

**NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG HẤP PHỤ ION CHÌ VÀ ĐỒNG TRÊN
TẢO *SPIRULINA PLATENSIS***

Đến tòa soạn 15/12/2016

Minh Thị Thảo, Bùi Đình Nhi, Đàm Thị Thanh Hương

Khoa Công nghệ Môi trường, Trường Đại học Công nghiệp Việt Trì

Vũ Đình Ngộ

Khoa Công nghệ Hóa học, Trường Đại học Công nghiệp Việt Trì

Đoàn Thị Oanh

Trường Đại học Tài Nguyên và Môi trường Hà Nội

SUMMARY

**STUDY ON BIOSORPTION OF COPPER AND LEAD IONS
BY *SPIRULINA PLATENSIS***

*Dry biomass of the microalga (cyanobacterium) *Spirulina Platensis* was used as biosorbent for the removal of copper (Cu^{2+}) and lead (Pb^{2+}) ions from aqueous solutions. Very high levels of removal reaching up to 91.2% for Cu^{2+} and 92.5% for Pb^{2+} were obtained. The highest percentage of removal was reached at pH 7 for Cu^{2+} and 5 for Pb^{2+} , 0.05 g of biosorbent, 35 °C, 100 mg/l of copper and 20 mg/l of lead concentration after 90 min of contact time. Langmuir and Freundlich isotherm models were applied to describe the adsorption isotherm of the metal ions by *Spirulina Platensis*. Results indicated that *Spirulina Platensis* is a very good candidate for the removal, the maximum adsorption capacity was reached to 312.5 mg/g for Cu^{2+} and 256.4 mg/g for Pb^{2+} .*

Keywords: *Spirulina Platensis*, copper, lead, biosorbent

1. MỞ ĐẦU

Cùng với sự phát triển mạnh mẽ của các khu công nghiệp là sự tăng nhanh hàm lượng kim loại nặng trong các nguồn nước thải đã làm ảnh hưởng nghiêm trọng tới sức khỏe con người và hệ sinh thái. Cũng như tất cả các kim loại nặng, đồng và chì là những ion kim loại độc hại đặc biệt là ở nồng độ cao. Trong cơ thể, chúng

không bị chuyển hóa, mà được chuyển từ bộ phận này sang bộ phận khác, bị đào thải qua đường bài tiết và tích tụ lại trong một số cơ quan với hàm lượng tăng dần theo thời gian tiếp xúc [1]. Do đó, vấn đề loại bỏ các kim loại nặng từ nước thải và nước thải công nghiệp đã trở thành vấn đề rất quan trọng để duy trì chất lượng nước. Có nhiều phương pháp được áp dụng

nhằm tách các ion kim loại nặng ra khỏi môi trường nước như: phương pháp hấp phụ, phương pháp trao đổi ion, phương pháp kết tủa... Trong đó phương pháp hấp phụ được áp dụng rộng rãi và cho kết quả rất khả thi. Vật liệu hấp phụ (VLHP) có thể có nguồn gốc tự nhiên hoặc tổng hợp nhân tạo. Các hướng nghiên cứu về VLHP nguồn gốc tự nhiên hiện được các nhà khoa học quan tâm do có nhiều ưu điểm như: Giá thành xử lý không cao, tách được đồng thời nhiều loại kim loại trong dung dịch, có khả năng tái sử dụng vật liệu hấp phụ và thu hồi kim loại, quy trình xử lý đơn giản, không gây ô nhiễm môi trường thứ cấp sau quá trình xử lý. Một số loại vi sinh vật như vi nấm, vi khuẩn và vi tảo đã được sử dụng như VLHP [2,3]. Trong số nhiều loại vi sinh vật được sử dụng để loại bỏ các kim loại nặng trong môi trường nước, thì chủng tảo *Cyanobacterium Spirulina* có tiềm năng sử dụng trong các nghiên cứu về hấp phụ [4,5].

Xuất phát từ đó, chúng tôi tiến hành xử lý ion Pb^{2+} và Cu^{2+} bằng vật liệu hấp phụ sinh học (VLHPSH) được chế tạo từ sinh khối khô tảo lam *Spirulina Platensis*.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Đối tượng nghiên cứu

Nghiên cứu được tiến hành với nguồn sinh khối được dùng để chế tạo VLHPSH có nguồn gốc từ chủng tảo *Spirulina* được lấy từ chủng giống Viện Công Nghệ Môi Trường, Viện Hàn lâm Khoa Học và Công Nghệ Việt Nam.

Nước thải giả định có chứa riêng rẽ các ion Cu^{2+} và Pb^{2+} .

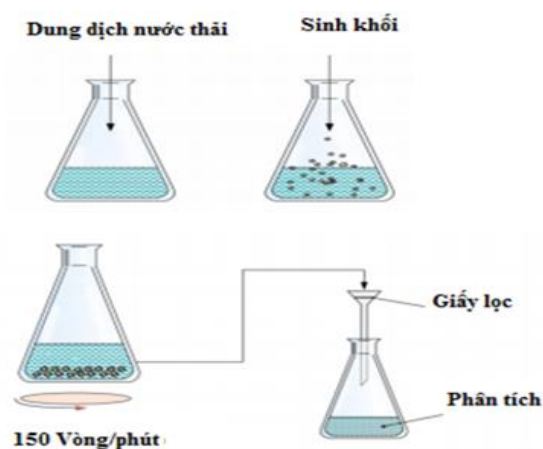
2.2. Hóa chất, thiết bị

Muối dùng để pha nước thải giả định là $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (hãng Merck, Đức), độ tinh khiết 99,99% và $Pb(NO_3)_2$ (hãng Merck, Đức), độ tinh khiết 99,99%. Máy đo phổ hấp thụ nguyên tử AAS (Thermo - Anh).

2.3. Quy trình và nội dung nghiên cứu

Tảo *Spirulina Platensis* sau khi nhân giống tăng sinh khối trong môi trường Zarrouk [6] được tiến hành thu sinh khối khô (chết). Sinh khối của *Spirulina* được xử lý thành vật liệu hấp phụ (VLHP) theo quy trình của Al-Homaidan [5].

Để đánh giá khả năng hấp phụ Cu^{2+} và Pb^{2+} trên VLHP, hàng loạt các khảo sát về ảnh hưởng của các thông số như: khối lượng VLHP (từ 0,02 đến 1,5 g/l), thời gian tiếp xúc (30, 60, 90, 120, 150 và 180 phút), nhiệt độ (25, 35, 45, 55 và 65 °C) và các giá trị pH (2 đến 10 (đối với Cu^{2+}) và từ 2 đến 7 (đối với Pb^{2+})) khác nhau đã được thực hiện. Quy trình bố trí thực nghiệm khảo sát hấp phụ được trình bày như Hình 1.



Hình 1. Quy trình bố trí thực nghiệm khảo sát hấp phụ

Dung dịch chứa kim loại nặng và VLHP được đưa vào bình tam giác, lắc trên máy lắc vòng với vận tốc nhất định. Sau khoảng thời gian tất cả các mẫu được lọc để loại bỏ VLHP. Nồng độ Cu^{2+} và Pb^{2+} còn lại trong mẫu được xác định trên máy đo phổ hấp thụ nguyên tử AAS (Thermo - Anh)

* *Dung lượng hấp phụ* được tính theo công thức:

$$q = \frac{(C_i - C_f) \cdot V}{m} \quad (1)$$

Trong đó: q là dung lượng hấp phụ cân bằng (mg/g); C_i là nồng độ dung dịch đầu (m g/l); C_f là nồng độ dung dịch khi đạt cân bằng hấp phụ (m g/l); V : là thể tích dung dịch chất bị hấp phụ (l); m : Khối lượng chất hấp phụ (g).

* *Hiệu suất hấp phụ* ($H, \%$):

$$H = \frac{C_i - C_f}{C_i} \cdot 100 \quad (2)$$

Khảo sát các tham số của phương trình đẳng nhiệt hấp phụ theo mô hình đường hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich.

Phương trình Langmuir có dạng:

$$q = q_m \cdot \frac{K_L \cdot C}{1 + K_L \cdot C} \quad (3)$$

Trong đó: q là tải trọng hấp phụ tại thời điểm cân bằng (mg/g); q_m là tải trọng hấp phụ cực đại (mg/g); K_L là hằng số (cân bằng) hấp phụ Langmuir; C là nồng độ dung dịch hấp phụ.

Từ giá trị K_L có thể xác định được tham số cân bằng R_L :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (4)$$

Trong đó: $0 < R_L < 1$ thể hiện hấp phụ tuân theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir

Phương trình Freundlich được biểu diễn bằng một hàm mũ:

$$q_e = K \cdot C_e^{1/n} \quad (5)$$

Trong đó: q_e là tải trọng hấp phụ tại thời điểm cân bằng (mg/g); K là hằng số hấp phụ Freundlich; C_e là nồng độ cân bằng của chất bị hấp phụ (m g/l) n : Cường độ hấp phụ, $n \geq 1$.

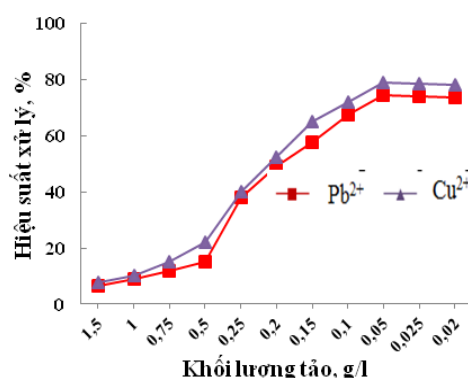
Với hệ hấp phụ rắn - lỏng, n nằm trong khoảng giá trị $1 \div 10$ thể hiện sự thuận lợi của mô hình [7].

Khảo sát được tiến hành ở dải nồng độ ion kim loại trong dung dịch như sau: Cu^{2+} : 40, 50, 60, 80, 100, 150 mg/l, Pb^{2+} : 10, 20, 30, 40, 50, 60 mg/l ở nhiệt độ 35°C , pH 7.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Ảnh hưởng của khối lượng tảo

Kết quả ảnh hưởng của khối lượng tảo tới hiệu suất loại bỏ Cu^{2+} và Pb^{2+} được thể hiện như ở Hình 2.



Hình 2. Ảnh hưởng của khối lượng VLHP đến hiệu suất hấp phụ VLHP (nồng độ Cu^{2+} 100 mg/l, Pb^{2+} 20 mg/l, nhiệt độ 25°C , pH = 7 thời gian tiếp xúc 90 phút)

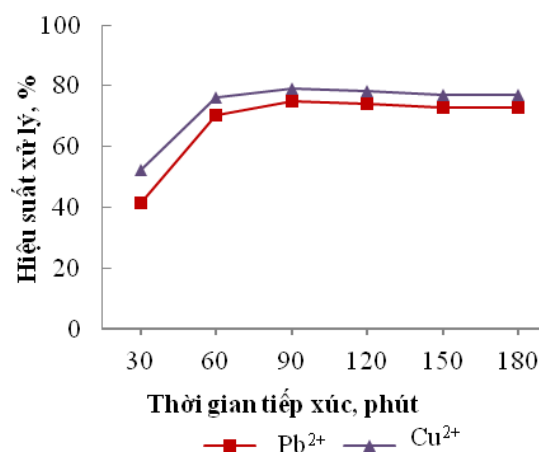
Dựa vào kết quả thu được ở Hình 2 chỉ ra rằng hiệu suất hấp phụ kim loại phụ thuộc vào nồng độ VLHP. Hiệu suất này giảm dần khi nồng độ VLHP tăng. Ở nồng độ lớn 1,5 g/l hiệu suất chỉ đạt 6,6% (đối với ion chì) và 7,6% (đối với ion đồng). Trong khi đó, ở nồng độ thấp nhất 0,020 g/l hiệu suất này đạt 78,3% và 73,5% tương ứng đối với Cu^{2+} và Pb^{2+} . Như vậy ở nồng độ VLHP 0,050 g/l cho hiệu suất loại bỏ Cu^{2+} và Pb^{2+} cao nhất, lần lượt 78,82% và 74,5%. Nếu tiếp tục giảm nồng độ VLHP dưới 0,05 g/l hiệu suất loại bỏ các ion kim loại bắt đầu giảm.

Trong kết quả của một số nghiên cứu trước cũng đã chứng minh được rằng: ở nồng độ thấp hơn so với nồng độ cân bằng hấp phụ cho khả năng loại bỏ kim loại nhiều hơn so với ở nồng độ cao hơn nồng độ cân bằng [8,9]. Sự tương tác tĩnh điện trên bề mặt VLHP là yếu tố quan trọng quyết định ảnh hưởng của nồng độ VLHP tới khả năng loại bỏ kim loại nặng. Khi nồng độ VLHP cao có thể gây ra một tác dụng giống như lớp vỏ bảo vệ các tế bào đang được kích hoạt chiếm đóng bởi các kim loại, do sự tương tác tĩnh điện giữa các điểm liên kết trên bề mặt VLHP lớn. Như vậy, nồng độ VLHP ảnh hưởng đáng kể khả năng loại bỏ kim loại và nồng độ VLHP 0,05 g/l sẽ được dùng cho nghiên cứu tiếp theo.

3.2. Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc

Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc tới hiệu suất hấp phụ được trình bày ở Hình 3. Kết quả cho thấy khả năng loại bỏ kim loại tăng nhanh trong 60

phút và đạt đến trạng thái bão hòa hấp phụ ở thời gian tiếp xúc là 90 phút.



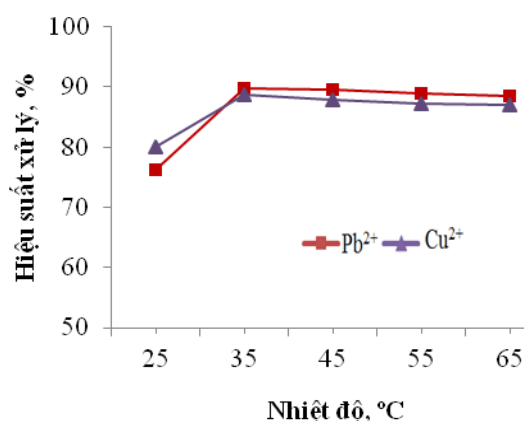
Hình 3. Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc tới hiệu suất hấp phụ ((Nồng độ Cu^{2+} 100 mg/l, Pb^{2+} 20 mg/l; nồng độ VLHP 0,05 g/l; pH = 7, nhiệt độ 25 °C)

Tại thời điểm bão hòa hấp phụ của VLHP, thì hiệu suất loại bỏ đối với Cu^{2+} đạt tới 79,1%, Pb^{2+} đạt 74,9%. Nhiều nghiên cứu trước đây [10,11] cũng đã chỉ ra rằng, ở giai đoạn đầu có nhiều chỗ trống (tâm hấp phụ) chưa bị chiếm trên bề mặt VLHP nên quá trình hấp thụ diễn ra nhanh hơn, so với ở giai đoạn sau khi mà ion kim loại khó có khả năng tiếp xúc các chỗ trống còn lại trên bề mặt VLHP hoặc đi sâu vào bên trong màng tế bào. Từ kết quả này đưa ra nhận định rằng, thời gian tiếp xúc pha của hệ thống hấp phụ ion Cu^{2+} và Pb^{2+} /VLHP *Spirulina Platensis* không vượt quá 90 phút.

3.3. Ảnh hưởng của nhiệt độ

Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu suất loại bỏ ion kim loại được thể hiện trên Hình 4. Quan sát thấy hiệu suất hấp phụ kim loại tăng từ khoảng nhiệt độ từ 25 tới 35 °C, sau đó hiệu suất

này không thay đổi nhiều ở vùng nhiệt độ từ 45-65 °C. Ở nhiệt độ 35 °C hiệu suất loại bỏ kim loại đạt cao nhất 89,8% đối với Pb^{2+} và 89,1% đối với Cu^{2+} . Nhìn chung, ở tất cả các nhiệt độ, hiệu suất loại bỏ kim loại nặng đều đạt từ 76.2% trở lên, và sự khác biệt về hiệu suất xử lý không nhiều, hay sự thay đổi về nhiệt độ có ảnh hưởng không đáng kể tới quá trình hấp phụ.

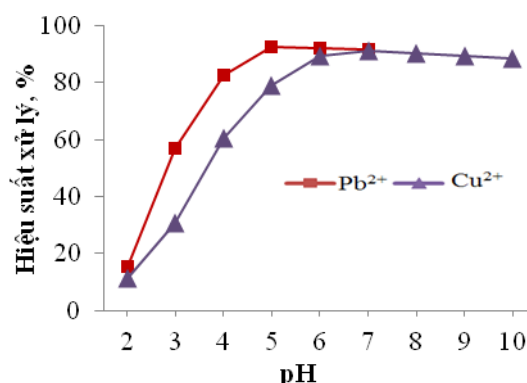


Hình 4. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu suất hấp phụ (Nồng độ Cu^{2+} 100 mg/l, Pb^{2+} 20 mg/l, nồng độ VLHP 0,05 g/l, pH = 7, thời gian tiếp xúc là 90 phút)

Theo nghiên cứu của tác giả Khambhaty và cộng sự [11] đã chứng minh được rằng, trong một phạm vi nhất định nhiệt độ có ảnh hưởng tích cực hay tiêu cực tới khả năng loại bỏ kim loại. Tuy nhiên, ảnh hưởng của nhiệt độ tới quá trình hấp phụ phụ thuộc vào từng hệ kim loại - VLHP. Ở nhiệt độ 35 °C, khi tần số va chạm giữa VLHP và các phân tử kim loại tăng, do đó khả năng các phân tử Cu^{2+} trên bề mặt VLHP tăng. Như vậy, nhiệt độ thích hợp cho hấp phụ tốt nhất là 35 °C.

3.4. Ảnh hưởng của pH

Quan sát từ Hình 5 cho thấy sự hấp phụ kim loại bởi sinh khối tăng khi pH tăng, nhưng đến một giá trị nào đó (tùy thuộc vào loại ion) mà giá trị hiệu suất hấp phụ đạt trạng thái cân bằng.



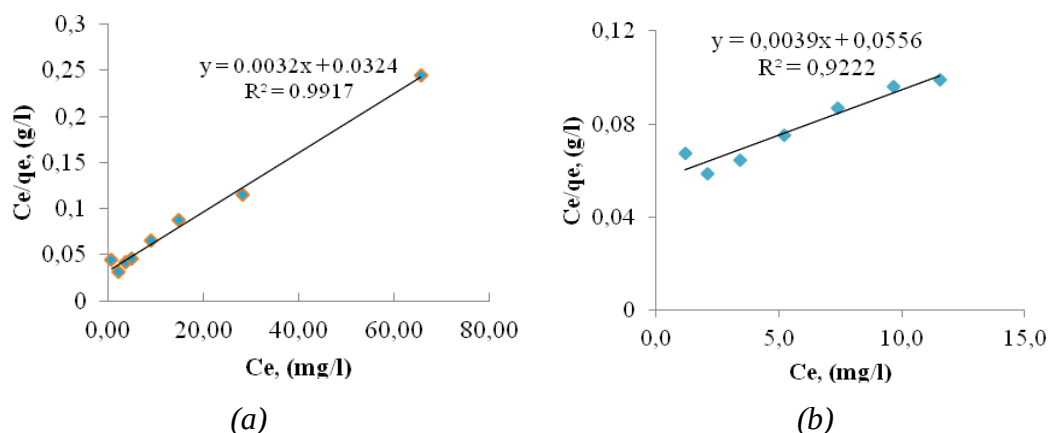
Hình 5. Ảnh hưởng của pH tới hiệu suất hấp phụ ((Nồng độ Cu^{2+} 100 mg/l, Pb^{2+} 20 mg/l, thời gian tiếp xúc 90 phút, khối lượng VLHP 0,05 g/l, nhiệt độ 35 °C)

Đối với ion Cu^{2+} khi pH tăng từ 2,0 đến 5,0, hiệu suất hấp phụ tăng nhanh từ 11,5 tới 79,1% và giá trị pH tối ưu cho quá trình hấp phụ tối đa đạt 91,2 trong trường hợp này là 7,0. So sánh thấy quá trình hấp phụ Cu^{2+} xảy ra chậm trong môi trường acid (pH 2,0 - 5,0). Trong khi đó, ở môi trường kiềm (pH 7,0 - 10,0) quá trình hấp phụ diễn ra nhanh hơn, hiệu suất loại bỏ Cu^{2+} có thể đạt tới 91%. pH = 7 được coi là giá trị tối ưu cho quá trình hấp phụ Cu^{2+} diễn ra nhanh nhất.

Tương tự như vậy trong trường hợp hấp phụ ion Pb^{2+} , pH tăng nhanh từ 2,0 tới 4,0 hiệu suất hấp phụ tăng và đạt cân bằng (92,5%) tại giá trị pH bằng 5,0. Khi pH $\geq$ 7, quan sát thấy kết tủa trắng trong dung dịch $Pb(NO_3)_2$ do phản ứng giữa

$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ với NaOH tạo ra $\text{Pb}(\text{OH})_2$. Do vậy trong thí nghiệm ảnh hưởng của pH tới hiệu suất hấp phụ Pb^{2+} chỉ khảo sát

ảnh hưởng của pH trong khoảng từ 2,0 - 7,0. Như vậy, $\text{pH} = 5,0$ là giá trị tối ưu cho khả năng hấp phụ Pb^{2+} cao nhất.



Hình 6. Sự phụ thuộc C_e/q_e vào C_e đối với mô hình Langmuir: a) Cu^{2+} , b) Pb^{2+}

3.5. Hấp phụ đẳng nhiệt

3.5.1. Mô hình Langmuir

Hình 6 cho thấy mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir mô tả tương đối chính xác sự hấp phụ ion kim loại nặng trên chủng tảo *Spirulina Platensis* thông qua hệ số xác định của quá trình hồi quy $R^2 = 0,9917$ đối với Cu^{2+} , $R^2 = 0,9222$ đối với Pb^{2+} . Từ phân tích hồi quy suy ra các hệ số của phương trình Langmuir như sau:

Đối với Cu^{2+} :

$$C_e/q_e = 0,0032 C_e + 0,0324 \quad (6)$$

Đối với Pb^{2+} :

$$C_e/q_e = 0,0039 C_e + 0,0556 \quad (7)$$

Từ phương trình trên ta tính được dung lượng hấp phụ cực đại và hằng số hấp phụ

Bảng 1. Giá trị tham số R_L của quá trình hấp phụ ion kim loại Cu^{2+} và Pb^{2+} trên tảo *Spirulina Platensis* ở các điều kiện tối ưu.

Cu^{2+}	C_0 (m g/l)	40	50	60	80	100	150
	R_L	0,2	0,167	0,143	0,111	0,09	0,063
Pb^{2+}	C_0 (m g/l)	10	20	30	40	50	60
	R_L	0,58	0,412	0,32	0,263	0,22	0,192

K_L của Cu^{2+} và Pb^{2+} như trong Bảng 2. Sau khi xác định được hằng số hấp phụ K_L , để xác định quá trình hấp phụ ion kim loại trên chủng tảo *Spirulina Platensis* có phù hợp với dạng hấp phụ đơn lớp theo mô tả của mô hình Langmuir hay không, tham số cân bằng R_L được tính toán và phân tích. Tham số R_L được tính dựa trên công thức (4) thu được kết quả thể hiện trong Bảng 1. Từ giá trị R_L thu được nhận thấy các giá trị này trong khoảng 0,045 - 0,58 đều nhỏ hơn 1 nên có thể khẳng định được mô hình hấp phụ đẳng nhiệt phù hợp với quá trình hấp phụ Cu^{2+} và Pb^{2+} .

Bảng 2. Dung lượng hấp phụ cực đại và hằng số Langmuir, Freundlich đối với quá trình hấp phụ Cu^{2+} và Pb^{2+} trên tảo *Spirulina Platensis* ở các điều kiện tối ưu.

	Mô hình Langmuir			Mô hình Freundlich		
	q_m (mg/g)	K_L	R^2	$1/n$	K_F	R^2
Cu^{2+}	312,5	0,0998	0,9917	0,4054	55,58	0,9738
Pb^{2+}	256,4	0,07	0,9222	0,7863	17,94	0,9778

3.5.2. Mô hình Freundlich

Hình 7 và Bảng 2 mô tả quá trình hấp phụ Cu^{2+} và Pb^{2+} trên tảo *Spirulina Platensis* theo mô hình đẳng nhiệt Freundlich.

Các hệ số của phương trình Freundlich được viết như sau:

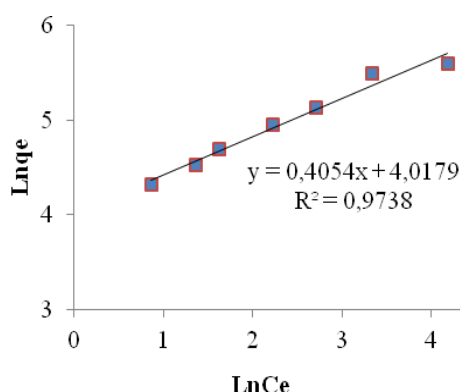
Đối với Cu^{2+} :

$$\ln q_e = 0,4054 \ln C_e + 4,0179 \quad (8)$$

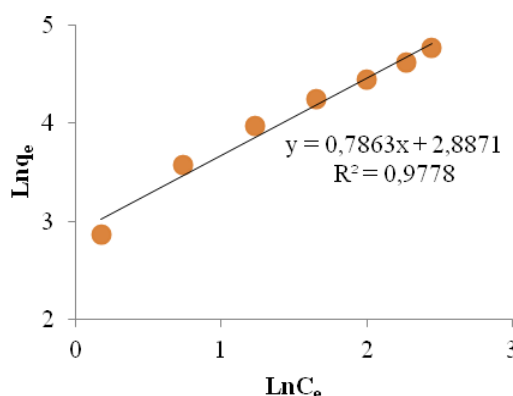
Đối với

$$\text{Pb}^{2+}: \ln q_e = 0,7863 \ln C_e + 2,8871 \quad (9)$$

Hệ số hồi quy $R^2 = 0,9738$ đối với Cu^{2+} và $0,9778$ đối với Pb^{2+} . Từ phương trình hồi quy ta tính được hằng số hấp phụ Freundlich K_F như ở trong Bảng 2. Từ kết quả trong bảng cho thấy, giá trị thu được $n > 1$ (tức $1/n < 1$) cho ta thấy mô hình đẳng nhiệt Freundlich là phù hợp với quá trình hấp phụ của Cu^{2+} và Pb^{2+} trên sinh khối tảo *Spirulina Platensis*. Dung lượng hấp phụ tối đa của Cu^{2+} (312,5 mg/g) $>$ Pb^{2+} (256,4 mg/g).



(a)



(b)

Hình 7. Sự phụ thuộc $\ln q_e$ vào $\ln C_e$ đối với mô hình Freundlich: a) Cu^{2+} , b) Pb^{2+}

Từ các kết quả thu được trên có thể kết luận quá trình hấp phụ của Cu^{2+} và Pb^{2+} trên sinh khối tảo *Spirulina Platensis* tuân theo cả hai mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich và Langmuir, các ion kim loại hấp phụ đơn lớp trên tảo và hấp phụ trong điều kiện bề mặt tảo không đồng nhất.

4. KẾT LUẬN

Sinh khối khô của tảo *Spirulina Platensis* có thể sử dụng để làm VLHP để loại bỏ Cu^{2+} và Pb^{2+} trong nước. Hiệu suất hấp phụ đạt cao nhất 91,2% đối với Cu^{2+} và 92,5% đối với Pb^{2+} . Dung lượng hấp phụ cực đại đạt 312,5 mg/g đối với Cu^{2+} và 256,4 mg/g đối với Pb^{2+} ở các điều kiện: nồng độ VLHP *Spirulina Platensis*: 0,05 g/l; thời gian tiếp xúc giữa VLHP và chất

bị hấp phụ: 90 phút; pH tối ưu: 7,0 (đối với Cu^{2+}) và 5,0 (đối với Pb^{2+}); nhiệt độ tối ưu: 35 °C. Tảo *Spirulina Platensis* hấp phụ Cu^{2+} và Pb^{2+} tuân theo cả mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich và Langmuir, tức hấp phụ đơn lớp trên bề mặt không đồng nhất.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Lê Huy Bá, “Độc học môi trường cơ bản”, *Nxb Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh* (2008).
2. S. V. Matagi, D. Swai, R. Mugabe, “A review of heavy metal removal mechanisms in wetlands”. *Afr. J. Trop. Hydrobiol. Fish.*, 8, 23-35, (1998).
3. Z. Aksu, G. Donmez, “Binary biosorption of cadmium (II) and nickel (II) onto dried *Chlorella vulgaris*: co-ion effect on monocomponent isotherm parameters”, *Process Biochem.*, 41, 860-868 (2006).
4. A. Celekli, H. Bozkurt, “Bio-sorption of cadmium and nickel ions using *Spirulina Platensis*: kinetic and equilibrium studies”, *Desalination*, 275, 141-147, (2011).
5. A. A. Al-Homaidan, “Adsorptive removal of cadmium ions by *Spirulina Platensis* dry biomass”, *Saudi Journal of Biological Sciences*, 22, 795-800 (2015).
6. C. Zarrouk, “Contribution à l’étude d’une cyanophycée. Influence de divers facteurs physiques et chimiques sur la croissance et la photosynthèse de *Spirulina maxima*”, Ph.D. Thesis, Université de Paris, Paris (1966).
7. Lê Văn Cát, “Hấp phụ và trao đổi ion trong kỹ thuật xử lý nước và nước thải”, *Nhà xuất bản thống kê*, Hà Nội (2002).
8. N. Das, R. Vimala, P. Karthika, “Biosorption of heavy metals, an overview”, *IJBT* 7, 159-169 (2008).
9. R. Gong, Y. Ding, H. Lio, Q. Chen, Z. Liu, “Lead biosorption and desorption by intact and pretreated *Spirulina maxima* biomass”, *Chemosphere*, 58, 125-130 (2005)
10. Y. P. Kumar, P. King, V. S. R. K. Prasad, “Comparison for adsorption modeling of copper and zinc from aqueous solution by *Ulva fasciata* sp.” *J. Hazard. Mater. B*, 135, 1246-1251. (2006).
11. Y. Khambhaty, K. Mody, S. Basha, B. Jha. Biosorption of Cr (VI) onto marine *Aspergillus niger*: experimental studies and pseudo-second order kinetics” *World J. Microbiol. Biotechnol.*, 25, 1413-1421 (2009).