pb (II) (Salazar-Rábago & Leyva-Ramos, 2016), otro fue el tratado con NaOH, que adsorbió 111.61 mg/g y 52.38 mg/g de Cr(II) y Pb(II), respectivamente (Meena *et al.*, 2008), mientras que el residuo de *Mansonia* removió 51.81 mg/g y 42.37 mg/g de Pb (II) y Cu (II), respectivamente (Ofomaja *et al.*, 2010) (ver Figura 3). Al igual que en otros residuos los modelos de isoterma de adsorción más utilizados para el ajuste de los datos experimentales de adsorción fueron Langmuir y Freundlich (Singh *et al.*, 2016). Argun *et al.* (2007), considera que la modificación provoca la disminución en la cantidad de celulosa y hemicelulosa, y aumenta la proporción de lignina, lo que es favorable ya que ha demostrado que los metales se

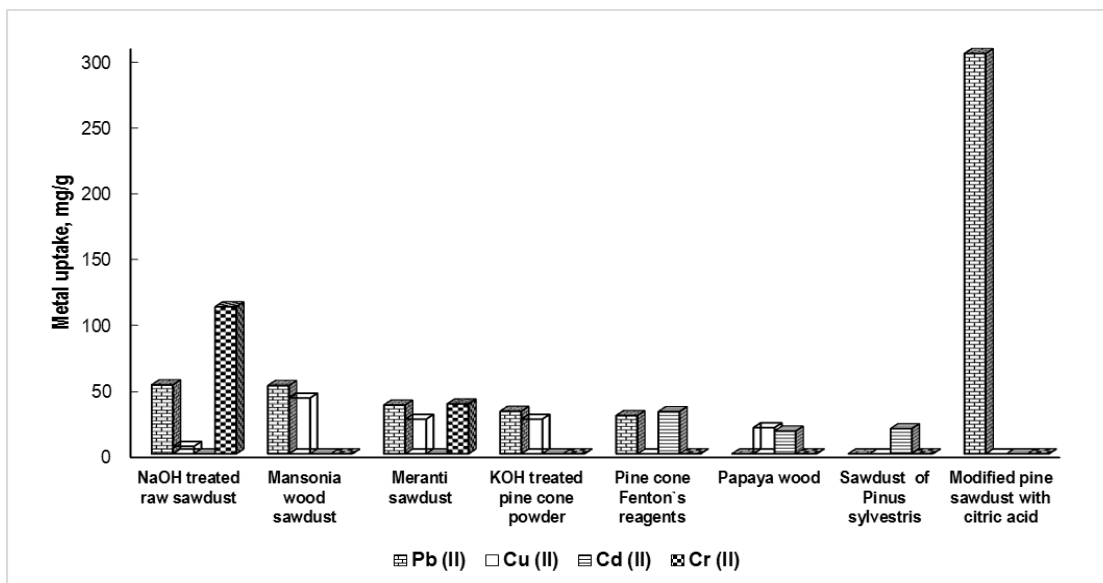


Figure 3. Wood waste with more adsorption capacity of heavy metals. Wood waste species.

Figura 3. Residuos de madera con mayor capacidad de adsorción de metales pesados. Especies de residuos de madera.

proven that metals adsorb preferably to the latter. Figure 3 shows the capacity of removal of the different types of sawdust according to the relation species-metal.

## Conclusions

Conventional treatments, in view of their high cost, turn out to be ineffective for the elimination of low concentrations of metals Figure 3. Wood waste with more adsorption capacity of heavy metals. Wood waste species. For this reason, the residues under study in this paper represent an alternative for the treatment of waters contaminated by heavy metals.

Modified agricultural waste proved to be more efficient on the removal of heavy metals, however, it is important to take into consideration the cost of the modification process.

The adsorption of heavy metals as well as any other contaminant, is conditioned by the type of material, the pH, temperature, and the duration of contact, besides, according to this revision, the metal must be taken into consideration and its species in aqueous solution for better removal of them.

The majority of the reported studies have been carried out in lots. More research that focuses on the factor affecting biosorption becomes necessary in order to make the economical processes in an industrial scale with the idea of recovering the metal and the regeneration of the industrial residue.

In general, the selective order of adsorbents by heavy metals is:

**Pb (II) > Cd (II) > Cu (II) > Cr (II) > Zn (II) > Ni (II).**

In view of the above, the assessed materials can be considered as an alternative treatment for the adsorption of metals in aqueous solution, in large quantities, for their effectiveness, availability and low cost.

## References

- Abdel-Shafy H. I. & Mansour M. S. M. (2016). A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: Source, environmental impact, effect on human health and remediation. *Egyptian Journal of Petroleum* 25(1): 107–123. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2015.03.011>
- Ahmad A., Rafatullah M., Sulaiman O., Ibrahim M. H., Chii Y. Y., and Siddique B. M. (2009). Removal of Cu (II) and Pb (II)

adsorben preferentemente sobre ésta última. En la Figura 3 se muestra la capacidad de remoción de los diferentes tipos de aserrín de acuerdo a la relación especie-metal.

## Conclusiones

Los tratamientos convencionales, por su alto costo, dejan de ser efectivos para eliminar bajas concentraciones de metales, por lo que los residuos analizados en el presente estudio representan una alternativa para el tratamiento de aguas contaminadas por metales pesados.

Los residuos agrícolas modificados demostraron ser más eficientes en la remoción de los metales pesados, sin embargo, es importante considerar el costo del proceso de modificación.

La adsorción de metales pesados y de cualquier otro contaminante, está condicionada por el tipo de material, el pH, temperatura y tiempo de contacto, además de acuerdo con esta revisión, se debe de tomar en cuenta el metal y su especie en solución acuosa para obtener una mejor remoción de los mismos.

La mayoría de los estudios reportados se han llevado a cabo en lote, por lo que es necesaria realizar más investigación enfocada a todos los factores que afectan a la biosorción, para hacer los procesos económicos a escala industrial con enfoque de recuperar el metal y la regeneración del residuo industrial.

En general el orden de selectividad de los adsorbentes por los metales pesados es:

**Pb (II) > Cd (II) > Cu (II) > Cr (II) > Zn (II) > Ni (II).**

Por lo anterior, los materiales revisados pueden considerarse una alternativa de tratamiento para la adsorción de metales en solución acuosa en cantidades traza, por su efectividad, disponibilidad y bajo costo.

- ions from aqueous solutions by adsorption on sawdust of Meranti wood. *Desalination* 247(1-3): 636–646. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.01.007>
- Ajmal M., Khan A. H., Ahmad S. and Ahmad A. (1998). Role of sawdust in the removal of copper (II) from industrial wastes. *Water Research* 32(10): 3085 – 3091. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(98\)00067-0](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(98)00067-0)
- Akar Sibel Tunali, Yilmazer Dilek, Celik Sema, Balk Yasemin Yetimoglu and Akar Tamer. (2015). Effective biodecolorization potential of surface modified lignocellulosic industrial waste biomass. *Chemical Engineering Journal* 259: 286–292. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.07.112>
- Aksu Z., Tatlı A. İ. and Tunç Ö. (2008). A comparative adsorption/biosorption study of Acid Blue 161: Effect of temperature on equilibrium and kinetic parameters. *Chemical Engineering Journal* 142(1): 23–39. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.11.005>
- Amarasinghe B. M. W. P. K. and Williams R.A. (2007). Tea waste as a low cost adsorbent for the removal of Cu and Pb from wastewater. *Chemical Engineering Journal* 132(1-3): 299-309. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.01.016>
- Anwar J., Shafique U., Zaman W., Salman M., Dar A. and Anwar S. (2010). Removal of Pb (II) and Cd (II) from water by adsorption on peels of banana. *Bioresource Technology* 101(6): 1752–1755. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.10.021>
- Argun M. E., Dursun S., Karatas M. and Metin G. (2008). Activation of pine cone using Fenton oxidation for Cd (II) and Pb (II) removal. *Bioresource Technology* 99(18): 8691–8698. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.04.014>
- Argun M. E., Dursun S., Ozdemir C. and Karatas M. (2007). Heavy metal adsorption by modified oak sawdust: Thermodynamics and kinetics. *Journal of Hazardous Materials* 141(1): 77–85. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.06.095>
- Bulut Y. & Tez Z. (2007). Removal of heavy metals from aqueous solution by sawdust adsorption. *Journal of Environmental Sciences* 19(2): 160–66. [http://www.jesc.ac.cn/jesc\\_cn/ch/reader/create\\_pdf.aspx?file\\_no=2007190206](http://www.jesc.ac.cn/jesc_cn/ch/reader/create_pdf.aspx?file_no=2007190206)
- Castro R. S. D., Caetano L., Ferreira G., Padilha P. M., Saeki M.J., and Zara L. F. (2011). Banana Peel Applied to the Solid Phase Extraction of Copper and Lead from River Water: Preconcentration of Metal Ions with a Fruit Waste. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 50(6): 3446–3451. <https://doi.org/10.1021/ie101499e>
- Daneshvar E., Vazirzadeh A., Niazi A., Sillanpää M. and Bhatnagar A. (2017). A comparative study of methylene blue biosorption using different modified brown, red and green macroalgae – Effect of pretreatment. *Chemical Engineering Journal* 307: 435–446. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.08.093>
- Das D., Vimala R. and Das N. (2014). Biosorption of Zn (II) onto *Pleurotus platypus*: 5-Level Box–Behnken design, equilibrium, kinetic and regeneration studies. *Ecological Engineering* 64: 136–141. <https://doi.org/10.1016/j.ecoeng.2013.12.051>
- De Gisi S., Lofrano G., Grassi M. and Notarnicola M. (2016). Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review. *Sustainable Materials and Technologies* 9: 10–40. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2016.06.002>
- Debnath S., Ballav N., Maity A. and Pillay K. (2017). Competitive adsorption of ternary dye mixture using pine cone powder modified with  $\beta$ -cyclodextrin. *Journal of Molecular Liquids* 225: 679-688. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.10.109>
- Djemoe L. G., Njanja T. E., Deussi Marcel C. N. and Tonle K. I. (2016). Assessment of copper (II) biosorption from aqueous solution by agricultural and industrial residues. *Comptes Rendus Chimie* 19(7): 841-849. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2016.01.017>
- Fu F. and Wang Q. (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management* 92(3): 407- 418. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.11.011>
- Gérente C., du Mesnil P. C., Andrés Y., Thibault J.F. and Le Cloirec P. (2000). Removal of metal ions from aqueous solution on low cost natural polysaccharides: Sorption mechanism approach. *Reactive and Functional Polymers* 46(2): 135-144. [https://doi.org/10.1016/S1381-5148\(00\)00047-X](https://doi.org/10.1016/S1381-5148(00)00047-X)
- Han R, Li H., Li Y., Zhang J., Xiao H. and Shi J. (2006). Biosorption of copper and lead ions by waste beer yeast. *Journal of hazardous materials* 137(3): 1569-1576. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.04.045>
- Hegazi H. A. (2013). Removal of heavy metals from wastewater using agricultural and industrial wastes as adsorbents. *HBRC Journal* 9(3): 276–282. <https://doi.org/10.1016/j.hbrj.2013.08.004>
- Henriques B., Rocha L. S., Lopes C. B., Figueira P., Monteiro R. J.R. and Duarte A.C., et al. (2015). Study on bioaccumula-

- tion and biosorption of mercury by living marine macroalgae: Prospecting for a new remediation biotechnology applied to saline waters. *Chemical Engineering Journal* 281: 759-770. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.07.013>
- Huang K., Xiu Y. and Zhu H. (2015). Removal of hexavalent chromium from aqueous solution by crosslinked mangosteen peel biosorbent. *International Journal of Environmental Science and Technology* 12(8): 2485-2492. <https://doi.org/10.1007/s13762-014-0650-8>
- Jayakumar R., Rajasimman M. and Karthikeyan C. (2015). Optimization, equilibrium, kinetic, thermodynamic and desorption studies on the sorption of Cu (II) from an aqueous solution using marine green algae: *Halimeda gracilis*. Ecotoxicology and environmental safety. *International Journal of Environmental Science and Technology* 121: 199-210. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2015.03.040>
- Kleinübing S.J., Da Silva E.A., Da Silva M.G.C. and Guibal E. (2011). Equilibrium of Cu (II) and Ni (II) biosorption by marine alga *Sargassum filipendula* in a dynamic system: Competitiveness and selectivity. *Bioresource technology* 102(7): 4610-4617. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.12.049>
- Lakherwal D. (2014). Adsorption of heavy metals: a review. *International journal of environmental research and development* 4(1): 41-48. [http://ripublication.com/ijerd\\_spl/ijerdv4n1spl\\_08.pdf](http://ripublication.com/ijerd_spl/ijerdv4n1spl_08.pdf)
- Larous S., Meniai A.-H. and Lehocine M. B. (2005). Experimental study of the removal of copper from aqueous solutions by adsorption using sawdust. *Desalination* 185(1-3): 483-490. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.03.090>
- Lodeiro P., Barriada J. L., Herrero R. and De Vicente M E Sastre (2006). The marine macroalga *Cystoseira baccata* as biosorbent for Cadmium (II) and lead (II) removal: Kinetic and equilibrium studies. *Environmental pollution* 142(2): 264-273. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2005.10.001>
- Martín-Lara M.A., Blazquez G., Ronda A. and Calero M. (2016). Kinetic study of the pyrolysis of pine cone shell through non-isothermal thermogravimetry: Effect of heavy metals incorporated by biosorption. *Renewable Energy* 96: 613-624. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2016.05.026>
- Meena A. K., Kadirvelu K., Mishra G.K., Rajagopal C. and Nagar P.N. (2008). Adsorptive removal of heavy metals from aqueous solution by treated sawdust (*Acacia arabica*). *Journal of hazardous materials* 150(3): 604-611. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.05.030>
- Meena A. K. , Kadirvelu K. , Mishra G. K. , Rajagopal C. and Nagar P.N. (2008). Adsorption of Pb (II) and Cd (II) metal ions from aqueous solutions by mustard husk *Journal of hazardous materials* 150(3): 619-625. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.05.011>
- Mehta D., Mazumdar S. and Singh S. K. (2015). Magnetic adsorbents for the treatment of water/wastewater—a review. *Journal of Water Process Engineering* 7: 244-265. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2015.07.001>
- Mohan D. & Singh Kunwar P. (2002). Single- and multi-component adsorption of cadmium and zinc using activated carbon derived from bagasse an agricultural waste. *Water research* 36(9): 2304-2318. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00447-X](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00447-X)
- Morosanu I., Teodosiu C., Paduraru C., Ibanescu D. and Tofan L. (2017). Biosorption of lead ions from aqueous effluents by rapeseed biomass. *New biotechnology* 39: 110-124. <http://dx.doi.org/10.1016/j.nbt.2016.08.002>
- Moubarik A. & Grimi N. (2015). Valorization of olive stone and sugar cane bagasse by-products as biosorbents for the removal of cadmium from aqueous solution. *Food Research International* 73: 169-175. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2014.07.050>
- Nagy B., Manzatu C., Măicăneanu A., Indolean C., Barbu-Tudoran L. and Majdik C. (2017). Linear and nonlinear regression analysis for heavy metals removal using *Agaricus bisporus* Macrofungus. *Arabian Journal of Chemistry* 10: S3569-S3579. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.03.004>
- Ofomaja A.E., Naidoo E. B. and Modise S. J. (2010). Biosorption of copper (II) and lead (II) onto potassium hydroxide treated pine cone powder. *Journal of environmental management* 91(8): 1674-1685. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.03.005>
- Ofomaja A.E., Unuabonah E.I. and Oladoja N.A. (2010). Competitive modeling for the biosorptive removal of copper and lead ions from aqueous solution by *Mansonia wood* sawdust. *Bioresource technology* 101(11): 3844-3852. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.10.064>
- Okoro, I. A. & Okoro, S.O. (2011). Agricultural by-products as green chemistry absorbents for the removal and recovery of metal ions from wastewater environments. *Continental Journal of Water, Air and Soil Pollution* 2(1): 15-22.

- Park D., Yun Y-S. and Park J. M. (2010). The Past, Present, and Future Trends of Biosorption. *Biotechnology and Bioprocess Engineering* 15(1): 86-102. <https://doi.org/10.1007/s12257-009-0199-4>
- Pehlivan E., Cetin S. and Yanik B.H. (2006). Equilibrium studies for the sorption of zinc and copper from aqueous solutions using sugar beet pulp and fly ash. *Journal of hazardous materials* 135(1): 193-199. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.11.049>
- Pehlivan E., Yanik B.H., Ahmetli G. and Pehlivan M. (2008). Equilibrium isotherm studies for the uptake of cadmium and lead ions onto sugar beet pulp. *Bioresource technology* 99(9): 3520-3527. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.07.052>
- Qomi M. H., Eisazadeh H, Hosseini M. and Namaghi H. A. (2014). Manganese removal from aqueous media using poly-aniline nanocomposite coated on wood sawdust. *Synthetic Metals* 194: 153-159. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2014.04.016>
- Rafatullah M., Sulaiman O., Hashim R. and Ahmad A. (2009). Adsorption of copper (II), chromium (III), nickel (II) and lead (II) ions from aqueous solutions by meranti sawdust. *Journal of hazardous materials* 170(2): 969-977. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.05.066>
- Saeed Asma. M. Waheed Akhter. and Muhammed Iqbal. (2005). Removal and recovery of heavy metals from aqueous solution using papaya wood as a new biosorbent. *Separation and purification technology* 45(1): 25-31. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2005.02.004>
- Salazar-Rábago J.J. & Leyva-Ramos R. (2016). Novel biosorbent with high adsorption capacity prepared by chemical modification of white pine (*Pinus durangensis*) sawdust. Adsorption of Pb (II) from aqueous solutions. *Journal of Environmental Management* 169: 302-313. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.12.040>
- Šćiban M., Radetić B., Žarko K. and Mile K. (2007). Adsorption of heavy metals from electroplating wastewater by wood sawdust. *Bioresource technology* 98 (2): 402-409. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.12.014>
- Shanthi T. & Selvarajan V. M. (2013). Removal of Cr (VI) and Cu (II) Ions from Aqueous Solution by carbon prepared from Henna leaves. *Journal of Chemistry*. <http://dx.doi.org/10.1155/2013/304970>
- Shukla S.R., Pai Roshan S. and Shendarkar Amit D. (2006). Adsorption of Ni (II), Zn (II) and Fe (II) on modified coir fibres. *Separation and purification technology* 47(3): 141-147. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2005.06.014>
- Singh N., Kumari A. and Balomajumder C. (2016). Modeling studies on mono and binary component biosorption of phenol and cyanide from aqueous solution onto activated carbon derived from saw dust Saudi Journal of Biological Sciences. *Saudi journal of Biological Sciences* 25(7) 1454-1467 <https://doi.org/10.1016/j.sjbs.2016.01.007>
- Sud D., Mahajan G., and Kaur M. P. (2008). Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions—A review. *Bioresource technology* 99(14): 6017-6027. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.11.064>
- Sulyman M., Namiesnik J. and Gierak A. (2017). Low-cost Adsorbents Derived from Agricultural By-products/Wastes for Enhancing Contaminant Uptakes from Wastewater: A Review. *Polish Journal of Environmental Studies* 26(2): 479-510. <https://doi.org/10.15244/pjoes/66769>
- Taty-Costodes V. C., Fauduet Henri, P. C. and Delacroix A. (2003). Removal of Cd (II) and Pb (II) ions, from aqueous solutions, by adsorption onto sawdust of *Pinus sylvestris*. *Journal of hazardous materials* 105(1): 121-142. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2003.07.009>
- Vázquez-Guerrero A., Alfaro-Cuevas-Villanueva R., Rutiaga-Quifones J. G. and Cortés-Martínez R. (2016). Fluoride removal by aluminum-modified pine sawdust: Effect of competitive ions. *Ecological Engineering* 94: 365-379. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2016.05.070>
- Yan-bing H., Dao-You H., Qi-Hong Z., Shuai W., Shou-Long L. and Hai-Bo H. (2017). A three-season field study on the in-situ remediation of Cd-contaminated paddy soil using lime, two industrial by-products, and a low-Cd accumulation rice cultivar. *Ecotoxicology and environmental safety* 136: 135-141. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2016.11.005>
- Yu Bin, Z. Y., Shukla A., Shukla Shyam S. and Dorris Kenneth L. (2001). The removal of heavy metals from aqueous solutions by sawdust adsorption—removal of lead and comparison of its adsorption with copper. *Journal of hazardous materials* 84(1): 83-94. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(01\)00198-4](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(01)00198-4)

- Zaini Muhammad A. A., Amano Y. and Machida M. (2010). Adsorption of heavy metals onto activated carbons derived from polyacrylonitrile fiber. *Journal of hazardous materials* 180(1): 552-560. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.04.069>
- Zeraatkar Amin K., Ahmadzadeh H., Talebi Ahmad F., Moheimani Navid R. and McHenry Mark P. (2016). Potential use of algae for heavy metal bioremediation, a critical review. *Journal of environmental management* 181: 817-831. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.06.059>