

# Aprovechamiento de residuos maderosos para la obtención de resinas de intercambio iónico

## Exploitation of waste woody for obtaining ion exchange resins

Jaider E. Nuñez<sup>1</sup>, Fredy Colpas<sup>2</sup>, Arnulfo Taron<sup>3\*</sup>

Recibido para publicación: mayo 5 de 2016 - Aceptado para publicación: Abril 18 de 2017

### RESUMEN

Los materiales lignocelulósicos son una materia prima importante para la preparación de productos útiles en la agricultura, tales como biocombustibles, abono orgánico, energía y bioproductos en general. Entre estos materiales está el aserrín y las cortezas provenientes de actividades relacionadas con la elaboración primaria de la madera. En esta investigación se propone un proceso para el aprovechamiento de residuos agroindustriales de la madera para la obtención de resinas de intercambio iónico a partir de residuos maderosos forestales para medir la capacidad de absorción de  $Pb^{2+}$ . Los residuos fueron modificados mediante tratamiento químico con  $CS_2$  y NaOH, empleando una relación 0,035 residuo/NaOH p/p y 1,125  $CS_2$ /residuo p/p. Se realizaron pruebas de pH para estudiar la influencia en el fenómeno de intercambio iónico, igualmente se realizan isotermas de adsorción para evaluar la capacidad de adsorción del residuo sin tratar y en el residuo sulfonado. Los grupos azufre del residuo maderoso sulfonado fueron identificados por espectroscopia infrarroja (FTIR). Los resultados mostraron que la mejor remoción de plomo se obtuvo utilizando un pH de 5 para ambos materiales (89% y 98%) de adsorción en soluciones de 100 mg  $L^{-1}$  de  $Pb^{2+}$  y dosis de 50 mg/10 mL de adsorbente, respectivamente. La capacidad máxima de adsorción del residuo maderoso fue de 65 mg  $g^{-1}$  de  $Pb^{2+}$  para el residuo sin tratar, mientras que para el residuo sulfonado fue de 72 mg  $g^{-1}$  de  $Pb^{2+}$ . El pH es un factor limitante para evaluar la capacidad de adsorción de la resina. Los residuos maderosos son útiles como materia prima para obtener resinas de intercambio iónico.

**Palabras clave:** Residuo maderoso, adsorción, xantatos, plomo.

### ABSTRACT

Lignocellulosic materials are an important raw material for the preparation of useful products in agriculture, such as biofuels, organic fertilizer, energy and bio-products in general. Among these materials are sawdust and barks from activities related to the primary processing of wood. This research proposes a process for the use of agroindustrial residues of wood to obtain ion exchange resins from forest wood residues to measure the absorption capacity of  $Pb^{2+}$ . The residues were modified by chemical treatment with  $CS_2$  and NaOH, using a 0.035 residue/NaOH w/w ratio and 1.125  $CS_2$ /residue w/w. pH tests were performed to study the influence on the ion exchange phenomenon, adsorption isotherms were also performed to evaluate the adsorption capacity of the untreated residue and the sulfonated residue. The sulfur groups of the sulfonated wood residue were identified by infrared spectroscopy (FTIR). The results showed that the best lead removal was obtained using a pH of 5 for both materials (89% and 98%) of adsorption in solutions of 100 mg  $L^{-1}$  of  $Pb^{2+}$  and 50 mg/10 mL of adsorbent, respectively. The maximum adsorption capacity of the wood residue was 65 mg  $g^{-1}$  of  $Pb^{2+}$  for the untreated residue, while for the sulfonated residue it was 72 mg  $g^{-1}$  of  $Pb^{2+}$ . pH is a limiting factor for evaluating the adsorption capacity of the resin. The wood residues are useful as feedstock to obtain ion exchange resins.

**Keywords:** Woody waste, adsorption, xanthates, lead.

<sup>1</sup> Químico puro. Universidad de Cartagena. Facultad de ciencias Exactas y Naturales. Cartagena. Colombia.

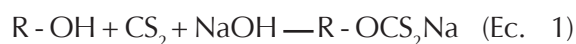
<sup>2</sup> MSc. Ingeniería Química. Docente Titular. fcolpasc@unicartagena.edu.co. Móvil: 3126686031 Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Programa de Química. Universidad de Cartagena, Urb la Española Mza J Lote 11, Apto 201, Cartagena, Colombia.

<sup>3\*</sup> MSc. Biotecnología. Docente Titular. atarond@unicartagena.edu.co. Universidad de Cartagena, Urb los Jardines Mza F Lote 17, 1era Etapa, Cartagena, Colombia.

## INTRODUCCIÓN

A diferencia de la mayor parte de las otras industrias, las forestales tienen la ventaja de poder utilizar sus residuos para aplicarlos en muchas actividades, como ejemplo; la industria química donde los residuos maderosos pueden ser empleados como resinas de intercambio iónico, otra de las aplicaciones es la de contribuir a cubrir sus necesidades energéticas. En el tratamiento mecánico de la madera, la mayor parte de sus necesidades de energía térmica pueden atenderse con los residuos disponibles; es más, la industria del aserrío tiene las posibilidades de producir un excedente de calor y electricidad, y por lo tanto, podría ayudar a otros procesos de transformación deficientes de energía en un complejo integrado que produzca, por ejemplo; madera aserrada, tableros contrachapados, en las zonas rurales, suministrar energía para las necesidades del vecindario (Campbell 2008; Somerville et al. 2010). La industria forestal, genera residuos que pueden ser utilizados como materia prima para la producción de resinas de intercambio iónico, con el objeto de ser utilizadas en procesos de tratamiento de agua (Colpas et al. 2015). Actualmente la eliminación de residuos de la industria forestal es un problema de índole ambiental, sin embargo estos residuos pueden ser utilizados para producir energía e innumerables productos de alta demanda comercial tales como: cera, derivados clorofílicos, aceites, resinas y sus derivados. Actualmente estos productos se encuentran en fase de investigación a nivel básico y en algunos casos en fase de planta piloto. El propósito es generar un producto que conlleve a una actividad económica que produzca bienestar social a los habitantes de la zona donde se generan residuos forestales. Las resinas de intercambio iónico son materiales polimérico con capacidad de intercambio iónico debido a su carga electronegativa presente en la matriz, estas resinas se obtienen principalmente por introducción de grupos funcionales al material carbonoso.

Los residuos maderosos presentan características importantes para utilizarlos como materia prima en la producción de resinas de intercambio iónico, debido a su estructura polimérica. La presencia de metales pesados en los efluentes industriales ha generado la contaminación de los cuerpos de aguas naturales; esto ha puesto en peligro la salud de seres humanos y animales pues, al no degradarse en el medio ambiente, los metales pueden acumularse en los tejidos vivos causando diversas enfermedades y trastornos por su efecto tóxico y cancerígeno (Wan 2008). A fin de remover estos metales pesados de las aguas residuales se han utilizado diversos métodos convencionales, sin embargo, estos métodos no son económicos ni eficaces cuando la concentración de los metales se encuentra en el intervalo de 1-100 mg L<sup>-1</sup> (Torre et al. 2013). Diferentes residuos de biomasa se han estudiado y utilizado como bioadsorbentes para la remoción de metales pesados en aguas residuales, como por ejemplo, cáscaras de naranja (Liang 2009), pimienta (Torres et al. 2013), y corteza de eucalipto (Ghodbane y Qualid 2008). Muchos de estos adsorbentes son modificados químicamente para aumentar su capacidad de adsorción como es el caso de la adición de grupos azufre como sulfuros, tioles, ditiocarbamatos, ditiófosfatos y xantatos a la superficie del adsorbente. Estos grupos se caracterizan por tener una alta afinidad por metales pesados y una baja afinidad por metales ligeros. Los xantatos se forman por reacción de un sustrato orgánico que contiene grupos hidroxilos con disulfuro de carbono (Ecuación 1) en condiciones básicas (Liang 2009).



Los residuos maderosos están compuesto principalmente por celulosa, hemicelulosa y lignina, y es un sustrato ideal para la síntesis de xantatos por su alto contenido de grupos funcionales hidroxilo. Esta investigación tiene como objetivo general obtener resinas de intercambio iónico a partir de residuos maderosos que permitan preparar un material adsorbente

a partir de la incorporación de grupos xantatos a la superficie del aserrín y la evaluación de su factibilidad para adsorber  $Pb^{2+}$  de soluciones acuosas mediante estudios de adsorción, cinéticos y de pH óptimo de adsorción.

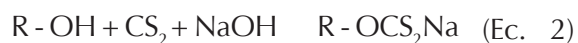
## MATERIALES Y MÉTODOS

Las muestras simples de residuos maderosos fueron recolectados en forma manual en diferentes puntos de la pila de residuos y luego mezcladas para obtener una muestra compuesta en los sitios de acopio donde se realiza el tratamiento primario de la madera antes de ser llevada al proceso de fabricación en el municipio de Arjona del departamento de Bolívar, más tarde se dividió la muestra en dos partes iguales para tomar una muestra para análisis y otra como muestra testigo.

Las concentraciones de metales se determinaron por espectrofotometría de absorción atómica utilizando un espectrofotómetro ICE 3000 (Thermo Scientific) con corrección Zeeman (Gómez et al. 2014). El residuo de madera de carito (*Enterolobium cyclocarpum*) se lavó con agua destilada y se secó a 70 °C por 24 h. Posteriormente, se molió en un molino de bolas para reducir su tamaño de partículas, se tamizó para seleccionar un tamaño de partícula de 0,225 mm, se lavó con HCl 0,1 N y por último con agua destilada hasta pH neutro; luego se secó a 70 °C por 24 h para eliminar sustancias de color y posibles contaminantes. El producto obtenido se denominó S. Posteriormente se tomaron 25 gramos de residuo y se introdujeron en un recipiente de polietileno de 2 L agitado mecánicamente. Se adicionaron 500 mL de una solución 4 M de NaOH empleando una relación 0,335 residuo/NaOH p/p agitando por 3 horas, 30 mL de  $CS_2$  con una relación 1,125  $CS_2$ /residuo p/p agitando por 4 horas, se dejó la mezcla en reposo por 16 horas, se filtró, se lavó varias veces con agua desionizada y se secó a 70 °C. Este producto se denominó XS.

Las isotermas de adsorción se evaluaron utilizando el modelo de Langmuir y Freundlich.

Para los experimentos de adsorción se utilizó una mezcla de 50 mg de XS y S con 10 mL de solución de 100 mg/L  $Pb^{2+}$  en un beaker de 100 mL a 25 °C. Los análisis se realizaron a pH comprendido entre de 3 y 5 unidades ajustando mediante la adición de solución 0,1 M de  $HNO_3$  y 0,1 M de NaOH. Después de 3 h de agitación, las soluciones se filtraron y posteriormente se determinó la concentración del filtrado (Chen y Wang 2000). Los experimentos de adsorción para  $Pb^{2+}$  se realizaron en un beaker de 100 mL, mezclando 50 mg de adsorbente con 10 mL de solución de  $Pb^{2+}$  a concentraciones de 25, 50, 100, 200 o 400 mg  $L^{-1}$  a pH 5 durante 2 h a una temperatura de 25 °C. La cantidad de metal adsorbido se determinó usando la ecuación 2:



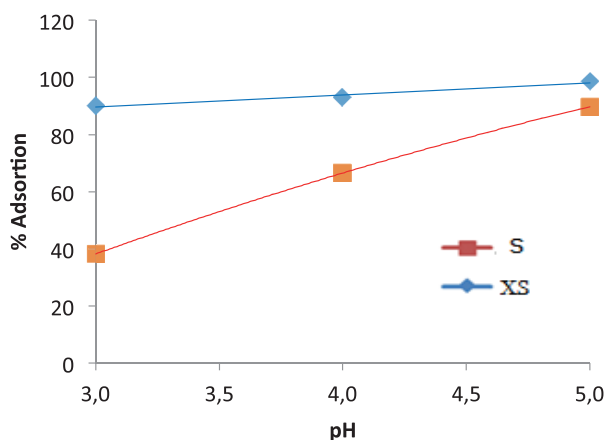
Dónde  $C_0$  es la concentración inicial de  $Pb^{2+}$  en mg  $L^{-1}$ ,  $V_0$  el volumen inicial de la solución en L,  $C_e$  la concentración en el equilibrio de  $Pb^{2+}$  en mg  $L^{-1}$  y  $m$  la masa del adsorbente expresada en gramos (Gómez et al 2014; Lohani et al. 2010).

Los espectros infrarrojos de S y XS, se obtuvieron mezclando 1 mg de muestra con 100 mg de KBr, comprimiendo para obtener una pastilla que se analizó en un equipo de espectrometría infrarroja con reflectancia difusa SHIMADZU-8400) en el rango de 4000-400  $cm^{-1}$ , para identificar los grupos funcionales que intervienen en la adsorción de metales pesados.

A los resultados obtenidos de los estudios de adsorción de  $Pb^{2+}$  en la resina se les aplicó un análisis normal de varianza (ANOVA -1 solo factor) utilizando la prueba de Tukey a un nivel de confianza del 95%.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la figura 1 se observa que el pH es un factor que afecta la adsorción de metales pesados en solución acuosa. A pH bajo se observa una pobre adsorción de  $Pb^{2+}$  como resultado de la fuerte repulsión electrostática de los iones  $H^+$  en la superficie del aserrín con los iones metálicos, los cuales impiden que estos interactúen con el adsorbente; estos resultados se corresponden con los reportados por Jiang en el año 2009 pero utilizando otro material adsorbente (Jiang 2009). Al aumentar el pH del medio la fuerza de repulsión se hace débil, favoreciendo la difusión de los iones de  $Pb^{2+}$  hacia la superficie del adsorbente, lo cual aumenta la adsorción (Filiz 2006). De la figura 1 se infiere que la máxima adsorción de S y XS se obtiene a pH 5, con porcentajes de 89% y 98% de soluciones de  $100\text{ mg L}^{-1}$  de  $Pb^{2+}$  y dosis de  $50\text{ mg}/10\text{ mL}$  de adsorbente, respectivamente. La principal ventaja de XS sobre S es que la adsorción de  $Pb^{2+}$  es mayor para XS a todos los valores de pH. Lo anterior concuerda con lo reportado por Torres et al. (2013), Quien evaluó la adsorción de plomo en cascara de pimienta y cascara de pimienta xantado; ellos observaron que a pH bajos la adsorción de la cascara de pimienta es pobre como resultado de la fuerte repulsión electrostática, mientras que la adsorción de



**Figura 1.** Efecto del pH en la adsorción de  $Pb^{2+}$  con S y XS

plomo es grande para la cascara de pimienta xantado en todos los intervalos de pH; resultados similares fueron obtenidos por Liang et al. (2011; 2009); (Taty-Costodes et al. 2003; Li et al. 2010).

La isoterma de Langmuir viene dada por la ecuación 3, donde  $q_e$  es la cantidad de material adsorbido por una cantidad específica de adsorbente ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $C_e$  es la concentración de equilibrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $q_m$  es la cantidad de metal o contaminante necesario para formar una monocapa en la superficie ( $\text{mg g}^{-1}$ ) y expresa la capacidad máxima de adsorción del adsorbente, mientras que  $b$  es la constante de Langmuir ( $\text{L mg}^{-1}$ ) (Silgado et al. 2014; Sciban et al. 2006)

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m b} + \frac{C_e}{q_m} \quad (\text{Ec. 3})$$

Las características esenciales de la isoterma de Langmuir se pueden expresar en términos de una dimensión constante conocido como el factor de separación RL que está dado por la ecuación 4:

$$RL = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (\text{Ec. 4})$$

Donde,  $b$  es la constante de Langmuir y  $C_0$  es la concentración inicial de sorbato en la solución descritas anteriormente. El factor de separación RL indica la forma de la isoterma, si la adsorción es favorable o no, de acuerdo con los siguientes criterios: si  $RL > 1$  es desfavorable,  $RL = 1$  lineal,  $0 < RL < 1$  favorable y  $RL = 0$  la adsorción es irreversible (Memon et al. 2007). A diferencia de la isoterma de Langmuir que supone una superficie homogénea, la isoterma de Freundlich considera una superficie heterogénea. La isoterma de Freundlich está representada por la ecuación 10, donde  $q_e$  es la cantidad de material adsorbido por una cantidad específica de adsorbente ( $\text{mg g}^{-1}$ ,  $C_e$  es la concentración de equilibrio ( $\text{mg L}^{-1}$  en la fase

liquida,  $K_F$  es la constante de Freundlich ( $\text{mg}^{1/n} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$ ) y  $n$  el factor de heterogeneidad el cual depende de la sustancia (Liang 2009).

$$\text{Log } q_e = \text{log } KF + \frac{1}{n} \text{Log } C_e \quad (\text{Ec. } 4)$$

La figura 2 ilustra los resultados obtenidos para S y las figuras 3 los resultados para XS.

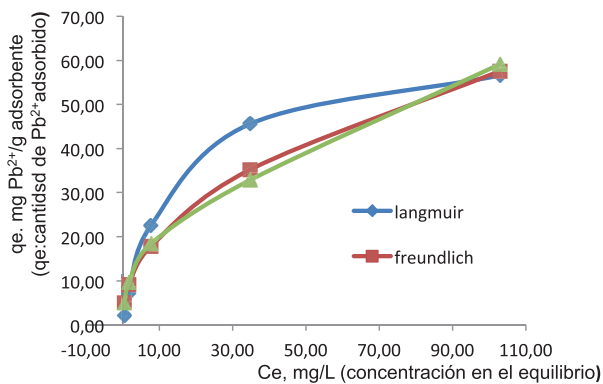
Las isotermas de las figuras 2 y 3, muestran que la capacidad de adsorción en el equilibrio  $C_e$  incrementa como una función de la concentración  $q_e$  en la solución, mientras que las figuras 3 y 5 confirman que la adsorción de  $\text{Pb}^{2+}$  mediante S y XS es favorable, pues, el valor de RL para todas las concentraciones de metal se encuentran en el intervalo de 0 – 1 (Kumar

2000) esto quiere decir que la adsorción es más favorable a concentraciones más altas.

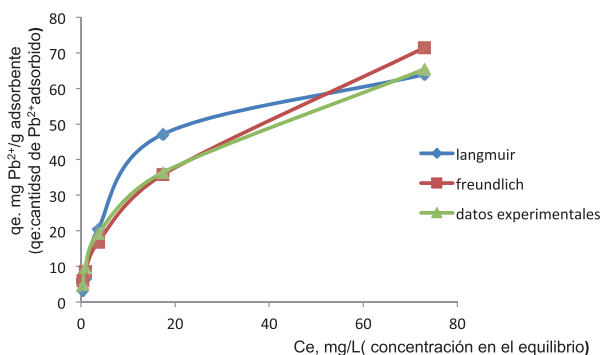
La tabla 1 muestra los valores de los parámetros de las isotermas para S y XS, los cuales se determinaron por Ajuste de Mínimos Cuadrados.

**Tabla 1.** Parámetros isotérmicos de Langmuir y Freundlich para la adsorción de  $\text{Pb}^{2+}$  en S y XS.

Adsorbente	Isoterma de adsorción						
	Langmuir			Langmuir			
	$q_m$ $\text{mg g}^{-1}$	B $\text{L g}^{-1}$	$R^2$	RL	$K_f$ L/g	n	$R^2$
S	64,52	0,07	0,94	0,06	7,04	2,21	0,99
XS	71,95	0,11	0,98	0,12	9,02	2,07	0,98



**Figura 2.** Isoterma de Langmuir y Freundlich para la adsorción de  $\text{Pb}^{2+}$  en S.



**Figura 3.** Isoterma de Langmuir y Freundlich para la adsorción de  $\text{Pb}^{2+}$  en XS.

Para determinar cuál de los dos modelos de isotermas se ajusta mejor a la adsorción de  $\text{Pb}^{2+}$  se evalúan los coeficientes de correlación, los cuales son una medida de que tan bien se ajustan los valores pronosticados (teóricos) con los valores experimentales (Panda 2008). La tabla 1, se muestra que los coeficientes de correlación con respecto a la adsorción de plomo en S, fueron de 0,93 y 0,99 para los modelos de Langmuir y Freundlich, respectivamente, lo que indica que el modelo que mejor se ajusta es el de Freundlich. Para el XS se observa que los coeficientes de correlación fueron de 0,97 y 0,98 para los modelos de Langmuir y Freundlich, respectivamente, indicando que la adsorción sigue la isoterma de Freundlich. Esto significa que para ambos adsorbentes, la remoción de plomo ocurre debido a la distribución de energía de los sitios activos para adsorción y la ausencia de monocapas. Esto concuerda parcialmente con lo investigado por Liang et al. (2009), quienes estudiaron la adsorción de plomo en cáscara de naranja y cáscara de naranja xantada, y concluyeron que la adsorción de plomo en la cascara de naranja sigue una isoterma de tipo Freundlich, pero una vez xantada sigue una isoterma tipo Langmuir. Por otra parte Torres et al. (2013) establece que la adsorción de plomo a partir de cascara de pimienta xantada y no tratada siguen una

isoterma de tipo Freundlich. Igualmente Fernández y Colpas (2015), encontraron que la capacidad de adsorción de metales pesados en materiales carbonosos aumenta luego de la xantación. Por lo tanto el tipo de isoterma de adsorción depende de la naturaleza del bioadsorbente utilizado.

Los espectros FTIR de S y XS se muestran en las figuras 4 y 5. En el espectro de S, los picos anchos

e intensos de absorción alrededor de  $3442\text{ cm}^{-1}$  corresponden a vibraciones de tensión de O-H, debido a “enlaces de hidrógeno inter e intra-molecular de los compuestos poliméricos (asociaciones macromoleculares), tales como alcoholes y fenoles presentes en la celulosa y la lignina” (Goodbane 2008). Los picos a  $2923\text{ cm}^{-1}$  se atribuyen a la tensión C-H de los grupos alcanos debida a los grupos  $-\text{OCH}_3$  y  $-\text{CH}_2\text{OH}$  presentes en la celulosa y la lignina (Liang et

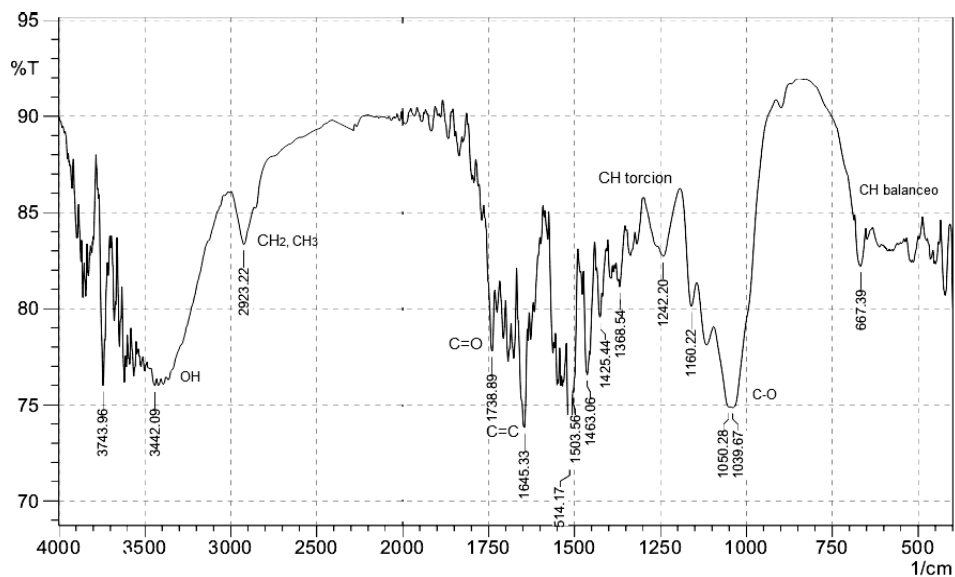


Figura 4. Espectro FTIR del residuo xantado S.

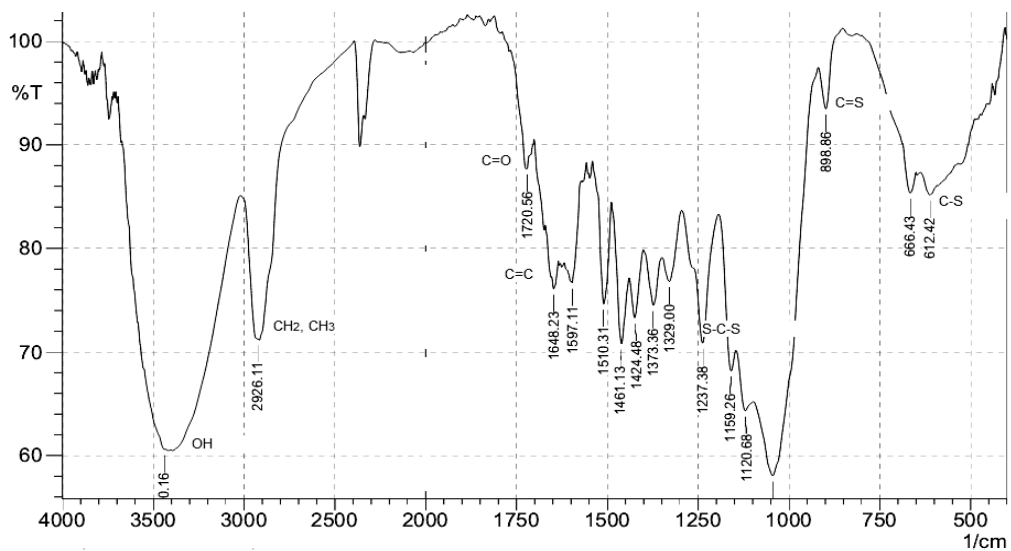


Figura 5. Espectro FTIR del residuo xantado XS.

al. 2011). El pico observado a  $1739\text{ cm}^{-1}$  es el resultado de la vibración de tensión del enlace C=O debido a los grupos carbonilo de la lignina. Los picos a 1645, 1514, 1503, 1463 y  $1425\text{ cm}^{-1}$  se deben a vibraciones de tensión de los enlaces C=C de los grupos aromáticos de la lignina. Los picos a 1040, 1050, 1160, 1242 y  $1368\text{ cm}^{-1}$  se asignan a la torsión o deformación O-H y vibraciones de tensión de C-O, de alcoholes primarios y secundarios; así como a los grupos fenólicos. El pico a  $667\text{ cm}^{-1}$  se atribuye al balanceo de los grupos C-H. Algunos cambios se observaron en el espectro de XS con respecto al de S. Por ejemplo, los picos debidos a la vibración de tensión de los grupos O-H,  $\text{CH}_2$  y  $\text{CH}_3$  son menos intensos y más alargados que en S. Estas diferencias indican que los grupos hidroxilo se han combinado con los grupos  $\text{CS}_2$ . La presencia de los grupos xantatos en el XS se han identificado por la aparición de nuevos picos a 612, 899 y  $1237\text{ cm}^{-1}$  corresponden a y C-S, y C=S, y S-C-S; esto concuerda con lo reportado por Panda et al. (2008), que identificó la presencia grupos xantatos en cascara de Lathyrus Sativus por los picos aparecidos a 661,5; 1080,5; 1163 y a 1200 a  $1250\text{ cm}^{-1}$ .

## CONCLUSIONES

Las resinas obtenidas muestran características importantes para la adsorción de  $\text{Pb}^{2+}$  pues su capacidad de adsorción es de  $72\text{ mg Pb}^{2+}\text{ g}^{-1}$  de adsorbente, ajustándose la adsorción a la isoterma de Freundlich. El pH es un factor limitante para evaluar la capacidad de adsorción de la resina de intercambio iónico obtenida, a un valor de pH de 5 se puede obtener un porcentaje de adsorción hasta de un 90%.

Los residuos maderosos mostraron propiedades importantes que se deben tener en cuenta para futuros estudios con el objetivo de ser utilizados como materia prima para obtener resinas de intercambio iónico.

## REFERENCIAS

- Campbell, J., Lobell, D., Genova, R. and Field, C. 2008.** The global potential of bioenergy on abandoned agriculture lands. *Environ. Sci. Technol.* 42(15): 5791- 5794.
- Colpas, F., Tarón, A. y Fong, W. 2015.** Análisis del desarrollo textural de carbones activados preparados a partir de zuro de maíz. *Temas Agrarios.* 20:(1): 103 – 112.
- Fernandez, R. and Colpas, F. 2015.** Mercury and cadmium adsorption in subbituminous xanthated, sulfonated or activated carbon and commercial synthetic resin. *Rev. U.D.C.A Act. & Div. Cient.* 18(1): 241-250.
- Filiz, N. and Zeynep, E. 2006.** Removal of Cu (II) ions by activated poplar sawdust (Samsun Clone) from aqueous solutions, *Journal of Hazardous Materials.* 137(2):909-914.
- Ghodbane, I. and Oualid, H. 2008.** Removing mercury (II) from aqueous media using eucalyptus bark: Kinetic and equilibrium studies, *Journal of Hazardous Materials.* 160(2):301-309.
- Gómez, L., Colpas, F y Fernández, R. 2014.** Cation exchange for mercury and cadmium of xanthated, sulfonated, activated and non-treated subbituminous coal, commercial activated carbon and commercial synthetic resin: effect of pre-oxidation on xanthation of subbituminous coal. *Int J Coal Sci Technol.* 1(2):235–240.
- Jiang, Y., Pang, H. and Liao, B. 2009.** Removal of copper (II) ions from aqueous solution by modified bagasse, *Journal of Hazardous Materials.* 164(1):1–9.
- Kumar, A., Rao, N. and Kaul, S. 2000.** Alkali-treated straw and insoluble straw xanthate as low cost adsorbents for heavy metal removal - preparation, characterization and application, *Bioresource Tecnology.* 71(2):133-142.

- Chen, J. y Wang, X. 2000.** Removing copper, zinc and lead ions by granular activated carbon in pretreated fixed-bed columns, *Sep. Purif. Technol.* 19: 157–167.
- Li, Y., Du, Q., Wang, X., Zhang, P., Wang, D., Wang, Z., and Xia, Y. 2010.** Removal of lead from aqueous solution by activated carbon prepared from *Enteromorpha prolifera* by zinc chloride activation. *Journal of Hazardous Materials*, 183(1), 583-589.
- Liang, S., Guo, X. and Tian, Q. 2011.** Adsorption of  $Pb^{2+}$  and  $Zn^{2+}$  from aqueous solutions by sulfured orange peel. *Desalination*. 275(1):212-216.
- Liang, S., Guo, X., Feng, N. and Tian, Q. 2009.** Application of orange peel xanthate for the adsorption of  $Pb^{2+}$  from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*. 170(1):425-429.
- Lohani, M., Singh, A. and Rupainwar, D. 2008.** Dhar, Studies on efficiency of guava (*Psidium guajava*) bark as bioadsorbent for removal of Hg (II) from aqueous solutions, *Journal of Hazardous Materials*. 159(2): 626–629.
- Memon, S., Memon, N., Shah, S., Khuhawar, M. and Bhangar, M. 2007.** A green and economical sorbent for the removal of cadmium (II) ions, *Journal of Hazardous Materials*. 139(1):16-121.
- Panda, G., Das, S. and Guha, A. 2008.** Biosorption of cadmium and nickel by functionalized husk of *Lathyrus sativus*. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 62(2), 173-179.
- Šćiban, M., Klasnja, M. and Škrbić, B. 2006.** Modified softwood sawdust as adsorbent of heavy metal ions from water, *Journal of Hazardous Materials*. 136(2):266-271.
- Silgado, K., Marrugo, G. and Puello, J. 2014.** Adsorption of Chromium (VI) by Activated Carbon Produced from Oil Palm Endocarp, *Chemical Engineering Transactions*. 37: 721-726.
- Somerville, C., Youngs, H., Taylor, C., Davis, S. and Long, S. 2010.** Feedstocks for lignocellulosic biofuels. *Science*. 329 (5993): 790-792.
- Taty-Costodes, H., Fauduet, C. and Delacroix, A. 2003.** Removal of Cd (II) and Pb (II) ions starting from aqueous solutions by adsorption on sawdust, *Journal of Hazardous Materials*. 105(1):121-142.
- Torres, M., Roa, G., Barrera, C., Ureña, F. and Pavón, T. 2013.** Improving lead sorption through chemical modification of de-oiled allspice husk by xanthate. *Fuel*. 110: 4-11.
- Wan, N. and Hanafiah, M. 2008.** Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: A review, *Bioresource Technology*. 99(10): 3935-3948.