

---

# *Biosorción de cobre con corteza de pino en columna de lecho de fijo: Optimización de las variables del proceso*

M. Calero\*, G. Blázquez, F. Hernáinz, A. Ronda, M.A. Martín-Lara  
\*Departamento de Ingeniería Química. Facultad de Ciencias. Universidad de Granada  
18071 Granada. España

---

*Copper biosorption pine bark in fixed bed column: optimization of process variables*

*Biosorció de coure amb escorça de pi en columna de llit fix: Optimització de les variables del procés*

*Recibido: 13 de abril de 2012; revisado: 5 de septiembre de 2012; aceptado: 6 de septiembre de 2012*

## RESUMEN

En este trabajo se aborda el estudio del proceso de biosorción para la eliminación de cobre presente en aguas residuales utilizando corteza de pino como biosorbente. Se presentan los resultados de ensayos de biosorción planificados, implementando un diseño factorial de experimentos para la obtención de la información necesaria para el desarrollo de un modelo matemático (un modelo polinomial de segundo orden) que represente la influencia de las principales variables del proceso (caudal de alimentación, concentración inicial de metal y altura de lecho). El modelo ha optimizado de forma aceptable la biosorción de cobre utilizando corteza de pino en una columna de lecho fijo. Los resultados mostraron altos coeficientes de regresión ( $R^2 = 95,66\%$  y  $R^2 = 95,03\%$  para el porcentaje retenido y la capacidad de biosorción de cobre, respectivamente) y bajos valores de las desviaciones estándar, lo que indica un buen ajuste de los datos experimentales. A continuación, se han obtenido las correspondientes curvas de ruptura y se han utilizado diferentes modelos matemáticos (modelo de Adams-Bohart, modelo de Thomas, modelo de Yoon-Nelson y modelo de Dosis-Respuesta) para predecir el comportamiento dinámico de la columna y obtener los parámetros cinéticos correspondientes. El modelo de Dosis-Respuesta es el que mejor reproduce la curva de ruptura, aunque existen diferencias entre los valores encontrados para la capacidad de retención y los obtenidos experimentalmente.

**Palabras clave:** Biosorción; Metales pesados; Residuos vegetales; Corteza de pino

## SUMMARY

This paper focuses on the study of the biosorption process for removal of copper present in wastewater using pine bark as biosorbent. The results of biosorption tests planned are presented, implementing a factorial design of experiments for obtaining the information necessary to develop a mathematical model (a second order polynomial model) representing the influence of main process variables (flow rate, initial metal concentration and bed

height). The model has optimized acceptably the biosorption of copper used pine bark in a fixed bed column. The results showed high regression coefficients ( $R^2 = 95.66\%$  and  $R^2 = 95.03\%$  for the retained percentage and copper biosorption capacity, respectively) and low values of standard deviations, indicating a good fit of experimental data. Then, the corresponding breakthrough curves have been obtained and several mathematical models (Adams-Bohart model, Thomas model, Dose-Response model) have been used to predict the dynamic behavior of the column and to obtain the corresponding kinetic parameters. The Dose-Response model is the one that best reproduced the breakthrough curve, although the values found for the retention capacity not coincide with those obtained experimentally.

**Keywords:** Biosorption, heavy metals, agricultural waste, pine bark

## RESUM

En aquest treball s'aborda l'estudi del procés de biosorció per a l'eliminació de coure present en aigües residuals utilitzant escorça de pi com biosorbent. Es presenten els resultats d'assaigs de biosorció planificats, implementant un disseny factorial d'experiments per obtenir la informació necessària per al desenvolupament d'un model matemàtic (un model polinomial de segon ordre) que representi l'influència de les principals variables del procés (cabal d'alimentació, concentració inicial de metall i alçada de llit). El model ha optimitzat de manera acceptable la biosorció de coure utilitzant escorça de pi en una columna de llit fix. Els resultats van mostrar alts coeficients de regressió ( $R^2 = 95,66\%$  i  $R^2 = 95,03\%$  per al percentatge retingut i la capacitat de biosorció de coure, respectivament) i baixos valors de les desviacions estàndard, el que indica un bon ajust de les dades experimentals. A continuació, s'han obtingut les corresponents corbes de trencament i s'han utilitzat diferents models matemàtics (model d'Adams-Bohart, model de Thomas, model de

---

\*Autor para la correspondencia: Mónica Calero de Hoces; mcalero@ugr.es

Yoon-Nelson i model de *Dosi-Resposta*) per predir el comportament dinàmic de la columna i obtenir els paràmetres cinètics corresponents. El model de *Dosi-Resposta* és el que millor reproduceix la corba de trencament, encara que existeixen diferències entre els valors trobats per la capacitat de retenció i els obtinguts experimentalment.

**Paraules clau:** Biosorció, metalls pesants, residus vegetals, escorça de pi

## 1. INTRODUCCIÓN

Los avances en la ciencia y la tecnología desde la revolución industrial, han aumentado la capacidad del ser humano para explotar los recursos naturales. Sin embargo, esto ha generado perturbaciones en los ciclos biogeoquímicos elementales <sup>(1)</sup>. El desarrollo de diferentes actividades humanas, principalmente la industrial, ha provocado un aumento de las emisiones de sustancias, muchas de ellas contaminantes. Esta introducción de nuevas sustancias al medio puede dificultar la capacidad de autolimpieza de los ecosistemas receptores y por lo tanto dar como resultado la acumulación de contaminantes a niveles problemáticos y perjudiciales. Por tanto, se hace necesario acelerar la eliminación de los contaminantes para remediar los problemas existentes y disminuir el impacto de incidentes futuros mediante el control de las emisiones producidas. Unos de los contaminantes más perjudiciales son los metales pesados, debido a su alta toxicidad. Las principales fuentes de contaminación ambiental con metales pesados son los residuos procedentes de los vertidos industriales y de las actividades mineras y agrícolas. Dentro de los metales pesados se encuentra el cobre, que es ampliamente usado en la industria (fabricación de cables, hilos conductores, bobinas de motores, baterías, manufactura de diferentes aleaciones, etc) debido a sus buenas propiedades físicas y mecánicas (conductividad eléctrica y térmica, resistencia a la corrosión, etc.). Aunque en cantidades de trazas es esencial para los seres vivos, a concentraciones mayores es muy perjudicial, tanto para las personas como para el medio ambiente.

Los métodos convencionales para el tratamiento de efluentes con metales pesados que incluyen precipitación, oxidación, reducción, intercambio iónico, filtración, tratamiento electroquímico y tecnologías de membrana, resultan, en algunos casos, costosos e ineficaces especialmente cuando la concentración de metales es muy baja <sup>(2,3)</sup>. La biosorción es una tecnología alternativa para retirar metales pesados de soluciones acuosas, basada en la propiedad que cierta clase de biomasa inactiva posee de acumular este tipo de contaminantes por diferentes tipos de mecanismos tales como la adsorción física, la complejación y el intercambio iónico. Entre los biosorbentes más comúnmente utilizados están los residuos vegetales que, entre las ventajas que ofrecen, cabe destacar su disponibilidad y bajo coste.

En este trabajo, se va a analizar el proceso de biosorción de cobre en continuo (columna de relleno), utilizando como biosorbente corteza de pino, un residuo forestal muy abundante en Andalucía y de bajo coste. Los objetivos han sido analizar y optimizar las principales variables de operación, como la altura de relleno, el caudal de alimentación y la concentración inicial de metal, y describir del funcionamiento de la columna, para lo que se han

aplicado varios modelos, determinándose los parámetros correspondientes que definen el comportamiento del proceso de biosorción.

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

### 2.1. Biosorbente

Como biosorbente se ha utilizado corteza de pino que ha sido suministrada por la empresa Carsan Biocombustibles S.L., situada en Granada (España). El sólido, con un contenido en humedad inferior al 5%, se ha molido en un molino de martillos (IKA MF-10) y se ha clasificado por tamaños utilizando una tamizadora de alta vibración dotada de un juego de tamices de los tamaños deseados, seleccionándose para los experimentos a realizar las fracciones con diámetro de partícula inferiores a 1 mm.

### 2.2. Preparación de las disoluciones de Cu(II)

Las disoluciones de  $\text{Cu}^{2+}$  fueron preparadas usando  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Se preparó una disolución madre (500 mg/L) de  $\text{Cu}^{2+}$  mediante la dilución de la cantidad necesaria de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  en agua destilada. A partir de ella se prepararon el resto de las disoluciones empleadas en cada caso.

### 2.3. Método experimental y condiciones de operación

Para el estudio de biosorción en continuo, se ha diseñado una instalación con un tanque de 10 L de capacidad, una bomba peristáltica, una columna de relleno encamisada de 23 cm de altura y 1,5 cm de diámetro interno, un baño termostatzado y un pH-metro.

Los experimentos se han realizado introduciendo en el tanque el volumen necesario de disolución previamente preparada y a la que se le ha ajustado el pH al valor deseado. Posteriormente, la columna se rellena con una cantidad de biosorbente determinada y se pone en marcha el baño termostatzado. Por medio de la bomba peristáltica se fija el caudal de alimentación y se introduce la disolución en la columna en sentido ascendente. Las muestras se recogen por la parte superior de la columna, se centrifugan y se filtran para eliminar el sólido que pudieran haber arrastrado y se analizan mediante espectrofotometría de absorción atómica para determinar la concentración de metal y por tanto, obtener el porcentaje del mismo que ha sido retirado por el biosorbente.

### 2.4. Aplicación del diseño experimental a la optimización del proceso de biosorción de cobre en columna de lecho fijo

Para la optimización del proceso de biosorción en columna de lecho fijo se han aplicado las técnicas de diseño de experimentos a fin de determinar la combinación de los parámetros operacionales que dan un valor de respuesta óptima. Una de estas estrategias es el diseño factorial completo  $2^k$ . En este trabajo, se ha utilizado un diseño factorial  $2^3$ .

Basándose en la experiencia previa y la bibliografía <sup>(4-10)</sup> se han seleccionado los factores que interesa estudiar y el dominio experimental. Se puede considerar un diseño en el que se presentan tres factores y se realizan dos observaciones por cada tratamiento. La Tabla 1 muestra los tres factores escogidos y su dominio experimental. La Tabla 1 también muestra la notación codificada más habitual para

factores continuos: se asigna el valor -1 al extremo inferior del dominio experimental y el valor +1 al extremo superior. Existen otros factores no reseñados en el estudio que podrían influir y podrían ser objeto de investigación: temperatura, pH, etc. Para su control se intenta que sean constantes y se verifican antes de empezar el ensayo y durante el mismo, para comprobar que están en los valores aprobados.

**Tabla 1:** Factores y dominio experimental.

Factores	Dominio experimental	
	Nivel (-1)	Nivel (+1)
X <sub>1</sub> : Caudal de alimentación, mL/min	2	6
X <sub>2</sub> : Concentración inicial de metal, mg/L	40	100
X <sub>3</sub> : Altura del lecho, cm	4,4	14,3

El orden de realización de los experimentos es aleatorio (es decir no se repiten los ensayos consecutivamente) a fin de minimizar el sesgo en los resultados y proporcionar seguridad contra los efectos de las variables ocultas.

En cuanto las respuestas a optimizar, se han seleccionado dos: el porcentaje retenido de cobre (% R) y la capacidad de biosorción de cobre (q<sub>e</sub>, mg/g).

## 2.5. Modelización del proceso de biosorción de cobre en columna de lecho fijo

El funcionamiento de las columnas de lecho fijo se describe mediante el concepto de curva de ruptura. El tiempo de operación y la forma de la curva son características muy importantes para determinar la respuesta de una columna de biosorción. La curva de ruptura muestra el comportamiento de una columna de lecho fijo desde el punto de vista de la cantidad de metal que es posible retener y, usualmente, es expresada en términos de una concentración normalizada definida como el cociente entre las concentraciones de metal en el líquido a la salida y a la entrada de la columna (C/C<sub>i</sub>), en función del tiempo o del volumen de efluente, para una altura de lecho fija.

Los parámetros de funcionamiento de la columna se obtienen mediante las siguientes ecuaciones:

- Volumen de efluente:

$$V_{ef} = Q \cdot t_{total} \quad (1)$$

- Cantidad total de metal retenido (El área bajo la curva de ruptura, entre los límites apropiados):

$$q_{total} = \frac{Q}{1000} \int_{t=0}^{t=t_{total}} C_R \cdot dt \quad (2)$$

- Cantidad total de metal que pasa a través de la columna:

$$m_{total} = \frac{C_i \cdot Q \cdot t_{total}}{1000} \quad (3)$$

- Porcentaje total de metal retenido (% R):

$$\% R = \frac{q_{total}}{m_{total}} \cdot 100 \quad (4)$$

- Capacidad de biosorción:

$$q_e = \frac{q_{total}}{w} \quad (5)$$

- Concentración de equilibrio:

$$C_e = \frac{m_{total} - q_{total}}{V_{ef}} \cdot 1000 \quad (6)$$

Donde: V<sub>ef</sub> es el volumen de efluente (mL), t<sub>total</sub> es el tiempo total de operación (min), Q es el caudal que circula por la columna (mL/min), q<sub>total</sub> es la capacidad máxima de la columna (mg), C<sub>i</sub> es la concentración inicial de metal (mg/L), C<sub>R</sub> es la concentración de metal retenido (mg/L), m<sub>total</sub> es la cantidad total de metal que pasa por la columna (mg), % R es el porcentaje total de metal retenido durante la operación de la columna (%), q<sub>e</sub> es la capacidad de biosorción (mg de metal sorbido/g de sorbente), w es la masa de biosorbente (g), y C<sub>e</sub> es la concentración de equilibrio del metal (mg/L).

Como se ha comentado anteriormente, el diseño de una columna de biosorción requiere, fundamentalmente, conocer el perfil concentración-tiempo. Desarrollar un modelo que describa dicho perfil es, en la mayor parte de los casos, difícil ya que la concentración de metal en el líquido que se desplaza a través del lecho va cambiando y, por tanto, el proceso no opera en estado estacionario. Las ecuaciones fundamentales para una columna de lecho fijo dependen del mecanismo responsable del proceso (transferencia de materia desde el líquido a la superficie del sólido, difusión y/o reacción en la superficie del sólido) e incluyen, balances de materia entre el sólido y el fluido y para el soluto retenido, velocidad del proceso, etc. Todas estas ecuaciones suelen ser complejas y requieren de un método numérico riguroso para su resolución, por lo que han sido desarrollados varios modelos más simples que pueden predecir el comportamiento del proceso de biosorción en columna.

A continuación se describen los modelos que se han seleccionado para este trabajo, atendiendo, fundamentalmente, a las condiciones de aplicación de cada uno de ellos y a su utilización para el estudio de los procesos de biosorción en columna por la mayoría de los investigadores.

### 2.5.1. Modelo de Adams-Bohart

La ecuación fundamental que describe la relación entre C/C<sub>i</sub> y t en un sistema continuo fue establecida por Bohart y Adams en 1920<sup>(11)</sup> y, aunque originalmente fue aplicada a un sistema gas-sólido, ha sido ampliamente utilizada para describir y cuantificar otro tipo de sistemas. Este modelo supone que la velocidad de sorción es proporcional a la capacidad residual del sólido y a la concentración de la especie retenida y es usado para describir la parte inicial de la curva de ruptura. Este modelo viene descrito por la siguiente ecuación:

$$\frac{C}{C_i} = e^{k_{AB} \cdot C_i \cdot t - \frac{k_{AB} \cdot N_0 \cdot Z}{v}} \quad (7)$$

Donde k<sub>AB</sub> es la constante cinética (L/mg·min), N<sub>0</sub> es la capacidad de sorción volumétrica máxima (mg/L), C es la concentración de soluto en la fase líquida (mg/L), v es la velocidad de flujo lineal (cm/min), y Z es la altura de relleno en la columna (cm).

### 2.5.2. Modelo de Thomas

El modelo de Thomas<sup>(12)</sup> es uno de los más generales y utilizados para describir el comportamiento del proceso de biosorción en columnas de lecho fijo. Su principal limi-

tación es que su derivación está basada en una cinética de segundo orden y considera que la biosorción no está limitada por la reacción química sino que está controlada por la transferencia de materia en la interfase. Esta discrepancia puede conducir a errores cuando este método es utilizado para modelar procesos de biosorción en determinadas condiciones <sup>(13)</sup>.

El modelo de Thomas viene representado por la siguiente expresión <sup>(14)</sup>

$$\frac{C}{C_i} = \frac{1}{1 + e^{\left(\frac{k_{Th}}{Q}(q_0 \cdot w - C_i \cdot V_{ef})\right)}} \quad (8)$$

Donde  $k_{Th}$  es la constante de velocidad de Thomas (mL/min·mg) y  $q_0$  es la máxima concentración de soluto en la fase sólida (mg/g).

### 2.5.3. Modelo de Yoon-Nelson

Yoon y Nelson <sup>(15)</sup> desarrollaron un modelo relativamente simple dirigido a la adsorción de vapores o gases en carbón activo. Este modelo asume que la velocidad con la que disminuye la probabilidad de adsorción para cada molécula de adsorbato es proporcional a la probabilidad de adsorción del adsorbato y a la probabilidad de que no se adsorba sobre el adsorbente. El modelo de Yoon y Nelson, además de ser menos complejo que otros, no requiere datos relativos a las características del adsorbato, el tipo de adsorbente o las propiedades físicas del lecho. La ecuación que representa este modelo es,

$$\frac{C_i}{C} = \frac{1}{1 + e^{k_{YN}(\tau - t)}} \quad (9)$$

Donde  $k_{YN}$  es la constante de proporcionalidad the Yoon-Nelson (min<sup>-1</sup>) y  $\tau$  es el tiempo requerido para retener el 50% del adsorbato inicial (min).

Hay que indicar que la ecuación del modelo de Yoon y Nelson es matemáticamente análoga a la ecuación que representa el modelo de Thomas (ecuación 8).

### 2.5.4. Modelo Dosis-Respuesta

Este modelo, que ha sido comúnmente utilizado en farmacología para describir diferentes tipos de procesos, está siendo empleado en la actualidad para los describir los procesos de biosorción en columna <sup>(16,17)</sup>.

La ecuación general que representa este modelo es la siguiente

$$Y = b_0 - \frac{b_0}{1 + \left(\frac{X}{b_2}\right)^{b_1}} \quad (10)$$

donde X e Y representan la dosis y la respuesta en términos de porcentaje de la máxima respuesta posible, respectivamente. El parámetro  $b_0$  es la respuesta esperada cuando se alcanza la saturación,  $b_1$  representa la pendiente de la función y  $b_2$  indica la concentración a la cual se produce la mitad de la respuesta máxima.

Cuando se considera la aplicación de la ecuación 10 al estudio de biosorción en columna, Y representaría la relación de concentraciones, C/C<sub>i</sub>, y X el tiempo o volumen de líquido que circula por la columna. Por tanto, el parámetro  $b_0$  es igual a la unidad, ya que el máximo valor de C/C<sub>i</sub> es 1 cuando el tiempo o el volumen tienden a ∞. Con estas consideraciones, la ecuación 10 se puede reescribir de la siguiente forma,

$$\frac{C}{C_i} = 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{V_{ef}}{b}\right)^a} \quad (11)$$

Cuando la retención alcanzada es del 50% la ecuación 12 puede escribirse como,

$$0.5 = 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{0.5 \cdot V_{ef}}{b}\right)^a} \quad (12)$$

y por tanto,

$$\left(\frac{0.5 \cdot V_{ef}}{b}\right)^a = 1 \quad (13)$$

Como  $b \neq 0$ ,  $V_{ef(50\%)} / b = 1$  y  $b = V_{ef(50\%)}$

De acuerdo con el modelo de Thomas (ecuación 8), puede determinarse que  $V_{ef(50\%)} = q_0 \cdot m / C_i$ , y, por tanto el modelo de Dosis-Respuesta quedaría representado por la siguiente ecuación,

$$\frac{C}{C_i} = 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{C_i \cdot V_{ef}}{q_0 \cdot w}\right)^a} \quad (14)$$

donde a es la constante del modelo.

Este modelo tiene una importancia relativa ya que describe, normalmente, la curva completa de ruptura con gran exactitud. Sin embargo, es difícil relacionar el parámetro empírico "a" con las condiciones experimentales, por lo que resulta prácticamente imposible la realización de un cambio de escala del sistema <sup>(16)</sup>.

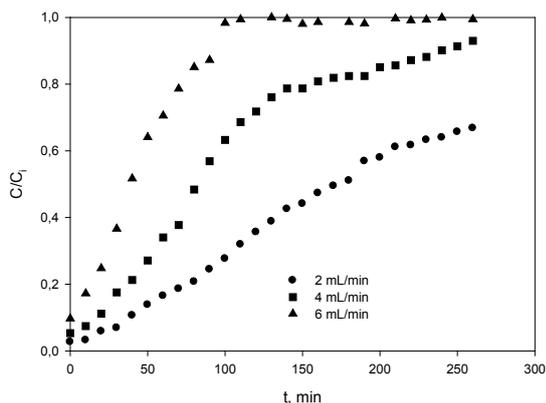
## 3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

### 3.1. Biosorción de Cu (II) en columna de lecho fijo

En primer lugar, se ha analizado la influencia de tres de los principales parámetros de operación en el proceso de biosorción de Cu (II) utilizando corteza de pino en columna de relleno. Los parámetros estudiados han sido el caudal de alimentación a la columna, la concentración de inicial de metal y la altura de relleno (o masa de biosorbente), manteniendo el resto de parámetros de operación constantes (pH=5, Temperatura=298 K y tiempo de contacto= 260 min)

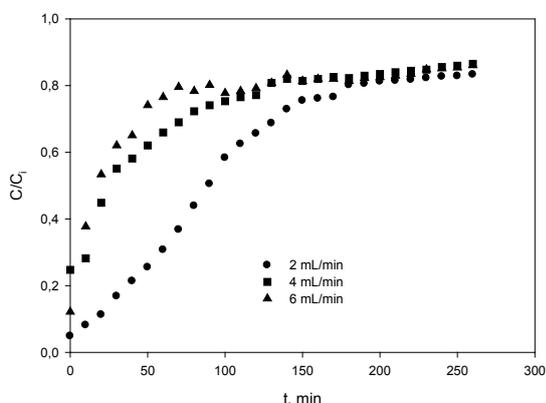
#### 3.1.1. Influencia del caudal de alimentación

Para analizar la influencia del caudal de alimentación a la columna, se han fijado el resto de parámetros de operación, de acuerdo con lo obtenido en los estudios realizados en discontinuo y los datos consultados en bibliografía <sup>(18)</sup>: concentración inicial de Cu (II), 40 mg/L; pH, 5; tiempo de contacto, 260 min y masa de biosorbente, 2,5 g (equivalente a 4,4 cm de altura de relleno). Hay que indicar que, para todos los experimentos que se han realizado en columna, el tiempo cero se ha asignado a la salida de la misma en la toma de muestras, con objeto de que todos los experimentos tuvieran el mismo punto de referencia. Sin embargo, habría que tener en cuenta que el tiempo que tarda el fluido en atravesar inicialmente la columna es distinto y además varía en función del caudal y de la altura de relleno empleados.



**Figura 1:** Influencia del caudal de alimentación en la biosorción de Cu (II) sobre corteza de pino ([Cu (II)] = 40 mg/L,  $m=5$  g,  $t=260$  min,  $T=298$ K).

En la Figura 1 se han representado los resultados obtenidos para tres caudales de alimentación, 2, 4 y 6 mL/min. Se observa cómo, a medida que disminuye el caudal aumenta la retención de Cu (II) alcanzándose la saturación en la columna únicamente para un caudal de 6 mL/min. Por otra parte, el tiempo de servicio o ruptura (si se considera que se alcanza cuando la concentración en el efluente tiene un valor entre 1 y 2 mg/L), aumenta a medida que disminuye el caudal, encontrándose que para los caudales de 2 y 4 mL/min prácticamente coincide con el inicio del funcionamiento de la columna.



**Figura 2:** Influencia del caudal de alimentación en la biosorción de Cu (II) sobre corteza de pino ([Cu (II)] = 100 mg/L,  $m=5$  g,  $t=260$  min,  $T=298$ K).

Con objeto de verificar y comparar estos resultados, se han realizado experimentos variando la concentración inicial de cobre y manteniendo el resto de condiciones experimentales. En la Figura 2 se han representado, a modo de ejemplo, los resultados obtenidos cuando la concentración inicial de Cu (II) es 100 mg/L.

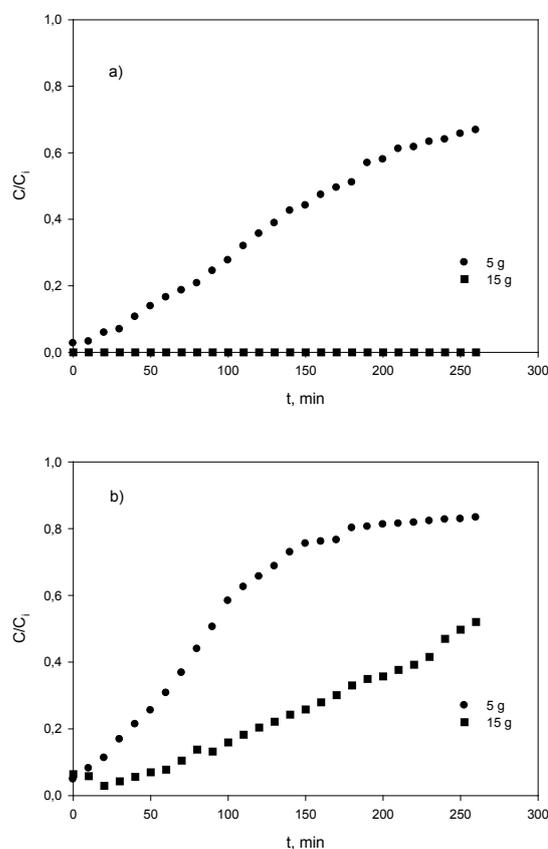
Se observa que, al aumentar la concentración inicial de cobre, el comportamiento con respecto a la variación del caudal es similar al obtenido con 40 mg/L, aunque destaca especialmente cómo al elevar la concentración inicial no se consigue retirar inicialmente todo el cobre presente en la disolución. Estos resultados son similares a los encontrados por otros investigadores en sistemas de biosorción en columna para diferentes metales pesados y utilizando distintos materiales sorbentes<sup>(19-21)</sup>.

Desde el punto de vista de operación de la columna, los mejores resultados se obtienen con un caudal de 2 mL/

min ya que se consigue que el tiempo de ruptura sea mayor y, por tanto, se produzca una mayor retención de Cu (II).

### 3.1.2. Influencia de la altura de relleno

La retención de metales en una columna de lecho fijo depende, entre otros factores, de la cantidad de sólido biosorbente utilizada, o lo que es lo mismo, de la altura de relleno con la que trabaja la columna. Por ello, se ha analizado el efecto que la cantidad de sólido (altura de relleno) tiene en el proceso de biosorción de Cu (II), para lo cual se han realizado experimentos con dos cantidades de biosorbente, equivalentes a dos alturas de relleno, 2,5 g (4,4 cm) y 7,5 g (13,4 cm). De acuerdo con los resultados obtenidos anteriormente, se ha seleccionado un caudal de 2 mL/min y se han mantenido dos concentraciones iniciales de Cu (II), 40 mg/L y 100 mg/L. Los resultados se muestran en la Figura 3.



**Figura 3:** Influencia de la altura de relleno en la biosorción de Cu (II) sobre corteza de pino. (a) [Cu (II)] = 40 mg/L, caudal = 2 mL/min,  $t=260$  min,  $T=298$  K; (b) [Cu(II)]= 100 mg/L, caudal= 2 mL/min,  $t=260$  min,  $T=298$ K.

Se observa que, para las dos concentraciones utilizadas, a medida que aumenta la altura de lecho se incrementa la cantidad de cobre retirado, lo que también se pone de manifiesto si se observa la variación en el tiempo de servicio que disminuye de forma importante para la altura de relleno de 4,4 cm, no llegando a alcanzarse para una concentración inicial de 40 mg/L y una altura de 13,4 cm. Por otra parte, también se observa que, la saturación de la columna no se alcanza con las condiciones experimentales utilizadas.

**Tabla 2:** Diseño factorial completo 2<sup>3</sup> y plan de experimentación. Respuestas de las variables estudiadas.

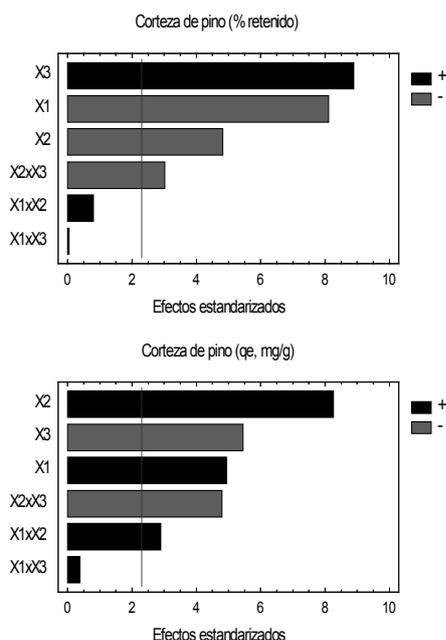
Nº	Valores codificados			Plan de experimentación			Respuestas Experimental	
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	Caudal volumétrico, mL/min	Concentración inicial de Cu(II), mg/L	Altura del lecho, cm	q <sub>e</sub> , mg/g	% R
1	-1	-1	-1	2	40	4,4	4,94	63,94
2	+1	-1	-1	6	40	4,4	4,12	16,92
3	-1	+1	-1	2	100	4,4	10,16	42,39
4	+1	+1	-1	6	100	4,4	17,46	24,27
5	-1	-1	+1	2	40	13,4	2,20	100
6	+1	-1	+1	6	40	13,4	5,93	75,89
7	-1	+1	+1	2	100	13,4	4,62	76,77
8	+1	+1	+1	6	100	13,4	8,44	36,62

### 3.2. Diseño de experimentos: diseño factorial 2<sup>3</sup>

La Tabla 2 muestra la matriz de experimentos que se obtiene combinando los dos niveles de los tres factores seleccionados. Cada fila es un experimento y cada columna es un factor estudiado.

**Tabla 3:** Matriz de estimación del efecto del factor.

	R, %	q <sub>e</sub> , mg/g
Promedio	54,611	7,234
X <sub>1</sub>	-32,329	3,508
X <sub>2</sub>	-19,196	5,873
X <sub>3</sub>	35,419	-3,873
X <sub>1</sub> xX <sub>2</sub>	3,194	2,053
X <sub>1</sub> xX <sub>3</sub>	0,199	0,268
X <sub>2</sub> xX <sub>3</sub>	-12,054	-3,408

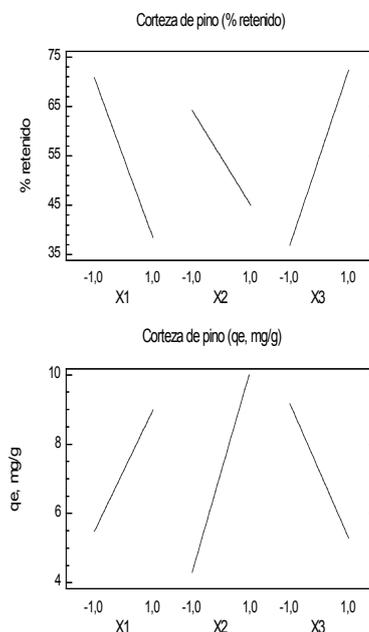


**Figura 4:** Diagramas de Pareto para el % de cobre retenido y la capacidad de biosorción.

Así mismo, en la Tabla 3 se especifican los efectos calculados de los factores respecto de las dos respuestas analizadas. Para el porcentaje retenido de cobre el mayor efecto lo presenta la altura de relleno (35,419) y el caudal de alimentación (-32,329), lo cual significaría que el paso de 4,4 cm a 13,4 cm representa una ganancia de porcentaje de cobre retenido importante, mientras que el paso de 2 mL/min a 6 mL/min representa una pérdida de porcentaje de cobre retenido. Para la capacidad de biosorción de cobre el mayor efecto lo presenta la concentración inicial de cobre, siendo este efecto un efecto positivo (5,873).

Para evaluar el significado estadístico de los factores y la interacción entre ellos sobre el porcentaje de cobre rete-

nido en el biosorbente y la capacidad de biosorción de cobre, se analiza también el diagrama de Pareto que se construye representando los efectos en la ordenada de mayor de menor y en abscisas el valor absoluto de cada efecto (Figura 4). Este diagrama consiste esencialmente en un histograma que ayuda a la clasificación de los elementos o factores que intervienen en el proceso por su orden de importancia. Se observa que todos los factores tuvieron efectos estadísticos significativos (P=0,05). En cuanto a las interacciones, la interacción caudal de alimentación y altura del lecho no tiene un efecto significativo en el proceso de biosorción de cobre. Se puede ratificar también que el caudal de alimentación a la columna (efecto negativo) y la altura del lecho (efecto positivo) son los factores con mayor influencia en el porcentaje de cobre retenido tal y como lo reportaron Hasan y col. (7,22), en sus respectivos trabajos de biosorción, mientras que el factor que más influye en la capacidad de biosorción es la concentración de cobre a la entrada a la columna (efecto positivo), seguido de la altura del lecho de biosorbente o cantidad de biosorbente empacado en la columna (efecto negativo).



**Figura 5:** Diagrama de efectos principales en el % de cobre retenido y la capacidad de biosorción.

Por otra parte, en la Figura 5 se presentan las gráficas de los efectos principales, en ellas se confirman los resultados obtenidos con los diagramas de Pareto. Esta figura permite conocer rápidamente el cambio en la eficiencia de retención de cobre y en la capacidad de biosorción al moverse en el intervalo de cada variable. En cada gráfico el factor de que se trate varía del nivel inferior (-1,0) al superior (+1,0), mientras los otros factores se mantienen cons-

tantes en su valor medio. Algunos factores dan rectas con pendiente negativa, es decir se mejora la respuesta si el factor se mantiene en nivel bajo (-1,0), así, por ejemplo, al aumentar el caudal de alimentación y la concentración de cobre disminuye el porcentaje de cobre retenido, mientras que al aumentar la altura del lecho aumenta dicho porcentaje (recta con pendiente positiva). De modo inverso al aumentar el caudal de alimentación a la columna y la concentración inicial del metal aumenta la capacidad de biosorción de cobre de la columna mientras que al aumentar la altura del lecho ésta disminuye.

### 3.2.1. Cálculos estadísticos sobre el modelo

El modelo matemático indica la relación que existe entre la variable respuesta y las principales fuentes de variación identificadas. El modelo más habitual es el modelo lineal:

$$Y = \sum_{i=1}^K \alpha_i + \varepsilon \quad (15)$$

En este modelo la respuesta (Y) viene dada por una combinación lineal de términos que representan las principales fuentes de variación planificada más un término residual debido a las fuentes de variación no planificada.

La Tabla 4 muestra los resultados del ajuste a un modelo de regresión lineal múltiple para describir la relación entre las variables respuesta, % R y  $q_e$ , mg/g y las variables independientes consideradas.

La salida muestra los resultados del ajuste a un modelo de regresión lineal múltiple para describir la relación entre % R y  $q_e$ , mg/g y 6 variables independientes. Las ecuaciones del modelo ajustado para la corteza de pino son:

$$\% R = 54,611 - 16,164 \cdot X_1 - 9,598 \cdot X_2 + 17,709 \cdot X_3 + 1,597 \cdot X_1 \cdot X_2 - 6,027 \cdot X_2 \cdot X_3 + 0,099 \cdot X_1 \cdot X_3$$

$$q_e, \text{ mg/g} = 7,234 + 1,754 \cdot X_1 + 2,936 \cdot X_2 - 1,936 \cdot X_3 + 1,026 \cdot X_1 \cdot X_2 - 1,704 \cdot X_2 \cdot X_3 + 0,134 \cdot X_1 \cdot X_3$$

Dado que el p-valor en las tablas en la mayoría de los casos es inferior a 0,05; existe relación estadísticamente significativa entre las variables para un nivel de confianza del 95%. El estadístico  $R^2$  indica la variabilidad en la variable respuesta que es explicada por el modelo. Por otra parte, el estadístico  $R^2$  ajustado, que es más conveniente para comparar modelos con diferentes números de variables independientes, toma los valores de 92,76 y 91,71% para el % R y  $q_e$  respectivamente.

Por último, para decidir la simplificación del modelo, se puede tener en cuenta el p-valor más alto en las variables independientes y si el p-valor es superior a 0,1, ese término no es estadísticamente significativo para un nivel de confianza del 90%. Por tanto, dependiendo del nivel de confianza con el que quiera trabajar, se puede decidir quitar o no esa variable del modelo. En este caso, las interacciones  $X_1 \times X_2$  y  $X_1 \times X_3$  son las variables que se podrían eliminar del modelo.

### 3.2.2. Superficies de respuesta

En los gráficos de superficie de respuesta (Figura 6) se han combinado los tres factores principales y el valor de la respuesta en las combinaciones de los mismos. Se observa que para una concentración de cobre dada, la distribución de la respuesta (% R) toma un valor máximo al disminuir conjuntamente el caudal de alimentación y al aumentar la altura del lecho. Sin embargo, si se pretende maximizar la capacidad de biosorción de cobre,  $q_e$ , se observa que para un caudal de alimentación a la columna determinado, la capacidad de biosorción toma un valor máximo al disminuir conjuntamente la altura del lecho y aumentar la concentración inicial de cobre de la disolución alimentada a la columna.

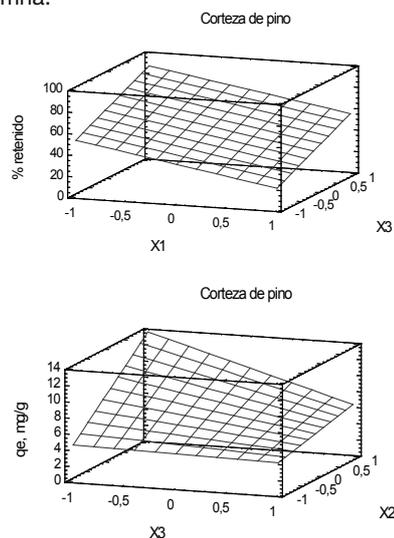


Figura 6: Superficie de respuesta para el % de cobre retenido en función de las variables  $X_1$  y  $X_3$  y para  $q_e$  en función de las variables  $X_2$  y  $X_3$ .

Tabla 4: Ajuste de las variables respuestas % R y  $q_e$  a un modelo de regresión lineal múltiple (variables en valores codificados)

Corteza de pino	Variable	Estimación	Estadístico T	P-Valor
% R	Constante	54,611	28,935	<0,001
	$X_1$	-16,164	-8,565	<0,001
	$X_2$	-9,598	-5,086	<0,001
	$X_3$	17,709	9,383	<0,001
	$X_1 \times X_2$	1,597	0,846	0,419
	$X_2 \times X_3$	-6,027	-3,193	0,011
	$X_1 \times X_3$	0,099	0,053	0,959
$R^2 = 95,66$ (porcentaje); $R^2$ (ajustado para g.l.) = 92,76 (porcentaje); Error estándar de la estimación = 7,549				
$q_e$ , mg/g	Constante	7,234	21,529	<0,001
	$X_1$	1,754	5,219	<0,001
	$X_2$	2,936	8,739	<0,001
	$X_3$	-1,936	-5,763	<0,001
	$X_1 \times X_2$	1,026	3,054	0,014
	$X_2 \times X_3$	-1,704	-5,071	<0,001
	$X_1 \times X_3$	0,134	0,398	0,700
$R^2 = 95,03$ (porcentaje); $R^2$ (ajustado para g.l.) = 91,71 (porcentaje); Error estándar de la estimación = 1,344				

### 3.2.3. Optimización

Con el fin de optimizar el proceso de biosorción de cobre mediante corteza de pino, en la Tabla 5 se muestra la combinación de niveles de factores que aumentan al máximo el porcentaje retenido de cobre y la capacidad de biosorción en la región indicada. También muestra la combinación de los factores en la que se logra la optimización simultánea de ambas respuestas (% R y  $q_e$ ).

Se observa como el óptimo de capacidad de biosorción de cobre se alcanza cuando se trabaja con mayor valor de concentración inicial de cobre y de caudal de alimentación y la menor altura de lecho de biosorbente (o cantidad de biosorbente) y que ésta aumenta al elevar la concentración inicial de cobre y el caudal, disminuyendo, sin embargo, con la cantidad de biosorbente utilizada. Por otra parte, el óptimo de porcentaje de cobre retenido se obtiene a la concentración de cobre más baja y el caudal de alimentación más bajo y la mayor altura de lecho estudiada. Este efecto contrario puede ser atribuido a la mayor relación mática biosorbente/adsorbato existente al aumentar la cantidad de biosorbente utilizado y por tanto al mayor número de grupos activos presentes lo que se traduce en un mayor porcentaje de cobre retenido. También se debe a la mayor saturación de los grupos activos al aumentar la concentración inicial de cobre y el caudal volumétrico de alimentación y con ello la cantidad total de cobre que pasa por la columna.

**Tabla 5:** Combinación de los factores para la optimización del proceso.

Corteza de pino	Respuesta	% R	$q_e$ , mg/g	% R y $q_e$ simultáneamente
		% R	100	---
	$q_e$ , mg/g	---	17,46	11,16
	Factor	Valores codificados de las variables		
	$X_1$	-1	+1	-1
	$X_2$	-1	+1	+1
	$X_3$	+1	-1	-1

### 3.3. Curvas de ruptura: ajuste de modelos y determinación de parámetros cinéticos

Con objeto de obtener la curva de ruptura para la biosorción de Cu (II), se han realizado experimentos seleccionando las condiciones de operación de acuerdo a los resultados obtenidos en el diseño de experimentos, es decir, se han elegido los valores de los parámetros operacionales que hacen óptimo el valor del porcentaje retenido (caudal = 2 mL/min,  $C_i$  = 40 mg/L y masa de biosorbente = 7,5 g (altura de relleno = 13,4 cm)) y los que hacen óptima la capacidad de retención de cobre (caudal = 6 mL/min,  $C_i$  = 100 mg/L y masa de biosorbente = 2,5 g (altura de relleno

= 4,4 cm). También, se han incluido los resultados obtenidos para las siguientes condiciones experimentales (caudal = 6 mL/min,  $C_i$  = 100 mg/L y masa de biosorbente = 15 g (altura de relleno= 13,4 cm)) con objeto de poder ver mejor los tiempos de saturación y, en algunos casos, obtener prácticamente completa la curva de ruptura. Todos los experimentos han sido realizados a una temperatura constante de 298 K y pH = 5. El tiempo de saturación se ha elegido cuando  $C/C_i$  es superior a 0,9, como es usual en este tipo de investigación. Los resultados obtenidos, se muestran en la Figura 7.

A partir de estos resultados se han obtenido los parámetros más significativos de la curva de ruptura de acuerdo con las ecuaciones 1 a 6, y que se muestran en la Tabla 6. Si se comparan los datos de la tabla se confirma lo obtenido en el estudio realizado en el diseño experimental. Así, en el primer caso, el valor del porcentaje retirado es del 100 %, mientras que el valor de la capacidad de retención es muy bajo, 2,2 mg/g. En el segundo caso, los valores del porcentaje de cobre retenido son bajos (inferiores al 30 %), sin embargo, la capacidad de retención presenta el valor más elevado (17,46 mg/g). Por último, al aumentar la altura de relleno manteniendo el caudal y la concentración inicial de cobre para los mismos valores anteriores se tiene un efecto negativo en la capacidad de retención, disminuyendo prácticamente a la mitad (de 17,46 a 8,44 mg/g), mientras que el porcentaje de cobre retenido mejora ligeramente.

En cuanto a los tiempos de ruptura y saturación se observa que, en los dos primeros ensayos realizados no se alcanza ninguno de los dos en el tiempo de funcionamiento de la columna. En el tercer ensayo realizado se ha obtenido la curva de ruptura prácticamente completa.

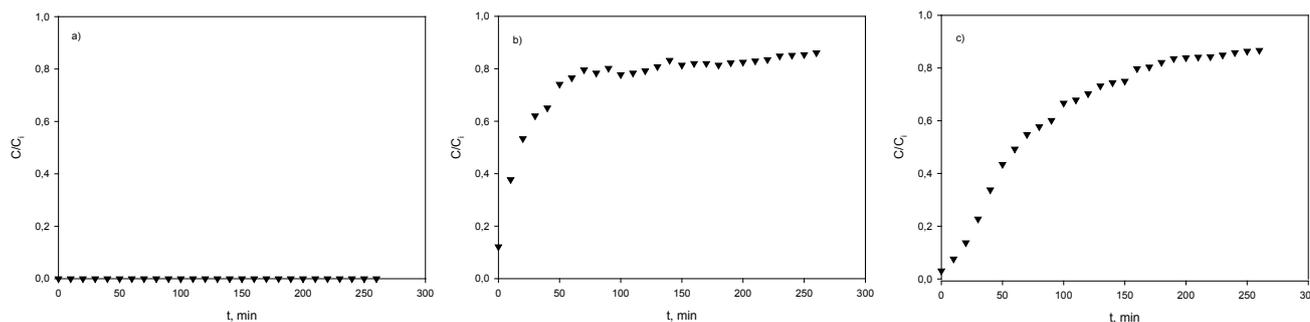
Las curvas de ruptura que se muestran en las Figuras 7b y 7c ( $Q$  = 6 mL/min;  $C_i$  = 100 mg/L y altura de relleno = 4,4 cm y 13,4 cm, respectivamente) se han ajustado mediante regresión no lineal a los modelos anteriormente indicados obteniéndose los resultados que se comentan a continuación.

**Tabla 6:** Parámetros de la curva de ruptura para la corteza de pino en las diferentes condiciones experimentales estudiadas.

	$V_{ef}$ , mL	$q_{total}^*$ , mg	$m_{total}^*$ , mg	% R	$q_e$ , mg/g	$C_e$ , mg/L	$t_b$ , min	$t_{ex}$ , min
Figura 7a	520	18,72	18,72	100,00	2,20	0	--	--
Figura 7b	1560	43,64	179,77	24,27	17,46	87,26	--	--
Figura 7c	1560	58,37	159,87	36,62	8,44	65,06	1	260

#### 3.3.1 Modelo de Adams-Bohart

Como se ha indicado anteriormente, este modelo es usado fundamentalmente para describir la parte inicial de la



**Figura 7:** Curva de ruptura para la biosorción de Cu(II) mediante corteza de pino. (a) [Cu (II)] = 40 mg/L, caudal = 2 mL/min,  $m=15$  g,  $t= 260$  min,  $T= 298$ K; (b) [Cu (II)] = 100 mg/L, caudal = 6 mL/min,  $m=5$  g,  $t= 260$  min,  $T= 298$ K; (c) [Cu (II)] = 100 mg/L, caudal = 6 mL/min,  $m=15$  g,  $t= 260$  min,  $T= 298$ K.

curva de ruptura. A partir de la ecuación 7 y mediante regresión no lineal se han obtenido los parámetros del modelo y de ajuste que se muestran en la Tabla 7 para cada una de las alturas de relleno utilizadas.

El modelo de Adams-Bohart reproduce de forma aceptable la parte inicial de la curva de ruptura, especialmente cuando la altura de relleno es de 13,4 cm. La capacidad de sorción volumétrica,  $N_0$ , disminuye al aumentar la altura de relleno, mientras que la constante cinética,  $k_{AB}$ , aumenta lo que indica que el proceso de biosorción de produce de forma más rápida. Estos resultados son similares a los obtenidos por otros investigadores <sup>(23-25)</sup>.

**Tabla 7:** Parámetros estimados para los modelos de Adams-Bohart, Thomas, Yoon-Nelson y Dosis-respuesta para el proceso de biosorción de Cu(II) mediante corteza de pino.

Modelo de Adams-Bohart						
Figura	Z, cm	$k_{AB}$ , L/mg·min	$N_0$ , mg/L	$r^2$	$\sum [(C/C_i)_{exp} - (C/C_i)_{cal}]^2$	
7b	4,4	$3,13 \cdot 10^{-4}$	3685,8	0,857	0,0206	
7c	13,4	$5,59 \cdot 10^{-4}$	1444,6	0,992	0,0002	
Modelo de Thomas						
Figura	Z, cm	$K_{Th}$ , mL/mg·min	$q_0$ , mg/g	$r^2$	$\sum [(C/C_i)_{exp} - (C/C_i)_{cal}]^2$	
7b	4,4	0,0929	1,760	0,622	0,270	
7c	13,4	0,171	6,580	0,911	0,156	
Modelo de Yoon-Nelson						
Figura	Z, cm	$K_{YN}$ , mL/mg·min	$\tau_{cat}$ , min	$\tau_{exp}$ , min	$r^2$	$\sum [(C/C_i)_{exp} - (C/C_i)_{cal}]^2$
7b	4,4	0,0107	6,4	10	0,622	0,270
7c	13,4	0,0175	80,3	70	0,911	0,156
Modelo Dosis-respuesta						
Figura	Z, cm	$q_0$ , mg/g	a	$r^2$	$\sum [(C/C_i)_{exp} - (C/C_i)_{cal}]^2$	
7b	4,4	4,157	0,669	0,954	0,0328	
7c	13,4	5,261	1,417	0,997	0,0052	

### 3.3.2. Modelo de Thomas

El modelo de Thomas no reproduce de forma aceptable los resultados experimentales, como se pone de manifiesto por los bajos valores de  $r^2$  obtenidos. Además, si se comparan los valores de la máxima concentración de soluto en la fase sólida,  $q_0$ , con los resultados experimentales (Tabla 7), se observa que son bastantes inferiores a éstos. Los resultados encontrados con la aplicación del modelo de Thomas por otros investigadores son muy diversos. Así, Vázquez et al. <sup>(26)</sup> estudiando la optimización de la biosorción de plomo, cobre y zinc con cáscara de castaña indican que el modelo de Thomas no reproduce de forma aceptable la curva de ruptura, encontrándose diferencias entre los valores de la capacidad de retención obtenidos de forma experimental y los calculados con el modelo. Han et al. <sup>(24)</sup> estudian la adsorción de cobre en columna de lecho fijo utilizando una zeolita recubierta de óxido de hierro e indican que el modelo de Thomas reproduce la curva de ruptura obteniéndose que los valores de  $q_0$  son prácticamente independientes de la altura de lecho utilizado, aunque diferentes a los obtenidos de forma experimental.

### 3.3.3. Modelo de Yoon-Nelson

Este modelo al ser matemáticamente igual al de Thomas, ha dado lugar a los mismos resultados de ajuste, por tanto, no reproduce de forma aceptable las curvas de ruptura. No obstante, los valores del tiempo requerido para retener el 50 % del metal inicial,  $\tau$ , son del mismo orden de magnitud que los obtenidos experimentalmente, lo que coincide con lo encontrado por diversos investigadores estudiando

diferentes sistemas bisorbente-metal en columna de relleno <sup>(27,28)</sup>.

### 3.3.4. Modelo de Dosis-Respuesta

Los resultados muestran que este modelo reproduce de forma aceptable las curvas de ruptura para las dos alturas de relleno utilizadas (valores de  $r^2 > 0.90$ ). Sin embargo, los valores de la capacidad de retención,  $q_0$ , no coinciden con los resultados experimentales, resultando bastante inferiores. Sin embargo, si se comparan los valores de la cantidad total de cobre retenida determinada experimentalmente (43,64 y 58,37 mg para una altura de relleno de 4,4 y 13,4 cm, respectivamente) y la obtenida a partir del ajuste del modelo (43,71 y 58,33 mg para una altura de relleno de 4,4 y 13,4 cm, respectivamente), se observa que los resultados son prácticamente coincidentes, lo que confirma la reproducibilidad de la curva de ruptura con este modelo. No obstante, como se han indicado anteriormente, este modelo reproduce en general bastante bien las curvas de ruptura completas, pero, en algunos casos, es difícil relacionar los parámetros de ajuste con las condiciones de operación, por lo que es de poca utilidad para modelar el comportamiento de la columna y, por tanto, para la realización de un escalado de la misma. Estos resultados son similares a los obtenidos por otros investigadores <sup>(29,30)</sup>.

## 4. CONCLUSIONES

La corteza de pino presenta una buena capacidad de biosorción de Cu (II), por lo que podría ser indicado para su uso como biosorbente en procesos de depuración de efluentes acuosos. Los estudios realizados han mostrado que el caudal de alimentación, la concentración inicial de metal y la altura de relleno son tres parámetros que influyen de forma importante en el proceso de biosorción. En este sentido, la optimización realizada mediante el diseño de experimentos ha demostrado que el parámetro que más afecta a la capacidad de biosorción de la corteza de pino es la concentración inicial de cobre, mientras que el parámetro que más influye en el porcentaje de cobre retirado es la altura de relleno, ambos con un efecto positivo. Los resultados obtenidos mostraron un valor máximo para la capacidad de biosorción de 17,46 mg/g, en unas condiciones de operación de 100 mg/L de concentración inicial de Cu (II), un caudal de 6 mL/min y una altura de relleno de 4,4 cm. Sin embargo, el valor máximo del porcentaje de cobre retirado, un 100% se obtuvo para unas condiciones de operación de 40 mg/L de concentración inicial de Cu (II), un caudal de 2 mL/min y una altura de relleno de 13,4 cm. El ajuste de las curvas de ruptura a diferentes modelos mostraron que el modelo de Adams-Bohart reproduce de forma aceptable la parte inicial de la curva de ruptura, mientras que el modelo Dosis-Respuesta es el que mejor reproduce la curva de ruptura completa, aunque existen diferencias entre la capacidad de biosorción encontrada con el modelo y los resultados obtenidos experimentalmente.

## 5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Ministerio de Ciencia e Innovación la ayuda concedida mediante el Proyecto CTM2009-10294.

## 6. BIBLIOGRAFÍA

1. Liu, S. y Suflita, J.M.; Ecology and evolution of microbial populations for bioremediation, *Trends in Biotechnology*, **11** (8), 344-352 (1993).
2. Volesky, B.; Removal and recovery of heavy metals by biosorption, En: Biosorption of Heavy Metals, CRC Press, INC., Boca Raton, Florida, USA (1990).
3. Zinkus, G.A.; Byers, W.D. y Doerr, W.W.; Identify appropriate water reclamation technologies, *Chemical Engineering Progress*, **94** (5), 19-31 (1998).
4. Amini, M. y Younesi, H.; Biosorption of Cd (II), Ni (II) and Pb (II) from aqueous solution by dried biomass of *Aspergillus niger*: Application of response surface methodology to the optimization of process parameters, *Clean*, **37** (10), 776-786 (2009).
5. Freitas, O.; Delerue-Matos, C. y Boaventura, R.; Optimization of Cu (II) biosorption onto *Ascophyllum nodosum* by factorial design methodology, *Journal of Hazardous Materials*, **167** (1-3), 449-454 (2009).
6. Ranjan, D. y Hasan, S.H.; Parametric optimization of selenite and selenate biosorption using wheat bran in batch and continuous mode, *Journal of Chemical & Engineering Data*, **55** (11), 4808-4816 (2010).
7. Hasan, S.H.; Srivastava, P. y Talat M.; Biosorption of lead using immobilized *Aeromonas hydrophila* biomass in up flow column system: Factorial design for process optimization, *Journal of Hazardous Materials*, **177** (1-3), 312-322 (2010).
8. Safa, Y. y Bhatti, H.N.; Adsorptive removal of direct textile dyes by low cost agricultural waste: Application of factorial design analysis, *Chemical Engineering Journal*, **167** (1), 35-41 (2011).
9. Park, D.; Yun, Y.-S.; Lee, D.S. y Park, J.M.; Optimum condition for the removal of Cr (VI) or total Cr using dried leaves of *Pinus densiflora*, *Desalination*, **271** (1-3), 309-314 (2011).
10. Jing, X.; Cao, Y.; Zhang, X.; Wang, D.; Wu, X. y Xu, H.; Biosorption of Cr (VI) from simulated wastewater using a cationic surfactant modified spent mushroom, *Desalination*, **269** (1-3), 120-127 (2011).
11. Bohart, G.S. y Adams, E.Q.; Some aspects of the behaviour of the charcoal with respect chlorine, *Journal of the American Chemical Society*, **42** (3), 523-544 (1920).
12. Thomas, H.C.; Heterogeneous ion exchange in a flowing system, *Journal of the American Chemical Society*, **66** (10), 1664-1666 (1944).
13. Aksu, Z. y Gönen, F.; Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves, *Process Biochemistry*, **39** (5), 599-613 (2004).
14. Cooney, D.O.; Adsorption design for wastewater treatment, CRC Pres, INC., Boca Raton, Florida, USA (1999).
15. Yoon, Y.H. y Nelson, J.H.; Application of gas adsorption kinetics I. A theoretical model for respirator cartridge service life, *American Industrial Hydrology Association Journal*, **45** (8), 509-516 (1984).
16. Yan, G. Y.; Viraraghavan, T. y Chem, M.; A new model for heavy metal removal in a biosorption column, *Adsorption Science and Technology*, **19** (1), 25-43, (2001)
17. Senthilkumar, R.; Vijayaraghavan, K.; Thilakavathi, M.; Iyer, P.V.R. y Velan, M.; Seaweeds for the remediation of wastewaters contaminated with zinc (II) ions. *Journal of Hazardous Materials*, **136** (3), 791-799 (2006).
18. Dionisio, E.; Aprovechamiento de Residuos vegetales para la eliminación de cobre presente en medios acuosos mediante biosorción. Tesis Doctoral, Universidad de Granada, Granada, España (2012).
19. Brady, J. M.; Tobin, J. M. y Roux, J.-C.; Continuous fixed bed biosorption of Cu<sup>2+</sup> ions: application of a simple two parameters mathematical model, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **74** (1), 71-77 (1999).
20. Baytak, S. y Turker, A.R.; The use of *Agrobacterium tumefaciens* immobilized on Amberlite XAD 4 as a new biosorbent for the column preconcentration of iron (III), cobalt (II), manganese (II) and chromium (III), *Talanta*, **64** (4), 938-945 (2005).
21. Vijayaraghavan, K.; Jegan, J.; Palanivelu, K. y Velan, M.; Batch and column removal of copper from aqueous solution using a brown marine alga *Turbinaria ornata*, *Chemical Engineering Journal*, **106** (2), 177-184 (2005).
22. Hasan, S.H.; Srivastava, P.; Ranjan, D. y Talat M.; Biosorption of Cr (VI) from aqueous solution using *A. hydrophila* in up-flow column: optimization of process variables, *Applied Microbiology and Biotechnology*, **83** (3), 567-577 (2009).
23. Pakshirajan K y Swaminathan T.; Biosorption of Copper and Cadmium in Packed Bed Columns with Live Immobilized Fungal Biomass of *Phanerochaete chrysosporium*, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, **157** (2), 159-173 (2009).
24. Han, R.; Zou, L.; Zhao, X.; Xu, Y.; Xu, F.; Li, Y. y Wang, Y.; Characterization and properties of iron oxide-coated zeolite as adsorbent for removal of copper (II) from solution in fixed bed column, *Chemical Engineering Journal*, **149** (1-3), 123-131 (2009).
25. Saha, P.; Datta, S. y Sanyal, S.K.; Application of natural clayey soil as adsorbent for the removal of copper from wastewater, *Journal of Environmental Engineering ASCE*, **136** (12), 1409-1417 (2010).
26. Vázquez, G.; Sonia Freire, M.; Gonzalez-Alvarez, J. y Antorrena, G.; Equilibrium and kinetic modelling of the adsorption of Cd<sup>2+</sup> ions onto chestnut shell, *Desalination*, **249** (2), 855-860 (2009).
27. Oliveira, G.A.R.; Ferraz, E.R.A.; Chequer, F.M.D.; Grando, M.D.; Angeli, J.P.F.; Tsuboy, M.S.; J.C. Marcarini, J.C.; Mantovani, M.S.; Osugi, M.E.; Lizier, T.M.; Zanoni, M.V.B. y Oliveira, D.P.; Chlorination treatment of aqueous samples reduces, but does not eliminate, the mutagenic effect of the azo dyes Disperse Red 1, Disperse Red 13 and Disperse Orange 1, *Mutation Research*, **703** (2), 200-208 (2010).
28. Madhavi, G.M.; Seema P.D.; Sneha D.; Vivek, M. y Bhushan, J.; Equilibrium uptake and column studies of Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup> using waste eucalyptus charcoal, *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*, **5** (4), 135-142 (2011).
29. Vijayaraghavan, K. y Prabu, D.; Potential of *Sargassum wightii* biomass for copper (II) removal from aqueous solutions: Application of different mathematical models to batch and continuous biosorption data, *Journal of Hazardous Materials*, **137** (1), 558-564 (2006).
30. Senthilkumar, R.; Vijayaraghavan, K.; Jegan, J. y Velan, M.; Batch and column removal of total chromium from aqueous solution using *Sargassum polycystum*, *Environmental Progress & Sustainable Energy*, **29** (3), 334-341 (2010).