

# Optimization of the Effect of Temperature and Bed Height on Cr (VI) Bioadsorption in Continuous System

Ángel Villabona-Ortiz; Candelaria Tejada-Tovar; Erika Ruiz-Paternina;  
Jesús-David Frías-González; Gerlyn-David Blanco-García

**Citación:** Á. Villabona-Ortiz, C. Tejada-Tovar, E. Ruiz-Paternina, J.-D. Frías-González, and G.-D. Blanco-García, “Optimization of the Effect of Temperature and Bed Height on Cr (VI) Bioadsorption in Continuous System,” *Revista Facultad de Ingeniería*, vol. 29 (54), e10477, 2020.

<https://doi.org/10.19053/01211129.v29.n54.2020.10477>

**Recibido:** Diciembre 22, 2019; **Aceptado:** Abril 9, 2020;

**Published:** Mayo 13, 2020

**Derechos de reproducción:** Este es un artículo en acceso abierto distribuido bajo la licencia [CC BY](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)



**Conflicto de intereses:** Los autores declaran no tener conflicto de intereses.

# Optimization of the Effect of Temperature and Bed Height on Cr (VI) Bioadsorption in Continuous System

Ángel Villabona-Ortiz<sup>1</sup>

Candelaria Tejada-Tovar<sup>2</sup>

Erika Ruiz-Paternina<sup>3</sup>

Jesús-David Frías-González<sup>4</sup>

Gerlyn-David Blanco-García<sup>5</sup>

## Abstract

In the present paper, the residues of the plantain starch extraction process are proposed as an adsorbent to remove Cr (VI) in a continuous fixed bed-system, varying the temperature in 33, 40, 55, 70 y 76 °C and bed height in the range of 15.5, 30, 65, 100, 114.5 mm. The adsorbent material was characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Scanning Electron Microscopy (SEM) and X-ray Diffraction Analysis (XRD). The Cr (VI) solution at 100 ppm had contact with the column by gravity, with a flow rate of 0.75 mL/s at the different working conditions. At the end of the process, the residual concentration of the metal was measured by UV-Vis spectroscopy using the standard method for the determination of Cr (VI) in water ASTM D1687-17. From the results, it was established that the bioadsorbent has the presence of hydroxyl, carboxyl and methyl functional groups and that the adsorption process is controlled by electrostatic interactions; the variables evaluated had a significant influence on the process because applying the RSM methodology it was observed that the

---

<sup>1</sup> M. Sc. Universidad de Cartagena (Cartagena-Bolívar, Colombia). [avillabonao@unicartagena.edu.co](mailto:avillabonao@unicartagena.edu.co). ORCID: [0000-0001-8488-1076](https://orcid.org/0000-0001-8488-1076)

<sup>2</sup> M. Sc. Universidad de Cartagena (Cartagena-Bolívar, Colombia). [ctejadat@unicartagena.edu.co](mailto:ctejadat@unicartagena.edu.co). ORCID: [0000-0002-2323-1544](https://orcid.org/0000-0002-2323-1544)

<sup>3</sup> Universidad de Cartagena (Cartagena-Bolívar, Colombia).

<sup>4</sup> Universidad de Cartagena (Cartagena-Bolívar, Colombia). [jfriasg1@unicartagena.edu.co](mailto:jfriasg1@unicartagena.edu.co).

<sup>5</sup> Universidad de Cartagena (Cartagena-Bolívar, Colombia).

optimal operating conditions are 81.49 mm of bed height and temperature of 68 °C. Based on the behavior of the rupture curve, it was found that the biomaterial has the potential to be used as a filler in an adsorption column with the purpose of remove Cr (VI).

**Keywords:** bioadsorption; continuous system; heavy metal; residual biomass.

## **Optimización del efecto de la temperatura y altura del lecho en la bioadsorción de Cr (VI) en sistema continuo**

### **Resumen**

En el presente artículo se propone como adsorbentes residuos del proceso de extracción de almidón de plátano para remover Cr (VI) en un sistema continuo de lecho fijo, variando la temperatura 33, 40, 55, 70 y 76 °C y altura de lecho en el rango de 15.5, 30, 65, 100, 114.5 mm. El material adsorbente fue caracterizado mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) y análisis por difracción de rayos X (DRX). La solución de Cr (VI) a 100 ppm tuvo contacto con la columna por gravedad, con un caudal de 0.75 mL/s a las diferentes condiciones trabajadas. Al final del proceso la concentración residual del metal fue medida mediante espectroscopia UV-Vis usando el método estándar para la determinación de Cr (VI) en agua ASTM D1687-17. De los resultados, se estableció que el bioadsorbente cuenta con la presencia de grupos funcionales hidroxilo, carboxilo y metilo, y que el proceso de adsorción está controlado por interacciones electrostáticas; las variables evaluadas incidieron de forma significativa en el proceso, estableciendo al aplicar la metodología RSM que las condiciones óptimas de operación son 81.49 mm de altura de lecho y temperatura de 68 °C. Del comportamiento de la curva de ruptura se encontró que el bio-material tiene potencial para ser usado como relleno en una columna de adsorción con el fin de remover Cr (VI).

**Palabras clave:** bioadsorción; biomasa residual; metal pesado; sistema continuo.

## **Otimização do efeito da temperatura e da altura do leito na bioadsorção de Cr (VI) em um sistema contínuo**

### **Resumo**

Este artigo propõe como resíduos adsorventes do processo de extração de amido de banana a remoção de Cr (VI) em um sistema contínuo de leito fixo, variando a temperatura 33, 40, 55, 70 e 76 ° C e a altura do leito em a faixa de 15,5, 30, 65, 100, 114,5 mm. O material adsorvente foi caracterizado por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise de difração de raios X (DRX). A solução de Cr (VI) a 100 ppm teve contato com a coluna por gravidade, com vazão de 0,75 mL / s nas diferentes condições trabalhadas. No final do processo, a concentração residual de metal foi medida por espectroscopia UV-Vis usando o método padrão para a determinação de Cr (VI) em água ASTM D1687-17. A partir dos resultados, foi estabelecido que o bioadsorvente tem a presença de grupos funcionais hidroxil, carboxil e metil, e que o processo de adsorção é controlado por interações eletrostáticas; as variáveis avaliadas tiveram impacto significativo no processo, estabelecendo, aplicando a metodologia RSM, que as condições operacionais ideais são 81,49 mm de altura do leito e temperatura de 68 °C. A partir do comportamento da curva de ruptura, verificou-se que o biomaterial tem potencial para ser utilizado como carga em uma coluna de adsorção, a fim de remover o Cr (VI).

**Palavras chave:** bioadsorção; biomassa residual; metal pesado; sistema contínuo.

## I. INTRODUCCIÓN

La contaminación de las fuentes de agua con metales pesados es una de las problemáticas de mayor importancia en la sociedad y que ha sido abordado por diferentes organismos de control e investigadores [1-2]. Entre estos contaminantes, el cromo es uno de los más tóxicos; se encuentra normalmente en rocas, animales, plantas y el suelo. Puede existir en formas diferentes: el Cr (0), Cr (III) y Cr (VI) son las formas más comunes en las que se encuentra este elemento; el Cr (0), denominado cromo metálico, se usa en la fabricación de acero, el Cr (III) y Cr (VI) en el cromado, colorantes y pigmentos, curtido del cuero, preservación de la madera y, en cantidades pequeñas, en barrenas para la extracción de petróleo, inhibidores de corrosión e industria textil [3]; siendo el Cr (III) un elemento necesario para mantener un buen estado de salud a niveles traza, ya que ayuda al cuerpo a metabolizar el azúcar, la grasa y las proteínas [4-6].

Los efectos adversos del cromo para la salud dependen, del grado de valencia de este elemento en el momento de la exposición, la concentración y la solubilidad del compuesto. Una exposición de período corto de exposición al Cr (VI) y el Cr (III) puede causar irritación mecánica en los ojos, en el tracto respiratorio, síntomas alérgicos y llagas nasales [7-9]. Respirar Cr (VI) durante un largo período de tiempo aumenta el riesgo de cáncer de pulmón y cáncer nasal. Los estudios demuestran que en el agua potable puede causar un mayor riesgo de cáncer del estómago y daño reproductivo [10-11].

Diversos métodos han sido aplicados para reducir su presencia en agua, como la precipitación química, el intercambio iónico, extracción por solventes, procesos de membrana, electrodiálisis, fito-extracción, ultrafiltración, osmosis inversa y adsorción [12-14]. Estos métodos presentan limitaciones al trabajar a niveles traza, involucra el uso de reactivos costosos, requerimientos energéticos, generación de lodos, y gastos operativos; así surge la técnica de adsorción como una alternativa viable al ser un método eficiente y de bajo costo [12, 15]. Por lo anterior, en el presente estudio se propone la posibilidad de aprovechar la biomasa residual del proceso de obtención de almidón de plátano como adsorbente de Cr (VI) de aguas sintéticas que simulen la concentración de los iones metálicos en estudio,

presentes en las aguas residuales; éste residuo ha tomado importancia como alternativa alimentaria, entre otras aplicaciones, frente a otros almidones; teniendo en cuenta que el almidón es utilizado en diferentes sectores de la industria, sobre todo en el de alimentos; las industrias textil, papel, bioplásticos, manufactura de dextrinas y colas, entre otras. Actualmente existe una tendencia hacia la búsqueda de nuevas alternativas de almidones nativos o de almidones modificados física o químicamente [16, 17]. Al mismo tiempo se evalúan las características de la biomasa que faciliten el proceso de adsorción de Cr (VI) evaluando el efecto que tiene la altura de lecho en la columna empacada y el efecto que genera la variación de temperatura en las soluciones acuosas sobre dicha adsorción.

## II. MÉTODOS

En esta sección se describe el procedimiento experimental para realizar los ensayos de adsorción Cr (VI) en columna de lecho fijo empacado con los residuos del proceso de almidón de plátano, para lo cual se siguió un diseño factorial en superficie de respuesta de tipo  $2^2$  compuesto central estrella.

### ***A. Preparación del adsorbente y de la solución de Cr (VI)***

El plátano (*Dominico-harton*) se recolectó en fincas del departamento de Bolívar (Colombia). El plátano fue pelado, rebanado y lavado varias veces con agua destilada para eliminar diferentes impurezas. Luego se sumergió en una solución NaOH al 0.25% y enfrió a 5 °C por 20 h; se ajustó el pH usando HCl y NaOH 2M para recuperar la biomasa residual de interés por filtración [18]. La biomasa residual se secó durante 8 h al sol, se sometió a reducción de tamaño y clasificó el tamaño escogiendo los tamaños de partícula entre 2 mm y 1 mm. Se preparó una solución madre de Cr (VI) a 1000 ppm usando  $K_2Cr_2O_7$  (Merck Millipore), grado analítico, en agua desionizada; a partir de esta solución madre se diluyo para obtener las distintas concentraciones que se usaron en los ensayos de adsorción [19].

### **B. Ensayos de adsorción en sistema continuo**

Los experimentos se realizaron en una columna de acrílico, con diámetro interno de 41 mm y altura de 150 mm, la solución que contuvo los iones de (Cr (VI)) fluyeron hacia la columna por gravedad, con un caudal de 0.75 ml/s ajustado por medio de una válvula de globo. La columna se empacó con tamaños de partícula entre 1 y 2 mm, determinando el efecto sobre la eficiencia de adsorción de la variación en la altura de lecho de la columna y la temperatura. La variación y control de la temperatura se realizó por medio de un controlador de temperatura REX C-100. Las muestras para medir la concentración final de los iones presentes en la solución fueron tomadas en la salida inferior de la columna y los datos de concentración final se determinaron con espectrofotometría UV-VIS usando el método colorimétrico de la 1.5-Difenilcarbazida a 540 nm aplicando el método estándar ASTM D1687-17 [20]. El análisis estadístico se hizo con el software Statgraphics Centurion 18.1.02, determinando la mejor condición experimental a la cual se realizó la curva de ruptura. La eficiencia y capacidad de adsorción se calculó con las ecuaciones (1) y (2).

$$\frac{C_i - C_f}{C_i} * 100 \quad (1)$$

$$q = \frac{C_i - C_f}{m} V \quad (2)$$

Donde  $C_i$  y  $C_f$  son las concentraciones a la entrada y a la salida de la columna en mg/L,  $q$  es la capacidad de adsorción en mg/g,  $V$  es el volumen en L y  $m$  la cantidad de adsorbente en g.

### **C. Curva de ruptura y modelos de adsorción en sistema continuo**

La curva de ruptura se realizó a las condiciones óptimas encontradas al aplicar la Metodología Superficie Respuesta (RSM). Los modelos usados para predecir el rendimiento de la curva de ruptura, calculando las constantes del proceso y evaluando la capacidad de la misma se muestran en la Tabla 1.

**Tabla 1.** Modelos de curva de ruptura [8].

Modelo	Ecuación	Parámetros
Tiempo de servicio de profundidad del lecho (BDST)	$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp [k_{BDST} C_i (\frac{N_{BDST}}{C_i V} L - t)]}$	$N_{BDST}$ (mg/L): capacidad de adsorción del lecho $V$ (cm/h): velocidad de flujo lineal $K_{BDST}$ (L/mg.h): constante de velocidad de adsorción $L$ (cm): altura del lecho $C_0$ (mg/L): concentración inicial $C$ (mg/L): concentración final de soluto $t$ (h): Tiempo de residencia
Thomas (Th)	$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp [\frac{k_{Th}}{Q} (q_{Th} M - C_i Q t)]}$	$k_{Th}$ (mL/min.mg): Constante de Thomas $q_{Th}$ (mg/g): capacidad máxima de adsorción $M$ (g): cantidad de adsorbente en la columna $Q$ (mL/min): velocidad de flujo
Dosis-Respuesta (DR)	$\frac{C}{C_0} = 1 - \frac{1}{1 + (\frac{C_i Q t}{q_{D-R} M})^a}$	$a$ : constante $q_{D-R}$ (mg/g): capacidad máxima de adsorción del metal del modelo
Yoon-Nelson (Y-N)	$\frac{C}{C_0} = \frac{\exp(k_{Y-N} t - k_{Y-N} \tau)}{1 + \exp(k_{Y-N} t - k_{Y-N} \tau)}$	$k_{Y-N}$ (1/min): constante de proporcionalidad de Yoon-Nelson $\tau$ (min): tiempo requerido para retener el 50% del adsorbente inicial

#### **D. Caracterización de la biomasa como material bioadsorbente**

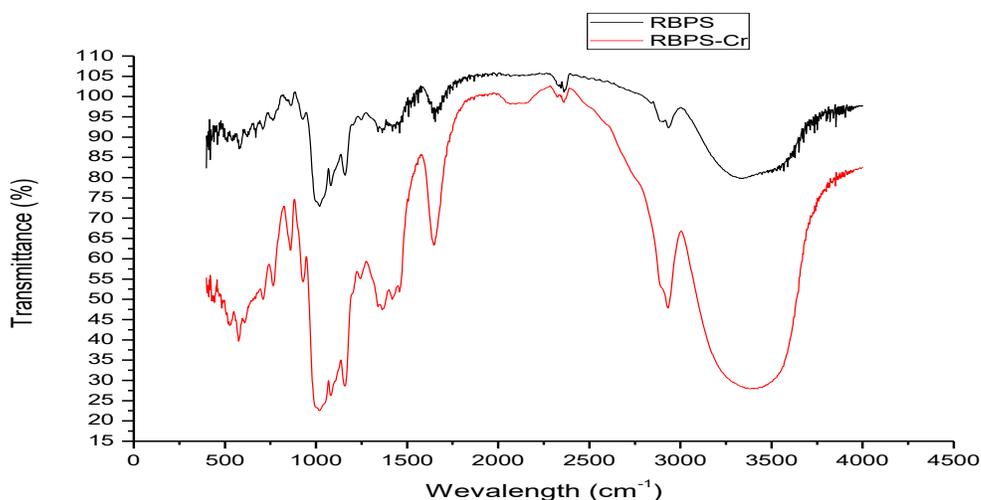
El adsorbente (antes y después de la modificación) se caracterizó por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) y por microscopía electrónica de barrido (SEM). La morfología de la superficie se estudió en un Microscopio Electrónico de Barrido JEOL, modelo JSM 6490-LV con energías de excitación desde 0.1 kV hasta 30 kV, para conocer composición elemental del material y estructura de este; se empleó oro para recubrir las muestras usando un Metalizador Desk IV que proporciona un recubrimiento de grano fino (100Å) en un solo ciclo de revestimiento. La evaluación de los grupos funcionales se llevó a cabo utilizando un espectrómetro FTIR óptico Thermo Scientific Nicolet 6700 mediante 64 escaneos en modo de Transmitancia de 4000 a 500  $\text{cm}^{-1}$  de 4  $\text{cm}^{-1}$  [21].

### III. RESULTADOS Y ANÁLISIS

En esta sección se presenta la caracterización de la biomasa utilizada, así como el efecto de la variación en la temperatura y la altura del lecho sobre la eficiencia de eliminación de Cr (VI) en un sistema continuo.

#### A. Caracterización de la biomasa

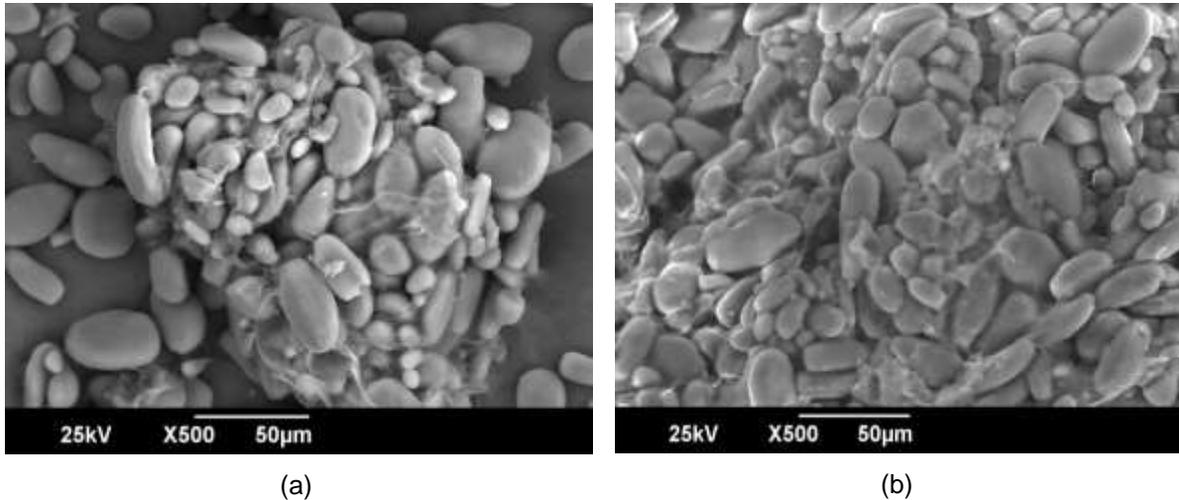
Del análisis FTIR mostrado en la figura 1 antes de la adsorción, se destacan los registros entre 3000 y 3500  $\text{cm}^{-1}$  donde pueden existir insaturados =CH- (alquenos y aromáticos), así como también entre 3200 y 3500  $\text{cm}^{-1}$  pueden aparecer aminas y pequeñas señales de sobre tono del carbonilo por vibraciones de estiramiento del enlace O-H. El pico de 2927.94  $\text{cm}^{-1}$  es atribuido a posibles vibraciones de C-H metilo, metileno y grupos metoxi, entre 2000 y 2500  $\text{cm}^{-1}$  hay señales de alquinos y ácidos carboxílicos que pueden deberse al estiramiento del O-H. También se registran picos cercanos a 1650  $\text{cm}^{-1}$  que indican la presencia de grupos funcionales de celulosa, hemicelulosa y lignina debido a estiramiento de C=O y C-O por las vibraciones de grupos carboxilos de pectina, hemicelulosa y lignina [1, 19, 21, 22], así como también puede indicar la presencia de anillos aromáticos debido a vibraciones de hidrogeno que representan el estiramiento de C=C [23].



**Fig. 1.** Espectro FTIR para la biomasa residual de almidón de plátano (SBPS) antes y después de la adsorción de Cr (VI) (SBPS-Cr).

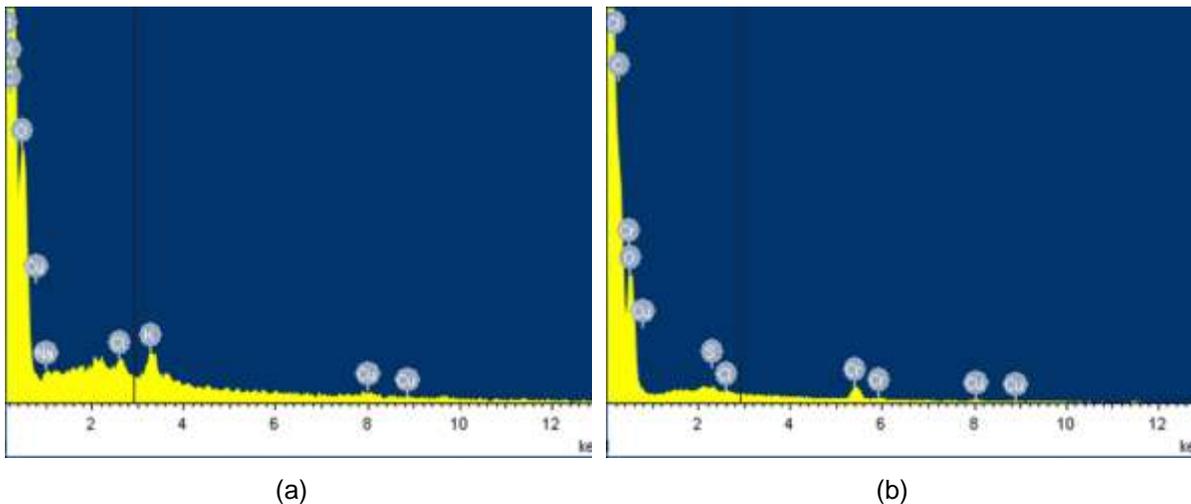
Por otra parte, entre  $1000$  y  $1200\text{ cm}^{-1}$  se evidencia la presencia de alcoholes primarios, secundarios y terciarios, producto de las vibraciones de estiramiento del enlace C-OH y las flexiones entre el plano ( $1225\text{-}950\text{ cm}^{-1}$ ) son solo señales complementarias, puesto que los estiramientos C-C, C-N y C-O caen en la misma región y aparecen varias señales en función del número de hidrógenos. Cabe destacar que las bandas de  $600 \pm 50$  evidencian vibraciones de torsión del enlace C-OH y señales débiles pero agudas, que pueden aumentar significativamente en presencia de grupos polares [24-26]. Luego del proceso de adsorción se evidencia el aumento del ancho de las bandas espectrales y la ligera disminución de la intensidad. La disminución proporcionada por la variación de la frecuencia de adsorción se puede atribuir a la unión de los iones de Cr (VI) a los diferentes grupos funcionales como se corrobora en el pico a  $2341\text{ cm}^{-1}$  debido a una posible interacción de puentes de hidrogeno, al igual como en el cambio de intensidad del pico de adsorción a  $2927.94\text{ cm}^{-1}$  atribuido a las vibraciones de C-H metilo, metileno y grupos metoxi presentes en la biomasa que facilitan el proceso de adsorción y justifican los altos porcentajes de retención de iones de Cr (VI) a altas temperaturas [26].

La Figura 2 muestra las imágenes SEM de la biomasa residual de plátano, observando un aspecto bastante uniforme y cilíndrico en forma. De la figura 2a se observa que el adsorbente cuenta con una estructura tubular, uniforme y aglutinada [21]. La figura 2b, correspondiente al análisis SEM después de la adsorción de Cr(VI), no se evidencia precipitación del metal en la superficie del biomaterial y se encontró que los iones se adsorbían el interior de los poros del adsorbente, lo cual puede ser atribuido a un mecanismo de atracción electrostática e interacciones mediante puentes de hidrógeno entre el contaminante y los sitios activos de la biomasa [27].



**Fig. 2.** Imagen SEM de la biomasa residual de plátano antes de la adsorción (a) y después de la remoción de Cr (VI) (b)

El análisis EDS que se muestra en la Figura 3 reveló que la composición elemental del material es principalmente carbono y oxígeno, siendo los principales elementos en % peso para la biomasa residual de almidón de plátano: C (58,32), O (41,07), K (0,24), Na (0,20), Cl (0,10) y Cu (0,07). Observándose la presencia de Cr (VI) en el espectro después del proceso de remoción con un 1,12 % en peso.



**Fig. 3.** Análisis EDS de la biomasa residual de plátano (a) antes de la adsorción y (b) después de la remoción de Cr (VI).

El análisis SEM-EDS se realizó para comprender mejor el mecanismo de interacción entre los iones Cr (VI) y la biomasa residual de plátano. Existen diferentes tipos de mecanismos para la eliminación de Cr (VI) por biosorbentes,

tales como: interacción electrostática, donde los iones se adsorben en la superficie del adsorbente con carga positiva sin ninguna reducción de Cr (VI); reducción completa, donde los iones se adsorben y se reducen completamente sobre el adsorbente a Cr (III); adsorción catiónica, donde los iones se reducen completamente por el adsorbente a (III) y luego se adsorben sobre la superficie del biomaterial; adsorción junto con reducción, donde los iones se adsorben parcialmente en el adsorbente y el resto se reduce a la forma Cr (III) [28]. Estos mecanismos, responsables de la remoción de Cr (VI) por biomásas probablemente se atribuyan a la composición química y las propiedades del bioadsorbente, que dependen en gran medida de las características de la fuente de materia prima. La estructura de las biomásas de origen lignocelulósico están compuestas por lignina, pectina, celulosa y hemicelulosa, que garantizan la presencia de grupos funcionales ricos en Oxígeno, fracciones de carbono con estructura aromática, compuestos insaturados y aminados, y algunos constituyentes minerales que funcionan como sitios de intercambio [23, 29].

De otra parte, la experimentación en el presente estudio se realizó a pH 2 donde la especie predominante de Cr (VI) es  $\text{HCrO}_4^-$ , el cual consume solamente un sitio de adsorción y es fácil de adsorber por interacciones electrostáticas entre el ion y los centros activos del adsorbente [30]; los grupos amino ( $-\text{NH}_2$ ) también juegan un papel importante en la adsorción de aniones mediante la formación de complejos e intercambio de iones, ya que a pH bajo, los grupos amino están altamente protonados y cargados positivamente, lo que favorece la absorción de especies aniónicas de Cr (VI) presentes en solución acuosa a pH ácido [28, 31]. Estudios previos mostraron que la protonación de los grupos funcionales en la superficie de los adsorbentes aumenta en condiciones ácidas en lugar de condiciones alcalinas, lo que conduce a una atracción electrostática significativamente fuerte entre los centros activos de los biomateriales con carga positiva y aniones de cromato [32, 33]. La reducción de Cr (VI) a Cr (III) en condiciones ácidas, con la oxidación concomitante de la superficie del carbono para formar nuevos grupos funcionales que contienen oxígeno, por lo que la posible explicación para una mayor adsorción

en condiciones ácidas es que, el Cr (VI) se oxida a Cr (III) para su posterior captación en los centros activos [28, 34, 35].

Se mostró la desaparición de algunos metales presentes en menor proporción como Na y K, así como una disminución significativa en la presencia de O y Cu, estos resultados se atribuyen a la formación de enlaces entre el ion y los sitios activos del material lignocelulósico. Además, hay un aumento significativo en la presencia de C para todos los biomateriales, lo que se debe a la presencia de sitios activos sin saturación al momento de tomar la muestra. Lo anterior presenta un buen indicador con respecto a la capacidad de eliminación del bioadsorbente [27].

### ***B. Efecto de la altura de lecho y temperatura en la adsorción de Cr (VI)***

Los resultados de la remoción de la biomasa residual de almidón de plátano, en las distintas configuraciones de operación en la columna de lecho fijo donde se desarrollaron los ensayos de adsorción de Cr (VI) se muestran en la Tabla 2.

**Tabla 2.** Eficiencia de adsorción para Cr (VI).

<b>Altura de lecho (mm)</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>% de adsorción</b>
65	33	65.67
100	40	82.45
30	40	63.51
114.5	55	94.78
65	55	92.37
15.5	55	54.87
100	70	94.78
30	70	89.19
65	76	95.42

Los efectos reales de las variables estudiadas fueron analizados por medio del software Statgraphics Centurion mediante el Diagrama de Pareto mostrado en la Figura 4, se observa que las dos variables: Altura de lecho y Temperatura tienen un efecto significativamente positivo en la remoción de iones de Cr (VI), además que la eficiencia de adsorción se ve favorecida con un aumento de ambas variables.

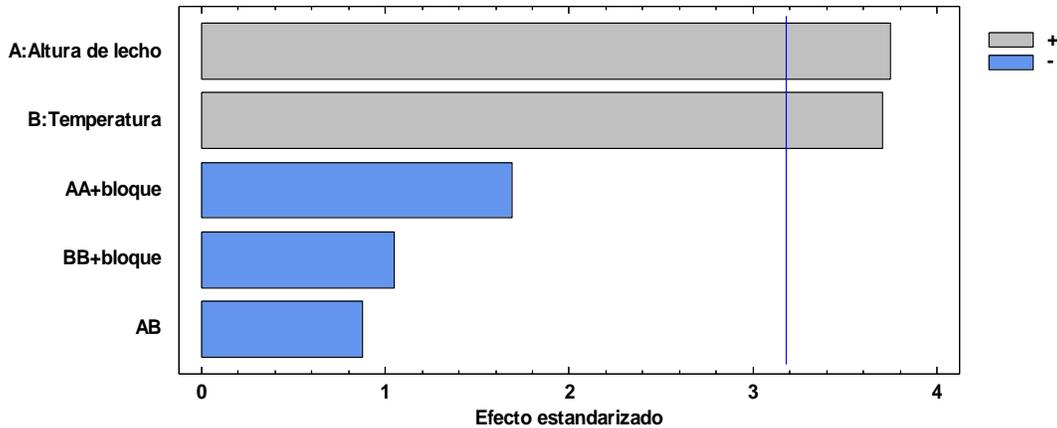


Fig. 4. Diagrama de Pareto estándar para remoción de Cr (VI).

Asimismo, al aplicar la RSM se obtuvo la ecuación de regresión que ajusta los datos obtenidos en (3).

$$\%R = -75.3436 + 1.44251 * A^2 + 3.38478 * T - 0.0061822 * A^2 - 0.00635714 * A * T - 0.0209473 * T^2 \quad (3)$$

Donde T es la temperatura y A la altura de lecho, de los coeficientes se observa nuevamente que son estas dos variables las que presentan una alta influencia en el proceso, obteniéndose un modelo de regresión de segundo orden predictivo satisfactorio [36-37]. Las predicciones que arrojan se muestran en la gráfica de la función como una superficie estimada (Figura 5).

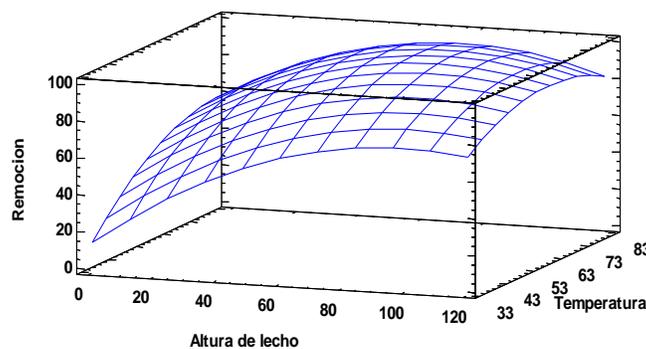


Fig. 5. Superficie de respuesta estimada de remoción de Cr (VI).

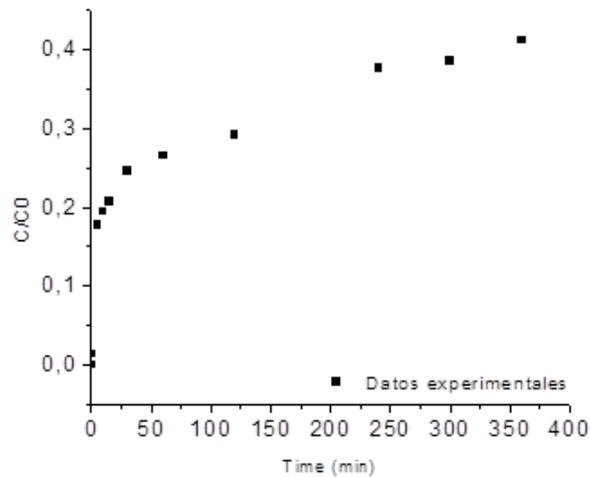
De los valores estimados en la superficie de respuesta, para tener una alta eficiencia en la adsorción de los iones de Cr (VI) se obtuvo que los valores

óptimos para maximizar la remoción a un 99.23 % correspondiendo a una altura de lecho de 81.49 mm y una temperatura de 68°C.

Se encontró un comportamiento ascendente del porcentaje de remoción de Cr (VI) respecto al incremento de la temperatura, sugiriendo que el proceso es endotérmico [38]; esto podría deberse al aumento proporcional con la temperatura de la frecuencia de colisión entre el adsorbente y los iones metálicos, los cuales alcanzan más energía cinética para difundirse desde la fase de la solución a la fase sólida del adsorbente [39], así a temperaturas más altas, parte de los componentes en la superficie pueden disociarse conduciendo a la generación de más sitios activos a los que el metal pesado puede enlazar [40-41]. El comportamiento mostrado por la eficiencia de adsorción respecto a la dosis de adsorbente, se debe al incremento del tiempo de residencia de la solución al interior de la columna, por lo cual el Cr (VI) tiene más tiempo para difundirse a la fase sólida, dominando sobre la dispersión axial, que a alturas de lecho bajas predomina en la transferencia de masa y reduce la difusión de iones metálicos [42-44].

### ***C. Curva de ruptura***

Para llevar a cabo la determinación de la vida útil del lecho, se seleccionaron los valores de los factores que arrojaron una mayor remoción, y fueron implementados para la configuración de la columna empacada y operación de los ensayos de adsorción, para llevar a cabo el establecimiento de la vida útil y punto de quiebre del lecho a través de una curva de avance durante un periodo de seis horas continuas. La curva de avance es mostrada en la Figura 6.



**Fig. 6.** Curva de avance de la adsorción de Cr (VI).

El ion metálico presentó una velocidad de adsorción rápida en los primeros minutos, lo cual se puede explicar por la alta disponibilidad de sitios activos y de Cr(VI) [45]. A medida que la solución continuó fluyendo, la concentración de salida comenzó a aumentar, sin embargo durante las 6 horas del proceso no se alcanzó la saturación del material, indicando el alto potencial de adsorción que tiene el material en estudio, con una capacidad máxima de adsorción de 29.85 mg/g [8]. Los parámetros de ajuste a los modelos de adsorción de Estos resultados experimentales fueron ajustados a cada uno de los modelos Dosis Respuesta, Yoon-Nelson, Thomas y BDST se muestran en la Tabla 3, esto con el fin de describir el comportamiento de la columna.

**Tabla 3.** Parámetros de ajuste a modelos de adsorción en sistema continuo.

Modelo	Parámetros	Valores
BDST	$N_{BDST}$ (mg/L)	9.151
	$K_{BDST}$ (L/mg.h)	9.151
	$V$ (cm/h)	0.020
	$R^2$	0.466
Thomas	$k_{Th}$ (mL/min.mg)	0.040
	$q_{th}$ (mg/g)	30.67
	$R^2$	0.599
Dosis Respuesta	$q_{D-R}$ (mg/g)	4.080
	$A$	0.203
	$R^2$	0.139
Yoon-Nelson	$k_{Y-N}$ (1/min)	0.0048
	$R^2$	0.612

Uno de los modelos más ampliamente reportados para la predicción de curvas de avance en columnas de lecho fijo es el modelo de Thomas. Este modelo asume el flujo del tapón a lo largo del lecho fijo mientras descuida la dispersión axial en la columna. También considera la cinética de Langmuir de adsorción-desorción y considera que la fuerza impulsora se rige por una cinética reversible de segundo orden; no obstante,  $q_0$  y  $k_T$  se tratan como parámetros empíricos que se estiman ajustando el modelo a datos experimentales, y es capaz de ajustar curvas de ruptura en forma de S o sigmoidales [46]. De otra parte, el modelo de Yoon-Nelson supone que la tasa de disminución en la probabilidad de adsorción de cada molécula de adsorbato es proporcional a la probabilidad del avance de adsorbato en el adsorbente [47]. De acuerdo al coeficiente de correlación ( $R^2$ ) se estableció el modelo que mejor ajusta los datos es el de Thomas y Yoon-Nelson describen moderadamente los datos experimentales por un ajuste similar de 0.599 y 0.612 respectivamente, mientras que los otros 2 modelos estuvieron más alejados, por lo que resulta sugiere que para el escalamiento de éste tipo de procesos se trabaje en el desarrollo de un modelo propio [48]. Los valores calculados de las capacidades máximas de adsorción del lecho ( $q_0$ ), fueron similares para ambos modelos y relativamente cercanos al valor obtenido experimentalmente. De acuerdo con la literatura, para la altura de lecho evaluada (81.49 mm), los fenómenos de dispersión axial aumentan durante el proceso de transferencia de masa lo que incrementa la difusividad de los iones en el lecho, por lo que los iones tienen el tiempo suficiente para difundirse en el adsorbente debido a la alta disponibilidad de sitios activos [49-50].

#### **IV. CONCLUSIONES**

De los resultados se establece que la biomasa residual de almidón de plátano es un material eficiente para la remoción de Cr (VI) en solución acuosa y que son los grupos funcionales hidroxilo y metilo los que participan principalmente en tal remoción; el SEM y EDS muestran que el proceso está controlado por interacciones electrostáticas entre el metal y los centros activos del adsorbente. Además que la temperatura y la altura de lecho presentan un efecto significativo

proporcional en la adsorción metálica en sistema continuo, encontrándose al aplicar la RSM que las condiciones óptimas de operación son 81,49 mm de altura de lecho y de 68°C.

### **AGRADECIMIENTOS**

Los autores agradecen a la Universidad de Cartagena por el apoyo para desarrollar esta investigación, laboratorios, software y tiempo de los profesores investigadores. Así mismo, a COLCIENCIAS por su patrocinio a Erika Ruiz Paternina a través del programa Jóvenes Investigadores.

### **CONTRIBUCIÓN DE LOS AUTORES**

Villabona Ortiz diseño, construcción y optimización del equipo de adsorción en continuo. Edición y traducción del manuscrito al inglés. Tejada-Tovar realizó la reparación de biomásas, caracterización y análisis de muestras del adsorbente antes y después de la adsorción (FTIR, SEM y EDS). Ruiz-Paternina se encargó de la formulación del diseño de experimentos, supervisión, proceso experimental y redacción del manuscrito en español. Frías-Gonzalez realizó la obtención de datos en el laboratorio, tratamiento estadístico de los datos, curva de ruptura y ajuste a modelos. Blanco-García ayudo en la obtención de datos en el laboratorio, tratamiento estadístico de los datos, curva de ruptura y ajuste a modelos.

### **FINANCIACIÓN**

La Universidad de Cartagena participa con una contraparte en especie al proyecto: "Aprovechamiento de residuos agrícolas y agroindustriales del departamento de bolívar para la bioadsorción de cromo y níquel contenido en aguas contaminadas por la actividad de las microempresas de cromado y niquelado de la ciudad de Cartagena".

### **REFERENCIAS**

- [1] M. O. Borna, M. Pirsaeheb, M. V. Niri, R. K. Mashizie, B. Kakavandi, M. R. Zare, and A. Asadi, "Batch and column studies for the adsorption of chromium(VI) on low-cost Hibiscus Cannabinus kenaf, a green adsorbent," *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 68, pp. 80-89, 2016.

<https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.09.022>

- [2] C. Tejada-Tovar, Á. Villabona-Ortiz, and M. Jiménez-Villadiego, "Remoción de cromo hexavalente sobre residuos de cacao pretratados químicamente," *Revista U.D.C.A. Actualidad & Divulgación Científica*, vol. 10 (1), pp. 139-147, 2017. <https://doi.org/10.31910/rudca.v20.n1.2017.71>
- [3] C. Tejada-Tovar, A. Villabona-Ortiz, and E. Ruiz-Paternina, "Cinética de adsorción de Cr (VI) usando biomásas residuales modificadas químicamente en sistemas por lotes y continuo," *Revista Ion*, vol. 28 (1), pp. 29-41, 2015.
- [4] M. Manjuladevi, R. Anitha, and S. Manonmani, "Kinetic study on adsorption of Cr (VI), Ni (II), Cd (II) and Pb (II) ions from aqueous solutions using activated carbon prepared from Cucumis melo peel," *Applied Water Science*, vol. 8, e36, 2018. <https://doi.org/10.1007/s13201-018-0674-1>
- [5] Ş. Parlayici and E. Pehlivan, "Comparative study of Cr (VI) removal by bio-waste adsorbents: equilibrium, kinetics, and thermodynamic," *Journal of Analytical Science and Technology*, vol. 10, e15, 2019. <https://doi.org/10.1186/s40543-019-0175-3>
- [6] D. L. Gómez-Aguilar, J. P. Rodríguez-Miranda, J. A. Esteban-Muñoz, and J. F. Betancur, "Coffee Pulp: A Sustainable Alternative Removal of Cr (VI) in Wastewaters. Processes," *Processes*, vol. 7 (7), e403, 2019. <https://doi.org/10.3390/pr7070403>
- [7] M. Akram, H. N. Bhatti, M. Iqbal, S. Noreen, and S. Sadaf, "Biocomposite efficiency for Cr(VI) adsorption: Kinetic, equilibrium and thermodynamics studies," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 5 (1), pp. 400-411, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.12.002>
- [8] A. Abdolali, H. H. Ngo, W. Guo, J. L. Zhou, J. Zhang, S. Liang, S. W. Chang, D. D. Nguyen, Y. Liu, "Application of a breakthrough biosorbent for removing heavy metals from synthetic and real wastewaters in a lab-scale continuous fixed-bed column," *Bioresource Technology*, vol. 229, pp. 78-87, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.01.016>
- [9] Y. Yi, J. Lv, Y. Liu, and G. Wu, "Synthesis and application of modified Litchi peel for removal of hexavalent chromium from aqueous solutions," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 225, pp. 28-33, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.10.140>
- [10] A. Kumar, A. Balouch, A. A. Pathan, A. M. Mahar, M. S. Jagirani, F. A. Mustafai, M. Zubair, B. Laghari, and P. Panah, "Remediation techniques applied for aqueous system contaminated by toxic Chromium and Nickel ion," *Geology, Ecology, and Landscapes*, vol. 1 (2), pp. 143-153, 2017. <https://doi.org/10.1080/24749508.2017.1332860>
- [11] M. Nigam, S. Rajoriya, S. R. Singh, and P. Kumar, "Adsorption of Cr (VI) Ion from Tannery Wastewater on Tea Waste: Kinetics, Equilibrium and Thermodynamics Studies," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 7 (3), e103188, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103188>
- [12] R. M. Naik, S. Ratan, and I. Singh, "Use of orange peel as an adsorbent for the removal of Cr (VI) from its aqueous solution," *Indian Journal of Chemical Technology*, vol. 25 (3), pp. 300-305, 2018.
- [13] N. K. Mondal, A. Samanta, S. Chakraborty, and W. A. Shaikh, "Enhanced chromium (VI) removal using banana peel dust: isotherms, kinetics and thermodynamics study," *Sustainable Water Resources Management*, vol. 4, pp. 489-497, 2017. <https://doi.org/10.1007/s40899-017-0130-7>
- [14] O. M. Rodríguez-Narvaez, J. M. Peralta-Hernandez, A. Goonetilleke, and E. R. Bandala, "Treatment technologies for emerging contaminants in water: A review," *Chemical Engineering Journal*, vol. 323, pp. 361-380, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.04.106>
- [15] A. Villabona-Ortiz, C. Tejada-Tovar, and R. Ortega-Toro, "Modelling of the adsorption kinetics of

- Chromium (VI) using waste biomaterials," *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, vol. 19 (1), pp. 401-408, 2019. <https://doi.org/10.24275/rmiq/1A650>
- [16] F. K. Al-Jubory, I. M. Mujtaba, and A. S. Abbas, "Preparation and characterization of biodegradable crosslinked starch ester as adsorbent," *AIP Conference Proceedings*, vol. 2213, e020165, 2020. <https://doi.org/10.1063/5.0000170>
- [17] J. C. Lucas, V. D. Quintero, and C. A. C. Valencia, "Caracterización de harina y almidón obtenidos a partir de plátano guineo AAAea (*Musa sapientum* L.)," *Acta Agronómica*, vol. 62 (2), pp. 83-96, 2013.
- [18] B. C. Maniglia, and D. R. Tapia-Blácido, "Isolation and characterization of starch from babassu mesocarp," *Food Hydrocolloids*, vol. 55, pp. 47-55, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2015.11.001>
- [19] C. Tejada-Tovar, A. Herrera-Barros, and A. Villabona-Ortiz, "Assessment of Chemically Modified Lignocellulose Waste for the Adsorption of Cr (VI)," *Revista Facultad de Ingeniería*, vol. 29 (54), e10298, 2020. <https://doi.org/10.19053/01211129.v29.n54.2020.10298>
- [20] X. Luo, Y. Cai, L. Liu, and J. Zeng, "Cr (VI) adsorption performance and mechanism of an effective activated carbon prepared from bagasse with a one-step pyrolysis and ZnCl<sub>2</sub> activation method," *Cellulose*, vol. 26, pp. 4921-4934, 2019. <https://doi.org/10.1007/s10570-019-02418-9>
- [21] C. Tejada-Tovar, A. Gonzalez-Delgado, and A. Villabona-Ortiz, "Characterization of Residual Biomasses and Its Application for the Removal of Lead Ions from Aqueous Solution," *Applied Sciences*, vol. 9 (21), e4486, 2019. <https://doi.org/10.3390/app9214486>
- [22] J. Long, X. Huang, X. Fan, Y. Peng, and J. Xia, "Effective adsorption of nickel (II) with *Ulva lactuca* dried biomass: isotherms, kinetics and mechanisms," *Water Science & Technology*, vol. 78 (1), pp. 156-164, 2018. <https://doi.org/10.2166/wst.2018.253>
- [23] S. M. Batagarawa and A. K. Ajibola, "Comparative evaluation for the adsorption of toxic heavy metals on to millet, corn and rice husks as adsorbents," *Journal of Analytical & Pharmaceutical Research*, vol. 8 (3), pp. 119-125, 2019. <https://doi.org/10.15406/japlr.2019.08.00325>
- [24] L. A. Romero-Cano, H. García-Rosero, L. V. Gonzalez-Gutierrez, L. A. Baldenegro-Pérez, and F. Carrasco-Marín, "Functionalized adsorbents prepared from fruit peels: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies for copper adsorption in aqueous solution," *Journal of Cleaner Production*, vol. 162, pp. 195-204, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.06.032>
- [25] E. Rodrigues, O. Almeida, H. Brasil, D. Moraes, and M. A. L. Reis, "Adsorption of chromium (VI) on hydrotalcite-hydroxyapatite material doped with carbon nanotubes: Equilibrium, kinetic and thermodynamic study," *Applied Clay Science*, vol. 172, pp. 57-64, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.02.018>
- [26] N. M. A. Al-Lagtah, A. H. Al-Muhtaseb, M. N. M. Ahmad, and Y. Salameh, "Chemical and physical characteristics of optimal synthesised activated carbons from grass-derived sulfonated lignin versus commercial activated carbons," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 225, pp. 504-514, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.01.043>
- [27] N. A. Medellín-Castillo, M. G. Hernández-Ramírez, J. J. Salazar-Rábago, G. J. Labrada-Delgado, and A. Aragón-Piña, "Bioadsorción de Plomo (II) presente en solución acuosa sobre residuos de fibras naturales procedentes de la industria ixtlera (*Agave lechuguilla* Torr. y *Yucca carnerosana* (Trel.) McKelvey)," *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, vol. 33 (2), pp. 269-280, 2017. <https://doi.org/10.20937/rica.2017.33.02.08>
- [28] Y. Chen, D. An, S. Sun, J. Gao, and L. Qian, "Reduction and removal of chromium VI in water by

- powdered activated carbon," *Materials*, vol. 11 (2), e269, 2018. <https://doi.org/10.3390/ma11020269>
- [29] W. Cherdchoo, S. Nithettham, and J. Charoenpanich, "Removal of Cr(VI) from synthetic wastewater by adsorption onto coffee ground and mixed waste tea," *Chemosphere*, vol. 221, pp. 758-767, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.01.100>
- [30] C. Lin, W. Luo, T. Luo, Q. Zhou, H. Li, and L. Jing, "A study on adsorption of Cr (VI) by modified rice straw: Characteristics, performances and mechanism," *Journal of Cleaner Production*, vol. 196, pp. 626-634, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.05.279>
- [31] Q. Gao, J. Hua, R. Li, Z. Xing, L. Panga, M. Zhang, L. Xu, G. Wu, "Radiation-induced graft polymerization for the preparation of a highly efficient UHMWPE fibrous adsorbent for Cr(VI) removal," *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 130, pp. 92-102, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2016.08.004>
- [32] I. A. Aguayo-Villarreal, A. Bonilla-Petriciolet, and R. Muñoz-Valencia, "Preparation of activated carbons from pecan nutshell and their application in the antagonistic adsorption of heavy metal ions," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 230, pp. 686-695, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.01.039>
- [33] H. N. Tran, D. T. Nguyen, G. T. Le, F. Tomul, E. C. Lima, S. H. Woo, A. K. Sarmah, H. Q. Nguyen, P. T. Nguyen, D. D. Nguyen, T. V. Nguyen, S. Vigneswaran, D. N. Vo, and H. P. Chao, "Adsorption mechanism of hexavalent chromium onto layered double hydroxides-based adsorbents: A systematic in-depth review," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 373, pp. 258-270, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.03.018>
- [34] M. C. Corral-Escárcega, M. G. Ruiz-Gutiérrez, A. Quintero-Ramos, C. O. Meléndez-Pizarro, D. Lardizabal-Gutiérrez, and K. Campos-Venegas, "Use of biomass-derived from pecan nut husks (*Carya illinoensis*) for chromium removal from aqueous solutions. column modeling and adsorption kinetics studies," *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, vol. 16 (3), pp. 939-953, 2017.
- [35] L. Zhou, Y. Liu, S. Liu, Y. Yin, G. Zeng, X. Tan, X. Hu, X. Hu, L. Jiang, Y. Ding, S. Liu, and X. Huang, "Investigation of the adsorption-reduction mechanisms of hexavalent chromium by ramie biochars of different pyrolytic temperatures," *Bioresource Technology*, vol. 218, pp. 351-359, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.06.102>
- [36] C. Tejada-Tovar, Á. Villabona-Ortiz, J. Paternina-Cuesta, V. Caballero-Romero, and C. Granados-Conde, "Optimización de parámetros para la construcción de la curva de ruptura en la adsorción de Cr(VI) sobre cáscara de cacao," *Revista U.D.C.A. Actualidad & Divulgación Científica*, vol. 21 (1), pp. 167-177, 2018. <https://doi.org/10.31910/rudca.v21.n1.2018.675>
- [37] C. Tejada-Tovar, A. Villabona-Ortiz, A. Cabarcas, C. Benitez, and D. Acevedo, "Optimization of variables in fixed-bed column using the response surface methodology," *Contemporary Engineering Sciences*, vol. 11 (23), pp. 1121-1133, 2018. <https://doi.org/10.12988/ces.2018.83101>
- [38] H. Haroon, T. Ashfaq, S. Mubashar, H. Gardazi, T. A. Sherazi, M. Ali, N. Rashid, and M. Bilal, "Equilibrium kinetic and thermodynamic studies of Cr(VI) adsorption onto a novel adsorbent of Eucalyptus camaldulensis waste: Batch and column reactors," *Korean Journal of Chemical Engineering*, vol. 33, pp. 2898-2907, 2016. <https://doi.org/10.1007/s11814-016-0160-0>
- [39] P. S. Blanes, M. E. Bordoni, J. C. González, S. I. García, A. M. Atria, L. F. Sala, and S. E. Bellú, "Application of soy hull biomass in removal of Cr(VI) from contaminated waters. Kinetic, thermodynamic and continuous sorption studies," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 4 (1), pp. 516-526, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.12.008>
- [40] V. Manirethan, N. Gupta, R. M. Balakrishnan, and K. Raval, "Batch and continuous studies on the

- removal of heavy metals from aqueous solution using biosynthesised melanin-coated PVDF membranes,” *Environmental Science and Pollution Research*, 2019. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-06310-8>
- [41] V. Manirethan, K. Raval, R. Rajan, H. Thaira, and R. M. Balakrishnan, “Kinetic and thermodynamic studies on the adsorption of heavy metals from aqueous solution by melanin nanopigment obtained from marine source: *Pseudomonas stutzeri*,” *Journal of Environmental Management*, vol. 214, pp. 315-324, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.02.084>
- [42] A. Mishra, B. Dutt, and A. Kumar, “Packed-bed column biosorption of chromium (VI) and nickel (II) onto Fenton modified *Hydrilla verticillata* dried biomass,” *Ecotoxicology and Environmental Safety*, vol. 132, pp. 420-428, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2016.06.026>
- [43] S. Rangabhashiyam, and P. Balasubramanian, “Performance of novel biosorbents prepared using native and NaOH treated *Peltophorum pterocarpum* fruit shells for the removal of malachite green,” *Bioresource Technology Reports*, vol. 3, pp. 75-81, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2018.06.004>
- [44] J. L. Gong, Y.-L. Zhang, Y. Jiang, G.-M. Zeng, Z.-H. Cui, K. Liu, C.-H. Deng, Q.-Y. Niu, J.-H. Deng, and S.-Y. Huan, “Continuous adsorption of Pb(II) and methylene blue by engineered graphite oxide coated sand in fixed-bed column,” *Applied Surface Science*, vol. 330, pp. 148-157, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.11.068>
- [45] S. Rangabhashiyam, and N. Selvaraju, “Adsorptive remediation of hexavalent chromium from synthetic wastewater by a natural and ZnCl<sub>2</sub> activated *Sterculia guttata* shell,” *Journal of Molecular Liquids*, vol. 207, pp. 39-49, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.03.018>
- [46] K. H. Chu, “Breakthrough curve analysis by simplistic models of fixed bed adsorption: In defense of the century-old Bohart-Adams model,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 380, e122513, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122513>
- [47] N. Nordin, N. A. A. Asmadi, M. K. Manikam, A. A. Halim, M. M. Hanafiah, and S. N. Hurairah, “Removal of Hexavalent Chromium from Aqueous Solution by Adsorption on Palm Oil Fuel Ash (POFA),” *Journal of Geoscience and Environment Protection*, vol. 8 (2), pp. 112-127, 2020. <https://doi.org/10.4236/gep.2020.82008>
- [48] S. Muthusaravanan, N. Sivarajasekar, J. S. Vivek, T. Paramasivan, M. Naushad, J. Prakashmaran, V. Gayathri, and O. K. Al-Duaij, “Phytoremediation of heavy metals: mechanisms, methods and enhancements,” *Environmental Chemistry Letters*, vol. 16, pp. 1339-1359, 2018. <https://doi.org/10.1007/s10311-018-0762-3>
- [49] A. L. Arim, K. Neves, M. J. Quina, and L. M. Gando-Ferreira, “Experimental and mathematical modelling of Cr(III) sorption in fixed-bed column using modified pine bark,” *Journal of Cleaner Production*, vol. 183 (3), pp. 272-281, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.02.094>
- [50] M. Banerjee, N. Bar, R. K. Basu, and S. K. Das, “Removal of Cr(VI) from Its Aqueous Solution Using Green Adsorbent Pistachio Shell: a Fixed Bed Column Study and GA-ANN Modeling,” *Water Conservation Science and Engineering*, vol. 3, pp. 19-31, 2018. <https://doi.org/10.1007/s41101-017-0039-x>