



---

Revista de Química  
Vol. XV. N.º 2  
Diciembre de 2001

---

## BIOSORCIÓN CON QUITOSANO: ESTUDIOS DE EQUILIBRIO

**<sup>1</sup>Jaime A. Flores, <sup>2</sup>Marta Ly, <sup>1,2</sup>Nelson Tapia, <sup>1,2</sup>Holger Maldonado**

<sup>1</sup>Facultad de Química e Ing. Química, Universidad Nacional Mayor de San Marcos  
Ciudad Universitaria, Av. Venezuela s/n, Lima 100, Perú

<sup>2</sup>Departamento de Química, Universidad Peruana Cayetano Heredia  
Apartado Postal 4314, Lima 100, Perú

## INTRODUCCIÓN

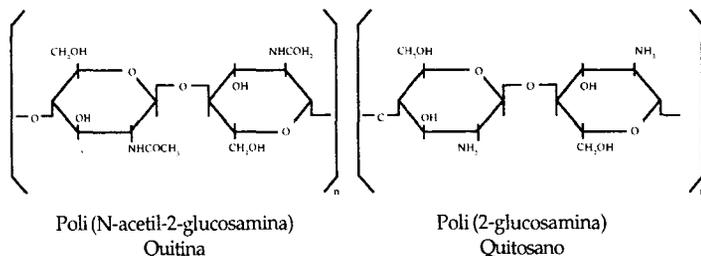
Todo proceso de adsorción es estudiado y evaluado en la condición de equilibrio, la cinética y sus características termodinámicas. En cada caso se evalúan ciertos parámetros que proveen información útil para el control del sistema adsorbente-adsorbato. En el equilibrio, estos parámetros se obtienen en gran medida desde las isothermas, así pueden conocerse las características de la interacción adsorbente-adsorbato en el rango de concentraciones de trabajo. En la bioadsorción o biosorción, una técnica de la bioremediación, y parte de las tecnologías consideradas limpias para solucionar el problema de contaminación ambiental, los datos se analizan con criterios generales de un proceso de adsorción. Su estudio es aplicable a la "recuperación" de metales y para "remove" especies contaminantes o tóxicas de aguas o efluentes de operaciones industriales.

### *Biosorción*

La biosorción como proceso fisicoquímico consiste en la retención en un sólido adsorbente de origen biológico, llamado bioadsorbente, de especies químicas contaminantes llamadas adsorbatos o solutos contenidos inicialmente en una fase líquida acuosa; son importantes para ello la química en medio acuoso del soluto y del bioadsorbente, sus grupos funcionales, la solubilidad, tamaño y porosidad de la partícula. Si se mantiene en contacto a ambos en determinadas condiciones de concentración, pH, temperatura, agitación y tiempo, se desarrollará un proceso que puede ser descrito por parámetros y modelos matemáticos adecuados [1].

## Bioadsorbente

Los biopolímeros se han identificado como bioadsorbentes efectivos debido a la variedad de los grupos funcionales que contienen. Estos forman parte de las membranas celulares de microorganismos y permiten a las biomásas adsorber especies metálicas [2,3], sin embargo, se han obtenido mejores resultados al usar los biopolímeros directamente. El quitosano en particular es un aminopolisacárido derivado del caparazón de crustáceos por deacetilación de la quitina, su componente principal, ambos se constituyen en el mayor soporte de las paredes celulares de los hongos filamentosos. La variedad de sus aplicaciones ha sido previamente expuesta en la presente revista [4], el quitosano tiene alta afinidad por iones metálicos sobre todo metales pesados de las series de transición (no así metales alcalinos y alcalinos térreos), lo cual se debe al alto contenido de grupos amino que ubicados en la posición 2 de los anillos glucosídicos, actúan como amina primaria y desarrolla una acción más libre y efectiva del par de electrones no apareados, a diferencia de la quitina, amina secundaria, de menor capacidad por el efecto estérico del grupo acetilo y el aumento de electronegatividad del átomo de nitrógeno respecto a su par de electrones. Para mejorar su capacidad como adsorbente, se realizan modificaciones físicas y químicas, así, el quitosano está disponible como material molido en forma de partículas o polvo, precipitado como escamas, microcristalino o en forma de perlas de mayor porosidad [5,6,7,8]. El entrecruzamiento químico por inserción de glutaraldehído aumenta su resistencia en medio ácido; un quitosano en perlas y entrecruzado tiene resistencia química en medio ácido hasta pH 1,5 y mayor resistencia mecánica a la fricción por agitación en los procesos de batch o al flujo si está empacado en la columna de un proceso continuo, permitiendo además mayor accesibilidad del soluto a los sitios de adsorción [7,9]. Otras modificaciones químicas son introducir nuevos grupos funcionales sobre el grupo amino, por ejemplo con ácidos  $\alpha$ -ceto-carboxílicos [6,10]



## Equilibrio de Biosorción

La biosorción logra el equilibrio cuando la concentración de soluto retenido por el adsorbente ( $q$ ) y la del soluto en solución ( $c$ ) no sufren mayores variaciones en el tiempo para las condiciones del proceso (equilibrio químico).

## Eficiencia de Biosorción

Se evalúa para cada condición ( $q_i, c_i$ ) al comparar la cantidad remanente en solución frente a la concentración inicial  $c_0$ , obtenemos entonces la fracción de soluto adsorbido en el equilibrio. Se expresa además como %

$$\text{Eficiencia} = 1 - c/c_0 \qquad \% \text{ Eficiencia} = (1 - c/c_0) \cdot 100$$

En el proceso de biosorción de uranio ( $c_0$ ) por glutamato glucano (0,1 g/L), derivado del quitosano por modificación química con el ácido 2-ceto-glutárico, se comprueba que la eficiencia disminuye con el aumento de la concentración inicial. Esto es una guía para establecer la condición de equilibrio adecuada en la que el proceso es favorable [11].

$c_0$ (mg U/L)	10	25	50	100
$1 - c/c_0$	0,91-0,95	0,76	0,51	0,38

## Isoterma de Biosorción

Sin embargo, son las isotermas las mayores fuentes de información, en ellas se relaciona las concentraciones en el equilibrio  $q$  y  $c$  a temperatura constante, de allí su nombre. Si mantenemos constantes la concentración del adsorbente y variamos la concentración inicial del soluto ( $c_0$ ), el resultado será varias condiciones de equilibrio ( $q_i, c_i$ ). La función que las contiene en una gráfica  $q$  vs  $c$  se conoce como isoterma.

En la presente revisión se enfocan los estudios de adsorción de un solo componente (isotermas de adsorción simple) en ensayos de batch.

Uno de los primeros estudios de biosorción con quitosano incluye la investigación de la influencia en la retención de  $Zn^{2+}$  del tipo de presentación del biopolímero y del medio de agitación. A pH 6,6 y 20°C se obtuvo el siguiente orden de capacidad de adsorción en el rango de  $c_0$ ,

Quitosano (medio): Precipitado (ultrasonido) > precipitado (mecánico) > polvo (ultrasonido) > polvo (mecánico)

Podemos afirmar entonces por el estudio de las isothermas que la agitación por ultrasonido mejora la eficiencia en la retención por quitosano de iones metálicos  $Zn^{2+}$  [12] y que el material cristalizado es mejor adsorbente que el material original. Existen diversos modelos propuestos para describir la biosorción. Mientras algunos se fundamentan en principios físicos y químicos, otros son empíricos o una combinación de modelos propuestos. Los más usados en biosorción corresponden a los de Langmuir y Freundlich.

### *Isoterma de Langmuir*

Fue desarrollada en 1918 sobre la base de principios de equilibrio dinámico (cinético). La elucidación de la isoterma puede hacerse además considerando el equilibrio químico. Si bien se aplicó primero a sistemas sólido-gas, se extiende a los sistemas sólido líquido, por ejemplo, en la biosorción.

$$q = f(c), \quad q = q_m \cdot bc/(1+bc)$$

- q : concentración de soluto adsorbido por unidad de masa de adsorbente, se obtiene del balance de masa del adsorbato a partir de  $q=V(c_0-c)/m$ , V: volumen de la solución, m: masa del adsorbente
- b : constante de Langmuir de afinidad o energética
- $q_m$  : capacidad máxima de adsorción de soluto por unidad de masa de adsorbente

El modelo describe un proceso de adsorción que cumple ciertos postulados; la superficie del adsorbente debe ser energética y geoméricamente homogénea, en ella la adsorción se restringe a una monocapa con ausencia de interacciones laterales entre las moléculas del adsorbato [13].

A bajas concentraciones,  $1+bc \approx 1$  y por ello  $q \approx q_m bc$ , describiendo en ese intervalo un comportamiento lineal equivalente a la isoterma de Henry aplicable a sistemas sólido-líquido [14], mientras que a altas concentraciones  $1+bc \approx bc$ , condición en que se desarrolla la capacidad máxima de adsorción  $q_m$ . Las constantes  $b$  y  $q_m$  se obtienen por análisis de regresión lineal de los valores de  $(q_i, c_i)$  aplicados a la isoterma en su forma linearizada.

$$c/q = f_i(c), \quad (c/q) = 1/bq_m + 1/q_m \cdot (c)$$

Cuando es de interés estudiar la "recuperación" de un soluto,  $q_m$  estima la diferencia de capacidad entre varios bioadsorbentes en la adsorción: el metal pesado cromo en estado de oxidación 6+ es altamente oxidante y tóxico para la salud humana. En la bioremediación por biosorción, el quitosano en perlas y entrecruzado provee los mejores resultados según el valor de  $q_m$  respecto a otros bioadsorbentes [7]:

Bioadsorbente	$q_m$ (mg Cr/g)
quitosano en perlas y entrecruzado	75
quitosano en escamas	32
fibras de palma prensadas	29
cabello humano	27
cáscara de nuez de coco	14

Similarmente, al estudiar la biosorción de aniones metálicos de molibdeno y vanadio con quitosano entrecruzado y en perlas, se observa un incremento en la capacidad de adsorción,  $q_m$ , a pH 3 de hasta 132 y 61%, respectivamente, comparado al adsorbente en polvo, demostrando por el modelamiento de Langmuir la importante influencia del acondicionamiento en la capacidad de biosorción del polímero [9].

Si consideramos el quitosano en polvo, a pH neutro, los sitios de adsorción para interactuar con cationes metálicos son de la forma  $-NH_2$  ( $pK_a=6,2 \pm 0,1$ ). Los valores de  $q_m$  para  $Hg^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  y  $Zn^{2+}$  obtenidos fueron 815, 222, 164 y 75 mg Metal/g respectivamente en partículas de 1 mm a 25°C [8].

La constante **b** de Langmuir describe la fuerza de la interacción bioadsorbente-soluto y la estabilidad del producto de la biosorción, su relación a valores de energía del proceso puede deducirse desde los dos equilibrios aplicables:

En el equilibrio dinámico las velocidades de adsorción y desorción son iguales:  $v_{ad} = v_{des}$  se cumple entonces  $k_{ad}(c)(q-q_m) = k_{des}(q)$ , como a partir de la ecuación de Arrhenius y Boltzman  $k = A_0 e^{-E_a/RT}$  se debe cumplir que:

$$b = k_{ad}/k_d = A e^{-(E_{aad}-E_{ades})} \text{ donde } b \text{ es función de la energía de activación } (E_a) \text{ [15,16].}$$

En el equilibrio químico,  $K_{eq} = q / c(q_m - q)$ , luego  $b = K_{eq} = e^{-\Delta G/RT}$  condición de equilibrio termodinámico, como  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ , entonces:

$$b = e^{\Delta S/R} \cdot e^{-\Delta H/RT} = b' e^{Q/RT} \text{ siendo } b \text{ una función del calor de adsorción [17,18]}$$

**b** estima además la "afinidad" por el adsorbato a bajas concentraciones; en  $q=(q_m b)c$ , **b** determina qué tan empinada es la pendiente inicial, útil cuando se estudia la "remoción" de solutos contaminantes en aguas que deben cumplir con niveles máximos permisibles.

La comparación de parámetros de biosorción en el caso de molibdeno y uranio sobre partículas de quitosano de diámetro *d* ( $125 \mu\text{m} < d < 250 \mu\text{m}$ ) nos dan una idea de las características del proceso descrito por la isoterma de Langmuir.

Metal	quitosano	pH	$q_m$ (mg Metal/g)	<b>b</b> (L/mg Metal)
Mo	entrecruzado	3,0	194	0.595
U	crudo	6,0	344	0.720

La mayor energía de unión adsorbente-soluto indicada por **b** indica que el uranio se adsorbe mas fuerte que el Mo en los sitios de adsorción. El entrecruzamiento del biopolímero sólo mejora la resistencia al medio ácido. La adsorción es entonces predominantemente superficial en ambos casos, diferente a la forma de perlas en que el proceso es "intraparticular o de poro". A pH 3 el quitosano posee sitios de adsorción

mayormente iónicos  $-\text{NH}_3^+$ . La diferencia en los valores de  $b$  puede explicarse por el tipo de especies metálicas presentes. Los 2,02 moles de Mo adsorbibles ( $q_m$ ) a ese pH:  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ ,  $\text{Mo}_7\text{O}_{23}(\text{OH})^{5-}$ ,  $\text{Mo}_7\text{O}_{22}(\text{OH})_2^{4-}$  [9,19] poseen una voluminosidad que puede desviar el comportamiento ideal de Langmuir por interacciones laterales de repulsión entre ellas, reduciendo así las fuerzas de atracción ion-ion en el equilibrio; mientras 1,45 moles de uranio lo son como  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$  por interacciones dipolo-ion en los sitios de adsorción  $-\text{NH}_2$  a pH 6 [20,21].

Existe un parámetro que evalúa la adsorción según la forma de la isoterma. La constante adimensional "parámetro de equilibrio", "parámetro de Langmuir",  $R_L$ , debe ser calculada en la amplitud de concentraciones iniciales  $c_0$  del proceso [22,23]

$R_L = 1 / (1 + bc_0)$ ,  $b$ : constante de afinidad,  $c_0$ : concentración inicial de soluto

$c_0$  se considera además como alguna concentración de referencia para el equilibrio tal que  $c < c_0$  en el rango de concentraciones de  $c$ , luego  $c$  y  $c_0$  deben cumplir la ecuación de Langmuir:

$q = q_m bc / (1 + bc)$   $q_0 = q_m bc_0 / (1 + bc_0)$  se deduce entonces que:

$$q / q_0 = [c / c_0] / \{ [1 / (1 + bc_0)] + (c / c_0) [1 - 1 / (1 + bc_0)] \}$$

sean  $Y = q / q_0$ ;  $X = c / c_0$  y  $R_L = 1 / (1 + bc_0)$

entonces,  $Y = X / \{R_L + X(1 - R_L)\}$  o también  $R_L = X(1 - Y) / [Y(1 - X)]$

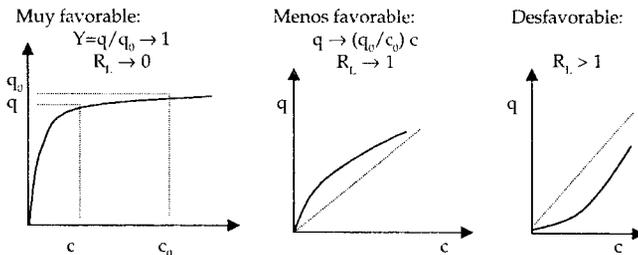
Analizando la isoterma sobre la base de los valores de  $R_L$  se obtiene:

Proceso	Irreversible	Favorable	Lineal	Desfavorable
$R_L$	= 0	$0 < R_L < 1$	= 1	> 1

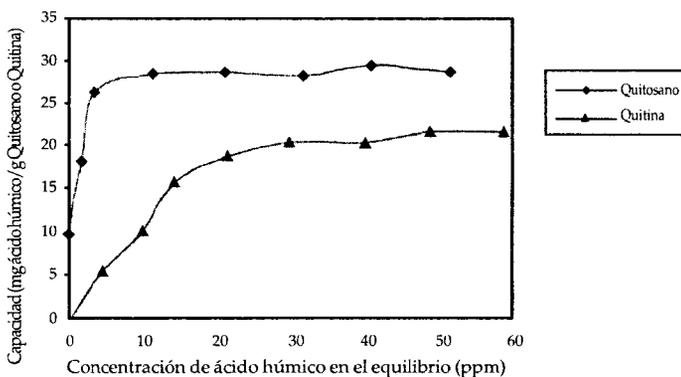
En  $R_L = 0$ , la saturación del adsorbente es casi independiente de la concentración residual en la solución.

Cuando  $R_L$  tiende a cero,  $Y$  tiende a 1, en el rango  $c < c_0$  la adsorción se aproximará a ser máxima aún a bajas concentraciones, caso muy

favorable. Cuando  $R_L$  tiende a 1,  $Y$  se aproxima a  $X$  pero  $Y > X$  entonces  $q$  se aproxima a la isoterma lineal  $q = (q_0 / c_0) c$ , caso menos favorable.  $R_L > 1$  implica que  $X > Y$  y además  $f(c_0) = q_0$ , luego los valores de  $q$  para  $R_L > 1$  siempre serán menores a la isoterma lineal  $q = (q_0 / c_0) c$ , lo cual se considera desfavorable.



Por ejemplo, la biosorción de ácido húmico (aquel generador del color amarillento de las aguas naturales) por los biopolímeros quitina y quitosano se ensayó en el rango de concentraciones 0 – 50 ppm de ácido húmico. El valor de  $R_L$  en  $c_0$  igual a 10 ppm fue de 0,578 y 0,035 para quitina y quitosano, respectivamente. Ésto confirma un desarrollo favorable en la adsorción con quitosano y menos favorable para la quitina verificable por observación directa de las isotermas [24].



Similarmente, en la adsorción de oro como  $Au^{3+}$  en quitosano se obtiene:  $q_m = 30,95$  mg Au / g con hasta 0,80 de eficiencia a pH 4,0 y los valores de  $R_L$  indican que es un proceso favorable [10].

$c_0$ (mg Au/L)	6	10	16
$R_L$	0,078	0,040	0,031

### Isoterma de Freundlich

Fue desarrollado en 1906 como un modelo matemático empírico para el estudio de los procesos de adsorción sólido-líquido

$$q = g(c),$$

$$q = k c^{1/n}$$

$q$  : concentración de soluto adsorbido

$k_f$  : constante de capacidad

$c$  : conc de soluto en solución

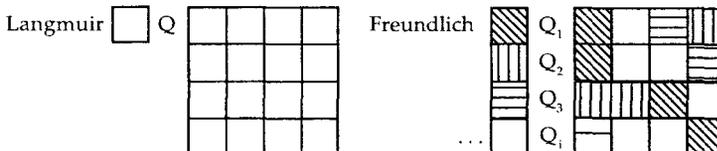
$n$  : constante de intensidad

Inicialmente, la relación de sus variables no responde a razones fisicoquímicas específicas por ser un modelo empírico.  $k_f$  puede identificarse con la capacidad de adsorción del sistema cuando la concentración de soluto en el equilibrio es la unidad; los valores de  $k_f$  y  $n$  dependerán en cada proceso de la naturaleza del adsorbente y el adsorbato; como la ecuación no provee la capacidad máxima de adsorción por ser una función matemática creciente, los sistemas se ajustan mayormente a bajas concentraciones, lo cual significa que los datos del proceso poseen una correlación lineal aceptable ( $R, R^2 \rightarrow 1$ ) en la forma linearizada de la isoterma:

$$\log(q) = g_1(\log(c)),$$

$$\log(q) = \log k_f + 1/n \cdot \log(c)$$

Si en el modelo de Langmuir consideramos a la superficie adsorbente energéticamente heterogénea, podemos asumir que existen varios grupos de sitios de adsorción de energías características, donde el modelo de Langmuir se aplica para cada uno de estos grupos de sitios de adsorción según:



$Q_i$  : Calor de adsorción del grupo de sitios  $i$

$$q_i = q_{mi} b_i c / (1 + b_i c) \text{ ó } q_i = b_i c / (1 + b_i c) \text{ donde } b_i = b' e^{Q_i/RT} \text{ luego,}$$

$$q_i = cb' e^{Q_i/RT} / (1 + cb' e^{Q_i/RT})$$

Se dice entonces que la energía de adsorción disminuye de manera logarítmica a medida que se cubre la superficie con el adsorbato. Para obtener la isoterma en función de  $c$  y  $q$  (fracción de superficie cubierta) integramos la ecuación inferida aplicando asunciones matemáticas adecuadas obteniéndose  $\theta = h \cdot c^{RT/Q_0}$ , donde  $Q_0$  es un término de energía de adsorción, función que identificamos rápidamente con  $\theta = k_f \cdot c^{1/n}$ . Luego, la isoterma de Freundlich considerada empírica, puede compararse con una forma de la isoterma de Langmuir a concentraciones intermedias sobre una superficie energéticamente heterogénea [18,25];  $n$  se relaciona entonces directamente con valores de energía de adsorción y se puede afirmar que mayores valores de  $n$  implican una mayor afinidad del adsorbente por el adsorbato en la adsorción de monocapa [21].

Calculados  $k_f$  y  $n$  para 2 procesos, cuando  $k_1 > k_2$  y  $n_1 > n_2$ , sólo podemos afirmar que la isoterma 1 es más favorable que la isoterma 2 en el rango  $c < 1$ , como en un estudio de "remoción" (fig.I); si  $k_1 > k_2$  y  $n_1 < n_2$  la isoterma 1 es más favorable siempre para  $c > 1$ , aplicable a estudios de "recuperación" (fig.II); si  $k_1 = k_2$  las isotermas poseen 2 secciones claramente diferenciables; en el rango  $c < 1$ , es más favorable la isoterma con  $n$  mayor; mientras que a  $c > 1$ , aquella con  $n$  menor será la más favorable (fig.III):

Figura I

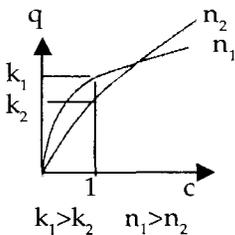


Figura II

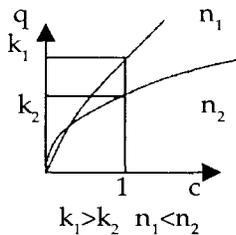
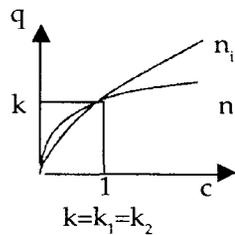


Figura III



La biosorción de cadmio se ha ensayado en varios tamaños de partícula de quitosano, el proceso se ajusta bien a la isoterma de Freundlich y los valores de  $k_f$  y  $n$  permiten establecer sus características [5]

Diámetro, $\mu\text{m}$	37	144	256	328
$k_f$	56,0	13,3	8,3	6,4
$n$	1,308	1,703	1,807	1,954

El quitosano obtenido por deacetilación alcalina en caliente de la quitina (50%NaOH, 80°C, 5Hrs) es un adsorbente de baja porosidad, el proceso de biosorción superficial es confirmado por los resultados expuestos; en estas condiciones los menores diámetros de partícula incrementan la capacidad de adsorción lo cual es consistente con los valores de  $k_f$ ; el aumento de los valores de  $n$  con el diámetro indica que si bien la energía de adsorción se incrementa, las curvas de adsorción son más favorables para las partículas de menor diámetro siempre a concentraciones de  $\text{Cd}^{2+}$  en el equilibrio mayores a la unidad, mientras que a  $c < 1 \text{ mg/L}$  las curvas se invertirían en su intercepto (fig II).

Se están desarrollando métodos que proporcionen un mejor modelo para la isoterma de Freundlich considerando en ellos las unidades de  $q$ ,  $c$  y  $k_f$  las cuales son afectadas matemáticamente por  $n$  [26]. La verificación de que las unidades de  $q$  y  $c$  sean las mismas en los diferentes sistemas de adsorción (por lo general  $\text{mg/g}$  y  $\text{mg/L}$ , respectivamente, aunque también  $\text{mmol/g}$ ,  $\text{mg/cm}^2$ ,  $\text{meq/g}$ ,  $\text{mmol/L}$ ,  $\text{meq/L}$ ), y que las unidades de  $k_f$  se compensen con las unidades resultantes de aplicar el exponente  $1/n$  sobre  $c$  pueden permitir la comparación, no se operan entonces factores de corrección de unidades sino los valores numéricos de las constantes obtenidas por regresión lineal lo cual permite incluir en una misma gráfica varios procesos de adsorción con diferentes valores y unidades de  $k_f$  y  $n$  pero con las mismas unidades de  $q$  y  $c$ .

### *Isoterma de Temkin*

Incluimos el presente modelo por complementar los conceptos de distribución de energía de adsorción mencionados desde la isoterma de Langmuir. Temkin postula que al igual que en el modelo de Freundlich, la superficie es energéticamente heterogénea, entre otras razones por

repulsiones laterales entre las especies adsorbidas; en este caso se considera que el calor de adsorción del proceso,  $Q$ , disminuye linealmente con el aumento de la superficie cubierta por el adsorbato,  $q$ , siendo los sitios de mayor energía de adsorción los que se ocupan primero [25,27]

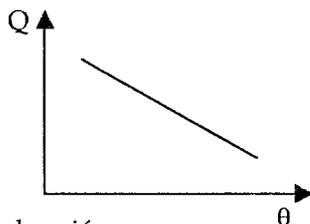
$$\theta = \varphi (c)$$

$$\theta = q / q_m = (RT/\Delta Q) \cdot \ln (K_0 c)$$

R : Constante de los gases ideales

T : Temperatura de trabajo

$\Delta Q$  : Constante en términos de energía de adsorción



Por regresión lineal de los datos  $q$  y  $\ln(c)$ , se obtienen los valores de  $K_0$  y  $\Delta Q$ . Por ejemplo la biosorción de uranio a pH ácido por quitosano fue modelada por la isoterma de Temkin luego de 48 horas de contacto a 400 rpm de agitación, lográndose una buena correlación lineal [28].

pH	$K_0$	$\Delta Q$	R (coef corr lineal)
5,0	841	19,2	0,95
6,0	906	17,1	0,95

Asimismo, algunas de las varias isotermas disponibles útiles en los procesos de biosorción son: Radzke y Prausnitz, Reddlich y Peterson, Brunauer-Emmet-Teller, Dubbinin y Radushkevich [29], Brunauer-Keenan-Love [14], Critterden y Weber [30] entre otros. Un modelo empírico no provee constantes interpretables en términos de las propiedades del sistema pero es útil para encontrar con mayor exactitud cualquiera de las concentraciones  $q$  y  $c$  por interpolación.

## CONCLUSIONES

Los procesos de biosorción de metales son técnicas de bioremediación las cuales se describen por modelos matemáticos llamados isotermas, en el caso del biopolímero quitosano son los de Freundlich y Langmuir los que se aplican mayormente. En la interpretación de los procesos de biosorción se puede identificar a la isoterma de Freundlich como una condición de la isoterma de Langmuir donde la superficie

del bioadsorbente es energéticamente heterogénea, así, los parámetros de: eficiencia de biosorción;  $R_L$ ,  $q_m$  y  $b$  de Langmuir; y  $k_f$  y  $n$  de Freundlich proveen la información necesaria para entender las características de la interacción entre el biopolímero y las especies metálicas sea en el análisis de un solo proceso o cuando se requiera la comparación de procesos donde se han variado una o más condiciones en el sistema de adsorción.

## BIBLIOGRAFÍA

1. Flores, J.A.; Ly, M.; Tapia, N.; Maldonado, H.; *Rev. Inst. Inv. Fac. Geol. Min. Met. Cs. Geog.*, UNMSM, 4(2001), 7, 46-50.
2. Holan, Z.; Volesky, B.; Prasetyo, I.; *Biotechnol. Bioeng.*, 41(1993), 8, 819-825.
3. Guibal, E.; Roulph, C.; LeCloirec, P.; *Wat. Res.*, 26(1992), 8, 1139-1145
4. Macossay, J.; Nakamatsu, J.; Da Silva, R.; *Rev de Quimica*, PUCP, XII(1998), 2, 43-52.
5. Jha, I.N.; Iyengar, L.; Rao, P.; *J. Environ. Eng.* 114(1988), 4, 962-974
6. Guibal, E.; Jansson Charrier, M.; Saucedo, I.; LeCloirec, P.; *Langmuir*, 11(1995), 2, 591-598.
7. Bosinco, S.; Guibal, E.; Roussy, J.; LeCloirec, P.; 3° Int'l conference on minerals bioprocessing and biorecovery/ bioremediation in mining, Big Sky, Montana, USA, August 25-30, 1996.
8. Rorrer, G.L.; Hsien, T.; *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32(1993), 9, 2170-2178.
9. Guibal, E.; Milot, C.; Tobin, J.M.; *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37(1998), 4, 1454-1463.
10. Wan Ngah, W.S.; Il, K.; *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38(1999), 4, 1411-1414.
11. Saucedo, I.; Guibal, E.; Roussy, J.; Roulph, Ch.; LeCloirec, P.; *Wat. SA*, 19(1993), 2, 113-118.
12. Muzzarelli, R.A.A.; "Natural chelating polymers: alginate acid, chitin and chitosan", 1ª Ed., Oxford, New York: Pergamon Press, 1973, 183-184.
13. Langmuir, I.; *J. Am. Chem. Soc.*; 40 (1918), 9, 1361-1403.
14. Nestle, N.F.E.I.; Kimmich, R.; *J. Phys. Chem.*, 100(1996), 30, 12569-12573.
15. Ander, P.; Sonnessa, A.; "Principios de química: introducción a los conceptos teóricos", Mexico: Limusa, 1973, 648-652.
16. Marón, S.H.; Prutton, CF.; "Fundamentos de fisicoquímica", Mexico: Limusa-Wiley, 1968, 823-833.

17. Castellan, G.; "Fisicoquímica", 2ª Edición, Buenos Aires: Addison-Wesley Iberoamericana, 1987, 452-453.
18. Adamson, A.W.; "Physical chemistry of surfaces", 2ª Ed, New York: Interscience, 1967, 398-402.
19. Guibal, E.; Milot, C.; Roussy, J.; *Wat. Environ. Res.*, (71)1999, 1, 10-17.
20. Guibal, E.; Saucedo, I.; Jansson Charrier, M.; Delangue, B.; LeCloirec, P.; *Wat. Sci. Tech.*, 30(1994), 9, 183-190.
21. Muzzarelli, R.A.A.; Peter, M.G.; "Chitin handbook", Atec, Grottamare: European Chitin Society, 1997, 423-429.
22. Hall, K.R.; Eagleton, L.C.; Acribos, A.; Vermeulen, T.; *Ind. Eng. Chem. Fund.*, 5(1966), 2, 212-223.
23. Weber, T.W.; Chakravorti, R.K.; *Aiche J.*, 20(1974), 2, 228-238.
24. Wan Ngah, W.S.; Musa, A.; *J. Appl. Polym. Sci.*, 69(1998), 2305-2310.
25. Thomas, W.J.; Thomas, J.M.; "Introduction to the principles of heterogeneous catalysis", London: Academic Press, 1967, 32-45.
26. Chen, Z.; Xing, B.; McGill, W.B.; *J. Environ. Qual.*; 28(1999), 1422-1428.
27. Atkins, P.W.; "Fisicoquímica", Delaware: Addison-Wesley Iberoamericana, 1991, 913.
28. Guibal, E.; Saucedo, I.; Roussy, J.; LeCloirec; *React. Polym.*, 23(1994), 147-156.
29. Volesky, B.; "Biosorption: application aspects – process simulation tools", Dpt of Chemical Engineering, McGill Univ, Montreal, Canada.
30. Yang, T.; Zall, K.; *Ind. Eng. Chem. Res. Dev.*, 23(1984), 1, 168-172.

