

Adsorptive Capacity of Activated Carbon from Algarrobo as Fixed Bed for Nickel Adsorption

¹Jefferson Contreras*, ¹Gilberto Colina*, ²Danilo López, ³Williams Campos, ¹Nancy Rincón

1. Departamento de Ingeniería Sanitaria y Ambiental (DISA). Facultad de Ingeniería. Universidad del Zulia. Maracaibo Apartado Postal 526, Estado Zulia, Venezuela.

e-mail: jeffersonrco@gmail.com, gjcolina@hotmail.com

2. Universidad Nacional de Ingeniería UNI. Managua- Nicaragua

3. Centro de Estudios de Corrosión, Facultad de Ingeniería, Universidad del Zulia

*Autor para la correspondencia

Abstract

Adsorption column tests, using granular activated carbon CAA as fixed-bed at constant operating column parameters, were performed, including: fixed bed length, flow rate, nickel initial concentration in the influent solution, and changing the pH of the influent solution at 3.00, 4.50 and 6.00. The results showed that a pH value of 6.00, the evaluation parameters were much more successful than the rest of the pH of the solution studied. $t_b = 5.76$ min, $t_s = 119$ min, $V_{ef} = 170$ mL, $L_{ZTM} = 8.19$ cm, $q_{eq} = 2.36$ mg \times g⁻¹ y un $R_f = 88.91$ % values were obtained. The Yoon-Nelson model was applied to the experimental data to describe the behavior of the breakthrough curve, found that the values were adjusted successfully to model because the linear correlation obtained, with R² values greater than 0.96. Breakthrough curves, observed and calculated, showed the typical "S"-shape that characterizes them, with different points of inflection; reflecting more widened and steeper as the pH value in the influent solution was increasing.

Key words: granular activated carbon, fixed bed, operations parameters, evaluation parameters, breakthrough

Capacidad de Adsorción del Carbón Activado de Algarrobo como Lecho Fijo para la Adsorción de Níquel

Resumen

Se realizaron ensayos de adsorción en columna, utilizando carbón activado granular de algarrobo CAA como lecho fijo, con parámetros de operación de la columna constantes, entre ellos: longitud del lecho, caudal, concentración inicial de níquel en la solución afluente, y variando el pH de la solución del afluente en 3,00; 4,50 y 6,00. Los resultados obtenidos mostraron que a un valor de pH = 6,00, los parámetros de evaluación resultaron mucho más satisfactorios que el resto de los pH de la solución estudiados. Se obtuvieron valores de $t_b = 5,76$ min, $t_s = 119$ min, $V_{ef} = 170$ mL, $L_{ZTM} = 8,19$ cm, $q_{eq} = 2,36$ mg \times g⁻¹ y un $R_f = 88,91$ %. El modelo de Yoon-Nelson fue aplicado a los datos experimentales para describir el comportamiento de la curva de *breakthrough*, encontrándose que los valores se ajustaron al modelo satisfactoriamente debido a la correlación lineal obtenida, con valores de R² mayores a 0,96. Las curvas de *breakthrough*, observadas y calculadas, mostraron la típica forma de "S" que las caracteriza, con diferentes puntos de inflexión; reflejándose más inclinadas y ensanchadas a medida que el valor de pH en la solución afluente fue incrementándose.

Palabras clave: carbón activado granular, lecho fijo, parámetros de operación, parámetros de evaluación, curva de *breakthrough*

Introducción

La descarga de aguas residuales de las industrias de la galvanoplastia, manufactura de baterías, minería, electrónica, limpieza y acabado de metales, frecuentemente contiene altas concentraciones de níquel y causa serios problemas de contaminación [1]. Los métodos convencionales existentes para la remoción de metales de los efluentes industriales son la precipitación, coagulación, intercambio iónico, electrodiálisis, electro coagulación, ósmosis inversa [2], evaporación, extracción con solvente y separación con membrana [3]. La adsorción en lecho fijo ha sido ampliamente utilizada en el tratamiento de efluentes con contenido de metales [4]. Es simple de operar y puede ser relativamente fácil llevarla a gran escala a partir de estudios de laboratorio. Comparado con el procedimiento por carga o lote (modo discontinuo) el lecho fijo es más eficaz para el ciclo de operación de adsorción-desorción y la reutilización de los adsorbentes también es posible [5,6].

Las materias primas para la preparación de carbón activado; por ejemplo: pueden ser cualquier sustancia con una concentración relativamente alta de átomos de carbono, desde carbón mineral hasta residuos biomásicos, donde el uso de residuos agrícolas o industriales ha sido recibido con especial atención [7]. Precursores como las cáscaras de nuez [8] o de frutas proveniente del árbol de algarrobo se han vuelto populares para muchos tipos de carbones; debido a, su relativa alta densidad, dureza y alto contenido de volátiles ideal para la elaboración de carbón activado granular duro [9]. El algarrobo es una de las especies que se encuentra en las selvas tropófilas o bosques deciduos, caducifolios o veraneros, con precipitaciones entre 1.000 y 2.500 mm, y temperaturas entre 20 y 30 °C. Presenta un crecimiento lento, pues en contados casos alcanzan máximo un metro por año y llegan a su pleno desarrollo entre los 50 y 60 años [10]. Los frutos inician su crecimiento en las temporadas secas y permanecen en los doseles del árbol de siete a diez meses [11]. En Venezuela los bosques cubren extensas superficies de los estados Apure, Barinas, Portuguesa, Cojedes, Guárico, Anzoátegui, Monagas, Yaracuy y Falcón, así como el norte de Guayana, al oeste del estado Amazonas y en grandes zonas del centro del estado Zulia y del norte del estado Trujillo.

El propósito de este trabajo consiste en establecer las bases para una alternativa de tratamiento químico aplicado a efluentes que contienen metales como el níquel; fundamentada en el uso de carbón activado granular, obtenido a partir de algarrobo dispuesto como empaque en una columna de lecho fijo de un sistema de adsorción continuo.

Parte Experimental

Adsorbente

Se utilizó un carbón activado preparado de la cáscara

del algarrobo denominado (CAA) como empaque de columna; el cual fue lavado con agua destilada y desionizada, secado en un horno a 150 °C por 4 h y posteriormente almacenado en un envase plástico antes de ser utilizado. La caracterización del adsorbente arrojó los resultados mostrados en la Tabla 1.

Tabla 1. Características principales del adsorbente.

Característica	CAA
$DPP_{efectivo}/mm$	1,13
Análisis elemental/%	
C	87,44
H	1,84
N	0,94
O	7,13
S	-
$c_p/\%$	2,64
pH	5,80
$\rho/g \times mL^{-1}$	0,337
H/%	9,9
$S_{BET}/m^2 \times g^{-1}$	1110
d_p/nm	2,78

DPP: Diámetro de partícula promedio efectivo. d_p : Diámetro de partícula.

Adsorción de Níquel en columna empacada con carbón activado

La adsorción de níquel en un lecho fijo, columna empacada con CAA, fue ejecutada bajo el procedimiento estándar ASTM D6586-03 [12]; teniendo en cuenta algunas modificaciones del mismo.

Para ello se tomó CAA cuyo rango d_p estuviera comprendido entre (0,60 a 0,85) mm, para asegurar una proporción (ϕ_{col}/d_p) mayor a 12 y con el propósito de evitar; o más bien, despreciar los efectos de pared causados por la columna que pudieran afectar el desempeño del *breakthrough* [13-14].

Para el empaque de la columna, se seleccionó una columna; cuyas dimensiones fueron aproximadamente de 30 cm de alto y 1 cm de diámetro interno (ϕ_{col}) fabricada en vidrio de boro silicato. Antes de ser empacada con el carbón activado seleccionado, se colocó una pequeña cantidad de lana de vidrio en el fondo; que sirvió de apoyo al lecho de carbón activado y también para proveer una superficie plana a través del diámetro de la columna. De igual forma se colocó una pequeña cantidad de lana de vidrio en el tope de la columna una vez empacada.

Se tomó una cantidad de carbón activado alrededor de (3 a 5) g con una exactitud de 0,1 mg y de diámetro de partícula seleccionado, se registró su valor de masa y posteriormente fue empacada hasta obtener una altura de lecho aproximadamente de 10 cm.

Un recipiente de 4 L sirvió de alimentador del sistema. El contenido del mismo fue una solución sintética de níquel, preparada a partir de la sal $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck Alemania), a una concentración predeterminada de $50 \text{ mg} \times \text{L}^{-1}$, y quien en este caso fue el adsorbato. La solución fue ajustada a diferentes valores de pH (3,0; 4,5 y 6,0) aproximadamente. Las soluciones de níquel a diversos pH, fueron pasadas a través de la columna con un caudal aproximado de $1,30 \text{ mL} \times \text{min}^{-1}$ por medio de una bomba peristáltica (Masterflex)

Para la operación de la columna, una vez iniciada la misma, muestras del efluente de la columna fueron recolectadas periódicamente en pequeños viales de plástico, provistos de tapa y con capacidad para 25 mL; estos fueron analizados por medio de un espectrofotómetro de absorción atómica de llama (AA-200 Perkin Elmer), según el estándar método de aguas [15] para obtener las concentraciones de níquel en el efluente. La operación de la columna fue llevada a cabo, hasta que la concentración del metal de interés a la salida de la misma, fuese igual a la de la entrada, tal como se ilustra en la Figura 1.

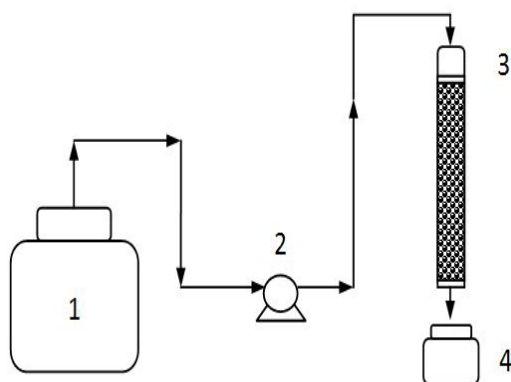


Figura 1. Configuración experimental del sistema de adsorción continuo a través de un lecho fijo. (1) Recipiente alimentador. (2) Bomba peristáltica. (3) Columna empacada con carbón activado granular. (4) Recipiente colector.

Resultados y Discusión

Adsorción en sistemas continuos

Una curva de *breakthrough* o ruptura típica, representa la relación o cociente (C_{ef}/C_o) entre la concentración del adsorbato en el efluente (C_{ef}) y la concentración del adsorbato en el afluente (C_o) de la columna, *versus* el tiempo o el volumen circulado. Las curvas de *breakthrough* muestran el comportamiento de

la carga del adsorbato; que será removida de la solución en el lecho fijo. Generalmente, es expresada en términos de concentración de adsorbato adsorbido (C_{ad}); y es igual a la concentración del adsorbato en el afluente (C_o) menos la concentración del adsorbato en el efluente a un tiempo determinado (C_t) o la relación (C_t/C_o) como una función del tiempo o del volumen, para unos parámetros de operación dados [16].

El volumen de efluente V_{ef} (mL) puede calcularse de la ecuación:

$$V_{ef} = Qt_{total} \quad (1)$$

Donde t_{total} y Q son el tiempo total de flujo (min) y el flujo volumétrico ($\text{mL} \times \text{min}^{-1}$) respectivamente. El área bajo la curva de *breakthrough* (A) obtenida por la integración, de la concentración de adsorbato adsorbido C_{ad} ($\text{mg} \times \text{L}^{-1}$) *versus* t (min) de la curva de *breakthrough*, puede ser usada para calcular la cantidad total de adsorbato adsorbida en la columna q_{total} (mg) para unos parámetros de operación determinados según la ecuación:

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

La cantidad total de adsorbato enviada a la columna m_{total} (mg) es calculada de la ecuación:

$$m_{total} = \frac{C_o Qt_{total}}{1000} \quad (3)$$

El porcentaje de remoción total R_T (desempeño de la columna) es calculado de la ecuación:

$$R_T = \frac{q_{total}}{m_{total}} \times 100 \quad (4)$$

La cantidad de adsorbato adsorbida en el equilibrio q_{eq} , máxima capacidad de la columna o capacidad adsorción de la columna ($\text{mg} \times \text{g}^{-1}$) es definida como la cantidad total de adsorbato adsorbida q_{total} (mg) por unidad de masa de adsorbente m (g) al final del tiempo total de flujo, según la ecuación:

$$q_{eq} = \frac{q_{total}}{m} \quad (5)$$

Efecto del pH inicial en la solución afluente

El valor del pH de la solución es una condición de operación y control importante en el proceso de adsorción. El valor del pH inicial de la solución afluente tiene más importancia, que el valor de pH final de la solución efluente. Este influye tanto en los sitios de enlace del metal sobre la superficie del adsorbente como en la química del adsorbato, por ejemplo: níquel en agua [2,17].

Se pudo observar en la Tabla 2 que los valores promedio obtenidos del tiempo de *breakthrough* t_b , oscilaron entre (4,70 y 5,79) min para los diferentes valores de pH inicial en las soluciones afluentes con las cuales se trabajó. Para un pH = 4,50, se evidenció que

el valor de t_b está por debajo de los 5,00 min; debido a que, el *breakthrough* se estableció a una concentración de efluente, aproximadamente equivalente al 3 % de la concentración inicial del afluente. Sin embargo, no

existieron diferencias estadísticamente significativas con los valores de t_b obtenidos para el resto de los valores de pH.

Tabla 2. Parámetros de evaluación del proceso de adsorción en la columna empacada con carbón activado, obtenidos a diferentes pH en la solución afluente.

pH	t_b / min	t_s / min	V_{ef} / mL	L_{ZTM} / cm	q_{total} / mg	q_{eq} / mg×g ⁻¹	R_f / %
3,0	5,79	50,21	70	8,48	2,79	0,89	83,82
4,5	4,70 ^A	94,10	135	8,79	5,76	1,96	92,18
6,0	5,76	118,98 ^B	170	8,19	7,06	2,36	88,91

A: tiempo de *breakthrough*, cuando $C_{ef} \approx 0,03C_0$. **B:** tiempo de saturación, cuando $C_{ef} \approx 0,85C_0$. **L_{ZTM} :** Longitud en la zona de transferencia de masa.

Con respecto a los promedio del tiempo de saturación del lecho fijo en la columna t_s , se observó un aumento gradual, a medida que el pH inicial de la solución en el afluente se fue incrementando. Cabe destacar que para la solución afluente cuyo pH fue igual a 6,00 y; debido a que, la saturación del lecho no fue alcanzada con los parámetros de operación ensayados; se obtuvo un $t_s = 118,98$ min, para una concentración del efluente equivalente al 85 % de la concentración inicial del afluente. Indistintamente, esto está relacionado con los volúmenes de efluente tratado. En la Tabla 2 se indicó; que para un valor de pH = 6,00, el volumen de efluente tratado para alcanzar el punto de saturación, fue mucho mayor en comparación con los obtenidos para el resto de los pH; también conservando una relación proporcional con respecto al incremento del valor del pH.

La mayor capacidad de adsorción del adsorbente en el lecho fijo q_{eq} , se obtuvo con la solución afluente de pH inicial igual a 6,00. Por otra parte, el tiempo de *breakthrough* más bajo se obtuvo con la solución afluente de pH inicial igual a 3,00. Se encontraron diferencias estadísticamente significativas; entre los valores promedio de q_{eq} del CAA, y cuyos valores de pH inicial en la solución afluente fueron de 3,00 y 6,00. Por consiguiente, cuando la solución afluente de níquel fluye hacia el lecho de la columna; su capacidad de ser adsorbido por el adsorbente aumenta, conduciendo a un retraso en la aparición del *breakthrough* [18].

A valores de pH por debajo de 3,00 los iones hidrógeno H⁺ compiten con los iones de níquel (II), por la superficie del adsorbente; los cuales, podrían impedir a los iones de níquel (II), alcanzar los sitios de enlace del adsorbente; causado por las fuerzas repulsivas. A valores de pH por encima de 5,00 los iones níquel (II) se precipitan; debido a, los iones OH⁻ (hidróxido) formando un precipitado de hidróxido de níquel [7].

Si bien, tanto la cantidad total de níquel adsorbida como la cantidad de níquel adsorbida en equilibrio se incrementaron, cuando se aumentó el pH inicial de

la solución afluente; la remoción fue más alta para la solución afluente de pH inicial igual a 4,50.

Modelos matemáticos de adsorción en sistemas continuos

El diseño exitoso de un proceso de adsorción en columna requiere el pronóstico de las curvas de *breakthrough* y las capacidades de adsorción bajo unos parámetros de operación dados. Los modelos matemáticos tradicionales están basados en ecuaciones fundamentales de fenómenos de transporte, balance de masa, velocidad de adsorción e isoterma de adsorción. Todas estas ecuaciones suelen requerir complejos métodos numéricos para su solución. Por lo tanto, muchos sencillos modelos matemáticos, empíricos y semiempíricos, han sido desarrollados para modelar las curvas de *breakthrough* tales como los bien conocidos modelos de Thomas, Adams-Bohart, Tiempo de Servicio del Lecho Profundo (BDST) y Yoon-Nelson entre otros [6].

Modelo de Yoon-Nelson

En 1984 Yoon y Nelson [19] desarrollaron un modelo relativamente simple, estudiando la adsorción y *breakthrough* de vapores, o gases de adsorbato con respecto al adsorbente. Este modelo está basado en la suposición, de que la tasa de disminución en la probabilidad de adsorción para cada molécula de adsorbato, es proporcional a la probabilidad de adsorción del adsorbato y a la probabilidad del *breakthrough* del adsorbato sobre el adsorbente. Este modelo asume la naturaleza simétrica de la curva de *breakthrough* y desprecia los efectos de dispersión axial. La ecuación del modelo de Yoon y Nelson es la siguiente:

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 - e^{K_{YN}(\tau - \tau_0)}} \quad (6)$$

Donde K_{YN} es la constante cinética de Yoon-Nelson (min^{-1}) y t es el tiempo requerido para alcanzar el 50 % del *breakthrough* del adsorbato (min). La forma lineal del modelo de Yoon-Nelson es:

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0 - C_t}\right) = K_{YN}(t - \tau) \quad (7)$$

De la gráfica de $\ln(C_t/C_0 - C_t)$ contra t , para unos parámetros de operación dados, el intercepto ($K_{YN}t$) y la pendiente (K_{YN}) pueden calcularse para obtener los valores de t y K_{YN} , respectivamente.

En ambos casos; es decir, tanto para las curvas de *breakthrough* observadas (experimental) como las calculadas (ajustada al modelo), Figura 2, muestran una forma sigmoidea típica; pero con diferentes grados en la pendiente o punto de inflexión, a medida que el pH inicial de la solución afluente aumenta; los cuales son el resultado de tres factores: relación del equilibrio en la isoterma de adsorción, efectos de transferencia de masa a través del adsorbente en la columna y la influencia de la mezcla axial, que determina la variación ideal del comportamiento del flujo pistón [20].

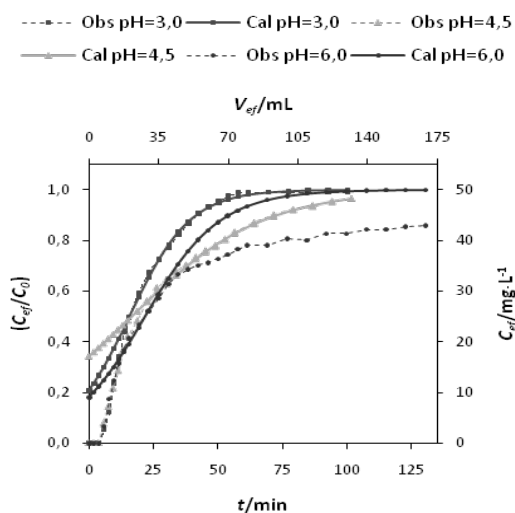


Figura 2. Curvas de *breakthrough* observada y calculada por medio del modelo de Yoon-Nelson para solución afluente con diferentes valores de pH inicial.

Para las curvas de *breakthrough* calculadas; el grado de inclinación de la pendiente presentó una tendencia al incremento, cuando el valor de pH fue aumentando progresivamente; con la excepción de la curva de *breakthrough* calculada para un pH inicial de la solución afluente igual a 4,50; en donde la pendiente fue menos inclinada, hecho que se verifica, si se observan y comparan los valores obtenidos de la constante cinética del modelo de Yoon-Nelson (K_{YN}) que se muestran en la Tabla 3 y, además en ese mismo orden, las curvas se fueron tornando más ensanchadas.

Entre las curvas de *breakthrough* calculadas y observadas para un pH inicial de las soluciones afluente 3,00 y 4,50, se observaron discrepancias a valores de concentración relativa (C_{ef}/C_0) menores que 0,30; mientras que, para un pH inicial de la solución afluente de 6,00 la curva de *breakthrough* calculada se ajustó al modelo satisfactoriamente, en un rango de concentración relativa entre 0,30 y 0,60 aproximadamente.

Tabla 3. Parámetros calculados para el modelo de Yoon-Nelson y desviaciones del modelo para la adsorción de níquel sobre el carbón activado.

pH	K_{YN}/min^{-1}	$(t_{0,5C_0})_{\text{Cal}}/\text{min}$	$(t_{0,5C_0})_{\text{Obs}}/\text{min}$	R^2	$\epsilon/\%$
3,0	0,0849	15,78	15,44	0,9947	32,64
4,5	0,0395	16,57	18,82	0,9904	35,70
6,0	0,0694	21,93	23,02	0,9679	25,30

En general, el modelo de Yoon-Nelson es capaz de modelar curvas de *breakthrough* simétricas y despreciar los efectos de dispersión axial; pero algunas desviaciones entre las curvas de *breakthrough* observada y calculada fueron presentadas en este trabajo, donde las curvas son de forma asimétrica [19,21]. En el análisis de los valores de coeficiente de determinación promedio (R^2) obtenidos para cada valor de pH inicial en la solución afluente, una vez aplicado el modelo de Yoon y Nelson a los datos experimentales; indican una tendencia a disminuir cuando se aumenta el valor del pH inicial en la solución afluente, tal y como se muestra en la Tabla 3. Este hecho también puede verificarse si se comparan los valores del porcentaje promedio de error relativo (ϵ), que también reflejan el promedio de las diferencias relativas expresadas en porcentaje y que existen entre los valores de (C_{ef}/C_0) de las curvas de *breakthrough* calculada y observada. Estos valores resultan de la ecuación 8 [22] y en este caso, también tienen una tendencia a disminuir cuando se incrementa el valor del pH inicial en la solución afluente.

$$\epsilon = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{(C_{ef}/C_0)_{\text{Obs}} - (C_{ef}/C_0)_{\text{Cal}}}{(C_{ef}/C_0)_{\text{Obs}}} \right| \times 100 \quad (8)$$

Esto refleja que el modelo se ajustó mejor a un valor de pH inicial en la solución afluente igual a 6,00; a pesar que, la más baja correlación lineal fue obtenida a este valor de pH. La constante cinética K_{YN} descendió y el valor de $t_{0,5C_0}$ aumentó cuando el pH inicial de dicha solución fue ascendido. No se evidenciaron diferencias estadísticamente significativas para un nivel de confianza del 95 % entre los valores de $t_{0,5C_0}$ (calculado y observado) a los diferentes valores de pH en las soluciones afluentes.

Conclusiones

A través de un lecho fijo de CAA dispuesto en una columna y operada con los siguientes parámetros:

diámetro de partículas promedio entre (0,60 a 0,85) mm, altura de lecho de 10 cm, caudal promedio de 1,30 mL×min⁻¹, concentración inicial de níquel de 50 mg×L⁻¹ y diferentes valores de pH que fueron: 3,00; 4,50 y 6,00; se obtuvo un tiempo de *breakthrough* de 5,76 min, volumen de efluente tratado de 119 mL y una capacidad de adsorción de níquel de 2,36 mg×g⁻¹, con un valor de pH en la solución afluente igual a 6,00; parámetros de evaluación de la adsorción en columna mucho más satisfactorios en comparación con el resto de los valores de pH en la solución afluente estudiados. Se aplicó el modelo de Yoon-Nelson a los datos experimentales, el cual describe la adsorción en sistemas continuos, ajustándose a valores de coeficiente de determinación R² > 0,96; lo que refleja una excelente correlación lineal de dicho modelo.

Agradecimiento

Debemos expresar nuestro agradecimiento al CONDES, La Universidad del Zulia por el financiamiento recibido para el desarrollo del proyecto de investigación. Al Instituto de Superficie y Catálisis (INSUC) de la Facultad de Ingeniería de LUZ por su valiosa colaboración en el trabajo de investigación.

Referencias Bibliográficas

1. Akhtar N., Iqbal J. and Iqbal, M.: "Removal and recovery of nickel (II) from aqueous solution by loota sponge-immobilized biomass of *Chorela sorokiniana*: Characterization studies". J. Hazard. Mater. B, Vol. 108, (2004) 85-94.
2. Torab-Mostaedi M., H. Ghassabzadeh, M. Ghannadi-Maragheh M., Ahmadi S. and Taheri H.: "Removal of cadmium and nickel from aqueous solution using expanded perlite". B. J. Chem. Eng. Vol. 27, No. 2 (2010) 299-308.
3. Agrawal A., Kumar V. y Pandey B.: "Remediation options for the treatment of electroplating and leather tanning effluent containing chromium—a review". Miner. Process. Extr. Metall. Rev., Vol. 27, (2006) 99-130.
4. Sekhar K., Kamala C., Chary N., Sastry A., Rao T. and Vairamani M.: "Removal of lead from aqueous solutions using an immobilized biomaterial derived from a plant biomass". J. Hazard. Mater. B, Vol. 108, (2004) 111-117.
5. Diciara A., Weinstein S. and Rogers R.: "On the Choice of Batch or Fixed Bed Adsorption Processes for Wastewater Treatment". Ind. Eng. Chem. Res. Vol. 54, No. 34, (2015) 8579-8586.
6. Wu J. and Yu H.: "Biosorption of 2,4-dichlorophenol from aqueous solutions by immobilized *Phanerochaete chrysosporium* biomass in a fixed-bed column". Chem. Eng. J., Vol. 138, (2008) 128-135.
7. Hasar H.: "Adsorption of nickel(II) from aqueous solution onto activated carbon prepared from almond husk". J. of Hazard. Mat., Vol. 97, (2003) 49-57.
8. Ding D., Lei Z., Yang Y., Feng C. and Zhang Z.: "Selective removal of cesium from aqueous solutions with nickel (II) hexacyanoferrate (III) functionalized agricultural residue-walnut shell". J. Hazard. Mater. Vol. 270 (2014) 187-195.
9. Marsh H. y Rodríguez F.: "Activated Carbon", Elsevier Science & Technology Books, 2006.
10. Francis J.: "Hymenaea courbaril (L. Algarrobo, locust". Institute of Tropical Forestry. Rio Piedras, Puerto, 1990.
11. Janzen D.: "Seeding patterns of tropical trees. In: Tropical trees as living systems. Tomlinson P. and Zimmerman M. Eds. Cambridge University Press., 1983.
12. ASTM D6586-03: "Standard Practice for the Prediction of Contaminant Adsorption On GAC In Aqueous Systems Using Rapid Small-Scale Column Tests". American Standard and Testing Materials, USA, 2003.
13. Yin C., Arouab M. and Daudb W.: "Fixed-bed adsorption of metal ions from aqueous solution on polyethyleneimine-impregnated palm shell activated carbon". Chem. Eng. J., Vol. 148, (2009) 8-14.
14. Singh T., y Pant K.: "Experimental and modeling studies on fixed bed adsorption of As(III) ions from aqueous solution". Sep. Purif. Technol., Vol. 48, (2006) 288-296.
15. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater: "Metals by Flame Atomic Absorption Spectrometry: Part 3111", 21st Ed. APHA-AWWA-WEF, USA, 2005.
16. Aksu Z. and Gönen F.: "Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves". Process Biochem., Vol. 39, (2004) 599-613.
17. Waranusantigul P, Pokethitiyook P, Kruatrachue M. and Upatham E.: "Kinetics of basic dye (methylene blue) biosorption by giant duckweed (*Spirodela polyrrhiza*)". Environ. Pollut., Vol. 125, (2003) 385-392.
18. Chen J., Yoon J. and Yiacoimib S.: "Effects of chemical and physical properties of influent on copper sorption onto activated carbon fixed-bed columns". Carbon, Vol. 41, (2003) 1635-1644.
19. Yoon Y. and Nelson J.: "Application of gas adsorption kinetics I a theoretical model for respirator cartridge service time". Am. Ind. Hyg. Assoc. J., Vol. 45, (1984) 509-516.
20. Silva E., Cossich E., Tavares C., Cardozo L. and Guirardello R.: "Modeling of copper (II) biosorption

- by marine alga *Sargassum* sp. In fixed bed column". *Process Biochem.*, Vol. 38, (2002) 791-799.
21. Lin S., Juang R. and Wanga Y.: "Adsorption of acid dye from water onto pristine and acid-activated clays in fixed beds". *J. Hazard. Mater. B*, Vol. 113, (2004) 195-200.
22. Hamadi N., Chen X., Farid M. and Lu M.: "Adsorption kinetics for the removal of chromium(VI) from aqueous solution by adsorbents derived from used tires and sawdust". *Chem. Eng. J.*, Vol. 84, (2001) 95-105.

Recibido el 11 de Mayo de 2015

En forma revisada el 22 de Febrero de 2016