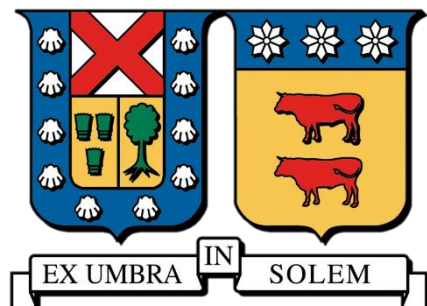


UNIVERSIDAD TÉCNICA FEDERICO SANTA MARÍA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y AMBIENTAL



ESTUDIO DE LA REMOCIÓN DE METALES PESADOS
MEDIANTE BIOSORCIÓN EN COLUMNA DE LECHO FIJO
UTILIZANDO BIOSORBENTE VEGETAL

IGNACIO ARTURO MALDINI SANHUEZA
MEMORIA DE TITULACIÓN PARA OPTAR AL TÍTULO DE
INGENIERO CIVIL QUÍMICO

Profesor Guía
Correferente

Dr. Henrik Hansen
MsC. Claudia Gutiérrez

Junio 2026

CONSTANCIA DE VALIDACIÓN Y CONFIDENCIALIDAD DE MONOGRAFÍA A REPOSITORIO ACADÉMICO

1.- IDENTIFICACIÓN DEL TRABAJO ACADÉMICO

Tipo de monografía (marcar una opción): ☒ Memoria o trabajo de título ☐ Tesis de Postgrado

Título del trabajo: Estudio de la remoción de metales pesados mediante biosorción en columna de lecho fijo utilizando biosorbente vegetal.

Nombre del candidato(a): Ignacio Arturo Maldini Sanhueza

Carrera / Grado: Ingeniería Civil Química

Campus: Casa Central Valparaíso Departamento: Ingeniería Química y Ambiental

2.- VALIDACIÓN DEL PROFESOR GUÍA/DIRECTOR DE TESIS

Yo, Henrik Hansen, en mi calidad de profesor(a) guía/director(a) del trabajo académico mencionado anteriormente **DEJO CONSTANCIA** que:

- He revisado esta versión del documento y corresponde a la versión final aprobada del trabajo.
- El trabajo cumple con los requisitos académicos y de formato establecidos por la institución.

3.- EVALUACIÓN DE CONFIDENCIALIDAD POR PROPIEDAD INDUSTRIAL (marcar una opción)

☒ El trabajo **NO contiene** información que amerite confidencialidad y puede ser publicado de inmediato en repositorio con acceso abierto.

☐ El trabajo **CONTIENE** información con potenciales implicancias de propiedad industrial o intelectual y requiere un periodo de confidencialidad (**embargo**) por (**marcar una opción**):

☐ 6 meses ☐ 12 meses ☐ 2 años ☐ 3 años ☐ 5 años ☐ 10 años

Fundamentación de la necesidad de confidencialidad (obligatorio si se solicita embargo):

4.- FIRMAS

Profesor(a) guía o director(a) de memoria o tesis:

Fecha: 08.07.2026 Firma: 

Estudiante o Candidato(a):

Fecha: 08.07.2026 Firma: 

Este formulario debe ser insertado como página 2 de la memoria o tesis, completado y firmado por estudiante y profesor(a) antes de la entrega en portal PRISMA de Biblioteca USM.

Resumen

La contaminación de aguas por metales pesados constituye un problema ambiental relevante debido a su persistencia, toxicidad y capacidad de acumulación en los ecosistemas. Entre estos contaminantes, el cobre destaca por su amplia presencia en efluentes industriales y mineros. En este contexto, la biosorción mediante biomasa vegetal surge como una alternativa sostenible y de bajo costo para la remoción de metales desde soluciones acuosas. El presente trabajo evalúa la remoción de Cu^{2+} utilizando *Haplopappus baylahuen* como biosorbente en un sistema continuo de columna de lecho fijo. Se estudia el efecto de la concentración inicial de cobre (100 y 200 mg/L), la altura de lecho (10 y 15 cm) y el tamaño de partícula del biosorbente (425–850, 850–2000 y 2000–4000 μm). El desempeño del sistema es evaluado mediante curvas de ruptura, porcentaje de remoción y capacidad de biosorción, mientras que los modelos de Adams-Bohart, Thomas, Yoon-Nelson y Dose-Response son utilizados para describir el comportamiento dinámico de la columna.

Los resultados demuestran que el tamaño de partícula es la variable operacional con mayor influencia sobre el desempeño del sistema. La disminución del tamaño de partícula permite aumentar los porcentajes de remoción desde valores cercanos a 44–50 % para partículas de 2000–4000 μm hasta remociones superiores a 90 % para partículas de 425–850 μm . El mejor desempeño experimental se obtiene para tamaños de partícula entre 425 y 850 μm , alcanzándose porcentajes de remoción de hasta 93,8 %. Por otra parte, el aumento de la altura de lecho tiende a mejorar la eficiencia de remoción al incrementar la cantidad de sitios activos disponibles y el tiempo de residencia dentro de la columna, aunque su efecto sobre la capacidad específica de biosorción es menos consistente.

Respecto a la concentración inicial, su influencia depende de las condiciones de operación. En sistemas con partículas pequeñas, el aumento de la concentración desde 100 hasta 200 [mg/L] produce cambios menores en la remoción, manteniéndose valores cercanos al 91–94%. En cambio, para tamaños de partícula mayores se observan diferencias más significativas asociadas a limitaciones de transferencia de masa.

Las capacidades de biosorción obtenidas en columna oscilan entre 2,01 y 5,55 [mg/g]. Los modelos de Adams-Bohart, Thomas, Yoon-Nelson y Dose-Response permiten describir satisfactoriamente el comportamiento experimental de las curvas de ruptura.

Agradecimientos

A mis profesores guía y correferentes, por su disposición a recibirme en el laboratorio, enseñarme y motivarme durante todo este proceso como alumno memorista.

Al profesor Henrik, que me recibió gentilmente para ser su alumno y no ha hecho otra cosa más que darme confianza y respeto.

A la profesora Andrea, ella me enseñó también en mi primer día en el laboratorio y estuvo (y se mantuvo) atenta a cualquier cosa que necesitara en el laboratorio. Fue de mucha ayuda cuando faltaba ácido para hacer las digestiones.

A Claudia, que con mucha amabilidad estuvo conmigo en este estudio en todo momento, siempre con mucha disposición a ayudar a cualquiera que lo necesitara. No solo fue creativa, sino que también muy profesional. Mantuvimos muchas reuniones y en cada una de ellas reconoció mi trabajo, me animó a seguir adelante y contestó a todas mis dudas.

A Ana González, quien realizaba los análisis de muestra por AAS y sin demora me entregó tantos resultados. Muy amable y gentil.

Agradezco profundamente a mi familia, amigos y quienes me han acompañado en esta etapa universitaria.

A mis padres, que me ayudaron a que estudiara y sacara una carrera profesional, en cierto modo, uno solo es la consecuencia de lo que otros forjaron de uno.

A mi pareja, Domi. Enamorarme es lo mejor que me pasó en la universidad.

A Yoni, El mejor gatito que se acurrucó en mis piernas para escribir esta memoria.

Y a mis amigos, quienes les contaré los dimes y diretes de cómo fue esta etapa de ser memorista y prontamente, Ingeniero Civil Químico.

Este estudio se pudo realizar gracias al apoyo económico del proyecto "Proyectos Internos USM 2025 PI_LIR_25_02".

Contenido

1.	Introducción.....	1
2.	Objetivos.....	3
3.	Antecedentes.....	4
3.1	Metales pesados.....	4
3.1.1	Cobre	4
3.2	Normativa Ambiental	5
3.3	Tratamientos de Residuos Industriales Líquidos con metales pesados	7
3.4	Biosorción.....	7
3.5	Mecanismos de biosorción	9
3.5.1	Intercambio iónico.....	9
3.5.2	Complejación.....	9
3.5.3	Quelación.....	9
3.5.4	Adsorción física.....	10
3.5.5	Micro-precipitación	10
3.6	Biosorbentes estudiados y su clasificación.....	10
3.6.1	Biomasa microbiana:	10
3.6.2	Biomasa lignocelulósica.....	11
3.6.3	Según modificación fisicoquímica	11
3.6.4	Biosorbentes reportados para la remoción de Cu ²⁺	11
3.7	<i>Haplopappus baylahuen</i> como biosorbente vegetal.....	12
3.8	Factores que afectan la biosorción.....	15
3.8.1	Efecto de dosis de biosorbente	15
3.8.2	Efecto del pH y especiación del metal.....	16
3.8.3	Efecto del tamaño de partícula	16

3.8.4	Efecto del tiempo de contacto	16
3.8.5	Efecto de la concentración inicial.....	17
3.8.6	Efecto de la fuerza iónica	17
3.8.7	Efecto de la temperatura	18
3.9	Desafíos de procesos de biosorción.....	18
3.10	Modelación	19
3.10.1	Capacidad de retención del biosorbente	19
3.11	Modelos dinámicos en columnas de lecho fijo.....	21
3.11.1	Modelo de Thomas	21
3.11.2	Modelo de Adams Bohart	21
3.11.3	Modelo de Yoon-Nelson	22
3.11.4	Modelo de Dose-Response	23
3.12	Análisis estadístico y evaluación del ajuste de modelos	23
3.12.1	Coeficiente de determinación (R^2)	24
3.12.2	Coeficiente de determinación ajustado (R^2 ajustado).....	24
3.12.3	Suma de errores al cuadrado (SSE)	25
3.12.4	Error cuadrático medio de la raíz (RMSE).....	25
3.13	Sistemas Batch y sistemas de columna con flujo continuo	26
4.	Metodología.....	27
4.1	Materiales, equipos y reactivos	27
4.1.1	Materiales	27
4.1.2	Equipos	28
4.1.3	Reactivos	29
4.2	Preparación del biosorbente.....	29
4.2.1	Molienda y Tamizado	29

4.2.2	Clasificación por tamaño de partícula	30
4.3	Preparación de la solución sintética.....	31
4.3.1	Solución de cobre	31
4.3.2	Solución para ajustar el pH.....	31
4.4	Diseño experimental en columna de lecho fijo	31
4.5	Análisis de las muestras.....	34
5.	Resultados.....	36
5.1	Ensayos preliminares (screening).....	36
5.2	Diseño experimental principal.....	36
6.	Análisis de resultados	38
6.1	Influencia del tamaño de partícula.....	38
6.1.1	$C_o = 100 \text{ mg/L}$ y $h = 10 \text{ cm}$	38
6.1.2	$C_o = 100 \text{ mg/L}$ y $h = 15 \text{ cm}$	40
6.1.3	$C_o = 200 \text{ mg/L}$ y $h = 10 \text{ cm}$	43
6.1.4	$C_o = 200 \text{ mg/L}$ y $h = 15 \text{ cm}$	45
6.2	Influencia de la altura de lecho.....	46
6.2.1	$C_o = 100 \text{ mg/L}$ y tamaño de partícula = $425\text{-}850 \text{ }\mu\text{m}$	47
6.2.2	$C_o = 100 \text{ mg/L}$ y tamaño de partícula = $850\text{-}2000 \text{ }\mu\text{m}$	48
6.2.3	$C_o = 100 \text{ mg/L}$ y tamaño de partícula = $2000\text{-}4000 \text{ }\mu\text{m}$	50
6.2.4	$C_o = 200 \text{ mg/L}$ y tamaño de partícula = $425\text{-}850 \text{ }\mu\text{m}$	52
6.2.5	$C_o = 200 \text{ mg/L}$ y tamaño de partícula = $850\text{-}2000 \text{ }\mu\text{m}$	53
6.2.6	$C_o = 200 \text{ mg/L}$ y tamaño de partícula = $2000\text{-}4000 \text{ }\mu\text{m}$	55
6.3	Influencia de la concentración inicial	56
6.3.1	$h = 10 \text{ cm}$ y tamaño de partícula = $425\text{-}850 \text{ }\mu\text{m}$	56
6.3.2	$h = 10 \text{ cm}$ y tamaño de partícula = $850\text{-}2000 \text{ }\mu\text{m}$	58

6.3.3	h = 10 cm y tamaño de partícula = 2000-4000 μm	60
6.3.4	h = 15 cm y tamaño de partícula = 425-850 μm	61
6.3.5	h = 15 cm y tamaño de partícula = 2000-4000 μm	63
6.4	Ajuste de curvas a modelos	65
6.4.1	Ajuste de curvas de ruptura para el ensayo E9	66
6.4.2	Ajuste de curvas de ruptura para el ensayo E10	68
6.4.3	Ajuste de curvas de ruptura para el ensayo E11	71
7.	Conclusiones y recomendaciones	74
8.	Referencias	76
9.	Anexos	82
9.1	Masa de biosorbente utilizado por ensayo.....	82

Indice de Figuras

Figura 1 Ejemplo de biosorción de un intercambio de iones monovalentes (Na) con metal divalente (Me) en un grupo fosforilo. Captado de (Michalak y otros, 2013).....	9
Figura 2 Haplopappus baylahuen. En orden: a) formato de venta comercial. b) hojas de la planta. c) arbusto con sus flores.	¡Error! Marcador no definido.
Figura 3 Metabolitos aislados de extracto etanólico de Haplopappus multifolius. En orden numérico: (1) cumarina tipo esculetina, (2) cumarina tipo peniletina, (3) cumarina tipo geranil-cumarina, (4) flavonol tipo quercetina y (5) flavonol tipo isoramnetina. Recuperado de (Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas, 2005)	14
Figura 4 Metabolitos aislados del extracto etanólico de Haplopappus taeda. En orden numérico: Flavonoides: (6) sakuranetina, (7) metilaromadendrina, (8) 7-metileriodictol; Terpenoides: (9) taedol, (10) p-cumaroiloxi-a-terpineol, (11) p-cumaroiloxita cumaroiloxitaedol; dipertenos de tipo clerodano: (12), (13), (14) y (15). Recuperado de (Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas, 2005)	14
Figura 5 Molino de alta velocidad modelo FW200	30
Figura 6 Equipos de clasificación de tamaño: a) Tamis W.S TYLER N°20 b) Shaker orbital FINEPCR modelo SH30.....	31
Figura 7 Set experimental biosorción (elaboración propia)	33
Figura 8 Diagrama esquemático digestión y análisis por espectrometría de absorción atómica (elaboración propia).....	35
Figura 9 Curva de ruptura de ensayos E8, E9, E10 y E11 (elaboración propia)	40
Figura 10 Curvas de ruptura de ensayos E4, E5, E7y E12 (elaboración propia)	42
Figura 11 Curvas de ruptura de ensayos E2 y E13 (elaboración propia)	44
Figura 12 Curvas de ruptura de ensayos E14, E15 y E16 (elaboración propia).....	46
Figura 13 Curvas de ruptura de ensayos E7 y E8 (elaboración propia)	48
Figura 14 Curvas de ruptura de ensayos E5, E6, E9, E11 y E12 (elaboración propia)	49
Figura 15 Curvas de ruptura de ensayos E3, E4 y E10 (elaboración propia).....	51
Figura 16 Curvas de ruptura de ensayos E13 y E14 (elaboración propia)	53

Figura 17 Curvas de ruptura de ensayos E2 y E15 (elaboración propia)	54
Figura 18 Curvas de ruptura de ensayos E1 y E16 (elaboración propia)	56
Figura 19 Curvas de ruptura de ensayos E8 y E13 (elaboración propia)	58
Figura 20 Curvas de ruptura de ensayos E2 y E11 (elaboración propia)	59
Figura 21 Curvas de ruptura de ensayos E1 y E10 (elaboración propia)	61
Figura 22 Curvas de ruptura de ensayos E7 y E14 (elaboración propia)	63
Figura 23 Curvas de ruptura de ensayos E4 y E16 (elaboración propia)	65
Figura 24 Ajuste de curvas de ruptura para el ensayo E9.....	68
Figura 25 Ajuste de curvas de ruptura para el ensayo E10.....	70
Figura 26 Ajuste de curvas de ruptura para el ensayo E11	72

Indice de Tablas

Tabla 1 Límites máximos permitidos de cobre para descargas de RILEs (elaboración propia)	6
Tabla 2 Normas de calidad de aguas establecidos por NCh 409/1 y NCh1333 (elaboración propia)	6
Tabla 3 Tabla resumen de tratamiento para RILEs con contenido de metales pesados (Pabón y otros, 2020) (elaboración propia)	7
Tabla 4 Capacidades de biosorción para Cu^{2+} obtenidos por algunos biosorbentes, mg/g (elaboración propia)	12
Tabla 5 Materiales a utilizar en el procedimiento experimental	27
Tabla 6 Equipos a utilizar en el procedimiento experimental	28
Tabla 7 Reactivos utilizados en el procedimiento experimental	29
Tabla 8 Set de experimentos pertenecientes al screening experimental	32
Tabla 9 Set de ensayos realizados después del screening experimental	32
Tabla 10 Diseño de experimentos (screening) de biosorción de Cu^{2+} utilizando Haplopappus baylahuen	36
Tabla 11 Resultados generales de biosorción de Cu^{2+} utilizando Haplopappus baylahuen	37
Tabla 12 Resultados generales de biosorción de Cu^{2+} utilizando Haplopappus baylahuen (continuación)	37
Tabla 13 Porcentaje de remoción y capacidad de sorción qe de ensayos E8, E9, E10 y E11. (Q= 6 [mL/min], t operación = 2 [h], pH=4,0)	39
Tabla 14 Porcentaje de remoción y capacidad de sorción qe de ensayos E7, E12, E5 y E4 (Q= 6 [mL/min], t operación = 2 [h], pH=4,0)	41
Tabla 15 Porcentaje de remoción y capacidad de sorción qe de ensayos E2 y E13 (Q = 6 [mL/min], t operación = 2 [h], pH=4,0)	43
Tabla 16 Porcentaje de remoción y capacidad de sorción qe de ensayos E14, E15 y E16 (Q= 6 [mL/min], t operación = 2 [h], pH=4,0)	45
Tabla 17 Porcentaje de remoción y capacidad de sorción qe de ensayos E7 y E8 (Q = 6 [mL/min], t operación = 2 [h], pH=4,0)	47

Tabla 18 Porcentaje de remoción y capacidad de sorción qe de ensayos E5, E6, E9, E11 y E12 (Q= 6 [mL/min], t operación = 2 [h], pH=4,0)	49
Tabla 19 Porcentaje de remoción y capacidad de sorción qe de ensayos E3, E4 y E10 (Q= 6 [mL/min], t operación = 2 [h], pH=4,0).....	50
Tabla 20 Porcentaje de remoción y capacidad de sorción qe de ensayos E13 y E14 (Q= 6 [mL/min], t operación = 2 [h], pH=4,0).....	52
Tabla 21 Porcentaje de remoción y capacidad de sorción qe de ensayos E2 y E15 (Q= 6 [mL/min], t operación = 2 [h], pH=4,0).....	53
Tabla 22 Porcentaje de remoción y capacidad de sorción qe de ensayos E1 y E16 (Q= 6 [mL/min], t operación = 2 [h], pH=4,0).....	55
Tabla 23 Porcentaje de remoción y capacidad de sorción qe de ensayos E8 y E13 (Q= 6 [mL/min], t operación = 2 [h], pH=4,0).....	57
Tabla 24 Porcentaje de remoción y capacidad de sorción qe de ensayos E2 y E11 (Q= 6 [mL/min], t operación = 2 [h], pH=4,0).....	58
Tabla 25 Porcentaje de remoción y capacidad de sorción qe de ensayos E1 y E10 (Q= 6 [mL/min], t operación = 2 [h], pH=4,0).....	60
Tabla 26 Porcentaje de remoción y capacidad de sorción qe de ensayos E7 y E14 (Q= 6 [mL/min], t operación = 2 [h], pH=4,0).....	62
Tabla 27 Porcentaje de remoción y capacidad de sorción qe de ensayos E4 y E16 (Q= 6 [mL/min], t operación = 2 [h], pH=4,0).....	63
Tabla 28 Resumen resultados de modelos y parámetros para el ensayo E9.....	66
Tabla 29 Resumen resultados de modelos y parámetros para el ensayo E10.....	69
Tabla 30 Resumen resultados de modelos y parámetros para el ensayo E11	71
Tabla 31 Tabla de resultados. Masa de biosorbente utilizados por ensayo (elaboración propia)	82

Introducción

La contaminación por metales pesados constituye una de las problemáticas ambientales más relevantes a nivel mundial. Estos elementos, caracterizados por su toxicidad, persistencia y capacidad de bioacumulación, representan un riesgo significativo para la salud humana y los ecosistemas, incluso a bajas concentraciones. Se estima que hasta un 17% de las tierras agrícolas del planeta presentan contaminación por metales pesados, lo que repercute directamente en la seguridad alimentaria, la disponibilidad del agua y la calidad de la misma (Campbell, 2025). Asimismo, a nivel planetario aproximadamente 1.400 millones de personas viven en zonas donde los niveles de arsénico, cadmio, cobalto, cobre, níquel y plomo superan los umbrales seguros para los ecosistemas y la salud humana según un estudio internacional liderado por la Universidad de Tsinghua (SWI, 2025).

Esta situación global también se refleja en Chile, donde la contaminación por metales pesados está estrechamente vinculada al desarrollo de la minería, una de las principales actividades económicas del país. Investigaciones recientes entre la Universidad de Chile y la Universidad de Heidelberg revelan un aumento sostenido en la presencia de metales tóxicos en la Región de Antofagasta desde la década de 1990, correlacionado al auge minero y la expansión de faenas extractivas. El método analítico usado corresponde al estudio del polvo doméstico y anillos de árboles, el cual muestra que el impacto ambiental de la minería puede extenderse hasta 70 km alrededor de los yacimientos, evidenciando la necesidad de soluciones sostenibles para mitigar estos contaminantes (UChile, 2024).

En este contexto, entre los principales mecanismos de contaminación destaca la generación de drenaje ácido de mina (DAM), el cual moviliza metales hacia sistemas hídricos, afectando su calidad y provocando alteraciones en los ecosistemas acuáticos. Este fenómeno se genera por la oxidación de sulfuros metálicos (como la pirita) en presencia de oxígeno y agua, lo que produce soluciones ácidas con altas concentraciones de iones metálicos disueltos (Cu^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , entre otros). Dichos efluentes, al mezclarse con cursos de aguas naturales, pueden alterar el pH, afectar la biota acuática y generar procesos de bioacumulación difíciles de revertir. En zonas mineras, este tipo de contaminación también alcanza napas subterráneas y suelos adyacentes, contribuyendo a una contaminación persistente que amenaza a ecosistemas completos (SERNAGEOMIN, 2015).

Los residuos industriales líquidos (RILES) provenientes de actividades mineras y metalúrgicas, contienen concentraciones significativas de cobre y otros metales, lo que hace necesario su tratamiento previo a la descarga. Si bien existen tecnologías convencionales para la remoción de estos contaminantes, como la precipitación química, el intercambio iónico, la osmosis inversa y la electrodiálisis, estas presentan limitaciones asociadas a altos costos de operación, mantenimiento y generación de residuos secundarios (Fu & Wang, 2011).

Frente a estas limitaciones, la biosorción surge como una alternativa complementaria eficaz, económica y ambientalmente sostenible. Este proceso se basa en la capacidad de materiales biológicos inertes (biomasas vegetales, algas, hongos o residuos agrícolas) cuyos grupos funcionales superficiales (carboxilos, hidroxilos, aminas y fosfatos) presentan afinidad por los iones metálicos en la solución acuosa.

Estos grupos permiten la captura de metales mediante diversos mecanismos físico-químicos, entre los que destacan la interacción electrostática, complejación, quelación e intercambio iónico. Gracias a estas interacciones, los iones metálicos se fijan a la superficie del material sin necesidad de metabolismo celular y pueden posteriormente desorberse mediante la regeneración del biosorbente. Además de su bajo costo, la biosorción presenta ventajas como la regeneración del material biosorbente, ausencia de generaciones de lodos tóxicos y alta eficiencia en la captura de metales pesados incluso a bajas concentraciones (Volesky, *Detoxification of Metal-Bearing Effluents: Biosorption for the Next Century*, 2001).

En este contexto el presente estudio evalúa el desempeño del biosorbente vegetal *Haplopappus baylahuen* (baylahuén), especie nativa de Chile, para la remoción de iones Cu^{2+} desde soluciones acuosas mediante un sistema de columna de lecho fijo. El estudio busca aportar conocimientos sobre la cinética, capacidad de retención y condiciones operacionales óptimas de este material, proponiendo una alternativa sustentable para el tratamiento de RILES en zonas afectadas por la actividad minera. Este trabajo es realizado gracias al aporte de los Proyectos Internos USM 2025 PI_LIR_25_02.

Objetivos

Objetivo General:

Evaluar la eficiencia y la capacidad de biosorción de cobre desde residuos industriales líquidos sintéticos utilizando *Haplopappus baylahuen* como biosorbente, en un sistema continuo de columna de lecho fijo.

Objetivos Específicos:

- Evaluar el comportamiento dinámico de la biosorción de columna de lecho fijo al ajustar la operación de un sistema variando parámetros como altura del lecho, concentración inicial del metal en estudio y tamaño de partícula del biosorbente.
- Ajustar modelos matemáticos (Thomas, Yoon-Nelson, Dose Response) a las curvas de ruptura experimentales.

Antecedentes

3.1 Metales pesados

Los metales pesados son considerados, según la tabla periódica, como elementos químicos de alta densidad (mayor a 4 [g/cm³], con masa y peso atómico por encima de 20, y que presentan toxicidad en concentraciones bajas. Algunos de estos elementos son Aluminio (Al), Cobre (Cu), Hierro (Fe), Manganeseo (Mn), Cadmio (Cd), Mercurio (Hg), Plomo (Pb), entre otros (Duffus, 2002).

Dentro de los principales factores que contribuyen a la contaminación por metales pesados en los ecosistemas destacan las actividades provenientes del quehacer humano, en particular aquellas asociadas a los procesos de tipo minero y de fundición. Estas industrias generan residuos industriales líquidos (RILES) y emisiones atmosféricas que incorporan al ambiente iones metálicos como cobre, plomo, cadmio, cromo y níquel.

A nivel global, se tiene que la tasa de contaminación del agua puede rondar cerca de los 200 millones de metros cúbicos diarios (Nava-Ruiz & Mendez-Armenta, 2011). Este fenómeno genera un gran número de efectos adversos tanto en ecosistemas, ya que estos metales acaban depositados en los suelos transportados por los ríos, como también en la salud humana donde los efectos de la ingesta de aguas contaminadas pueden provocar diversas dolencias tales como erupciones cutáneas, malestar de estómago y úlceras, problemas respiratorios, debilitamiento del sistema inmune, daño en los riñones e hígado, cáncer de pulmón, afecciones cardíacas, óseas, testiculares y del sistema nervioso central y periférico o incluso la muerte. Asimismo, los metales no se degradan, sino que se acumulan y magnifican a lo largo de la cadena trófica (Nava-Ruiz & Mendez-Armenta, 2011).

3.1.1 Cobre

El cobre es un metal de transición presente de manera natural en la corteza terrestre, formando parte de los elementos químicos que constituyen la materia del planeta. Se encuentra ampliamente distribuido y participa activamente en diversos ciclos biogeoquímicos (Comisión Chilena del Cobre, 2002).

Desde el punto de vista biológico, el cobre es un elemento esencial para los seres vivos ya que interviene en múltiples procesos metabólicos. Su función principal está asociada a su

capacidad de participar en reacciones de transferencia de electrones, actuando como cofactor en enzimas para el funcionamiento celular. Sin embargo, esta esencialidad presenta un carácter dual: mientras concentraciones adecuadas son necesarias para la vida, niveles elevados puede generar efectos tóxicos, afectando procesos fisiológicos tanto en organismos acuáticos como terrestres (Comisión Chilena del Cobre, 2002).

En el medio ambiente, el cobre no se encuentra comúnmente en estado metálico puro sino formando parte de minerales y compuestos. Entre los principales minerales de cobre destacan la calcopirita (CuFeS_2), bornita (Cu_5FeS_4), calcosina (Cu_2S), cuprita (Cu_2O) y malaquita ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$), los cuales constituyen las principales fuentes naturales del metal. Estos minerales, mediante procesos geológicos y actividades antropogénicas como la minería, pueden liberar cobre hacia sistemas acuáticos y suelos (Asturnatura, 2024).

En sistemas acuáticos el cobre puede presentarse en diversas formas químicas dependiendo de las condiciones del medio, pero su forma predominante suele ser el ión Cu^{2+} (Falfushynska y otros, 2024). En contextos industriales puede estar formando compuestos tales como hidróxidos, carbonatos u óxidos, así como complejos con materia orgánica o especies como cianuros en ciertos efluentes industriales. Esta diversidad de formas determina su movilidad, biodisponibilidad y potencial toxicidad en el medio ambiente.

En Chile, la actividad minera constituye la principal fuente de generación de efluentes con contenido de cobre, debido a procesos como la flotación, lixiviación y electroobtención. Durante estas operaciones una fracción del cobre presente en el mineral puede pasar a soluciones acuosas, generando residuos líquidos industriales (RILES) con concentraciones variables de Cu^{2+} . Además, fenómenos como el drenaje ácido pueden movilizar cobre desde los relaves y botaderos hacia cuerpos de agua, incrementando así el riesgo de contaminación. En este contexto, se evidencia la alta movilidad del cobre entre fases sólidas y acuosas en suelos impactados por la actividad minera en Chile, donde se han reportado concentraciones hasta de 530 mg de Cu/kg de suelo. Estas concentraciones elevadas en suelos agrícolas y su ambiente circundante superan ampliamente niveles esperables y pueden llegar a ser críticas (Gregori y otros, 2003).

3.2 Normativa Ambiental

A nivel nacional las regulaciones sobre residuos industriales líquidos (RILes) establece límites de concentraciones de metales hacia cuerpos de agua.

La Tabla 1 describe los detalles de los decretos chilenos relativos a la descarga de RILes a cuerpos de agua.

Tabla 1 Límites máximos permitidos de cobre para descargas de RILes (elaboración propia)

Decreto	Detalle	Límite máximo permitido	
		Cobre [mg/L]	pH [-]
N°90/2000 (BCN, 2000)	Descarga de Riles a cuerpos de agua fluviales (sin dilución de receptor)	1,00	6,0-8,5
	Descarga de Riles a cuerpos de agua fluviales (con dilución de receptor)	3,0	6,0-8,5
	Descarga de Riles a cuerpos de agua lacustres	0,1	6,0-8,5
	Descarga de Riles a cuerpos de agua marinos dentro de la zona de protección litoral	1,0	6,0-9,0
	Descarga de Riles a cuerpos de agua marinos fuera de la zona de protección litoral	3,0	5,5-9,0
N°46/2002 (BCN, 2002)	Establecimiento emisor	1	-
	Descarga de RILes en condiciones de vulnerabilidad media	1	6,0-8,5
	Descarga de RILes en condiciones de vulnerabilidad baja	3	6,0-8,5
N°609/1998 (BCN, 1998)	Caracterización de aguas servidas domésticas correspondiente a 100 habitantes	1	6,0-8,0
	Descarga de RILes a redes de alcantarillado que no tengan planta de tratamiento	3	5,5-9,0
	Descarga de RILes a redes de alcantarillado que si tengan planta de tratamiento	3	5,5-9,0

Asimismo, los requisitos de calidad del agua para diferentes usos están regulados por las Normas Chilenas 409 (INN , 1984) y 1333 (INN, 1987).

Tabla 2 Normas de calidad de aguas establecidos por NCh 409/1 y NCh1333 (elaboración propia)

Parámetro	NCh409 (potable)	NCh1333 (riego)
Cobre (mg/L)	≤ 2,0	0,2
pH [-]	6,5 – 8,5	5,5-9,0

3.3 Tratamientos de Residuos Industriales Líquidos con metales pesados

La remoción de metales pesados constituye un desafío ambiental significativo, por lo que se han desarrollado diversas tecnologías para reducir su concentración en residuos líquidos, cumpliendo con las regulaciones ambientales y mitigando su impacto ecológico.

En la Tabla 3 se resumen los tratamientos existentes para aquellos RILes que contienen metales pesados.

Tabla 3 Tabla resumen de tratamiento para RILes con contenido de metales pesados (Pabón y otros, 2020) (elaboración propia)

Tecnología	Principio de operación	Metales de interés	Ventajas	Desventajas
Precipitación química	Formación de sustancias hidróxido/sulfuros insolubles. Técnica más utilizada.	Cu, Zn, Pb, Cd	Bajo costo de operación.	Generación de lodos, baja eficiencia a bajas concentraciones.
Intercambio iónico	Resinas o zeolitas intercambian iones metálicos.	Cu, Ni, Zn	Alta selectividad, alta eficiencia	Alto costo
Ósmosis inversa	Separación por exclusión de tamaño por membrana semipermeable de tamaño 0,1 nm-1 nm.	Amplio	Alta eficiencia	Alto costo, sujeto a ensuciamiento y formación de queque.
Electrodialisis	Migración iónica por campo eléctrico	Iones disueltos	Recuperación de metales	Alto costo, alta complejidad
Adsorción	Transferencia de masa mediante la fijación en superficie sólida mediante adsorbente usado.	Amplio (para carbón activado)	Bajo costo operacional, eficiente a bajas concentraciones	Alto costo del adsorbente

3.4 Biosorción

Este proceso es una subcategoría de la adsorción, por lo tanto, es la acumulación de especies presentes en una fase líquida en la superficie de un sólido. En este caso se utilizan materiales de origen biológico como matriz sólida (biomasa vegetal, algas, hongos, residuos agroindustriales). Estos adsorbentes se utilizan para la remoción de iones metálicos y no

metálicos desde efluentes líquidos los cuales pueden provenir de una amplia gama de procesos industriales, siguiendo así los principios de la adsorción (Volesky, 2007).

Desde el punto de vista fisicoquímico, la biosorción es un proceso heterogéneo que ocurre en la interfase sólido-líquido. Los solutos son generalmente metales y se encuentran disueltos en una solución en su forma iónica como, Pb^{2+} , Cd^{2+} , entre otros. La transferencia de estos metales desde la fase líquida está impulsada por gradientes de concentración y por afinidades químicas entre el soluto y los sitios activos del biosorbente (Volesky, *Detoxification of Metal-Bearing Effluents: Biosorption for the Next Century*, 2001).

Cabe mencionar que la fenomenología del proceso de biosorción no se limita a un único mecanismo, sino que implica una variedad de ellos, incluyendo: adsorción superficial por fuerzas físicas de Van der Waals, atracción electrostática entre cargas opuestas, complejación o formación de enlaces de coordinación, intercambio iónico entre cationes del medio y aquellos asociados a la biomasa, precipitación química superficial y en ciertos casos la absorción (Volesky, 2007).

La contribución relativa de cada uno de los mecanismos anteriormente nombrados depende de las condiciones del sistema como el pH, la fuerza iónica y la naturaleza del metal.

Las investigaciones llevadas a cabo en biosorción se centran en su mayoría en la búsqueda de biosorbentes tanto vivos como inactivos para la remoción de iones metálicos desde soluciones acuosas. Así, se ha identificado que la capacidad de los materiales biológicos para actuar como biosorbentes se debe a la presencia de grupos funcionales activos en su estructura, tales como grupos carboxilo ($-COOH$), hidroxilo ($-OH$), amino ($-NH_2$), fosfato ($-PO_3^{2-}$) y sulfhídrico ($-SH$). Estos grupos, presentes en componentes como la celulosa, hemicelulosa, lignina o proteínas, pueden interactuar con los iones metálicos mediante distintos tipos de enlace (Crini, 2005). El pH del medio en estos casos es especialmente relevante ya que controla la especiación del metal en la solución acuosa como el estado de protonación de los grupos funcionales, determinando así la eficiencia del proceso de biosorción (Vijayaraghavan & Yun, 2008).

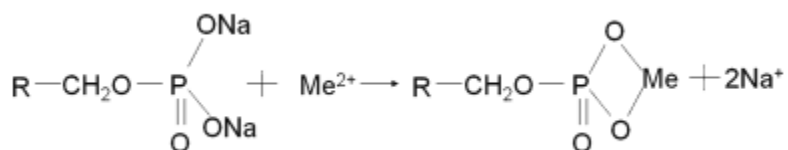


Figura 1 Ejemplo de biosorción de un intercambio de iones monovalentes (Na) con metal divalente (Me) en un grupo fosforilo. Captado de (Michalak y otros, 2013)

3.5 Mecanismos de biosorción

Debido a la diversidad e interacción de factores en biosorbentes específicos se propone generalizar acerca de los mecanismos por los cuales se podría llevar a cabo el proceso de biosorción.

3.5.1 Intercambio iónico

Este mecanismo permite el intercambio o sustitución de iones metálicos presentes en una solución por iones de la misma carga situados en la superficie del biosorbente. Por lo general estos son H^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} . Este proceso ocurre principalmente en grupos funcionales cargados negativamente, como carboxilos y fosfatos, los cuales actúan como sitios de intercambio. La eficiencia del mecanismo depende fuertemente del pH, ya que este controla la disponibilidad de sitios desprotonados capaces de participar en el intercambio (Syeda y otros, 2022).

3.5.2 Complejación

La complejación corresponde a la formación de enlaces de coordinación entre los iones metálicos y los grupos funcionales del biosorbente, tales como carboxilo, hidroxilo e incluso anillos aromáticos. En este caso, el metal actúa como un ácido de Lewis, aceptando pares de electrones de los ligandos presentes en la biomasa (Syeda y otros, 2022).

3.5.3 Quelación

Cuando un mismo ion metálico se une a múltiples sitios del mismo ligando o estructura, se forma un complejo más estable conocido como quelato, proceso denominado quelación. Este mecanismo es particularmente relevante en biomateriales ricos en compuestos poliméricos como lignina y proteínas (Syeda y otros, 2022).

3.5.4 Adsorción física

La adsorción física involucra interacciones débiles entre el adsorbato y la superficie del biosorbente, tales como fuerzas de Van der Waals. Este mecanismo es generalmente reversible y no específico, y suele contribuir en menor medida a la retención de metales en comparación con mecanismos químicos más fuertes. En algunos casos es afectado por el pH de la solución.

Sin embargo, puede jugar un rol importante en las etapas iniciales del proceso, facilitando la aproximación del ion metálico a la superficie del biosorbente (Rheda, 2020).

3.5.5 Micro-precipitación

La precipitación ocurre cuando los iones metálicos reaccionan con especies presentes en el medio (por ejemplo, OH^- o CO_3^{2-}) formando compuestos insolubles que se depositan sobre la superficie o en la propia porosidad del biosorbente (Syeda y otros, 2022).

Este mecanismo es más relevante a valores de pH elevados, donde aumenta la probabilidad de formación de hidróxidos metálicos, como $\text{Cu}(\text{OH})_2$. En estos casos, puede ser difícil distinguir entre biosorción y precipitación, ya que ambos procesos pueden ocurrir simultáneamente (Volesky, Biosorption and me, 2007).

3.6 Biosorbentes estudiados y su clasificación

Los biosorbentes corresponden a materiales de origen biológico capaces de remover contaminantes desde soluciones acuosas mediante distintos mecanismos fisicoquímicos. Estos pueden clasificarse según su origen, estado y grado de modificación, lo que influye directamente en su capacidad de adsorción y aplicabilidad en sistemas de tratamiento.

3.6.1 Biomasa microbiana:

Los biosorbentes con biomasa microbiana incluyen bacterias, hongos y algas, cuyos componentes estructurales (pared celular) están formados por polisacáridos, proteínas y lípidos. Estos materiales presentan una alta densidad de grupos funcionales activos en su pared celular que favorecen la unión de iones metálicos presentes en soluciones acuosas. Sin embargo, los principales inconvenientes son los costos asociados a las condiciones de crecimiento, la dependencia de nutrientes y las delicadas condiciones necesarias para el crecimiento (Ronda, 2016).

3.6.2 Biomasa lignocelulósica

Corresponde a materiales derivados de plantas y residuos de actividades agrícolas. Estos residuos provienen de diferentes partes de los materiales vegetales, tales como tallos, cortezas, hojas, raíces, cáscara de frutas, los cuales están formados principalmente por celulosa, hemicelulosa y lignina. Estos componentes contienen una amplia variedad de grupos funcionales como hidroxilos, aminas, amidas, carboxilos, ésteres, alcoholes, carbonilos y grupos sulfurados, los cuales favorecen procesos de biosorción mediante mecanismos como intercambio iónico, uniendo iones metálicos mediante sustitución de iones de hidrógeno, adsorción o por donación de pares de electrones (complejación) (Ronda, 2016). Este tipo de biosorbente destaca por su bajo costo, alta disponibilidad y estabilidad, siendo ampliamente utilizado en aplicaciones de tratamiento de efluentes.

3.6.3 Según modificación fisicoquímica

Independiente de su origen, los biosorbentes pueden presentarse en distintas formas según su estado y grado de modificación. En primer lugar, pueden estar vivos o inactivos, siendo estos últimos los más utilizados en aplicaciones industriales debido a su facilidad de manejo y estabilidad.

Por otro lado, los biosorbentes pueden ser sometidos a distintos tratamientos con el objetivo de mejorar su capacidad de biosorción. Estas modificaciones pueden ser de tipo físicas o químicas. Las modificaciones físicas incluyen procesos como la reducción de tamaño o tratamientos térmicos. Por su parte, las modificaciones químicas comprenden tratamientos de activación ácida o básica, irradiación con microondas, pirólisis o alteración celular (Ronda, 2016).

3.6.4 Biosorbentes reportados para la remoción de Cu^{2+}

En la Tabla 4 se muestran a modo de ejemplo las capacidades de biosorción de algunos biosorbentes referenciados en otras investigaciones para la eliminación de Cu^{2+} .

Tabla 4 Capacidades de biosorción para Cu^{2+} obtenidos por algunos biosorbentes, mg/g (elaboración propia)

Material	Capacidad de retención [mg/g]	Referencia
Residuos de origen microbiano		
<i>Aspergillus flavus</i>	10.82	(Akar & Tunalı , 2006)
<i>Azolla filiculoides</i>	33	(Ganji y otros, 2005)
<i>Enterococcus faecalis</i>	232.9	(Venkatesh y otros, 2016)
Residuos Lignocelulósicos		
Bagazo	10.47	(Lu & Gibb, 2008)
Cáscara de almendra	20.15	(Tovar, 2018)
Cáscara de naranja	52.08	(Khormaei y otros, 2007)
Cáscara de nuez	85.9	(Vaghetti y otros, 2009)
Cáscara de trigo	15	(Farajzadeh & Boviery, 2004)
Corteza de pino	11.94	(Blázquez y otros, 2011)
Hojas de <i>Pinus eldarica</i>	26	(Asgarzadeh y otros, 2015)
Cenizas volantes con quitosano	28.65	(Ahmed & Ahmaruzzaman, 2015)
Salvado de trigo deshidratado	51.5	(Özer y otros, 2004)

3.7 *Haplopappus baylahuen* como biosorbente vegetal

Haplopappus baylahuen o comúnmente conocido como baylahuén es una planta medicinal nativa de las zonas áridas y semiáridas de Chile y Argentina. Se encuentra presente en las regiones III a IV por la cordillera de Los Andes formando parte de los matorrales preandinos y esclerófilos. Es un arbusto muy resinoso de 30-40 cm de alto, de tallos con glándulas y a veces con pelos capitados. Sus hojas son elípticas y groseramente dentadas de 1-3 cm de largo. Sus flores son amarillas con lígula de 5 mm de largo (CONAMA, 2006).



Figura 2 *Haplopappus baylahuen*. En orden: a) formato de venta comercial. b) hojas de la planta. c) arbusto con sus flores.

Debido a su naturaleza lignocelulósica y a la presencia de diversos compuestos orgánicos con grupos funcionales activos, esta especie presenta potencial aplicación como biosorbente para la remoción de metales pesados. Con el fin de comprender las características fisicoquímicas que podrían explicar este comportamiento, resulta pertinente revisar antecedentes disponibles para especies del mismo género *Haplopappus*, particularmente *Haplopappus multifolius* y *Haplopappus taeda*, ambas conocidas también bajo el nombre común de baylahuén y estrechamente relacionadas desde el punto de vista biológico y químico.

Estudios fisicoquímicos realizados sobre *Haplopappus multifolius* y *Haplopappus taeda* han identificado la presencia de flavonoides, cumarinas, compuestos fenólicos y terpenos en extractos y subextractos de ambas especies (Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas, 2005). Entre los principales compuestos identificados en el estudio destacan flavonoides como quercetina, isoramnetina, sakuranetina y 7-metilaromadendrina, además de cumarinas como preniletina y esculetina. Estos metabolitos presentan grupos funcionales oxigenados, particularmente grupos hidroxilo y fenólicos, capaces de interactuar con iones metálicos mediante mecanismos de complejación y coordinación química.

El estudio reporta también una importante presencia de polifenoles en diversas fracciones de la planta, especialmente en aquellas ricas en flavonoides. La presencia de este tipo de compuestos ha sido ampliamente relacionada con procesos de adsorción y biosorción de metales pesados, debido a la disponibilidad de sitios activos superficiales capaces de retener especies metálicas.

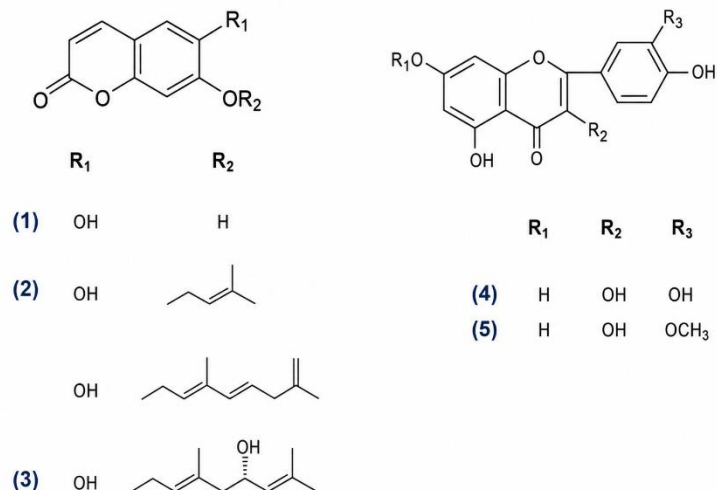


Figura 3 Metabolitos aislados de extracto etanólico de *Haplopappus multifolius*. En orden numérico: (1) cumarina tipo esculetina, (2) cumarina tipo penicetina, (3) cumarina tipo geranil-cumarina, (4) flavonol tipo quercetina y (5) flavonol tipo isoramnetina. Recuperado de (Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas, 2005)

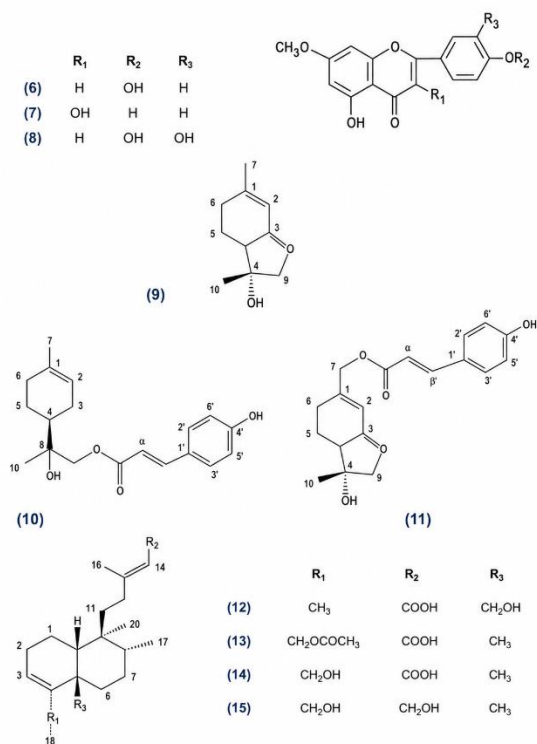


Figura 4 Metabolitos aislados del extracto etanólico de *Haplopappus taeda*. En orden numérico: Flavonoides: (6) sakuranetina, (7) metilaromadendrina, (8) 7-metileriodictol; Terpenoides: (9) taedol, (10) p-cumaroiloxi-a-terpineol, (11) p-cumaroiloxita cumaroiloxitaedol; dipentenos de tipo clerodano: (12), (13), (14) y (15). Recuperado de (Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas, 2005)

Asimismo, el análisis anatómico de las hojas evidencia la presencia de fibras, estructuras y biomasa lignificadas, favoreciendo los procesos de biosorción mediante interacciones fisicoquímicas entre la superficie de la biomasa y los iones metálicos en solución.

En síntesis, de lo anterior, el *Haplopappus baylahuen* representa una biomasa vegetal potencialmente apta para la remoción de Cu^{2+} desde soluciones acuosas, especialmente considerando la presencia de grupos funcionales capaces de participar en los mecanismos de biosorción como adsorción, intercambio iónico y complejación metálica.

Las hojas de este arbusto se venden de manera informal en formato seco, tal como se muestra en la Figura 2a. En el presente estudio, esta biomasa seca se emplea como biosorbente para la remoción de cobre (Cu^{2+}) desde soluciones sintéticas de laboratorio, aprovechando su disponibilidad, bajo costo y composición química para aplicaciones de remediación ambiental.

3.8 Factores que afectan la biosorción

El proceso de biosorción está influenciado por una serie de factores que pueden alterar su eficiencia en la remoción de metales pesados desde soluciones acuosas.

3.8.1 Efecto de dosis de biosorbente

La dosis de biosorbente corresponde a la cantidad de material adsorbente utilizada por unidad de volumen de solución. Este parámetro influye directamente en la eficiencia de remoción y en la capacidad de biosorción del sistema.

En general, al aumentar la dosis de biosorbente, se incrementa la eficiencia de remoción debido a la mayor disponibilidad de sitios activos para la adsorción de iones metálicos. Sin embargo, este aumento no es indefinido, ya que, al superar una dosis óptima, la capacidad de biosorción por unidad de masa (mg/g) tiende a disminuir. Esto se debe a fenómenos como la aglomeración de partículas, superposición de sitios activos y una menor utilización de la superficie disponible del biosorbente.

Además, existe una relación inversa entre la dosis de biosorbente y la capacidad específica de adsorción: a altas dosis, muchos sitios activos permanecen sin ocupar, mientras que a bajas dosis puede ocurrir saturación debido a la alta concentración de metal.

Por lo tanto, para cada sistema existe una dosis óptima de biosorbente, la cual maximiza simultáneamente la eficiencia de remoción y el uso efectivo del material (Aghababai & Esmacili, 2019).

3.8.2 Efecto del pH y especiación del metal

El pH es uno de los factores más influyentes en la biosorción, ya que afecta la especiación del metal en solución, así como la carga superficial del biosorbente y el grado de ionización de sus grupos funcionales. En consecuencia, el pH determina el tipo e intensidad de las interacciones entre el adsorbato y el adsorbente.

A valores bajos de pH la alta concentración de protones (H^+) genera competencia con los iones metálicos por los sitios activos del biosorbente, disminuyendo la eficiencia de adsorción. Además, en condiciones ácidas, la superficie del biosorbente tiende a estar protonada, adquiriendo carga positiva, lo que reduce la atracción hacia cationes metálicos.

A medida que el pH aumenta, los grupos funcionales del biosorbente se desprotonan, generando una mayor carga negativa en la superficie, lo que favorece la atracción electrostática y la adsorción de metales. Sin embargo, a valores de pH elevados, pueden producirse fenómenos de precipitación de los metales como hidróxidos, reduciendo su disponibilidad en solución y afectando el proceso de biosorción (Aghababai & Esmacili, 2019).

3.8.3 Efecto del tamaño de partícula

El tamaño de partícula del biosorbente influye en el área superficial disponible y en la resistencia a la transferencia de masa. Partículas de menor tamaño presentan mayor relación área/volumen y menor resistencia difusional, lo que favorece una mayor velocidad y capacidad de adsorción (Abbas y otros, 2014).

Sin embargo, tamaños de partícula excesivamente pequeños pueden incrementar la caída de presión y favorecer la compactación del lecho, dificultando la operación hidráulica de la columna. (Vijayaraghavan & Yun, 2008)

3.8.4 Efecto del tiempo de contacto

En sistemas de adsorción en columna de lecho fijo, el tiempo de contacto entre la solución y el biosorbente constituye un parámetro fundamental, ya que determina el tiempo disponible para la transferencia de masa y la interacción entre los iones metálicos y los sitios activos del

adsorbente. Este parámetro se encuentra estrechamente relacionado con el caudal de operación y las dimensiones de la columna.

En general, tiempos de contacto más prolongados favorecen una mayor remoción de contaminantes, debido a que permiten una difusión más efectiva de los iones metálicos hacia los sitios de adsorción. Por el contrario, tiempos de contacto insuficientes pueden provocar una utilización incompleta del lecho y una ruptura temprana de la columna.

La influencia del tiempo de contacto suele evaluarse mediante curvas de ruptura (breakthrough curves), las cuales permiten analizar el desempeño del lecho adsorbente, estimar su capacidad de adsorción y determinar las condiciones óptimas de operación del sistema (Vijayaraghavan & Yun, 2008).

3.8.5 Efecto de la concentración inicial

La concentración inicial proporciona una fuerza impulsora importante para superar todas las resistencias a la transferencia de masa del metal entre las fases acuosa y sólida. En general la cantidad de metal adsorbido por la biomasa aumenta al incrementarse la concentración inicial de metales. Sin embargo, el porcentaje de remoción generalmente es mayor a bajas concentraciones iniciales, por lo tanto, a una concentración dada de biomasa, la captación de metal suele aumentar con el incremento de la concentración inicial. (Abbas y otros, 2014). No obstante, llega un punto óptimo donde este comportamiento se revierte, un aumento adicional en la concentración inicial resulta en una disminución en la capacidad de biosorción debido a la saturación de los sitios activos disponibles en la superficie del adsorbente (Arief y otros, 2008).

3.8.6 Efecto de la fuerza iónica

Las Aguas residuales industriales con frecuencia contienen otros iones metálicos tales como Na^+ , K^+ , Mg^{2+} y Ca^{2+} , los cuales pueden interferir en la adsorción de metales pesados de interés debido a la competencia por los sitios activos del biosorbente. En general, un incremento en la fuerza iónica de la solución conduce a una disminución en la capacidad de adsorción del metal. Este comportamiento se explica porque la presencia de una mayor cantidad de iones en solución dificulta la interacción entre los iones metálicos de interés y la superficie del biosorbente, al reducir la disponibilidad efectiva de los sitios activos y aumentar la competencia por ellos (Arief y otros, 2008).

3.8.7 Efecto de la temperatura

La temperatura es un parámetro que influye tanto en la cinética como en el equilibrio del proceso de biosorción, afectando la solubilidad y estabilidad de las especies metálicas, así como la movilidad de los iones en solución. De forma general, un aumento de la temperatura puede favorecer la velocidad de adsorción, al incrementar la energía cinética de los iones metálicos y mejorar la difusión hacia los sitios activos del biosorbente.

Sin embargo, el efecto de la temperatura sobre la capacidad de biosorción no es uniforme, ya que depende de la naturaleza del sistema. En procesos endotérmicos, el aumento de temperatura incrementa la capacidad de adsorción, mientras que en procesos exotérmicos puede disminuirla, el aumento de temperatura desplaza el equilibrio en contra de la adsorción. Adicionalmente, la temperatura puede influir en la estructura del biosorbente, generando cambios en la porosidad y en la accesibilidad de los sitios de adsorción. No obstante, en comparación con otros parámetros como el pH o la concentración inicial, su efecto suele ser menos significativo. Por razones operacionales y económicas, la biosorción se lleva a cabo generalmente a temperatura ambiente (Aghababai & Esmaeili, 2019).

3.9 Desafíos de procesos de biosorción

Durante las últimas décadas, la biosorción ha despertado creciente interés como alternativa sustentable para la remoción de metales pesados desde aguas contaminadas y residuos industriales líquidos. Diversas investigaciones reportan la utilización de biosorbentes naturales derivados de biomasa vegetal, residuos agrícolas, algas, hongos y biopolímeros para la remoción de contaminantes como Cu(II), Pb(II), Cd(II), Cr(VI) y Ni(II).

Uno de los principales desafíos asociados a la aplicación industrial de biosorbentes corresponde a la disposición final o regeneración del material utilizado. Una vez saturado con metales pesados, el biosorbente puede:

- Regenerarse mediante procesos de desorción química utilizando agentes eluyentes, tales como soluciones ácidas, alcalinas o agentes quelantes.
- Someterse a procesos de incineración, con posterior gestión o valorización de las cenizas generadas.
- Estabilizarse para su disposición controlada en instalaciones autorizadas.

- Tratarse mediante procesos térmicos o de inertización con el fin de reducir la movilidad de los contaminantes y minimizar los riesgos ambientales asociados.

La selección de la estrategia más adecuada depende de factores como el tipo de biosorbente utilizado, la naturaleza de los contaminantes adsorbidos, la eficiencia de regeneración alcanzada y las restricciones ambientales y económicas asociadas al proceso.

3.10 Modelación

La modelación matemática de los procesos de biosorción constituye una herramienta fundamental para evaluar el desempeño de los biosorbentes en la remoción de metales pesados desde soluciones acuosas y se describe mediante el concepto de curva de ruptura. El tiempo de operación y la forma de la curva son características 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 capaz de retener, usualmente expresada en términos de una concentración normalizada (Calero y otros, 2012).

3.10.1 Capacidad de retención del biosorbente

La capacidad de biosorción corresponde a la cantidad de contaminante (en este caso corresponde a metal de interés) retenida por unidad de biosorbente. Este parámetro se utiliza para evaluar la eficiencia adsorbente del material y se expresa, generalmente, en miligramos de metal adsorbido por gramo de biosorbente (de ahora en adelante mg/g). Es de suma importancia ya que permite comparar el desempeño de distintos biosorbentes y analizar la afinidad del material por un determinado contaminante metálico.

En operaciones continuas el volumen total de la solución de efluente a descontaminar pasa por la columna y se calcula:

$$V_{efluente} = Q * t_{total} \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde:

- Q : caudal de operación que recorre la columna (mL/min)
- t_{total} : tiempo total de operación (min)
- $V_{efluente}$: volumen total de efluente utilizado (mL)

La cantidad total de metal retenido (el área bajo la curva de ruptura entre los límites apropiados):

$$q_{total} = \frac{Q}{1000} \int_{t=0}^{t=t_{total}} C_R * dt \quad \text{Ecuación 2}$$

Donde:

- C_i : concentración inicial del metal en solución (mg/L)
- C_R : concentración del metal transcurrido en el tiempo t ($C_i - C_t$) (mg/L)
- t_{total} : es el tiempo de operación (min)
- 1/1000 se utiliza como conversión de unidades.

La cantidad total de metal que pasa a través de la columna:

$$m_{total} = \frac{C_i * Q * t_{total}}{1000} \quad \text{Ecuación 3}$$

Donde:

- m_{total} se mide en (mg)
- 1/1000 se utiliza como conversión de unidades.

El porcentaje total de metal que se retiene es:

$$\% \text{ retención} = \frac{q_{total}}{m_{total}} * 100 \quad \text{Ecuación 4}$$

Donde:

- m_{total} : cantidad de metal utilizada y que pasa a través de la columna (mg)
- q_{total} : cantidad de metal (Cu^{2+}) retenido (mg)

Capacidad de biosorción:

$$q_e = \frac{q_{total}}{w} \quad \text{Ecuación 5}$$

Donde:

- q_e : capacidad de biosorción al tiempo t (mg/g)
- w : masa del biosorbente (g)

La capacidad de biosorción calculada mediante la Ecuación 5 corresponde a la cantidad de metal retenida por unidad de masa de biosorbente en un sistema continuo de lecho fijo (expresada en [mg/g]) y w es la masa de biosorbente (expresada en gramos [g]) (Calero y otros, 2012).

Donde:

3.11 Modelos dinámicos en columnas de lecho fijo

Las ecuaciones de modelación en columnas de lecho fijo con flujo continuo describen el comportamiento del adsorbato al pasar por una columna empacada con biomasa adsorbente. El comportamiento del proceso se analiza mediante curvas de ruptura (breakthrough curves), las cuales representan la relación entre la concentración de salida y la concentración de entrada del contaminante (C_t/C_0) en función del tiempo de operación o volumen tratado. Estas curvas permiten evaluar el tiempo de ruptura, el tiempo de saturación del lecho, la capacidad dinámica de adsorción y la eficiencia operacional de la columna.

3.11.1 Modelo de Thomas

Muy utilizado para columnas de flujo continuo, asume que la biosorción sigue una cinética de pseudo segundo orden y un equilibrio de tipo Langmuir (Volesky B. , 1990).

La ecuación del modelo de Thomas se expresa como:

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{k_{Th} * q_0 * m_{lecho}}{Q} - k_{Th} * \frac{C_0}{1000} * t\right)}$$
Ecuación 6

Donde:

- C_0 : concentración inicial de la solución con metal de interés (mg/L)
- C_t : concentración de salida a través del tiempo (mg/L)
- k_{Th} : constante cinética de modelo Thomas (mL/mg*min)
- m_{lecho} : masa de biosorbente en la columna (g)
- q_0 : cantidad de soluto adsorbida por gramo de adsorbente (mg/g)
- Q : caudal volumétrico (mL/min)
- t : tiempo (min)

Este modelo presenta la ventaja de poder estimar directamente la capacidad máxima del biosorbente en sistemas continuos la cual corresponde al parámetro q_0 .

3.11.2 Modelo de Adams Bohart

El modelo propuesto por Bohart y Adams en 1920, es desarrollado originalmente para sistemas gas-sólido y posteriormente extendido a sistemas en fase líquida. Este modelo asume que la velocidad de adsorción es proporcional tanto a la concentración del soluto en fase fluida como a la capacidad residual del adsorbente. En este contexto, se utiliza

principalmente para describir la región inicial de la curva de ruptura en columnas de lecho fijo (Calero y otros, 2012).

$$\frac{C_t}{C_0} = \exp\left(K_{AB} * C_0 * t - \frac{K_{AB} * N_0 * Z}{v}\right) \quad \text{Ecuación 7}$$

Donde:

- K_{AB} : constante cinética (L/mg*min)
- N_0 : capacidad de sorción volumétrica máxima (mg/L)
- C_0 : concentración inicial de la solución con metal de interés (mg/L)
- C_t : concentración de salida a través del tiempo (mg/L)
- t : tiempo (min)
- v : velocidad de flujo lineal (cm/min)
- Z : altura de relleno de la columna (cm)

3.11.3 Modelo de Yoon-Nelson

A diferencia del modelo anterior, este es un modelo simplificado que no requiere datos sobre propiedades del adsorbente ni del lecho. Asume que la probabilidad de adsorción disminuye proporcionalmente con el tiempo. Este modelo se basa en el supuesto de que la probabilidad de adsorción del soluto disminuye de manera exponencial con el tiempo de operación y es ampliamente utilizado en sistemas de adsorción en fase líquida y gaseosa. La ecuación del modelo corresponde a (Calero y otros, 2012):

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + e^{k_{YN}(\tau - t)}} \quad \text{Ecuación 8}$$

Donde:

- C_0 : concentración inicial de la solución con metal de interés (mg/L)
- C_t : concentración de salida a través del tiempo (mg/L)
- k_{YN} : constante de velocidad de Yoon-Nelson (1/min)
- τ : tiempo requerido para alcanzar el 50% de ruptura (min)
- t : tiempo de operación (min)

3.11.4 Modelo de Dose-Response

También llamado modelo de Yan modificado, el modelo de Dose-Response ha sido utilizado para describir curvas de ruptura en sistemas de adsorción continua y biosorción (Calero y otros, 2012).

La ecuación general que representa este modelo es la siguiente:

$$Y = b_0 - \frac{b_0}{1 + \left(\frac{X}{b_2}\right)^{b_1}} \quad \text{Ecuación 9}$$

Donde:

- b_0 : respuesta máxima esperada cuando el sistema alcanza la saturación.
- b_1 : parámetro relacionado con la pendiente de la curva de ruptura.
- b_2 : valor de x correspondiente al 50% de la respuesta máxima.
- X : variable independiente del proceso (tiempo de operación, volumen tratado o dosis aplicada).
- Y : respuesta del sistema (por ejemplo, concentración relativa C_t/C_0).

Ahora bien, cuando este modelo se simplifica a biosorción en columna de lecho fijo se puede expresar como:

$$\frac{C_t}{C_0} = 1 - \frac{1}{1 + (C_0 \cdot \frac{Q}{1000} \cdot \frac{t}{q_0} \cdot m)^a} \quad \text{Ecuación 10}$$

Donde:

- a : constante del modelo Dose Response el cual es adimensional (-)
- C_0 : concentración inicial de la solución con metal de interés (mg/L)
- C_t : concentración de salida a través del tiempo (mg/L)
- m : masa de biosorbente en el lecho (g)
- Q : caudal volumétrico (mL/min)
- q_0 : capacidad máxima de adsorción del biosorbente (mg/g)
- t : tiempo de operación (min)

3.12 Análisis estadístico y evaluación del ajuste de modelos

Con el fin de evaluar la consistencia y ajuste de los modelos es necesaria la evaluación estadística de los modelos cinéticos y dinámicos. Esta evaluación permite conocer la

concordancia entre los valores experimentales y los valores predichos por cada modelo matemático. En específico se utilizan indicadores y parámetros estadísticos como el coeficiente de determinación (R^2), coeficiente de determinación ajustado (R^2_{adj}) y la suma de errores al cuadrado (SSE).

3.12.1 Coeficiente de determinación (R^2)

El coeficiente de determinación (R^2) es uno de los parámetros estadísticos más utilizados para evaluar el ajuste de modelos. Este representa la proporción de la variabilidad de los datos experimentales que puede ser explicada por el modelo matemático. Es decir, qué tan bien un modelo de regresión explica la variabilidad de una variable dependiente en función de una o más variables independientes. También se le conoce como bondad de ajuste y admite valores entre 0 y 1, donde mientras más se acerca a 1 indicaría que el cálculo logra modelar los datos experimentales con precisión.

Su expresión es:

$$R^2 = 1 - \frac{SSE}{SST} = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_{experimental,i} - y_{calculado,i})^2}{\sum_{i=1}^n (y_{experimental,i} - \bar{y}_{experimental})^2} \quad \text{Ecuación 11}$$

Donde:

- n : número de datos experimentales
- SSE : suma de errores al cuadrado (Sum of Squared Errors) (-)
- SST : suma total de cuadrados (Total Sum of Squares) (-)
- $y_{experimental,i}$: valor experimental de la observación i
- $y_{calculado,i}$: valor estimado por el modelo para la observación i .
- $\bar{y}_{experimental}$: promedio de los valores experimentales

Sin embargo, el coeficiente de determinación por sí solo puede resultar insuficiente para comparar modelos con distinto número de parámetros.

3.12.2 Coeficiente de determinación ajustado (R^2 ajustado)

El coeficiente de determinación ajustado corresponde a una modificación del coeficiente R^2 que considera el número de parámetros incluidos en el modelo. Este indicador permite realizar comparaciones más confiables entre distintos modelos matemáticos.

La expresión del coeficiente ajustado corresponde a:

$$R_{ajustado}^2 = 1 - \frac{(1 - R^2)(n - 1)}{n - p - 1} \quad \text{Ecuación 12}$$

Donde:

- n : número de observaciones experimentales
- p : número de parámetros del modelo.

Respecto del número de parámetros por modelo, se observa que los cuatro modelos estudiados cuentan con 2 parámetros cada uno de ellos. Modelo de Thomas: k_{Th} y q_0 , modelo de Adams-Bohart: k_{AB} y N_0 , modelo Dose-Response: a y q_0 y modelo de Yoon-Nelson: k_{YN} y τ .

Valores elevados de $R_{ajustado}^2$ indican que el modelo representa adecuadamente los datos experimentales considerando la complejidad del modelo matemático.

3.12.3 Suma de errores al cuadrado (SSE)

La suma de errores al cuadrado (del inglés Sum of Squared Errors) corresponde a uno de los criterios más utilizados para evaluar la desviación entre los valores experimentales y los predichos por un modelo matemático.

$$SSE = \sum_{i=1}^n (y_{experimental,i} - y_{calculado,i})^2 \quad \text{Ecuación 13}$$

Valores bajos de SSE indican una menor diferencia entre los datos experimentales y los valores calculados, representando un mejor ajuste del modelo.

3.12.4 Error cuadrático medio de la raíz (RMSE)

Este parámetro cuantifica la desviación promedio entre los valores experimentales y los estimados por el modelo, expresándose en las mismas unidades de la variable analizada.

Un valor de RMSE cercano a cero indica una mejor concordancia entre el modelo y los datos experimentales, mientras que valores mayores reflejan una menor capacidad predictiva del modelo.

El RMSE se calcula mediante la siguiente expresión:

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_{experimental,i} - y_{calculado,i})^2}{n}} \quad \text{Ecuación 14}$$

3.13 Sistemas Batch y sistemas de columna con flujo continuo

Los sistemas batch o discontinuos corresponden a uno de los métodos más utilizados para estudiar procesos de biosorción, a escala de laboratorio. En este tipo de sistema, se conoce una cantidad de biosorbente y se pone en contacto con una solución contaminada con el metal de interés bajo condiciones controladas de tiempo, agitación, pH y temperatura, permitiendo evaluar la capacidad de retención del material adsorbente y los parámetros que afectan el proceso.

Los estudios de biosorción se realizan habitualmente en sistemas batch, debido a su simplicidad experimental y facilidad para controlar variables operacionales. Sin embargo, los sistemas batch son comúnmente una etapa preliminar para la selección de biosorbentes y la determinación de las condiciones óptimas de operación, previas a su evaluación en sistemas continuos. En estos últimos, es posible estudiar el comportamiento del proceso bajo condiciones hidrodinámicas y de transferencia de masa similares a las presentes en aplicaciones industriales (Belkacem y otros, 2024).

Por ello, el uso de columnas de lecho fijo en flujo continuo representa un paso necesario para la implementación industrial de la biosorción. Este tipo de sistemas permiten:

- El contacto prolongado y sostenido entre biosorbente y solución contaminada.
- La generación de curvas de ruptura (breakthrough curves) que permiten evaluar el rendimiento dinámico del sistema.
- El análisis de parámetros de diseño como tiempo de ruptura (BT), tiempo de agotamiento (TE), capacidad total de sorción (q), eficiencia de remoción y zona de transferencia de masa (MTZ).

Metodología

Se plantea la metodología para determinar la cantidad de cobre removido a partir del biosorbente vegetal seleccionado.

4.1 Materiales, equipos y reactivos

A continuación, en las Tablas 5, 6 y 7 se indican los materiales, equipos y reactivos a utilizar en el procedimiento experimental.

4.1.1 Materiales

Tabla 5 Materiales a utilizar en el procedimiento experimental

Material	Especificación
Bolsas plásticas herméticas	—
Bureta	50 [mL]
Embudo	—
Elementos de protección personal (EPP)	—
Frasco de vidrio con gotario	—
Malla de polipropileno	—
Matraz aforado	100 [mL], 1 [L] y 2 [L]
Nueces	—
Parafilm	—
Pinzas	—
Pipeta de vidrio graduada	5 [mL] y 25 [mL]
Piseta para cargar el agua destilada	—
Piseta para cargar la solución sintética	—
Plumón permanente	—
Propipeta de goma	—
Soporte universal	—
Tijeras	—
Tubos Falcon	50 [mL]
Vasos de precipitados de vidrio	100 [mL], 600 [mL] y 1 [L]

4.1.2 Equipos

Tabla 6 Equipos a utilizar en el procedimiento experimental

Equipo	Modelo / Marca	Especificaciones
Balanza analítica	BOECO BAS 31 Plus	Capacidad máxima: 220 [g] Precisión: 0,0001 [g]
Balanza de precisión	RADWAG WTC 2000	Capacidad máxima: 2000 [g] Precisión: 0,01 [g]
Columna de adsorción	—	Diámetro: 30 [mm] Altura: 40 [cm]
Electrodo de pH	SI Analytics	—
Espectrofotómetro de absorción atómica	VARIAN SpectrAA 55	Rango de detección de Cu ²⁺ : desde 0,1 [mg/L]
Estufa de convección forzada	BINDER FD-S 115	Rango de temperatura: temperatura ambiente +10 [°C] hasta 250 [°C]
Manta calefactora con agitación	ARQUIMED SH-3	Temperatura máxima: 380 [°C] Potencia: 500 [W]
Molino de alta velocidad	FW200	Velocidad máxima: 26000 [RPM] Potencia: 800 [W]
pH-metro	SI Analytics Laboratorio 855	—
Shaker	FINEPCR SH30	Potencia: 30 [W] Rango de agitación: 0–300 [RPM]
Tamices de prueba estándar	W.S. TYLER	Nº10 (2000 µm) Nº20 (850 µm) Nº40 (425 µm)

4.1.3 Reactivos

Tabla 7 Reactivos utilizados en el procedimiento experimental

Reactivo	Pureza / Concentración	Marca / Proveedor
Agua destilada	—	—
Ácido clorhídrico (HCl)	36,5–38 %	BAKER ANALYZED, J.T. Baker
Ácido nítrico (HNO ₃)	65 %	EMSURE Supelco
Ácido sulfúrico (H ₂ SO ₄)	98 %	EMSURE Supelco
Hidróxido de sodio (NaOH)	97 %	Merck
Solución buffer pH 4,01	—	Hanna Instruments
Solución buffer pH 7,01	—	Hanna Instruments
Solución buffer pH 10,00	—	Hanna Instruments
Sulfato de cobre (II) pentahidratado (CuSO ₄ ·5H ₂ O)	>99,99 %	EMSURE Supelco

4.2 Preparación del biosorbente

La preparación del biosorbente utilizado en esta investigación es realizada a partir de baylahuén (*Happloppapus baylahuén*), comercializado para consumo humano.

Debido a que el material se comercializa comúnmente en farmacias, es adquirido previamente seco y acondicionado por lo que no es necesario someterlo a un proceso de lavado ni secado previo al uso experimental.

Por lo tanto, el acondicionamiento del biosorbente consiste en la reducción y clasificación del tamaño de partícula específico al que se requiere trabajar en laboratorio. Cabe mencionar que el material con el tamaño de partícula definido es almacenado en bolsas plásticas herméticas, garantizando su conservación en condiciones óptimas hasta el momento de su utilización.

4.2.1 Molienda y Tamizado

La reducción del tamaño de partícula del biosorbente se realiza mediante un molino de alta velocidad (véase Figura 5), con una potencia de 800 [W] y una velocidad máxima de rotación

de 26.000 [RPM]. El tiempo de molienda varía entre 3 y 6 [s], dependiendo de la cantidad de material procesado y del tamaño de partícula requerido para cada ensayo.

Durante el proceso de molienda, el material vegetal genera una distribución granulométrica dependiente del tiempo de operación. En general, mayores tiempos de molienda favorecen la obtención de partículas de menor tamaño, desplazando la distribución granulométrica hacia fracciones más finas.

Cabe mencionar que para la preparación del biosorbente se utilizan exclusivamente hojas y tallos de baylahuén, descartándose otras fracciones del material vegetal.



FW200

Figura 5 Molino de alta velocidad modelo FW200

4.2.2 Clasificación por tamaño de partícula

La clasificación del tamaño de partícula se realiza utilizando tamices de acero inoxidable N°10 (2000 μm) y N°20 (850 μm) y N°40 (425 μm) (Figura 6a). Para esto, se emplea un agitador orbital de sobremesa (Figura 6b), sobre el cual se disponen los tamices en orden de abertura decreciente. La operación se mantiene entre 5 a 10 minutos, dependiendo de la cantidad de material y del grado de finura del material. De este procedimiento se seleccionan para los ensayos las fracciones retenidas entre las mallas N°10 y N°20 (2000-850 μm), y entre las mallas N°20 y N°40 (850-425 μm). Adicionalmente se añade la fracción (4000-2000 μm).



Figura 6 Equipos de clasificación de tamaño: a) Tamis W.S TYLER N°20 b) Shaker orbital FINEPCR modelo SH30

4.3 Preparación de la solución sintética

4.3.1 Solución de cobre

Para realizar las experiencias de biosorción se preparan soluciones mono-elementales que contienen el metal pesado de interés. Para ello, se elaboran soluciones sintéticas utilizando sulfato de cobre pentahidratado $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ analítico, con una pureza superior al >99,9%. Este compuesto se disuelve en agua destilada hasta alcanzar una concentración de 100 [mg/L] y 200 [mg/L] de cobre, empleando un matraz aforado de 1 o 2 [L] dependiendo de la cantidad de solución que se necesita.

4.3.2 Solución para ajustar el pH

El pH de la solución sintética se ajusta a 4,0 mediante la adición de soluciones de ácido sulfúrico (H_2SO_4) al 98% p/p e hidróxido de sodio ($NaOH$). Para asegurar la medición, se utiliza un pH-metro previamente calibrado con soluciones buffers de valores conocidos.

4.4 Diseño experimental en columna de lecho fijo

En los experimentos de biosorción, el biosorbente se pone en contacto con soluciones sintéticas de cobre Cu^{2+} , preparadas con concentraciones iniciales de 100 y 200 [mg/L]. Los experimentos se desarrollan bajo condiciones operacionales previamente definidas, considerando variables como el tiempo de operación, altura del lecho empacado, tamaño de partícula del biosorbente y caudal de alimentación. Los parámetros experimentales utilizados se presentan resumidos en la Tabla 8 y Tabla 9.

Previo al desarrollo de un diseño experimental principal, se realizan tres ensayos preliminares, denominados como E1, E2 y E3 con el objetivo de evaluar el comportamiento

general del sistema de biosorción en columna de lecho fijo y verificar la factibilidad operativa de las condiciones experimentales seleccionadas. Estos ensayos permiten obtener una primera aproximación al efecto de la concentración inicial de cobre y del tamaño de partícula del biosorbente sobre la capacidad de remoción del sistema.

Tabla 8 Set de experimentos pertenecientes al screening experimental

	Concentración inicial (mg/L)	Altura de lecho (cm)	Tamaño de Partícula [μm]
E1	200	10	2000-4000
E2	200	10	850-2000
E3	100	5	2000-4000

Tabla 9 Set de ensayos realizados después del screening experimental

	Concentración inicial (mg/L)	Altura de lecho (cm)	Tamaño de Partícula [μm]
E4	100	15	2000-4000
E5	100	15	850-2000
E6	100	20	850-2000
E7	100	15	425-850
E8	100	10	425-850
E9	100	10	850-2000
E10	100	10	2000-4000
E11	100	10	850-2000
E12	100	15	850-2000
E13	200	10	425-850
E14	200	15	425-850
E15	200	15	850-2000
E16	200	15	2000-4000

El sistema de biosorción opera con lechos empacados de 10, 15 y 20 [cm] de altura. Para evitar el arrastre y pérdida de material particulado, se instala una malla de soporte en la parte interna de la columna. La configuración experimental de la columna de adsorción se presenta en un diagrama esquemático en la Figura 7.

Previo al inicio de cada ensayo, el lecho con el biosorbente se humedece con agua destilada con el fin de favorecer una adecuada compactación del material y minimizar una absorción inicial excesiva de agua durante la operación del sistema.

Durante la etapa de drenaje del exceso de agua del lecho, se carga una bureta con la solución sintética que contiene el metal de interés (cobre). A continuación, se ajusta la válvula para establecer un régimen de goteo de 100–120 [gotas·min⁻¹], equivalente a un caudal aproximado de 6–8 [mL·min⁻¹].

El cronómetro se activa en el momento exacto en que la primera gota entra en contacto con el lecho de biosorbente o hasta obtener un flujo de salida de la columna constante para mantener condiciones iguales a lo largo del tiempo. Cabe mencionar que en este set experimental la columna se inunda con la solución sintética hasta alcanzar la altura de lecho que corresponda durante todo el tiempo de operación.

A partir de ese instante, se mantiene constante el caudal y se inicia la recolección de muestras desde el minuto 0. En total, se recogen 16 fracciones del efluente a intervalos de 10 [min], durante un período total de operación de 2 horas con 40 minutos. Cada muestra se almacena en tubos Falcon de 50 [mL] y se sella con film plástico para evitar filtración o contaminación, como se muestra en la Figura 7.

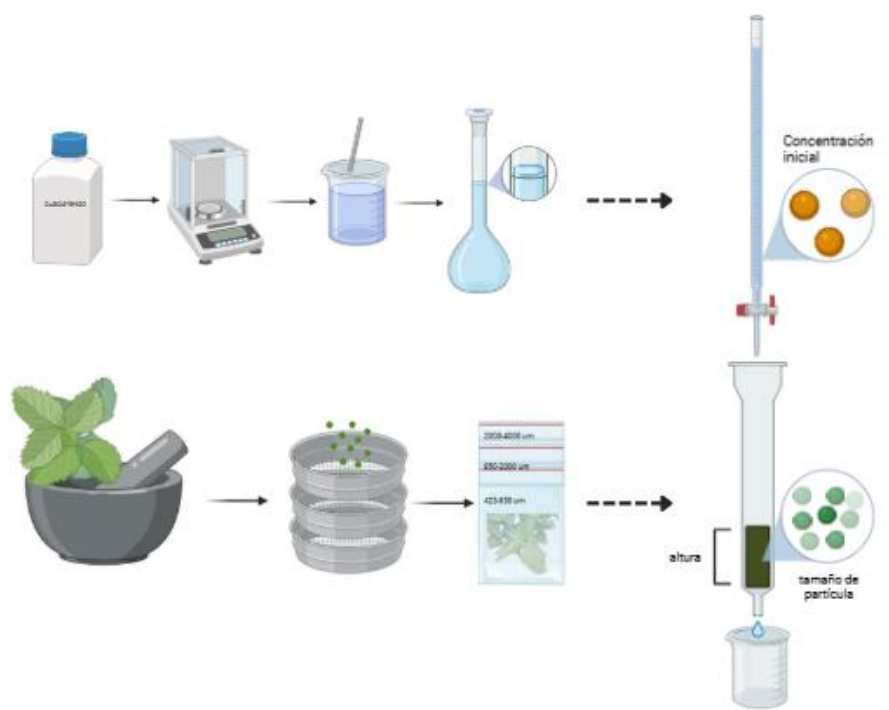


Figura 7 Set experimental biosorción (elaboración propia)

4.5 Análisis de las muestras

La concentración del metal pesado de interés se determina utilizando espectroscopía de absorción atómica. Para este tipo de análisis se requiere la digestión ácida de la muestra filtrada, utilizando HNO_3 al 65% p/p. El objetivo de esta etapa es lograr la oxidación completa de la muestra y reducir las interferencias causadas por la materia orgánica y otros componentes presentes en el líquido. El proceso de digestión se lleva a cabo de la siguiente manera:

1. Se toma una alícuota de 25 [mL] de la muestra del experimento de biosorción y se transfiere a un vaso precipitado de 100 [mL].
2. Se agregan aproximadamente 30 a 40 [mL] de ácido nítrico al 65% p/p al vaso precipitado.
3. El vaso precipitado se coloca en una manta calefactora, y bajo campana, se realiza una evaporación controlada del líquido, evitando que llegue a su punto de ebullición. El objetivo es reducir el volumen del contenido que se encuentra en el vaso precipitado, hasta llegar nuevamente a alrededor de 25 [mL].
4. Una vez completado el proceso de digestión ácida, se enfría la muestra a temperatura ambiente evitando la contaminación ambiental de esta.

Posteriormente, la solución digerida se transfiere a un matraz de aforo de 100 [mL] utilizando un embudo y una piseta con agua destilada para enjuagar completamente el vaso precipitado y asegurar la transferencia total de la muestra. En este punto, se agregan 5 [mL] de ácido clorhídrico (HCl) al 36,9% p/p, según lo establecido por la norma chilena (NCh 2313/10) (INN, 2020). La cantidad de ácido se mide con precisión utilizando una pipeta, que proporciona una mayor exactitud en las mediciones. Se afora el matraz hasta los 100 [mL] y se homogeniza la muestra.

Finalmente, se vierte la muestra final en un frasco plástico con tapa para ser sometida a un análisis de espectrometría de absorción atómica.

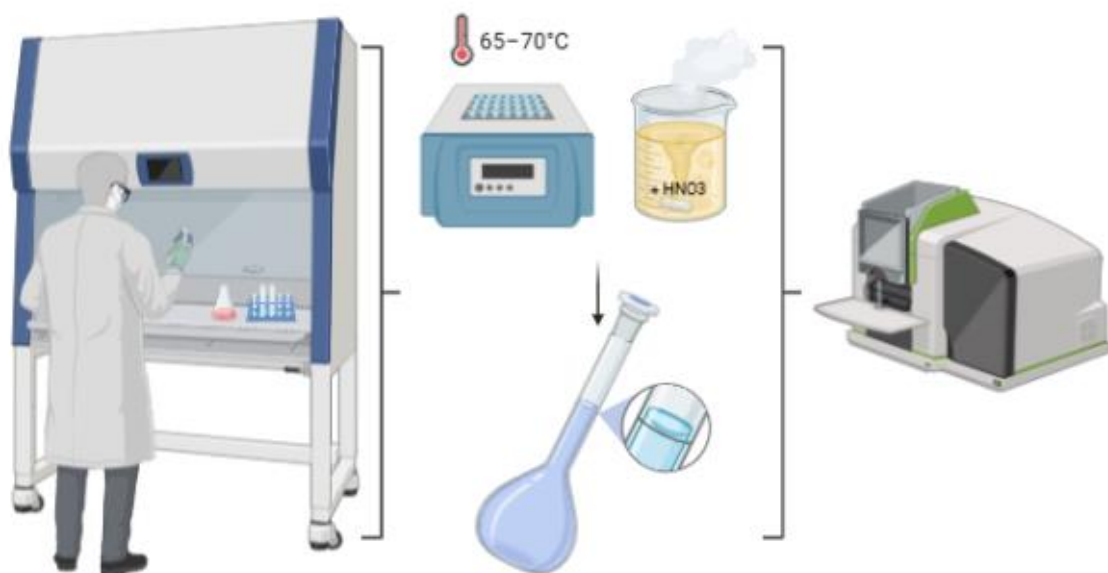


Figura 8 Diagrama esquemático digestión y análisis por espectrometría de absorción atómica (elaboración propia)

Resultados

En esta sección se presentan los resultados obtenidos de los ensayos de biosorción de Cu^{2+} utilizando *Haplopappus baylahuen*.

5.1 Ensayos preliminares (screening)

La Tabla 10 presenta los resultados de los ensayos E1, E2 y E3 de la concentración de Cu^{2+} a través del tiempo. Las soluciones se ajustaron a un pH de $4,08 \pm 0,06$ y se trabajaron a una temperatura media de $18,83 \pm 0,42$.

Tabla 10 Diseño de experimentos (screening) de biosorción de Cu^{2+} utilizando *Haplopappus baylahuen*

	E1	E2	E3
tiempo (min)	C(t) (mg/L)	C(t) (mg/L)	C(t) (mg/L)
0	201,2	153,12	104,24
10	90,44/101,52	46,76	69,32
20	121,4	65,92	79,72
30	132,76	85,88	80,2
40	142,72	90,72	86,44
50	144,36	98,16	88,52
60	145,24	113	86,08
70	149,72	114,16	90,12
80	156,2	125,72	79,28
90	158,12	126,6	89,88
100	164,26	139,12	90,48
110	174,00/169,92	146,72	92,52
120	169,12/179,13	152,52	90,44

5.2 Diseño experimental principal

A continuación, se presentan las Tabla 11, Tabla 12 con los resultados generales del proceso de biosorción de Cu^{2+} obtenidos de la totalidad de ensayos realizados, utilizando concentraciones iniciales con el metal de interés entre 100 [mg/L] y 200 [mg/L], con alturas de lecho entre 10 [cm], 15 [cm] y 20 [cm]; y tamaños de partículas entre las fracciones: 425-

850 [μm], 850-2000 [μm] y 2000- 4000[μm]. Además, las soluciones se ajustaron a un pH de $4,06 \pm 0,02$ y se trabajaron a una temperatura media de $19,37 \pm 1,09$.

Tabla 11 Resultados generales de biosorción de Cu^{2+} utilizando Haplopappus baylahuen

	E4	E5	E6	E7	E8	E9	E10	E11
tiempo (min)	C(t) (mg/L)	C(t) (mg/L)	C(t) (mg/L)	C(t) (mg/L)	C(t) (mg/L)	C(t) (mg/L)	C(t) (mg/L)	C(t) (mg/L)
0	108,96	104	104	104	100	104	104	107,2
10	63,48	34,64	19,8	4,92	1,52	1,52	18,00	12,64
20	69,88	43,48	25,24	3,88	1,63	1,44	42,76	18,04
30	74,68	43	21,24	2,76	1,2	1,2	49,96	17,6
40	77,32	43,8	21,2	2,04	0,8	0,8	51,16	21,48
50	78,92	49,24	18,16	2,04	0,72	0,72	50,48	27,48
60	77,4	55,24	19	2,44	0,88	0,88	52,52	26,16
70	78,16	54,64	19,68	3,59	1,24	2,58	51,84	26,24
80	78,84	59,04	17,92	4,04	1,84	25,92	52,68	26,44
90	82,72	58,28	20,44	4,6	2,75	26,2	56,96	29,48
100	76,96	57,96	24,84	5,88	3,72	29,04	57,4	34,64
110	78,84	60,08	25,84	3,04	4,96	31,6	57,72	41,16
120	76,76	60,72	27,68	3,64	6,52	32,2	58,8	40,36

Tabla 12 Resultados generales de biosorción de Cu^{2+} utilizando Haplopappus baylahuen (continuación)

	E12	E13	E14	E15	E16
tiempo (min)	C(t) (mg/L)	C(t) (mg/L)	C(t) (mg/L)	C(t) (mg/L)	C(t) (mg/L)
0	107,2	107,2	200	200	200
10	11,96	4,48	7,16	5,76	35,32
20	12,8	3,04	7,08	8,72	91,08
30	13,2	2,44	6,88	10,36	102,84
40	13,04	2,6	6,40	11,48	114,88
50	14,72	3,24	6,36	15,48	115,84
60	15,12	3,64	6,08	15,52	117,6
70	14,84	5,08	6,80	15,32	123,32
80	14,96	6,28	7,80	16,88	123,88
90	17,72	7,36	9,00	15,36	112,64
100	19,8	8,88	9,30	13,76	123,6
110	5,36	10,64	10,64	15,84	121,04
120	5,64	12,24	12,36	14,68	123,08

Análisis de resultados

En este capítulo se lleva a cabo el análisis y la discusión de los resultados que se presentan en la sección anterior.

6.1 Influencia del tamaño de partícula

La influencia del tamaño de partícula sobre el desempeño de la columna de biosorción es evaluada mediante la comparación de ensayos a igual concentración inicial y altura de lecho de la columna, variando únicamente la granulometría del biosorbente.

En términos generales, los resultados muestran que la disminución del tamaño de partícula favorece el desempeño de la columna y el porcentaje de remoción de metal.

6.1.1 $C_0 = 100 \text{ mg/L}$ y $h = 10 \text{ cm}$

Manteniendo constantes la concentración inicial de 100 mg/L y la altura de lecho dentro de la columna de 10 cm se analizan los ensayos E8, E9, E10 y E11 donde el efecto del tamaño de partícula es la única variable de estudio. Los ensayos E10 y E12 corresponden a réplicas ejecutadas bajo las mismas condiciones operacionales por lo que se obtienen valores promedio de los datos para su análisis.

Se comparan los resultados obtenidos en la Tabla 13 mostrando un aumento progresivo del porcentaje de remoción al disminuir el tamaño de partícula. Para el rango de $425\text{--}850 \text{ }[\mu\text{m}]$ (E8) se obtuvo una remoción de $93,8\%$, mientras que para $850\text{--}2000 \text{ }[\mu\text{m}]$ se registraron remociones de $84,8\%$ y $72,4\%$ (réplicas E9 y E11 de este tamaño). El promedio de remoción de esta fracción granulométrica es del $78,6\%$. Por otra parte, el tamaño de partícula de $2000\text{--}4000 \text{ }[\mu\text{m}]$ presenta la menor remoción observada, alcanzando un valor de $50,1\%$ (E10).

La capacidad de biosorción (q_e) presenta valores de $3,66 \text{ mg/g}$ para E8, $3,23 \text{ [mg/g]}$ y $3,06 \text{ mg/g}$ para las réplicas E9 y E11, respectivamente, los cuales promediados dan una capacidad de $3,1 \text{ [mg/g]}$ y $2,03 \text{ [mg/g]}$ para E10. En términos generales, los resultados indican una mejora del desempeño de la columna al disminuir el tamaño de partícula, observándose los mayores porcentajes de remoción y capacidades de biosorción para el rango granulométrico más fino.

Tabla 13 Porcentaje de remoción y capacidad de sorción q_e de ensayos E8, E9, E10 y E11. ($Q=6$ [mL/min], t operación = 2 [h], $pH=4,0$)

	Concentración inicial (C_0) [mg/L]	Altura (h) [cm]	Tamaño Partícula [μ m]	(m_{total})* [mg]	(q_{total})** [mg]	% Remoción	Capacidad de biosorción (q_e) (mg/g)
E8	100	10	425-850	74,625	70,0	93,8%	3,66
E9	100	10	850-2000	75,114	63,7	84,8%	3,23
E11	100	10	850-2000	74,37	53,84	72,4%	3,06
E10	100	10	2000-4000	62,868	31,5	50,1%	2,03

* m_{total} : cantidad de metal utilizada y que pasa a través de la columna (mg)

** q_{total} : cantidad de metal (Cu^{2+}) retenido (mg)

Asimismo, en la Figura 9 se observan las curvas de ruptura por cada ensayo mencionado anteriormente. En términos de remoción, la curva del E8 (425-850 μ m) demuestra que durante gran parte del ensayo $C_t/C_0 \approx 0$, lo cual indica una alta capacidad de sorción del lecho y que incluso pasado el tiempo total de 120 [min] el lecho no alcanza saturación y tiene aún capacidad remanente de biosorción de Cu^{2+} .

E9 y E11 (850-2000 μ m) muestran un comportamiento intermedio permaneciendo en $C_t/C_0 \approx 0$ hasta aproximadamente 70 [min] para luego comenzar una ruptura similar hasta una fracción $C_t/C_0 \approx 0,4-0,5$.

E10 (2000-4000 μ m) exhibe un incremento rápido de la concentración de salida. A los 20 [min] ya alcanza aproximadamente $C_t/C_0 \approx 0,4$ y luego se estabiliza hasta llegar a un valor 0,6. Lo anterior sugiere que una fracción importante del cobre atraviesa la columna sin adsorberse prácticamente desde el inicio del experimento, indicando que el lecho no se aprovecha bien.

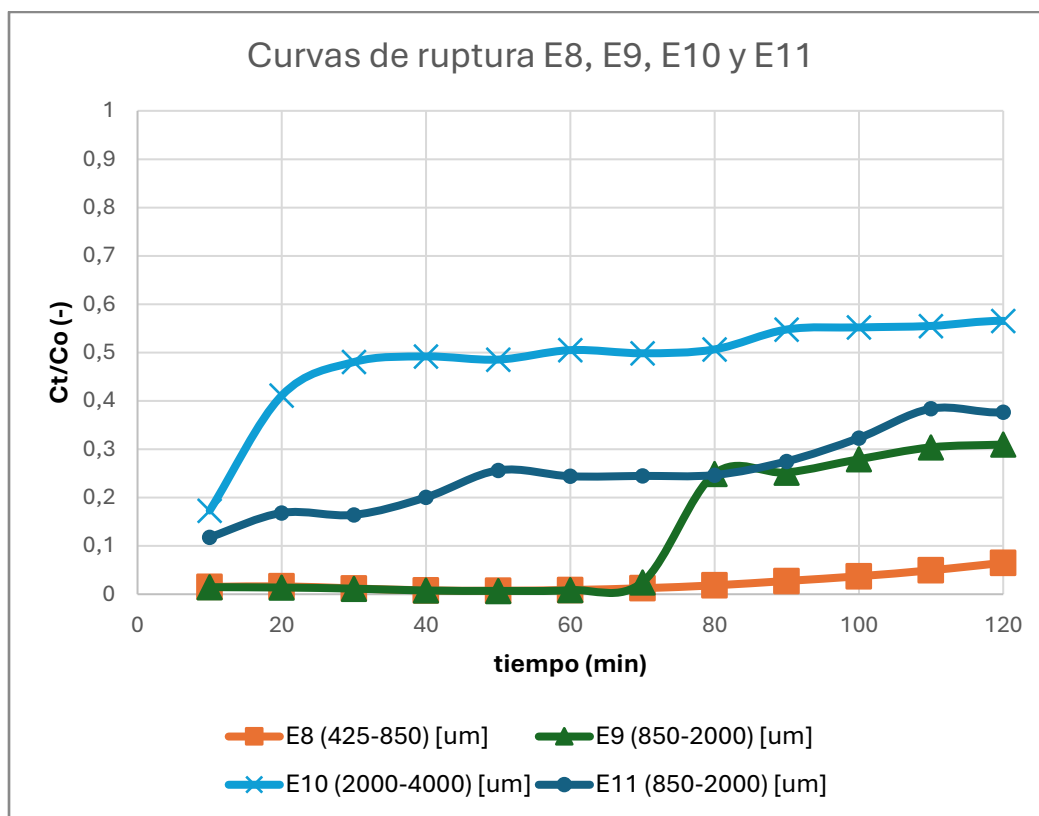


Figura 9 Curva de ruptura de ensayos E8, E9, E10 y E11 (elaboración propia)

En general estos resultados sugieren que la reducción del tamaño de partícula favorece la capacidad adsorbente del lecho, logrando mayores porcentajes de remoción y a su vez retrasa la ruptura de la columna, mejorando la eficiencia global del proceso.

6.1.2 $C_0 = 100 \text{ mg/L}$ y $h = 15 \text{ cm}$

Los experimentos E7, E5, E12 y E4 fueron realizados a una concentración inicial de 100 [mg/L] y una altura de lecho de 15 [cm]. Los experimentos E5 y E12 corresponden a condiciones equivalentes y fueron considerados como réplicas experimentales.

Al igual que en el caso anterior, en la Tabla 14 se observa una mejora de la remoción al disminuir el tamaño de partícula. El experimento E7 (425–850 µm) alcanza una remoción de 92,5%, mientras que E5 y E12 (850–2000 µm) registraron remociones de 48,6% y 83,7%, con un promedio de 66,1% respectivamente. Por su parte, E4 (2000–4000 µm) presenta la menor remoción del grupo, con un valor de 28,9%.

La capacidad de biosorción muestra un comportamiento menos definido que el porcentaje de remoción. Los valores obtenidos fueron 2,61 [mg/g] para E7, 2,46 [mg/g] y 3,67 [mg/g] para E5 y E12, respectivamente (en promedio una capacidad de 3,06 [mg/g]), y 3,14 [mg/g] para

E4. Una posible explicación para este comportamiento corresponde a las diferencias inherentes a los espacios entre superficies del biosorbente y “empaquetamiento” del lecho durante la preparación de los ensayos con columna. Aunque las experiencias hayan sido realizadas a una altura de 15 [cm] aparentes, existen variaciones en la compactación del biosorbente, la cual puede modificar la distribución interna del lecho y la trayectoria que toma el flujo de la solución. Estas variaciones pueden influir en el contacto entre la fase líquida y el biosorbente, afectando directamente la cantidad de cobre que puede ser retenido y, en consecuencia, la capacidad de biosorción calculada.

Por lo tanto, incluso en condiciones equivalentes como es en el E5 y E12, esto sugiere la existencia de variabilidad experimental asociada al sistema.

Tabla 14 Porcentaje de remoción y capacidad de sorción *qe* de ensayos E7, E12, E5 y E4 ($Q=6$ [mL/min], t operación = 2 [h], $pH=4,0$)

	Concentración inicial (C_0) [mg/L]	Altura (h) [cm]	Tamaño partícula [μm]	(m_{total})* [mg]	(q_{total})* [mg]	% Remoción	Capacidad de biosorción (q_e) (mg/g)
E7	100	15	425-850	74,958	69,4	92,5%	2,61
E12	100	15	850-2000	77,18	64,59	83,7%	3,67
E5	100	15	850-2000	122,408	59,5	48,6%	2,46
E4	100	15	2000-4000	147,74976	42,7	28,9%	3,14

* m_{total} : cantidad de metal utilizada y que pasa a través de la columna (mg)

** q_{total} : cantidad de metal (Cu^{2+}) retenido (mg)

A continuación, en la Figura 10 se observa que existe una influencia significativa del tamaño de partícula sobre el desempeño de la columna. El experimento E4 (2000-4000 μm) presenta una curva ya sobre la fracción $C_t/C_0 \approx 0,6$ hasta alcanzar valores cercanos a 0,75, denotando una baja utilización del lecho y una baja remoción de cobre.

Por otra parte, los experimentos E5 y E12, correspondientes al rango de (850-2000 μm) presentan un comportamiento intermedio y son considerablemente mejores que E4. Si bien son llevados a cabo bajo las mismas condiciones los ensayos E12 y E5 exhiben porcentajes de remoción que varían entre el 48,6% y 83,7% respectivamente. Esto sugiere que los ensayos están sujetos a errores experimentales. Por ejemplo, ambos ensayos exhiben diferencias en la masa de biosorbente utilizado como relleno de altura de lecho (véase Tabla 31). Por ejemplo, para E5 se utilizan 24,2 [g] mientras que para E12 se utilizan 17,6 [g]. Esta

diferencia ocasiona que además de que la cantidad de sorbente total sea diferente, también lo es el empaquetamiento y la compactación dentro de la columna, afectando a la disponibilidad de sitios activos y la trayectoria de la solución dentro del relleno.

Cabe mencionar que el ensayo E5 describe una cantidad total de metal disponible mucho mayor al resto de los ensayos, sugiriendo que se debe haber tenido un flujo mayor a 6 [mL/min] durante la experiencia en laboratorio (goteo muy rápido), lo que no lo hace comparable al resto de los ensayos.

E7 muestra un desempeño con una fracción $C_t/C_o < 0,1$ y no se observa una ruptura importante por lo que el lecho se aprovecha bien e incluso luego de pasado los 120 (min) no alcanza saturación.

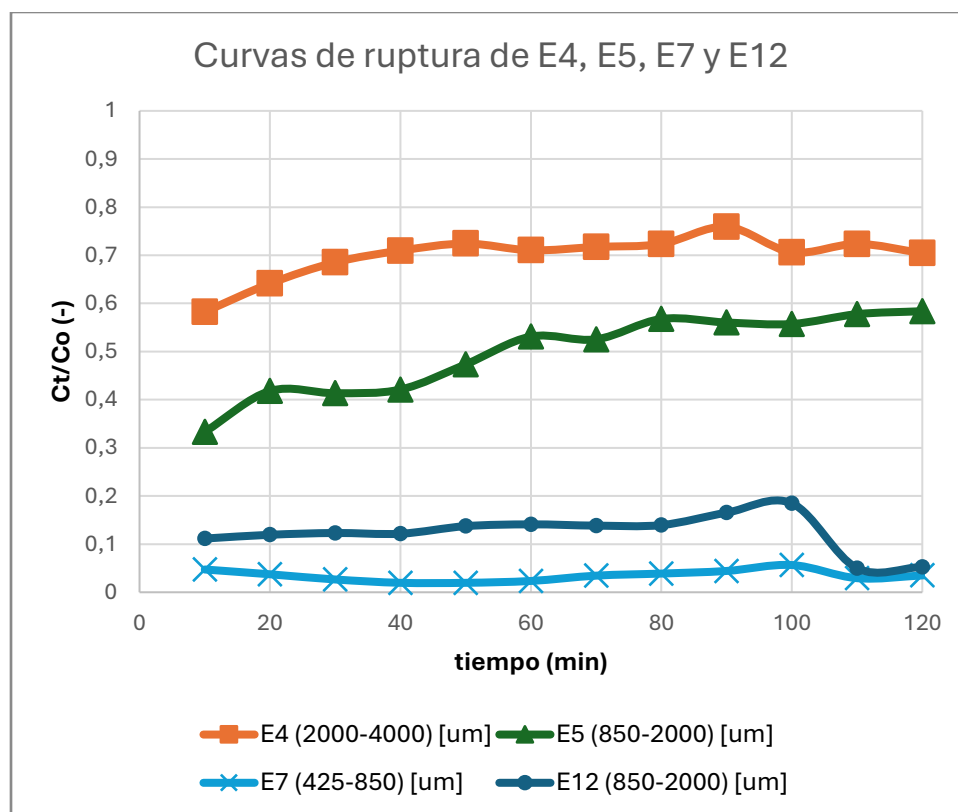


Figura 10 Curvas de ruptura de ensayos E4, E5, E7 y E12 (elaboración propia)

En conjunto, las curvas sugieren un aumento progresivo de la ruptura y mejores valores de remoción cuando se disminuye el tamaño de partícula. Este comportamiento también es consistente con el aumento de la superficie específica asociadas a partículas de menor tamaño.

6.1.3 Co = 200 mg/L y h = 10 cm

Los experimentos E2 y E13 fueron realizados a una concentración inicial de 200 [mg/L] y una altura de lecho de 10 [cm], utilizando tamaños de partícula de 425–850 [μm] y 850–2000 [μm], respectivamente. Los resultados de su desempeño en porcentaje de remoción y capacidad de biosorción se presenta a continuación en la Tabla 15.

Tabla 15 Porcentaje de remoción y capacidad de sorción q_e de ensayos E2 y E13 ($Q=6$ [mL/min], t operación = 2 [h], $pH=4,0$)

	Concentración inicial (C_0) [mg/L]	Altura (h) [cm]	Tamaño Partícula [μm]	(m_{total})* [mg]	(q_{total})** [mg]	% Remoción	Capacidad de biosorción (q_e) (mg/g)
E13	200	10	425-850	77,184	70,1	90,9%	3,58
E2	200	10	850-2000	225,924	100,9	44,7%	5,55

* m_{total} : cantidad de metal utilizada y que pasa a través de la columna (mg)

** q_{total} : cantidad de metal (Cu^{2+}) retenido (mg)

La reducción del tamaño de partícula produjo un aumento considerable en la remoción de cobre, pasando de 44,7% para E2 a 90,9% para E13. Sin embargo, la capacidad de biosorción presenta el comportamiento opuesto, obteniéndose 5,55 [mg/g] para E2 y 3,58 [mg/g] para E13. Esto indica que, aunque las partículas más pequeñas favorecieron la eficiencia global de remoción, la cantidad de cobre adsorbida por unidad de masa de biosorbente fue mayor para el tamaño intermedio evaluado.

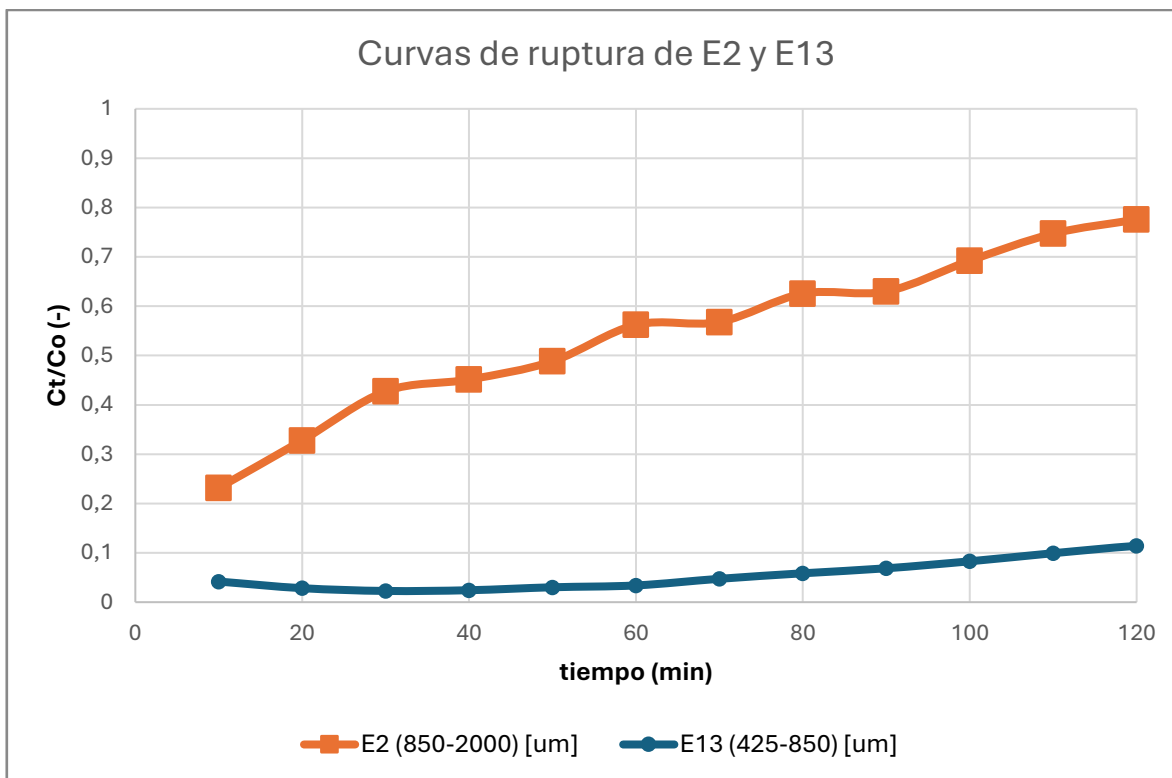


Figura 11 Curvas de ruptura de ensayos E2 y E13 (elaboración propia)

Las curvas de ruptura de la Figura 11 muestra una marcada influencia del tamaño de partícula sobre el desempeño de la columna. En E2 (850-2000 μm) muestra un aumento rápido desde el inicio desde un $C_t/C_o \approx 0,25$ hasta finalizar en un agotamiento $C_t/C_o \approx 0,8$, mientras que E13 (425-850 μm) muestra una curva prácticamente plana con valores de $C_t/C_o < 0,2$, sugiriendo que continúa reteniendo cobre sin saturarse. Esto evidencia un buen aprovechamiento del lecho adsorbente y un retraso en la ruptura de la curva.

La diferencia entre ambas curvas confirma que la disminución del tamaño de partícula favorece la remoción de Cu^{2+} .

Luego, respecto de la capacidad de biosorción se tiene que, aunque el experimento E13 presenta una eficiencia de remoción considerablemente superior a E2, la capacidad de biosorción calculada fue mayor para este último. Este comportamiento se podría relacionar con la cantidad total de cobre alimentada (notar que fue de 77,18 [mg] y 225,9 [mg] respectivamente) y retenida durante el ensayo, ya que la capacidad de biosorción depende de la masa de metal adsorbida por unidad de masa de biosorbente y no exclusivamente del porcentaje de remoción alcanzado. Esto quiere decir que el volumen de efluente alimentado a la columna es diferente en ambos ensayos. Esto se traduce como un error experimental al

no manipular correctamente la válvula de la bureta que alimenta la columna, dando así una diferencia permanente en el número de gotas (o mL) que caen por minuto dentro del sistema. Adicionalmente, factores experimentales tales como diferencias en el empaquetamiento del lecho, la distribución del flujo y la variabilidad inherente al sistema pueden contribuir a las diferencias observadas entre los valores calculados.

6.1.4 $C_0 = 200 \text{ mg/L}$ y $h = 15 \text{ cm}$

Los experimentos E14, E15 y E16 son realizados a concentración inicial de 200 [mg/L] y una altura de lecho de 15 [cm] . Sus resultados son presentados a continuación en la Tabla 16.

Tabla 16 Porcentaje de remoción y capacidad de sorción q_e de ensayos E14, E15 y E16 ($Q = 6 \text{ [mL/min]}$, $t_{\text{operación}} = 2 \text{ [h]}$, $pH = 4,0$)

	Concentración inicial (C_0) [mg/L]	Altura [cm]	Tamaño Partícula [μm]	$(m_{\text{total}})^*$ [mg]	$(q_{\text{total}})^{**}$ [mg]	% Remoción	Capacidad de biosorción (q_e) (mg/g)
E14	200	15	425-850	144	132,6	92,1%	4,99
E15	200	15	850-2000	153	136,9	89,5%	4,96
E16	200	15	2000-4000	153	67,3	44,0%	3,06

* m_{total} : cantidad de metal utilizada y que pasa a través de la columna (mg)

** q_{total} : cantidad de metal (Cu^{2+}) retenido (mg)

Los mayores porcentajes de remoción fueron obtenidos para los tamaños de partícula más pequeños. El experimento E14 ($425\text{--}850 \mu\text{m}$) alcanza una remoción de 92,1%, seguido por E15 ($850\text{--}2000 \mu\text{m}$) con 89,5%. En contraste, E16 ($2000\text{--}4000 \mu\text{m}$) presenta una remoción de 44,0%.

La capacidad de biosorción muestra valores de 4,99 [mg/g] para E14, 4,96 [mg/g] para E15 y 3,06 mg/g para E16. Si bien la diferencia entre los dos tamaños de partícula menores fue reducida, ambos presentaron capacidades superiores a las obtenidas para el rango de $2000\text{--}4000 \mu\text{m}$. Estos resultados confirman la influencia negativa que ejerce el aumento del tamaño de partícula sobre el desempeño de la columna de biosorción.

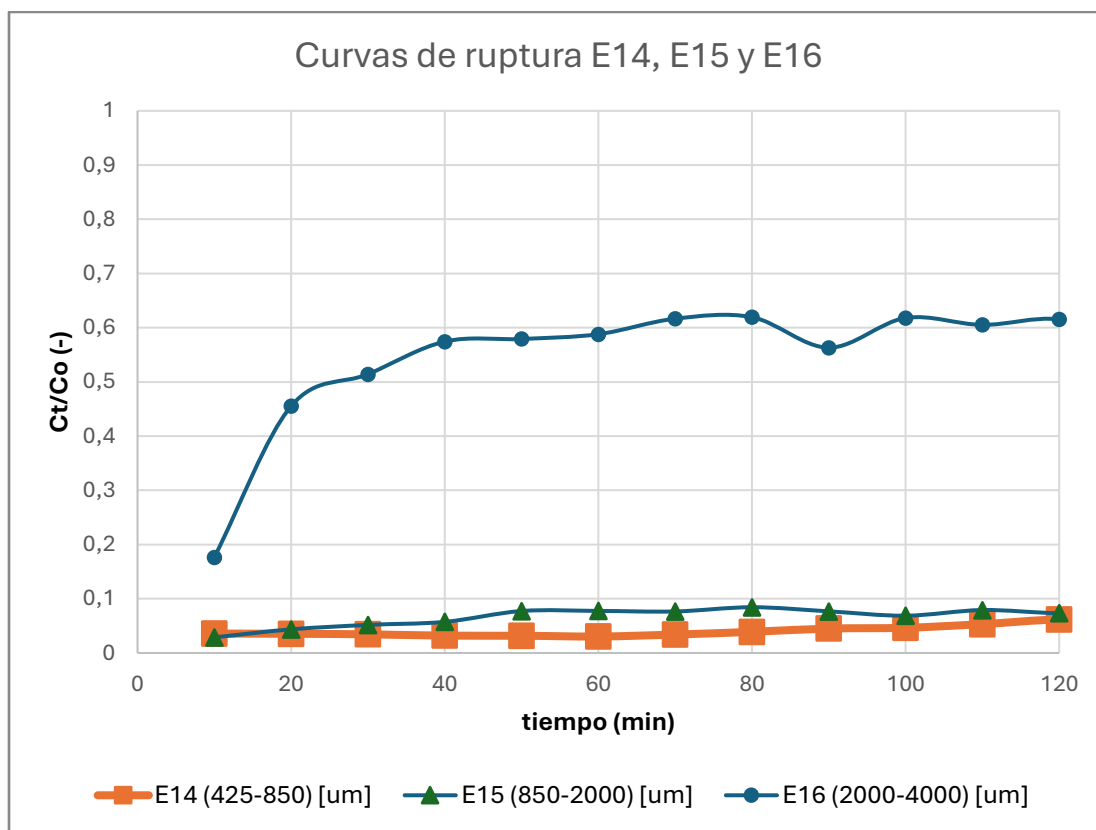


Figura 12 Curvas de ruptura de ensayos E14, E15 y E16 (elaboración propia)

Luego, las curvas de ruptura de la Figura 12 muestra tendencias congruentes a lo visto anteriormente. La disminución del tamaño de partícula resulta en rupturas de curvas más tardías y, en general, con mejores remociones, traducidas como fracciones $C_t/C_0 < 0,1$ en los casos de E14 y E15.

Para fracciones mayores de tamaño de partícula se observa que E16 tiene un quiebre temprano y para los 30 [min] ya exhibe valores de $C_t/C_0 > 0,5$. Esto quiere decir que a pesar de tener caudales volumétricos iniciales (metal total que entra a la columna) similares, el empaquetamiento o aprovechamiento del biosorbente se ve empobrecido con la fracción de tamaño mayor (2000-4000 μm).

6.2 Influencia de la altura de lecho

La influencia de la altura del lecho sobre el desempeño de la columna de biosorción fue evaluada mediante la comparación de ensayos a igual concentración inicial y tamaños de partícula.

En términos generales, los resultados muestran que el aumento de la altura de lecho favorece el aumento de remoción de metal. Este comportamiento puede atribuirse a la mayor cantidad de sitios activos disponibles a través del lecho como también puede verse incrementado el tiempo de residencia dentro de la columna. Como consecuencia, la zona de transferencia de masa dispone de mayor desarrollo, favoreciendo el aprovechamiento del biosorbente. Por otra parte, la capacidad de biosorción presenta un comportamiento menos marcado que el observado para el porcentaje de remoción.

6.2.1 $\text{Co} = 100 \text{ mg/L}$ y tamaño de partícula = 425-850 μm

A continuación, se presentan los resultados de los E8 y E7 en la Tabla 17, los cuales son llevados a cabo a una concentración inicial de 100 [mg/L], un tamaño de partícula de 425-850 [μm] y sólo se produce un aumento de altura de lecho de 5 [cm].

Tabla 17 Porcentaje de remoción y capacidad de sorción q_e de ensayos E7 y E8 ($Q = 6 \text{ [mL/min]}$, $t_{\text{operación}} = 2 \text{ [h]}$, $\text{pH} = 4,0$)

	Concentración inicial (C_0) [mg/L]	Altura (h) [cm]	Tamaño Partícula [μm]	$(m_{\text{total}})^*$ [mg]	$(q_{\text{total}})^{**}$ [mg]	% Remoción	Capacidad de biosorción (q_e) (mg/g)
E8	100	10	425-850	74,625	70,0	93,8%	3,66
E7	100	15	425-850	74,96	69,37	92,5%	2,61

* m_{total} : cantidad de metal utilizada y que pasa a través de la columna (mg)

** q_{total} : cantidad de metal (Cu^{2+}) retenido (mg)

Para estas condiciones de operación, el aumento de lecho no produce mejoras significativas en la remoción de Cu^{2+} . Ambos porcentajes de remoción son superiores al 92%, reteniendo aproximadamente 70 [mg] de cobre de los casi 75 [mg] totales que podrían haber sido removidos durante el periodo evaluado.

En términos de capacidad de biosorción, se observa una disminución desde 3,66 [mg/g] para E8 hasta 2,61 [mg/g] para E7. Esta disminución sugiere que un aumento de la masa de biosorbente disponible (relleno de 5 cm aproximadamente) no necesariamente significa un aumento en la cantidad de cobre retenido. Si lo anterior es correcto, en consecuencia, la utilización de los sitios activos fue menor en el lecho de mayor altura. Asimismo, sugiere que si bien para la cantidad de metal alimentada el aumento de la altura de lecho no surte ningún efecto o de lo contrario la cantidad de metal alimentada durante el ensayo no fue suficiente para aprovechar completamente la capacidad extra de 5 [cm] de relleno.

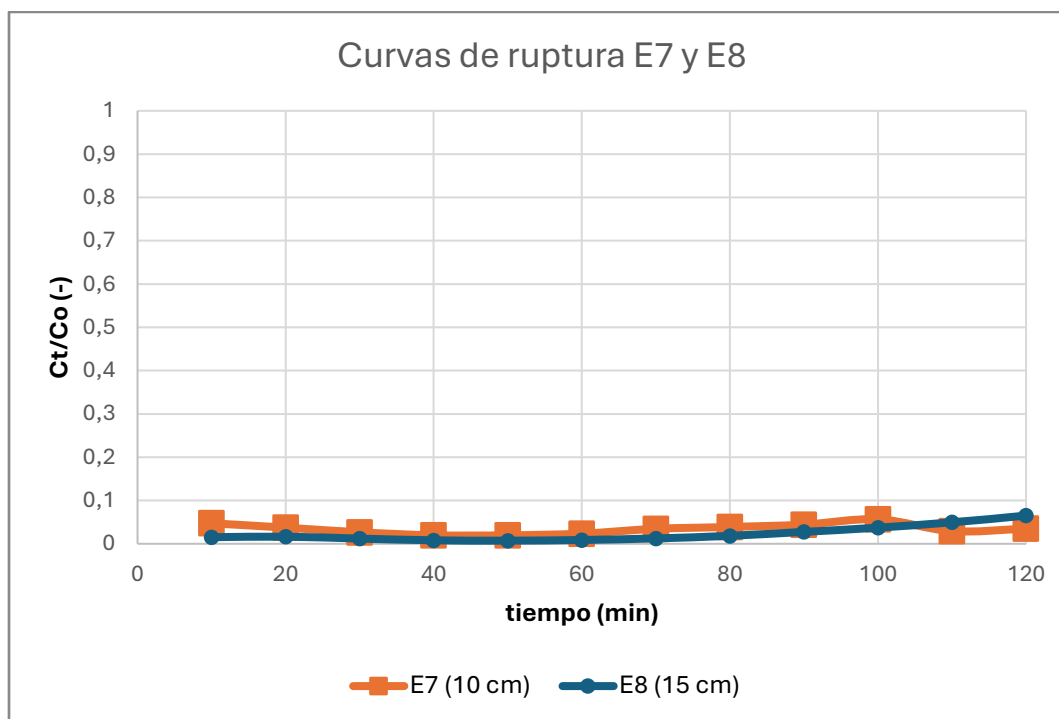


Figura 13 Curvas de ruptura de ensayos E7 y E8 (elaboración propia)

La Figura 13 presenta las curvas de ruptura para los ensayos E7 y E8. Estas exhiben comportamientos similares. Para ambas curvas sus fracciones C_t/C_o se mantienen permanentemente bajo el 0,1 durante todo el tiempo del ensayo, sin mostrar signos de saturación evidentes o quiebres.

La similitud entre ellas evidencia una escasa influencia de la altura de lecho sobre la concentración de salida bajo estas condiciones experimentales.

6.2.2 $C_o = 100 \text{ mg/L}$ y tamaño de partícula = 850-2000 μm

A continuación, se presentan los resultados de los E9, E11, E12 y E6 en la Tabla 18, los cuales son llevados a cabo a una concentración inicial de 100 [mg/L], un tamaño de partícula de 850-2000 [μm] y se produce un aumento de altura de lecho de 10, 15 y hasta 20 [cm].

Para este caso se pudo también añadir la curva del ensayo E5 que tiene condiciones equivalentes a E12 pero debido a su variabilidad experimental (por error experimental) y ajuste pobre es dejado fuera de este apartado.

Tabla 18 Porcentaje de remoción y capacidad de sorción q_e de ensayos E6, E9, E11 y E12 ($Q=6$ [mL/min], t operación = 2 [h], $pH=4,0$)

	Concentración inicial (C_0) [mg/L]	Altura (h) [cm]	Tamaño Partícula [μ m]	(m_{total})* [mg]	(q_{total})** [mg]	% Remoción	Capacidad de biosorción (q_e) (mg/g)
E9	100	10	850-2000	75,114	63,7	84,8%	3,23
E11	100	10	850-2000	74,37	53,84	72,4%	3,06
E12	100	15	850-2000	77,18	64,59	83,7%	3,67
E6	100	20	850-2000	81,51	62,0	76,0%	2,01

* m_{total} : cantidad de metal utilizada y que pasa a través de la columna (mg)

** q_{total} : cantidad de metal (Cu^{2+}) retenido (mg)

Para las condiciones de operación descritas no se evidencia una tendencia definida entre la altura de lecho y el desempeño de biosorción. Los porcentajes de remoción variaron entre 72,4 y 84,8 %, mientras que la capacidad de biosorción fluctúa entre 2,01 y 3,67 [mg/g].

A pesar de que son llevados a cabo bajo las mismas condiciones los ensayos E9 y E11 muestran variaciones de porcentajes de remoción totales entre el 84,8% y 72,4% lo que sugiere que están sujetos a errores experimentales anteriormente comentados como falta de goteo constante a la entrada de la columna o diferencia de empaquetamiento del lecho.

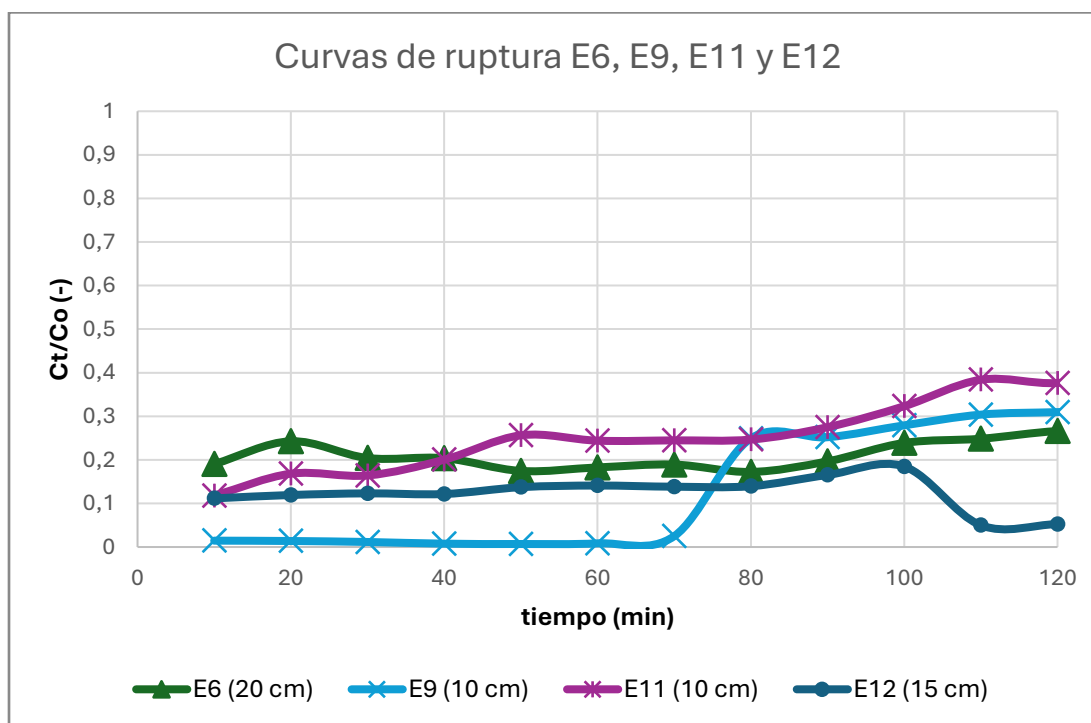


Figura 14 Curvas de ruptura de ensayos E5, E6, E9, E11 y E12 (elaboración propia)

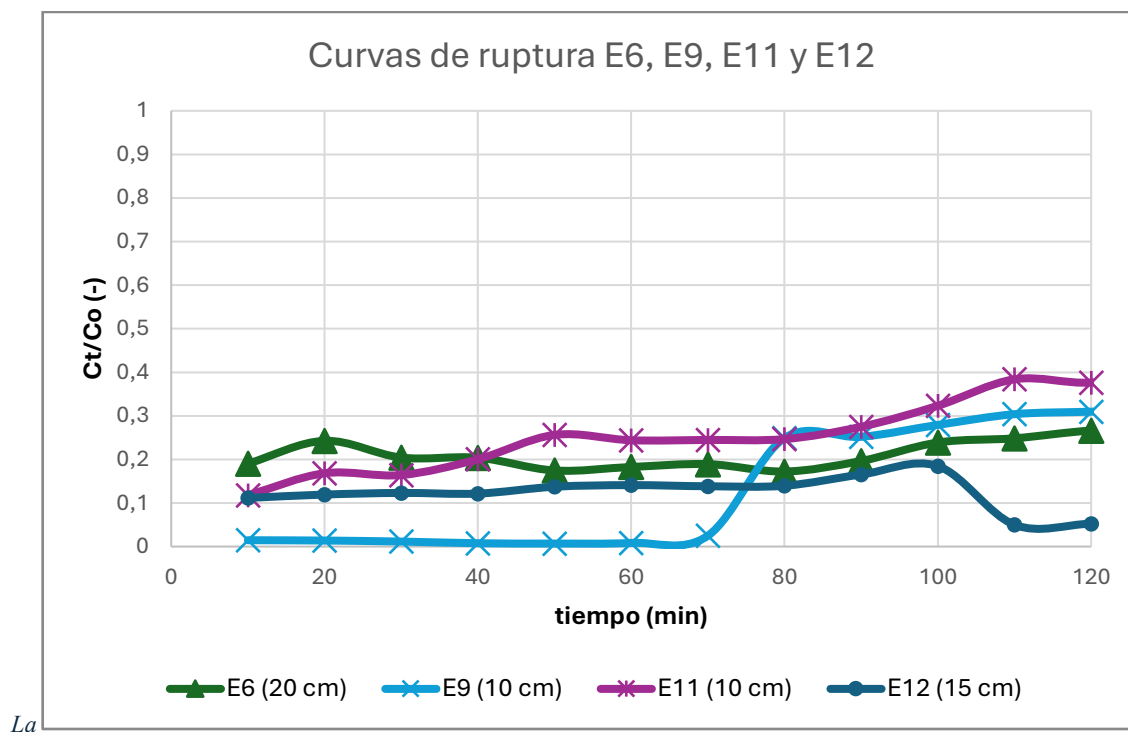


Figura 14 presenta las curvas de ruptura para los ensayos ya mencionados. Las curvas presentan variabilidad lo que dificulta aislar el efecto de la altura de lecho sobre la biosorción de Cu^{2+} . Sin embargo, existe congruencia con lo esperado teóricamente ya que el desempeño de las réplicas E9 y E11 muestran que para el tiempo total de 120 minutos su remoción cae y la concentración de salida es mayor que en los ensayos realizados a alturas mayores (E12 y E6). Si bien esta concentración de salida no se comporta de manera proporcional al aumento de altura de lecho, siguen teniendo mejor desempeño que la altura de 10 [cm], sugiriendo nuevamente que otros factores experimentales asociados al empaquetamiento del lecho, la distribución del flujo o la variabilidad inherente del proceso pudieron influir en los resultados obtenidos. En consecuencia, para estas condiciones de operación es posible establecer una relación leve entre el aumento de la altura de lecho y una mejora consistente del desempeño de la columna.

6.2.3 $\text{Co} = 100 \text{ mg/L}$ y tamaño de partícula = 2000-4000 μm

A continuación, se presentan los resultados de los E3, E4 y E10 en la Tabla 19, los cuales son llevados a cabo a una concentración inicial de 100 [mg/L], un tamaño de partícula de 2000-4000 [μm] y se produce un aumento de altura de lecho de 5, 10 y hasta 15 [cm].

Tabla 19 Porcentaje de remoción y capacidad de sorción q_e de ensayos E3, E4 y E10 ($Q=6$ [mL/min], t operación = 2 [h], $pH=4,0$)

	Concentración inicial (C_0) [mg/L]	Altura (h) [cm]	Tamaño Partícula [μm]	(m_{total})* [mg]	(q_{total})** [mg]	% Remoción	Capacidad de biosorción (q_e) (mg/g)
E3	100	5	2000-4000	159,4872	28,2	17,7%	3,35
E10	100	10	2000-4000	62,868	31,5	50,1%	2,03
E4	100	15	2000-4000	147,74976	42,7	28,9%	3,14

* m_{total} : cantidad de metal utilizada y que pasa a través de la columna (mg)

** q_{total} : cantidad de metal (Cu^{2+}) retenido (mg)

Al analizar este caso, se puede notar que para la cantidad de cobre retenido, se observa un incremento progresivo desde 28,2 [mg] para la altura de 5 [cm] hasta 42,7 [mg] para la altura de 15 [cm]. Este comportamiento es coherente con lo esperado teóricamente, ya que una mayor altura de lecho implica una mayor masa de biosorbente y una zona de transferencia de masa más extensa, favoreciendo la captura del metal.

Sin embargo, el porcentaje de remoción no presenta una tendencia clara. El ensayo E10 alcanza la mayor remoción (50,1%), mientras que E3 y E4 registraron valores considerablemente menores (17,7% y 28,9%, respectivamente). Esto se explica porque la cantidad total de cobre alimentada fue muy diferente entre los experimentos. Mientras E10 recibe aproximadamente 63 [mg] total de cobre, E3 y E4 procesaron cerca de 148–159 [mg], por lo que, a pesar de retener más cobre en términos absolutos, la fracción removida resulta menor. En ese sentido, los ensayos E3 y E4 son más congruentes para realizar una comparación.

Respecto a la capacidad de biosorción, los valores obtenidos oscilaron entre 2,03 y 3,35 [mg/g], sin mostrar una relación directa con la altura de lecho. Los experimentos E3 y E4 presentaron capacidades similares (3,35 y 3,14 mg/g, respectivamente), mientras que E10 exhibe el valor más bajo (2,03 mg/g). Esto sugiere que el aumento de la masa de biosorbente no necesariamente significa un mayor aprovechamiento de los sitios activos y del biosorbente, ya que la capacidad específica depende del grado de saturación alcanzado durante la operación.

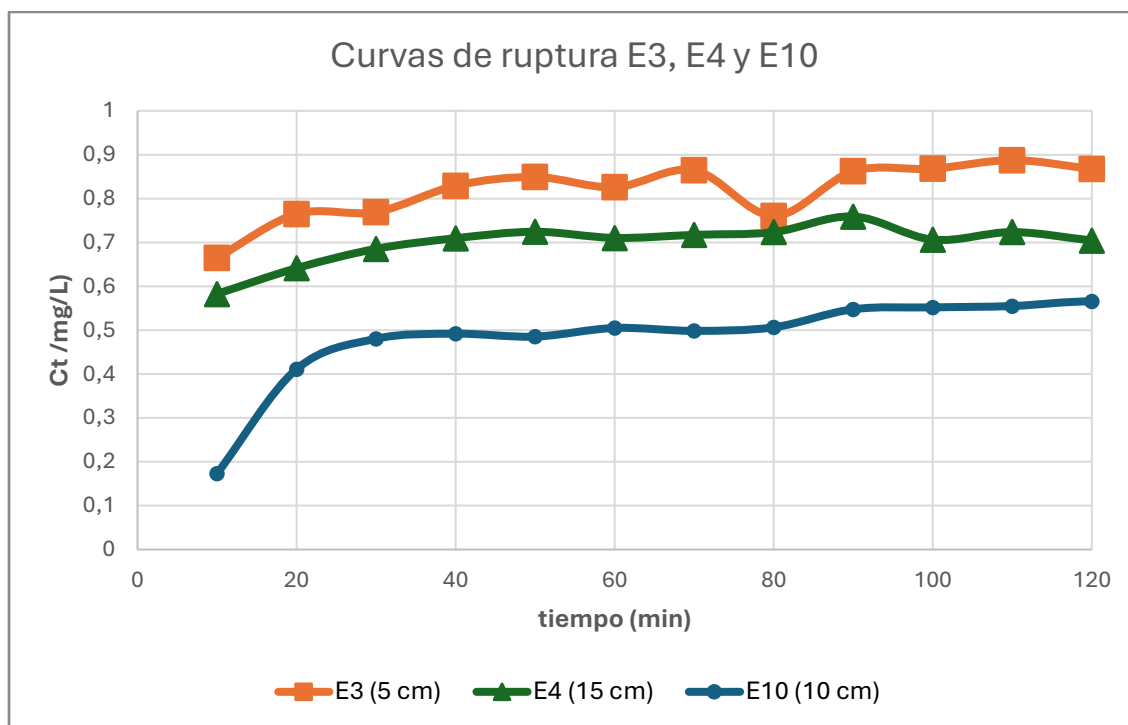


Figura 15 Curvas de ruptura de ensayos E3, E4 y E10 (elaboración propia)

La Figura 15 presenta las curvas de ruptura de los ensayos anteriormente mencionados. Se observa que el experimento E3 presenta la mayor concentración de salida durante todo el periodo de operación, alcanzando valores de hasta 0,9 lo que evidencia una baja retención con 5 [cm] de lecho. Luego E10 muestra cierto quiebre ya que comienza cercano a la fracción $C_t/C_0 = 0,15$ para subir gradualmente hasta el 50% de la remoción. Finalmente, E4 muestra un comportamiento más bien intermedio entre ambos casos.

6.2.4 $C_0 = 200$ mg/L y tamaño de partícula = 425-850 μm

La Tabla 20 presenta los resultados de los ensayos E13 y E14 realizados a condiciones de operación de 200 [mg/L] y tamaño de partícula de 425-850 [μm].

Tabla 20 Porcentaje de remoción y capacidad de sorción q_e de ensayos E13 y E14 ($Q = 6$ [mL/min], t operación = 2 [h], $\text{pH} = 4,0$)

	Concentración inicial (C_0) [mg/L]	Altura (h) [cm]	Tamaño Partícula [μm]	(m_{total})* [mg]	(q_{total})** [mg]	% Remoción	Capacidad de biosorción (q_e) (mg/g)
E13	200	10	425-850	77,18	70,14	90,9%	3,58
E14	200	15	425-850	144,00	132,62	92,1%	4,99

* m_{total} : cantidad de metal utilizada y que pasa a través de la columna (mg)

** q_{total} : cantidad de metal (Cu^{2+}) retenido (mg)

En este caso el aumento de lecho produce una mejora en el desempeño de la columna de biosorción. En términos de porcentaje de remoción, al aumentar la altura de lecho, este aumenta levemente desde 90,9% hasta 92,1%. Asimismo, sucede con la capacidad de biosorción que aumenta desde 3,58 [mg/g] hasta 4,99 [mg/g]. A diferencia de otros conjuntos experimentales evaluados, donde el incremento de altura no produjo mejoras consistentes en la capacidad específica, en este caso se observa un mejor aprovechamiento del biosorbente.

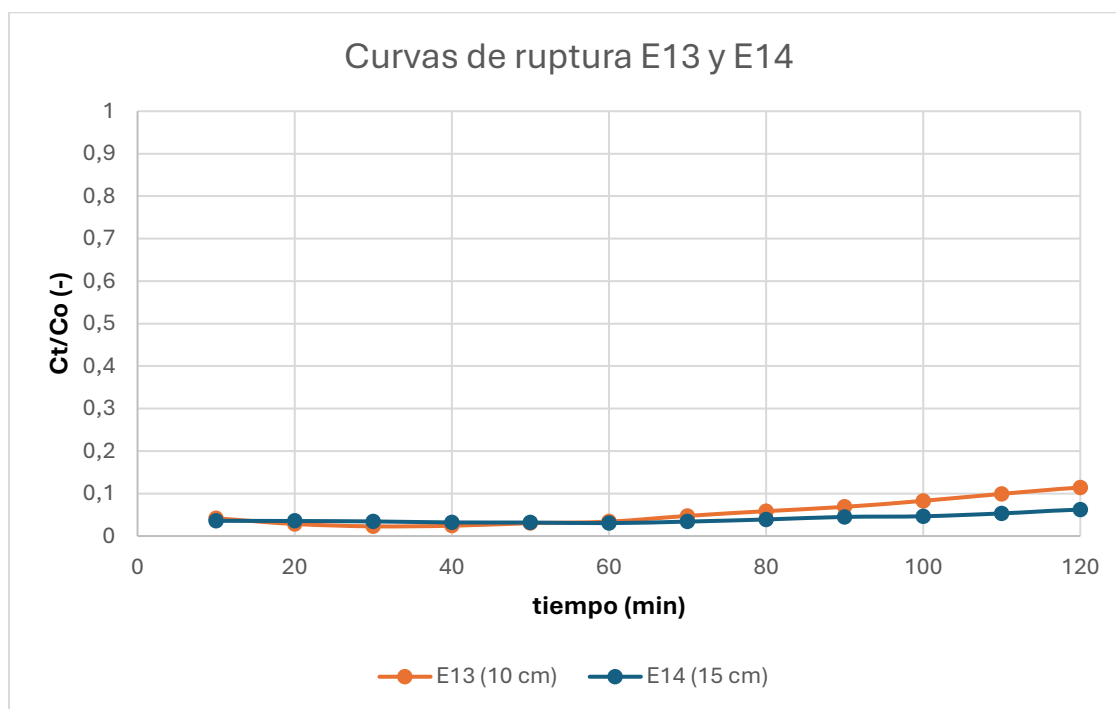


Figura 16 Curvas de ruptura de ensayos E13 y E14 (elaboración propia)

Como se observa en la Figura 16, ambos ensayos presentaron curvas de ruptura con valores bajos de C_t/C_o durante todo el período de operación, sin signos de quiebre a saturación, evidenciando una elevada capacidad de retención de Cu^{2+} . Sin embargo, el ensayo E14 mantuvo concentraciones relativas de salida ligeramente inferiores a las registradas en E13 durante el tiempo total experimentado.

6.2.5 $\text{Co} = 200 \text{ mg/L}$ y tamaño de partícula = 850-2000 μm

A continuación, se presenta la Tabla 21 para la condición de operación de 200 [mg/L] y tamaño de partícula entre 850 y 2000 [μm], donde el aumento de la altura de lecho produce una mejora significativa en el desempeño de la columna.

Tabla 21 Porcentaje de remoción y capacidad de sorción q_e de ensayos E2 y E15 ($Q= 6$ [mL/min], t operación = 2 [h], $pH=4,0$)

	Concentración inicial (C_0) [mg/L]	Altura (h) [cm]	Tamaño Partícula [μ m]	$(m_{total})^*$ [mg]	$(q_{total})^{**}$ [mg]	% Remoción	Capacidad de biosorción (q_e) (mg/g)
E2	200	10	850-2000	225,924	100,9	44,7%	5,5
E15	200	15	850-2000	153,00	136,95	89,5%	4,96

* m_{total} : cantidad de metal utilizada y que pasa a través de la columna (mg)

** q_{total} : cantidad de metal (Cu^{2+}) retenido (mg)

Existe una mejora significativa del porcentaje de remoción del 44,7% hasta un 89,5%. En cuanto a la capacidad de biosorción, ambos ensayos presentan valores elevados, obteniéndose 5,50 [mg/g] para E2 y 4,96 [mg/g] para E15. Si bien la capacidad específica fue ligeramente superior para E2, la diferencia entre ambos valores es considerablemente menor que la observada en el porcentaje de remoción. Esto sugiere que el principal efecto del aumento de altura es mejorar la eficiencia global de retención de cobre y prolongar el tiempo de operación efectivo de la columna, más que incrementar la cantidad adsorbida por unidad de masa de biosorbente.

Sin perjuicio de lo anterior si existe un aumento de la cantidad de metal retenido (desde 100,9 [mg] hasta 136,95 [mg]) lo cual puede atribuirse a una mayor cantidad de biosorbente disponible y el incremento del tiempo de residencia de la solución dentro la columna, favoreciendo la transferencia de masa.

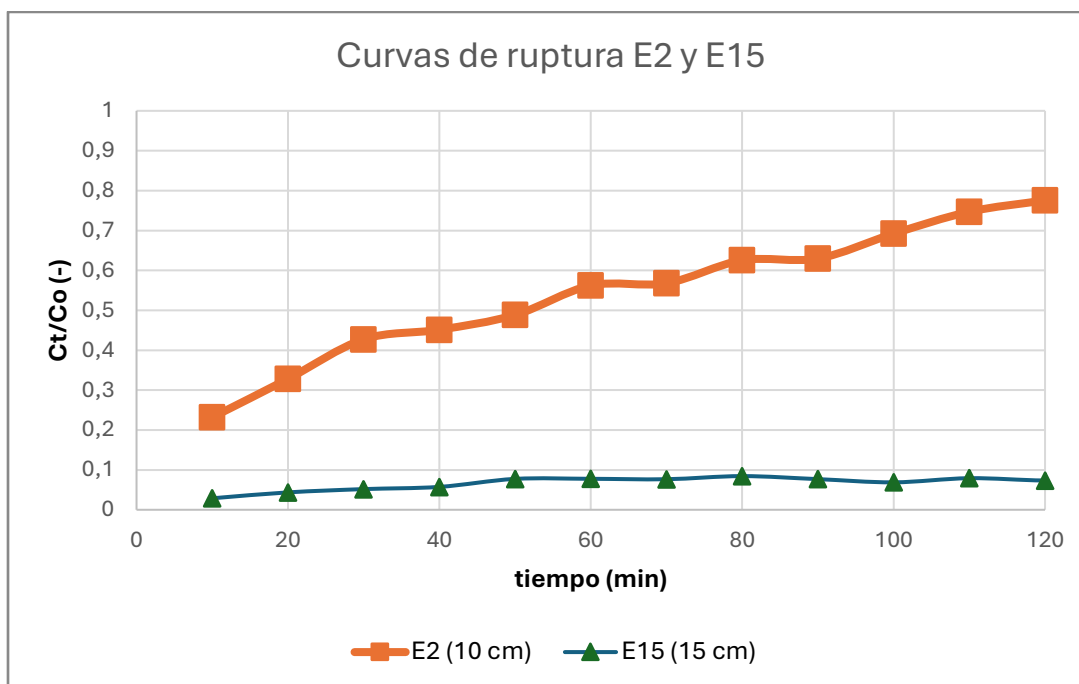


Figura 17 Curvas de ruptura de ensayos E2 y E15 (elaboración propia)

Como se observa en la Figura 17, el experimento E15 mantuvo valores de C_t/C_o inferiores a 0,1 durante todo el período de operación, mientras que E2 presenta un incremento progresivo de la concentración de salida desde 0,2, alcanzando valores cercanos a 0,8 al final del ensayo.

6.2.6 $C_o = 200$ mg/L y tamaño de partícula = 2000-4000 μm

En la Tabla 22 se muestran los resultados para la condición de operación de 200 [mg/L] y tamaño de partícula entre 2000 y 4000 [μm], donde un incremento de altura de lecho produjo una mejora moderada en la biosorción.

Tabla 22 Porcentaje de remoción y capacidad de sorción q_e de ensayos E1 y E16 ($Q = 6$ [mL/min], t operación = 2 [h], $\text{pH} = 4,0$)

	Concentración inicial (C_o) [mg/L]	Altura (h) [cm]	Tamaño Partícula [μm]	(m_{total})* [mg]	(q_{total})** [mg]	% Remoción	Capacidad de biosorción (q_e) (mg/g)
E1	200	10	2000-4000	165,79	44,22	26,7%	3,25
E16	200	15	2000-4000	153,00	67,35	44,0%	3,06

* m_{total} : cantidad de metal utilizada y que pasa a través de la columna (mg)

** q_{total} : cantidad de metal (Cu^{2+}) retenido (mg)

En este caso con el aumento de altura de lecho también lo hace la cantidad de metal retenido (que aumenta desde 44,22 [mg] para E1 hasta 67,35 [mg] para E16) como también el

porcentaje de remoción (se incrementa desde 26,7 % hasta 44,0 % respectivamente). Lo anterior evidencia que una mayor altura de lecho favorece la captura de cobre ya que aumenta tanto la cantidad de biosorbente disponible como también el tiempo de residencia entre la solución y sus sitios activos.

En contraste, la capacidad de biosorción presenta valores similares para ambos ensayos, obteniéndose 3,25 [mg/g] para E1 y 3,06 [mg/g] para E16. Esto nuevamente sugiere que, si bien el aumento de altura permite retener una mayor cantidad total de cobre, el aprovechamiento de los sitios activos por unidad de masa de biosorbente permanece relativamente constante. Es decir, puede existir mayor incidencia en el porcentaje de remoción, el cual es un parámetro que depende del tiempo de operación y el curso que lleva, que de la capacidad de biosorción, el cual depende de la masa inicial de biosorbente ingresada a la columna.

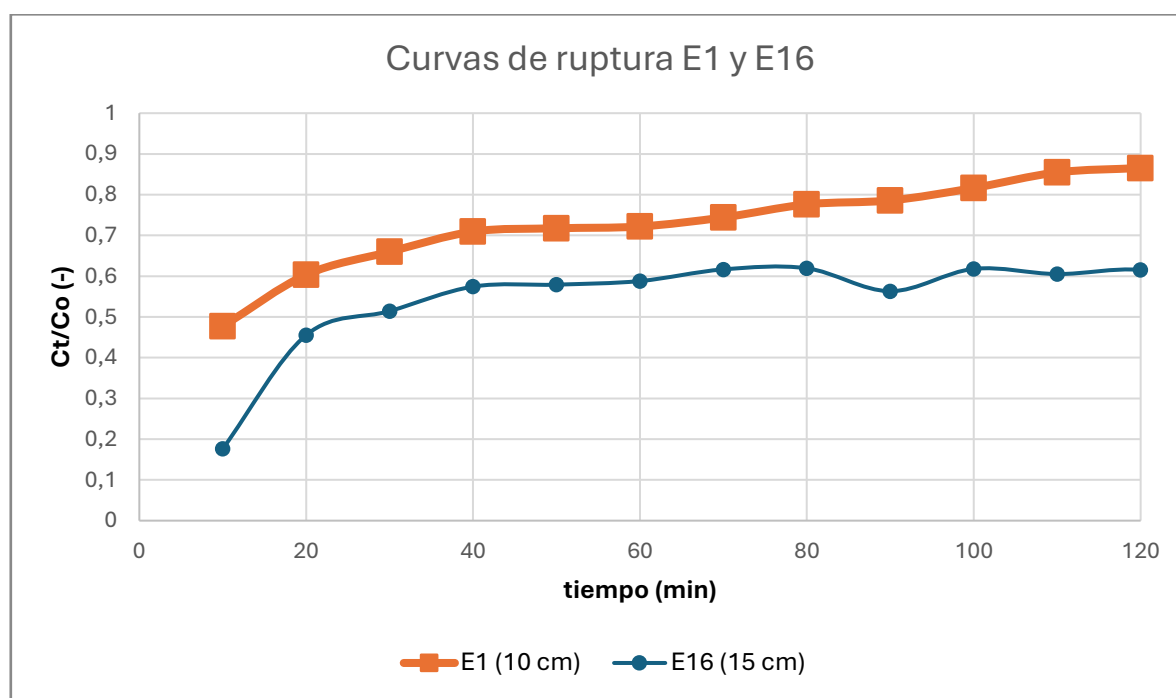


Figura 18 Curvas de ruptura de ensayos E1 y E16 (elaboración propia)

Como se observa en la Figura 18, ambas curvas de ruptura presentaron valores elevados de C_t/C_o durante todo el período de operación, reflejando una limitada capacidad de retención asociada al gran tamaño de partícula. No obstante, E16 exhibe concentraciones relativas de salida inferiores a las registradas en E1, indicando una mayor retención del metal.

6.3 Influencia de la concentración inicial

La influencia de la concentración inicial en solución sobre el desempeño de la columna de biosorción fue evaluada mediante la comparación de ensayos a condiciones iguales en altura de lecho y rangos de tamaños de partícula.

En términos generales, los resultados muestran que el aumento de la concentración favorece el desempeño de la columna y el porcentaje de remoción de metal.

6.3.1 $h = 10$ cm y tamaño de partícula = 425-850 μm

A continuación, en la Tabla 23 se presentan los resultados de los ensayos E8 y E13 los cuales tienen por objetivo mostrar el efecto del aumento de la concentración inicial de solución con el metal de interés.

Tabla 23 Porcentaje de remoción y capacidad de sorción q_e de ensayos E8 y E13 ($Q = 6$ [mL/min], $t_{\text{operación}} = 2$ [h], $\text{pH} = 4,0$)

	Concentración inicial (C_0) [mg/L]	Altura (h) [cm]	Tamaño Partícula [μm]	$(m_{\text{total}})^*$ [mg]	$(q_{\text{total}})^{**}$ [mg]	% Remoción	Capacidad de biosorción (q_e) (mg/g)
E8	100	10	425-850	74,63	69,99	93,8	3,66
E13	200	10	425-850	77,18	70,14	90,9	3,58

* m_{total} : cantidad de metal utilizada y que pasa a través de la columna (mg)

** q_{total} : cantidad de metal (Cu^{2+}) retenido (mg)

El aumento de la concentración inicial de Cu^{2+} desde 100 mg/L (E8) hasta 200 mg/L (E13) no produce cambios significativos en el desempeño de la columna de biosorción.

Luego, la cantidad de cobre retenido fue prácticamente la misma para ambos experimentos, alcanzando valores de 69,99 [mg] y 70,14 [mg] para E8 y E13, respectivamente. Asimismo, los porcentajes de remoción obtenidos fueron elevados y comparables, registrándose 93,8% para E8 y 90,9 % para E13. Del mismo modo, la capacidad de biosorción presentó valores muy similares, correspondientes a 3,66 mg/g y 3,58 mg/g.

Estos resultados sugieren que, para esta combinación de altura de lecho y tamaño de partícula, el biosorbente mantuvo una elevada eficiencia de remoción incluso al incrementar la concentración inicial de cobre. La escasa diferencia observada entre ambos experimentos indica que la columna no se encuentra en su condición de saturación, disponiendo aún de una cantidad suficiente de sitios activos para adsorber el metal presente en la solución.

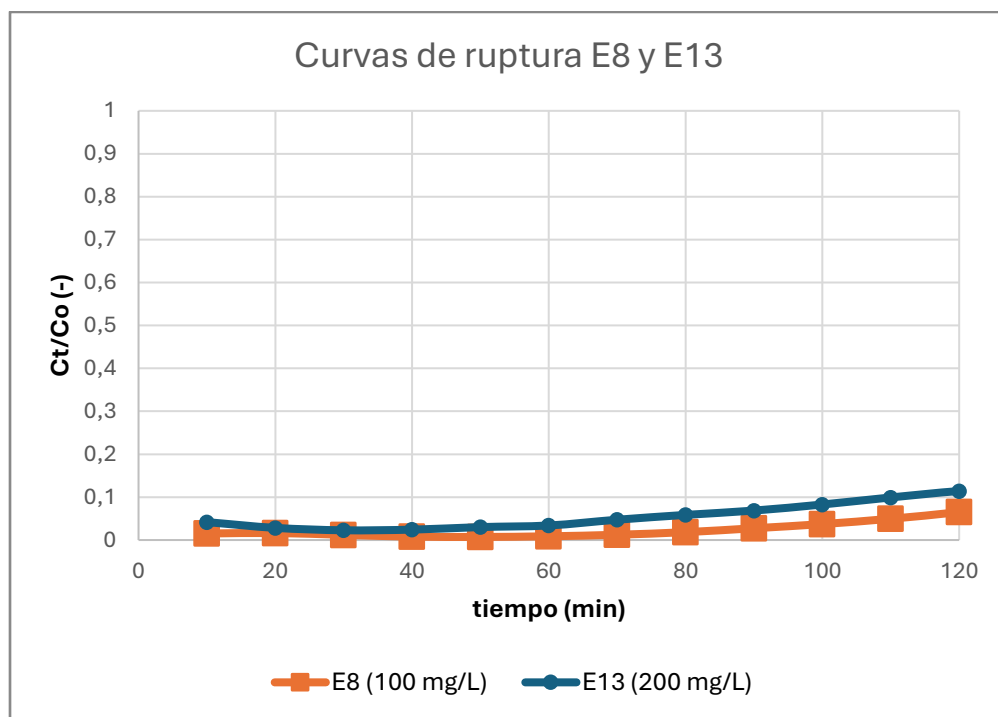


Figura 19 Curvas de ruptura de ensayos E8 y E13 (elaboración propia)

Como se observa en la Figura 19, ambas curvas de ruptura presentan comportamientos muy similares, manteniendo valores bajos de C_t/C_o durante todo el período de operación y evidencian una elevada capacidad de retención del biosorbente, sin signos de una ruptura o saturación aparente.

6.3.2 $h = 10$ cm y tamaño de partícula = 850-2000 μm

En la Tabla 24 se presentan los resultados de remoción y capacidad de biosorción de los ensayos E2 y E11. Para estas condiciones de operación el incremento de la concentración inicial de Cu^{2+} desde 100 a 200 [mg/L] tiene una influencia significativa sobre el comportamiento de la columna. El aumento de la concentración incrementa la cantidad de cobre retenido (desde 53,84 [mg] hasta 100,93 [mg]) mientras que la capacidad de biosorción también aumenta (desde 3,06 [mg/g] hasta 5,55 [mg/g]).

Tabla 24 Porcentaje de remoción y capacidad de sorción q_e de ensayos E2 y E11 ($Q = 6$ [mL/min], t operación = 2 [h], $\text{pH} = 4,0$)

	Concentración inicial (C_o) [mg/L]	Altura (h) [cm]	Tamaño Partícula [μm]	$(m_{total})^*$ [mg]	$(q_{total})^{**}$ [mg]	% Remoción	Capacidad de biosorción (q_e) (mg/g)
E11	100	10	850-2000	74,37	53,84	72,4	3,06
E2	200	10	850-2000	225,92	100,93	44,7	5,55

* m_{total} : cantidad de metal utilizada y que pasa a través de la columna (mg)

** q_{total} : cantidad de metal (Cu^{2+}) retenido (mg)

Este comportamiento puede atribuirse al aumento de la fuerza impulsora (aumento del gradiente concentración). A mayor concentración inicial de solución existe mayor disponibilidad de iones Cu^{2+} lo cual favorece la ocupación de los sitios activos del biosorbente, permitiendo así alcanzar mayores capacidades de adsorción.

Sin embargo, el porcentaje de remoción tiene una tendencia diferente. Este disminuye desde 72,4% hasta 44,7%, lo cual indica una menor eficiencia durante el mismo periodo de tiempo de experimentación. Este resultado sugiere que la mayor carga de cobre puede llevar a que la disponibilidad de sitios activos superficiales se agote aceleradamente en la zona de transferencia de masa, dejando libre parte del flujo sin adsorber (lo cual se refleja en la concentración de salida a través del tiempo) y reduciendo la fracción total de metal removida respecto de la alimentación.

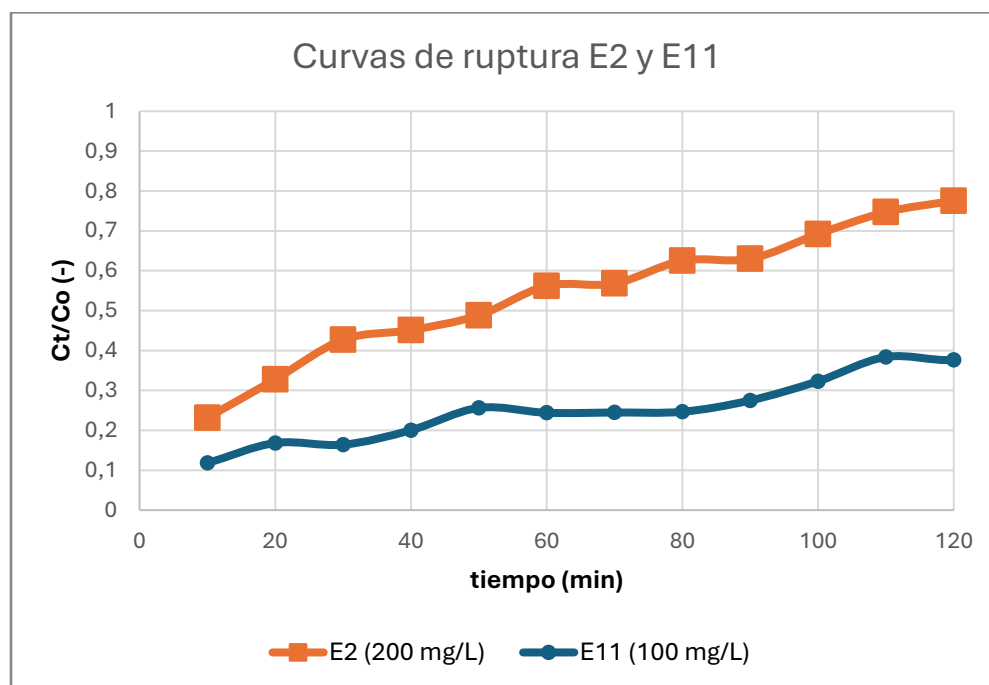


Figura 20 Curvas de ruptura de ensayos E2 y E11 (elaboración propia)

En la Figura 20 se presentan las curvas de ruptura de los ensayos E2 y E11. E2 se sitúa por encima de la curva E11 lo que se esperaría ya que el aumento de la fuerza impulsora aumenta la velocidad con que se ocupan los sitios activos y la zona de transferencia de masa avanza más rápido por la columna. Finalmente, este cambio de concentración se traduce aquí como

un desplazamiento vertical de las curvas, es decir, que para tiempo iguales las fracciones C_t/C_0 de E2 son más altas que las de E11, que puede contener mejor el ion cobre.

6.3.3 $h = 10$ cm y tamaño de partícula = 2000-4000 μm

A continuación, se presenta la Tabla 25 con los resultados de los ensayos E1 y E10 en condiciones de operación correspondiente a una altura de lecho de 10 [cm] y un tamaño de partícula entre 2000 [μm] y 4000 [μm]. En este caso el aumento de la concentración inicial produce un aumento de la cantidad de cobre retenido (desde 31,49 [mg] a 44,22 [mg] respectivamente) y la capacidad de biosorción del sistema (desde 2,03 [mg/g] a 3,25 [mg/g] respectivamente).

Tabla 25 Porcentaje de remoción y capacidad de sorción q_e de ensayos E1 y E10 ($Q = 6$ [mL/min], t operación = 2 [h], $pH = 4,0$)

	Concentración inicial (C_0) [mg/L]	Altura (h) [cm]	Tamaño Partícula [μm]	$(m_{total})^*$ [mg]	$(q_{total})^{**}$ [mg]	% Remoción	Capacidad de biosorción (q_e) (mg/g)
E10	100	10	2000-4000	62,87	31,49	50,1	2,03
E1	200	10	2000-4000	165,79	44,22	26,7	3,25

* m_{total} : cantidad de metal utilizada y que pasa a través de la columna (mg)

** q_{total} : cantidad de metal (Cu^{2+}) retenido (mg)

Este comportamiento sugiere que el aumento de concentración inicial en solución genera un aumento también en la fuerza impulsora de transferencia de materia, lo que favorece la ocupación de iones cobre en los sitios activos del biosorbente.

No obstante, el porcentaje de remoción disminuye desde 50,1% para el ensayo E10 hasta 26,7% para el ensayo E1, lo cual indica que a pesar del aumento de gradiente de concentración, esta mayor carga de cobre alimentada provoca también un agotamiento más rápido del lecho lo que se refleja en una concentración de salida con mayor cobre a través del tiempo, es decir, menor remoción.

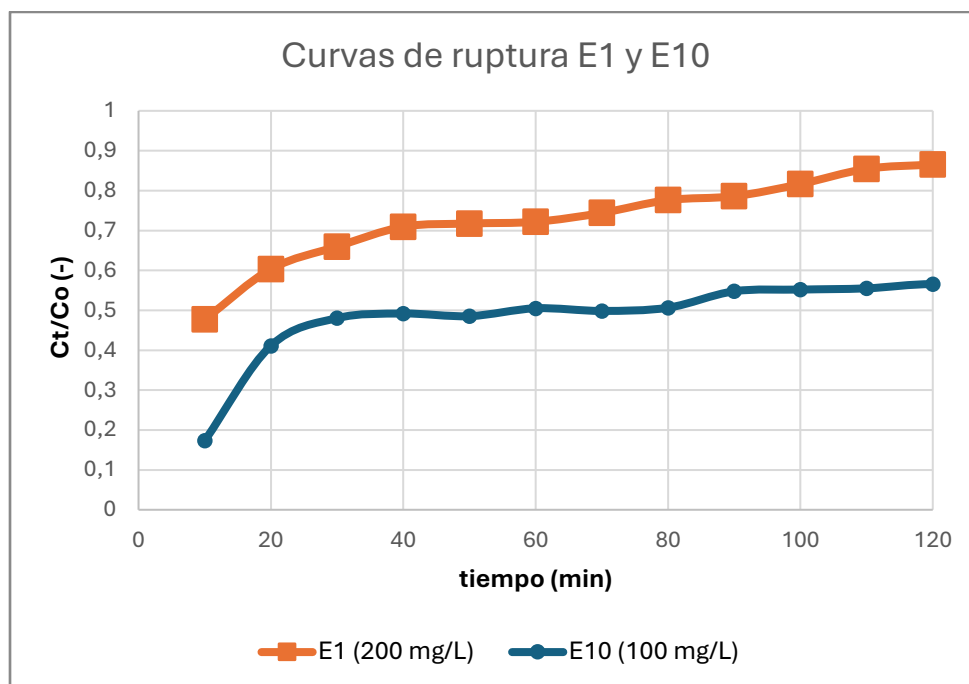


Figura 21 Curvas de ruptura de ensayos E1 y E10 (elaboración propia)

La Figura 21 presenta las curvas de ruptura de ambos ensayos y estas muestran un desplazamiento de la curva de ruptura hacia valores superiores C_t/C_o con el aumento de la concentración inicial. El ensayo E1 presenta un aumento progresivo de cobre en el efluente y una saturación más temprana (llegando a valores de $C_t/C_o \sim 0,9$), evidenciando una menor eficiencia de remoción en comparación con el ensayo E10 que exhibe valores de $C_t/C_o \sim 0,5$.

6.3.4 $h = 15$ cm y tamaño de partícula = 425-850 μm

A continuación, se presenta Tabla 26 donde se muestran los resultados de los ensayos E7 y E14. En este caso el aumento de la concentración inicial de Cu^{2+} no produce cambios significativos en el porcentaje de remoción (92,5% para E7 y 92,1% para E14). Por otro lado, si aumenta significativamente la cantidad de metal retenido (desde 69,37 [mg] a 132,62 [mg] para E7 y E14 respectivamente) y la capacidad de biosorción (desde 2,61 [mg/g] a 4,99 [mg/g] para E7 y E14 respectivamente).

Tabla 26 Porcentaje de remoción y capacidad de sorción q_e de ensayos E7 y E14 ($Q= 6$ [mL/min], t operación = 2 [h], $pH=4,0$)

	Concentración inicial (C_0) [mg/L]	Altura (h) [cm]	Tamaño Partícula [μ m]	(m_{total})* [mg]	(q_{total})** [mg]	% Remoción	Capacidad de biosorción (q_e) (mg/g)
E7	100	15	425-850	74,96	69,37	92,5	2,61
E14	200	15	425-850	144,00	132,62	92,1	4,99

* m_{total} : cantidad de metal utilizada y que pasa a través de la columna (mg)

** q_{total} : cantidad de metal (Cu^{2+}) retenido (mg)

Este comportamiento sugiere que la mayor concentración inicial proporciona una mayor disponibilidad de iones de Cu^{2+} favoreciendo la ocupación de los sitios activos del biosorbente y permite adsorber una mayor cantidad de metal por unidad de masa. No obstante, debido a la elevada altura de lecho y al reducido tamaño de partícula utilizado, la columna dispuso de suficientes sitios activos para mantener una alta eficiencia de remoción incluso al duplicar la concentración de alimentación.

Cabe mencionar que, al comparar este caso con el mismo efecto en el apartado 6.3.1, se observa que cuando el tamaño de partícula es pequeño, el incremento de la concentración inicial tiene una influencia limitada por sobre la cantidad de metal retenido y el porcentaje de remoción. En ambos apartados el porcentaje de remoción se mantiene relativamente constante y la capacidad de biosorción no cambia abruptamente. Por lo tanto, esto sugiere que este efecto entrega información relevante de su robustez. Cuando existe un tamaño de partícula menor, el sistema posee suficientes sitios activos accesibles debido a la mayor área superficial de las partículas y el sistema se ve robustecido ante cambios de concentración.

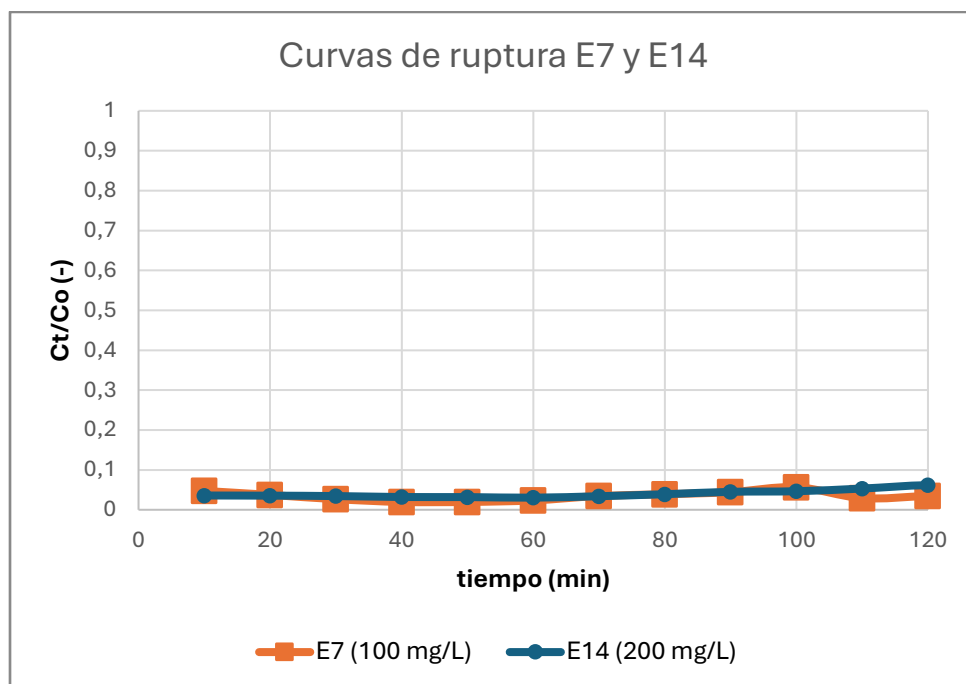


Figura 22 Curvas de ruptura de ensayos E7 y E14 (elaboración propia)

Como se observa en la Figura 22 ambas curvas de ruptura presentan comportamientos similares manteniendo fracciones de C_t/C_o muy bajos durante todo el tiempo de operación sin signos de ruptura ni saturación, lo que coincide con su alta eficiencia de retención del biosorbente.

6.3.5 $h = 15$ cm y tamaño de partícula = 2000-4000 μm

La Tabla 27 presenta los resultados obtenidos para los ensayos E4 y E16 los cuales muestran que el aumento de la concentración inicial de Cu^{2+} produce una mejora en la cantidad total de cobre retenido y el porcentaje de remoción, mientras que la capacidad de biosorción se mantiene relativamente constante.

Tabla 27 Porcentaje de remoción y capacidad de sorción q_e de ensayos E4 y E16 ($Q = 6$ [mL/min], t operación = 2 [h], $\text{pH} = 4,0$)

	Concentración inicial (C_0) [mg/L]	Altura (h) [cm]	Tamaño Partícula [μm]	(m_{total})* [mg]	(q_{total})** [mg]	% Remoción	Capacidad de biosorción (q_e) (mg/g)
E4	100	15	2000-4000	147,75	42,65	28,9	3,14
E16	200	15	2000-4000	153,00	67,35	44,0	3,06

* m_{total} : cantidad de metal utilizada y que pasa a través de la columna (mg)

** q_{total} : cantidad de metal (Cu^{2+}) retenido (mg)

Las diferencias más significativas son la cantidad de cobre adsorbida que aumenta desde 42,65 [mg] (E4) hasta 67,35 [mg] (E16) y el porcentaje de remoción que aumenta desde 28,9% (E4) hasta 44,0% (E16). Respecto del cobre adsorbido, este comportamiento sugiere que el aumento de la concentración inicial favorece la retención total de cobre debido a una mayor disponibilidad de iones Cu^{2+} en la solución. No obstante, existen limitaciones de transferencia de masa asociadas al gran tamaño de partícula, ya que a mayor tamaño de partícula menor es el área superficial disponible (dicho de otra manera, menor también es la relación área-volumen), restringiendo así el aprovechamiento del relleno, razón por la cual no se observan incrementos significativos en la capacidad específica de biosorción.

Además, respecto al porcentaje de remoción, al igual que en el caso anterior, este se ve incrementado lo cual no se esperaba teóricamente. Una posible explicación es que la mayor concentración de Cu^{2+} incrementa la fuerza impulsora para la transferencia de masa entre la solución y el biosorbente, favoreciendo la difusión de los iones metálicos hacia los sitios activos disponibles.

Nótese también que el efecto del aumento de la concentración inicial sobre el porcentaje de remoción se vuelve más evidente al aumentar el tamaño de partícula. Es decir que, en este caso y en el par E1-E10 (véase 6.3.3) las curvas de ruptura mostraron diferencias más pronunciadas. En ambos apartados se observa que los cambios de remoción son más abruptos a que cuando se estudia el mismo aumento de concentración, pero en rangos de tamaño de partícula pequeño, como por ejemplo el par E7-E14 (véase 6.3.4), donde la remoción parece mantenerse más robusta ante los cambios de concentración inicial.

Asimismo, la variabilidad de la capacidad de biosorción es más evidente para alturas de lecho menores (véase 6.3.3 o 6.3.1), mostrando cambios más significativos. Ya que a alturas de lecho mayores (15 cm), muestran que el incremento de la concentración inicial no produce aumentos apreciables en esta capacidad, lo que sugiere que este parámetro no muestra un cambio proporcional con la cantidad de biosorbente.

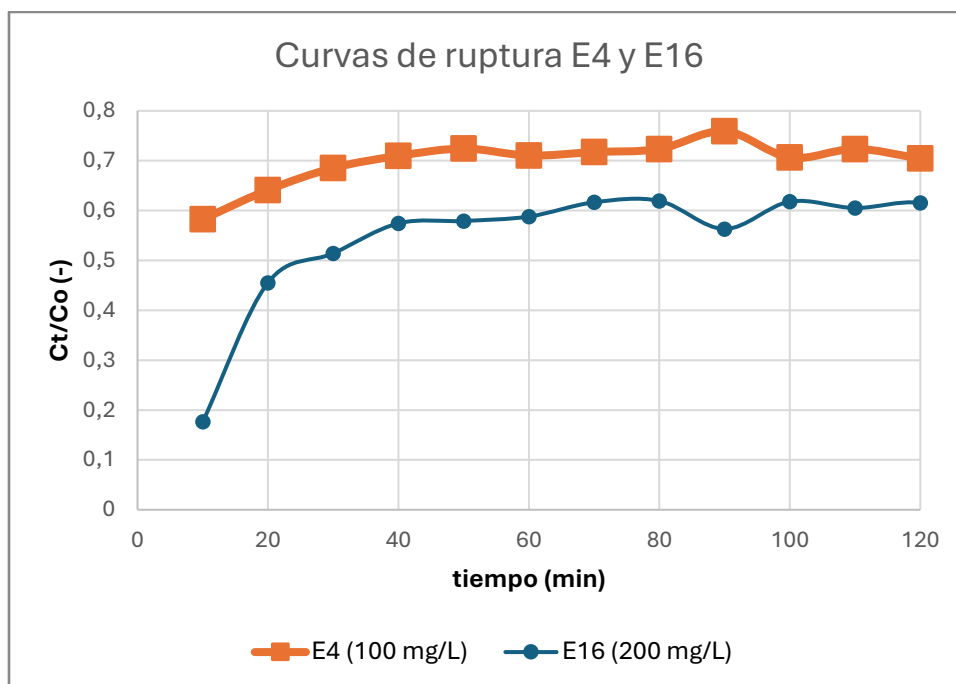


Figura 23 Curvas de ruptura de ensayos E4 y E16 (elaboración propia)

Como se observa en la Figura 23 el ensayo E16 presenta valores de C_t/C_0 por debajo de los registrados para E4 durante todo el tiempo de operación, evidenciando una mejor remoción del ión Cu^{2+} en la columna.

6.4 Ajuste de curvas a modelos

Con el fin de realizar el ajuste de los modelos de Thomas, Adams-Bohart, Yoon-Nelson y Dose Response, se seleccionan aquellos ensayos cuyas curvas de ruptura presentan una evolución suficientemente desarrollada de la concentración relativa de salida (C_t/C_0) a lo largo del tiempo. La selección se realiza considerando que un ajuste confiable de estos modelos requiere información representativa tanto de la etapa inicial de adsorción como del avance de la zona de transferencia de masa y de la aproximación a la saturación del lecho. Bajo este criterio, se priorizan los ensayos E9, E10, E11, debido a que sus curvas de ruptura exhiben incrementos progresivos de C_t/C_0 y alcanzan valores significativamente superiores a los observados en los ensayos con mayores porcentajes de remoción. Esto permite disponer de una mayor cantidad de información experimental para describir los modelos anteriormente mencionados.

6.4.1 Ajuste de curvas de ruptura para el ensayo E9

A continuación, se presenta la Tabla 28 donde se muestran los principales parámetros de ajuste de los modelos Adams-Bohart, Thomas, Yoon-Nelson y Dose-Response. Los resultados muestran que los cuatro modelos son capaces de reproducir la tendencia general de la curva de ruptura experimental.

Tabla 28 Resumen resultados de modelos y parámetros para el ensayo E9

Modelo	Parámetro	Unidad	Valor
Adams Bohart	K_{AB}	$L \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$	$1,44 \cdot 10^{-4}$
	N_0	$mg \cdot L^{-1}$	1858
	SSE	-	0,0779
	R^2	-	0,7714
	$R^2_{ajustado}$	-	0,7362
	RMSE	-	0,0698
Thomas	K_{Th}	$L \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$	$1,99 \cdot 10^{-4}$
	q_0	$mg \cdot g^{-1}$	5,29
	SSE	-	0,0643
	R^2	-	0,7893
	$R^2_{ajustado}$	-	0,7569
	RMSE	-	0,0634
Yoon Nelson	K_{YN}	min^{-1}	0,0208
	τ	min	166,5
	SSE	-	0,0643
	R^2	-	0,7893
	$R^2_{ajustado}$	-	0,7569
	RMSE	-	0,0634
Dose Response	a	-	2,11
	q_0	$mg \cdot g^{-1}$	5,71
	SSE	-	0,0405
	R^2	-	0,6644
	$R^2_{ajustado}$	-	0,5897
	RMSE	-	0,0503

Se observan diferencias en la precisión de los ajustes. Sin embargo, los errores son relativamente similares en la mayoría de modelo.

Por su parte, el modelo Adams-Bohart presenta mayor desviación respecto de los datos experimentales, obteniendo un SSE de 0,0779 y un RMSE de 0,0698. Este comportamiento es consistente con la formulación del modelo, el cual fue desarrollado para describir principalmente la etapa inicial del proceso de adsorción en columna.

Los modelos de Thomas y Yoon-Nelson presentan ajustes equivalentes, con un SSE de 0,0643 y un RMSE de 0,0634 en ambos casos. Además, en términos de R^2 ajustado son los que mejor se ajustan con un valor de 0,7568. Cabe mencionar que esta equivalencia de valores se debe a que ambos modelos generan funciones logísticas de forma equivalente, diferenciándose principalmente en la interpretación física de sus parámetros. Para el modelo de Thomas se obtuvo una constante una capacidad de adsorción (q_0) de 5,29 [mg/g] lo que indica que sobreestima la capacidad real de biosorción de 3,23 [mg/g] calculada con los datos experimentales. Por su parte, el modelo de Yoon-Nelson presenta un tiempo característico (τ) de 166,5 [min], correspondiente al tiempo requerido para alcanzar una concentración relativa de salida igual a 0,5, lo cual es un buen ajuste.

En términos de suma de error, el mejor ajuste fue obtenido mediante el modelo Dose-Response, el cual presenta los menores valores de SSE (0,0405) y RMSE (0,0503). Este resultado indica que dicho modelo representa de mejor manera la evolución de la concentración relativa en función del tiempo para las condiciones evaluadas en el ensayo E9. La Figura 24 presenta la comparación entre los datos experimentales obtenidos para el ensayo E9 y las curvas ajustadas mediante los modelos de Adams-Bohart, Thomas, Yoon-Nelson y Dose-Response. Los parámetros de cada modelo fueron obtenidos inicialmente mediante linealización y posteriormente optimizados mediante regresión no lineal utilizando Solver de Microsoft Excel, minimizando la suma de cuadrados del error (SSE).

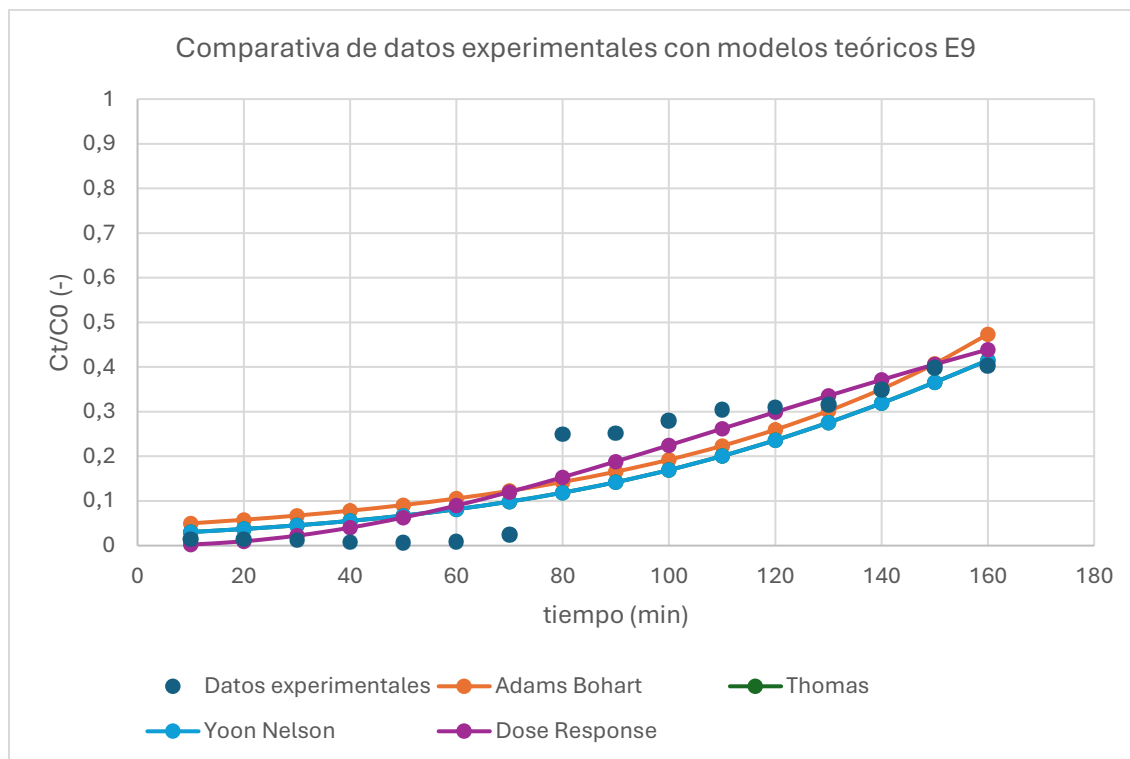


Figura 24 Ajuste de curvas de ruptura para el ensayo E9

Se observa que los datos no tienen una forma sigmoideal que luego los modelos intentan reproducir. Hay un comportamiento anómalo, por ejemplo, entre los tiempos 60 [min] y 80 [min] donde la curva tiene un salto brusco. Luego se estabiliza para volver a crecer de manera más gradual.

Esta discrepancia o salto inesperado se puede asociar a fenómenos no considerados por los modelos como la no homogeneidad del lecho, el nivel de compactación del biosorbente dentro de la columna y el reacomodo del mismo material a través del tiempo del ensayo.

6.4.2 Ajuste de curvas de ruptura para el ensayo E10

La Tabla 29 presenta los principales parámetros de ajuste de los modelos ya mencionados anteriormente, para el ensayo E10.

Tabla 29 Resumen resultados de modelos y parámetros para el ensayo E10

Modelo	Parámetro	Unidad	Valor
Adams Bohart	K_{AB}	$L \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$	$2,76 \cdot 10^{-5}$
	N_0	$mg \cdot L^{-1}$	2438
	SSE	-	0,0698
	R^2	-	0,4187
	$R^2_{ajustado}$	-	0,329
	RMSE	-	0,0660
Thomas	K_{Th}	$L \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$	$5,95 \cdot 10^{-5}$
	q_0	$mg \cdot g^{-1}$	2,83
	SSE	-	0,0647
	R^2	-	0,5051
	$R^2_{ajustado}$	-	0,429
	RMSE	-	0,0636
Yoon Nelson	K_{YN}	min^{-1}	0,0061
	τ	min	83,83
	SSE	-	0,0647
	R^2	-	0,5051
	$R^2_{ajustado}$	-	0,429
	RMSE	-	0,0636
Dose Response	a	-	0,44
	q_0	$mg \cdot g^{-1}$	2,27
	SSE	-	0,0296
	R^2	-	0,7709
	$R^2_{ajustado}$	-	0,736
	RMSE	-	0,0430

El modelo Adams-Bohart presenta el peor ajuste entre los modelos analizados, con un SSE de 0,0698 y un RMSE de 0,0660. Si bien, es capaz de representar la tendencia general de la curva, muestra limitaciones para describir adecuadamente la evolución completa del proceso de biosorción.

Los modelos de Thomas y Yoon-Nelson presentan nuevamente ajustes equivalentes, con valores de SSE de 0,0647 y RMSE de 0,0636 para ambos. El modelo de Thomas muestra una capacidad máxima de biosorción (q_0) de 2,83 [mg/g]. Este valor resulta superior a la capacidad experimental calculada para el ensayo (2,03 [mg/g]), por lo que este modelo estaría sobreestimando este parámetro.

Por su parte, el modelo de Yoon-Nelson muestra un tiempo característico de 83,8 [min]. Al comparar este resultado con la curva experimental, resultan concordantes, ya que valores

cercanos a $C_t/C_0 = 0,5$ se registran aproximadamente entre 80 y 90 minutos de operación. Por tanto, es consistente.

El mejor ajuste fue obtenido mediante el modelo Dose-Response, el cual presenta los menores valores de SSE (0,0296) y RMSE (0,0430) y el mayor R^2 ajustado con un valor de 0,736. La curva ajustada reprodujo adecuadamente tanto la etapa inicial de ruptura como la evolución posterior de la concentración relativa, evidenciando una mejor representación del comportamiento experimental.

La Figura 25 presenta la comparación entre los datos experimentales del ensayo E10 y los ajustes obtenidos mediante los modelos de Adams-Bohart, Thomas, Yoon-Nelson y Dose-Response

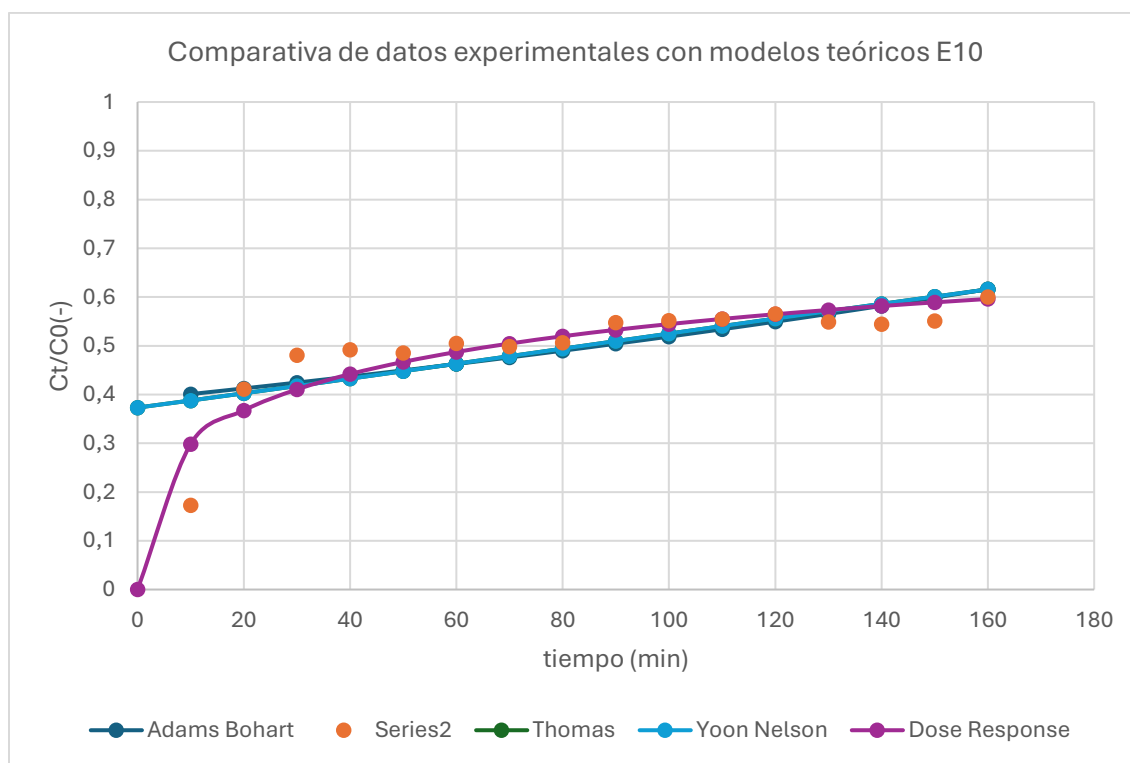


Figura 25 Ajuste de curvas de ruptura para el ensayo E10

A diferencia de lo observado en el ensayo E9, la curva de ruptura de E10 presenta un comportamiento más continuo y uniforme, sin cambios bruscos de pendiente ni fluctuaciones significativas. Se observa un aumento rápido de la concentración relativa durante los primeros 20 minutos de operación, seguido por un incremento gradual hasta alcanzar valores cercanos a $C_t/C_0 = 0,60$ al término del ensayo. Este comportamiento favorece el uso de los

modelos teóricos evaluados ya que no existen cambios bruscos que puedan causar discrepancias o desviaciones de datos outliers.

6.4.3 Ajuste de curvas de ruptura para el ensayo E11

La Tabla 30 presenta los principales parámetros de ajuste de los modelos ya mencionados anteriormente, para el ensayo E11.

Tabla 30 Resumen resultados de modelos y parámetros para el ensayo E11

Modelo	Parámetro	Unidad	Valor
Adams Bohart	K_{AB}	$L \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$	$7,86 \cdot 10^{-5}$
	N_0	$mg \cdot L^{-1}$	2081
	SSE	-	0,0093
	R^2	-	0,9418
	$R^2_{ajustado}$	-	0,932
	RMSE	-	0,0241
Thomas	K_{Th}	$L \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$	$1,07 \cdot 10^{-4}$
	q_0	$mg \cdot g^{-1}$	5,79
	SSE	-	0,006
	R^2	-	0,9593
	$R^2_{ajustado}$	-	0,953
	RMSE	-	0,0195
Yoon Nelson	K_{YN}	min^{-1}	0,0114
	τ	min	164,5
	SSE	-	0,006
	R^2	-	0,9593
	$R^2_{ajustado}$	-	0,953
	RMSE	-	0,0195
Dose Response	a	-	0,82
	q_0	$mg \cdot g^{-1}$	7,59
	SSE	-	0,0163
	R^2	-	0,9011
	$R^2_{ajustado}$	-	0,886
	RMSE	-	0,0319

En este caso los modelos de Thomas y Yoon-Nelson presentaron los mejores ajustes, alcanzando valores de SSE de 0,0061 y RMSE de 0,0195. Asimismo, ambos modelos mostraron los mayores coeficientes de determinación durante la etapa de linealización ($R^2_{ajustado} = 0,953$), indicando una elevada concordancia con los datos experimentales.

Para el modelo de Thomas se obtiene una capacidad máxima de biosorción (q_0) de 5,79 [mg/g]. Por su parte, el modelo de Yoon-Nelson un tiempo característico (τ) de 164,5 [min], lo cual es consistente con lo observado hacia el final del ensayo, donde la concentración relativa se aproxima a 0,5.

El modelo Adams-Bohart presenta un ajuste ligeramente inferior.

Por otro lado, el modelo Dose-Response presenta el mayor error entre los modelos ajustados. No reproduce satisfactoriamente la tendencia global de la curva experimental y muestra mayores desviaciones respecto a los datos observados, particularmente en la zona inicial del ensayo.

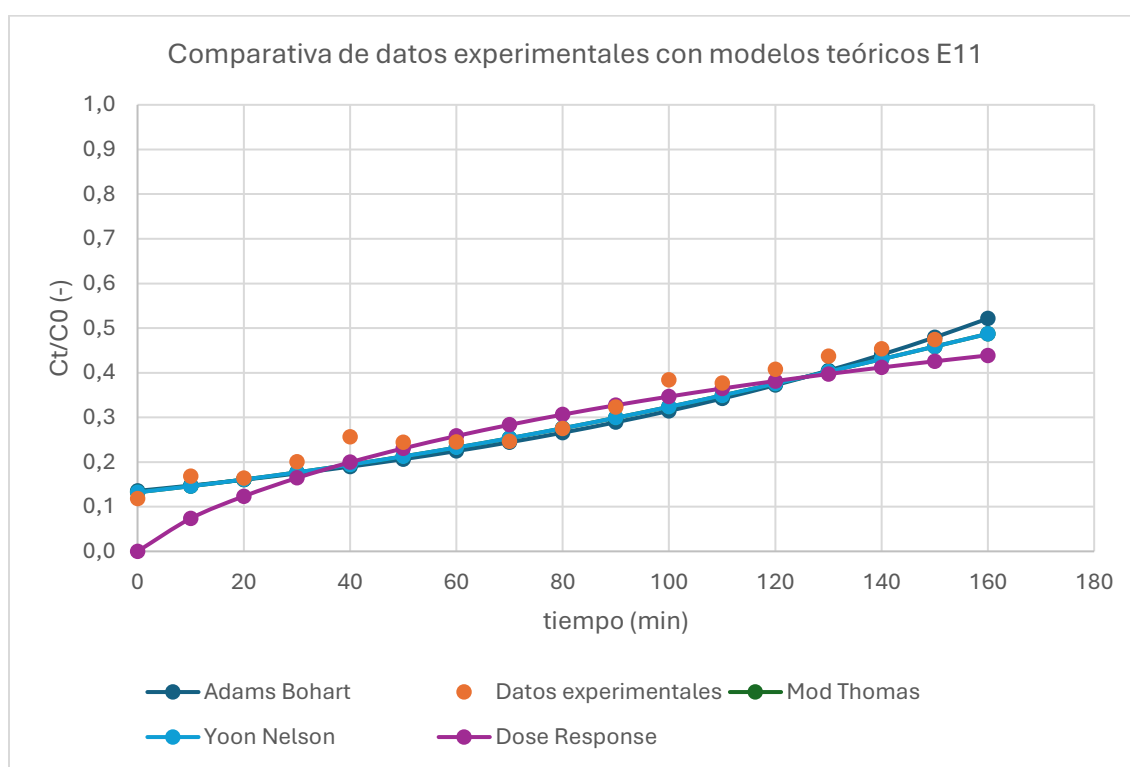


Figura 26 Ajuste de curvas de ruptura para el ensayo E11

La Figura 26 presenta la comparación entre los datos experimentales del ensayo E11 y los ajustes obtenidos mediante los modelos de Adams-Bohart, Thomas, Yoon-Nelson y Dose-Response. A diferencia de los ensayos E9 y E10, la curva de ruptura presenta un incremento gradual y prácticamente lineal de la concentración relativa durante todo el periodo de operación, sin evidenciar una zona de saturación.

En términos generales, el ensayo E11 presenta los mejores indicadores estadísticos de ajuste entre los ensayos analizados hasta este punto. La naturaleza gradual y uniforme de la curva

de ruptura favorece especialmente la aplicación de los modelos de Thomas y Yoon-Nelson, los cuales proporcionaron la representación más precisa del comportamiento experimental bajo las condiciones evaluadas.

Conclusiones y recomendaciones

A partir de los resultados obtenidos, se logra demostrar la factibilidad de emplear *Haplopappus baylahuen* como biosorbente para la remoción de Cu^{2+} en un sistema continuo de columna de lecho fijo. Las curvas de ruptura obtenidas permiten caracterizar adecuadamente el comportamiento dinámico del proceso y evidencian la capacidad del biosorbente para retener cobre bajo distintas condiciones operacionales.

Entre las variables estudiadas, el tamaño de partícula corresponde al factor que presenta la mayor influencia sobre el desempeño de la columna. La disminución del tamaño de partícula desde 2000–4000 $[\mu\text{m}]$ hasta 425–850 $[\mu\text{m}]$ permite incrementar significativamente la eficiencia de remoción, alcanzándose porcentajes superiores al 90% y observándose curvas de ruptura más tardías. Este comportamiento se atribuye al aumento del área superficial disponible y a una disminución de las resistencias a la transferencia de masa, favoreciendo el acceso de los iones Cu^{2+} a los sitios activos del biosorbente.

Respecto de la altura de lecho, se observa que su aumento tiende a mejorar el desempeño global del sistema al incrementar la cantidad de biosorbente disponible y el tiempo de residencia de la solución dentro de la columna. Sin embargo, la influencia sobre la capacidad específica de biosorción resulta menos consistente que la observada para el tamaño de partícula, ya que una mayor masa de biosorbente no implica necesariamente un mejor aprovechamiento de los sitios activos disponibles. En este sentido, el porcentaje de remoción demuestra ser un parámetro más sensible para evaluar el efecto de la altura de lecho sobre el desempeño de la columna.

La concentración inicial de cobre presenta un efecto dependiente de las condiciones de operación evaluadas. Para tamaños de partícula pequeños, la columna mantiene porcentajes de remoción elevados tanto a 100 como a 200 $[\text{mg/L}]$, obteniéndose valores cercanos al 91–94 %, lo que evidencia una elevada capacidad de retención del biosorbente. Por otra parte, cuando se utilizan tamaños de partícula mayores, el aumento de la concentración inicial produce cambios más notorios en las curvas de ruptura y en la cantidad total de cobre retenido, reflejando una mayor influencia de las limitaciones de transferencia de masa.

Las capacidades de biosorción determinadas experimentalmente se encuentran entre los valores 2,01 $[\text{mg/g}]$ (E6) y 5,55 $[\text{mg/g}]$ (E2), mientras que los porcentajes de remoción varían

entre 28,9% y 93,8%, dependiendo de las condiciones de operación evaluadas. En términos generales, los mejores desempeños se obtienen utilizando concentración inicial de 100 [mg/L], tamaño de partículas de 425–850 [μm] y alturas de lecho de 10 a 15 [cm], condiciones bajo las cuales se alcanzan las mayores eficiencias de remoción (92,5% y 93,8%), capacidades de biosorción de 2,61 [mg/g] y 3,66 [mg/g] y las curvas de ruptura más favorables.

Los modelos de Adams-Bohart, Thomas, Yoon-Nelson y Dose-Response permiten describir satisfactoriamente el comportamiento experimental de las curvas de ruptura. No obstante, el ajuste depende de la forma particular de cada curva, por lo que no resulta posible establecer un único modelo como el más adecuado para todas las condiciones operacionales estudiadas. Los modelos Thomas, Yoon-Nelson y Dose-Response presentan los mejores desempeños en los ensayos seleccionados para modelación.

En términos generales, se concluye que *Haplopappus baylahuen* constituye un biosorbente promisorio para la remoción de Cu^{2+} en sistemas continuos, alcanzando elevadas eficiencias de remoción bajo condiciones operacionales adecuadas y presentando potencial para futuras aplicaciones en el tratamiento de aguas contaminadas con cobre.

Como recomendaciones para futuras investigaciones, se propone ampliar los tiempos de operación de la columna hasta alcanzar condiciones cercanas a la saturación del lecho, con el fin de determinar capacidades de biosorción y el ajuste a los modelos matemáticos con mayor representatividad biosorbente. Asimismo, se recomienda mejorar el control del caudal de alimentación mediante sistemas que permitan reducir la variabilidad experimental observada durante algunos ensayos.

Adicionalmente, resulta de interés evaluar el comportamiento del biosorbente frente a soluciones multimetálicas y efluentes reales, donde puedan existir fenómenos de competencia por los sitios activos. Finalmente, se recomienda estudiar alternativas de regeneración y reutilización del biosorbente, así como desarrollar modelos que permitan escalar el proceso hacia aplicaciones de mayor tamaño.

Referencias

- Abbas, Ismail, Mosfata, & Sulaymon. (2014). *Biosorption of Heavy Metals: A review*.
https://www.researchgate.net/profile/Abbas-Sulaymon/publication/266795209_Biosorption_of_Heavy_Metals_A_Review/links/544120c90cf2e6f0c0f5ff79/Biosorption-of-Heavy-Metals-A-Review
- Aghababai, & Esmacili. (2019). *Biosorption, an efficient method for removing heavy metals from*. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2352186418304346>
- Ahmed, & Ahmaruzzaman. (2015). *A review on potential usage of industrial waste materials for binding heavy metal ions from aqueous solutions*.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2214714416300241>
- Akar, & Tunali . (2006). *Biosorption characteristics of Aspergillus flavus biomass for removal of Pb(II) and Cu(II) ions from an aqueous solution*.
https://www.researchgate.net/publication/7511274_Biosorption_characteristics_of_Aspergillus_flavus_biomass_for_removal_of_PbII_and_CuII_ions_from_an_aqueous_solution
- al., P. e. (2020). *Contaminación del agua por metales pesados, métodos de análisis y tecnologías de remoción. Una revisión*.
http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1909-83672020000100009
- Altun, & Pehlivan. (2007). *Removal of Copper(II) Ions from Aqueous Solutions by Walnut-, Hazelnut- and Almond-Shells*.
<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/clen.200700046>
- Arief, Trilestari, Sunarso, Indraswati, & Ismadji. (2008). *Recent Progress on Biosorption of Heavy Metals from Liquids Using Low Cost Biosorbents: Characterization, Biosorption Parameters and Mechanism Studies*.
<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/clen.200800167>
- Asgarzadeh, Rostamian, Faez, Maleki, & Daraei. (2015). *Biosorption of Pb(II), Cu(II), and Ni(II) ions onto novel lowcost P. eldarica leaves-based biosorbent: isotherm, kinetics, and operational parameters investigation*.
https://www.researchgate.net/publication/282625967_Biosorption_of_PbII_CuII_an

- d_NiII_ions_onto_novel_lowcost_P_eldarica_leaves-
based_biosorbent_isotherm_kinetics_and_operational_parameters_investigation
 Asturnatura. (2024). <https://www.asturnatura.com/mineral/calcopirita/281>
- BCN. (1998). *Decreto 609 ESTABLECE NORMA DE EMISION PARA LA REGULACION DE CONTAMINANTES ASOCIADOS A LAS DESCARGAS DE RESIDUOS INDUSTRIALES LIQUIDOS A SISTEMAS DE ALCANTARILLADO*.
<https://www.bcn.cl/leychile/navegar?idNorma=121486>
- BCN. (2000). *Decreto 90 ESTABLECE NORMA DE EMISION PARA LA REGULACION DE CONTAMINANTES ASOCIADOS A LAS DESCARGAS DE RESIDUOS LIQUIDOS A AGUAS MARINAS Y CONTINENTALES SUPERFICIALES*.
<https://www.bcn.cl/leychile/navegar?idNorma=182637>
- BCN. (2002). *Decreto 46 ESTABLECE NORMA DE EMISION DE RESIDUOS LIQUIDOS A AGUAS SUBTERRANEAS*. <https://www.bcn.cl/leychile/navegar?idNorma=206883>
- Belkacem, Malbenia, Benettayeb, Ruvimbo, Hadj Brahim, Benettayeb, Haddou, Al Farraj, Alkahtane, Ghosh, Chia, Sillanpaa, Baigenzhenov, & Hosseini Bandegharai. (2024). An overview on the key advantages and limitations of batch and dynamic modes of biosorption of metal ions. *Science Direct*.
- Blázquez, Lara, Ruiz, Calero, & Tenorio. (2011). *Evaluation and comparison of the biosorption process of copper ions onto olive stone and pine bark*.
https://www.researchgate.net/publication/251662282_Evaluation_and_comparison_of_the_biosorption_process_of_copper_ions_onto_olive_stone_and_pine_bark
- Calero, Blázquez, Hernainz, Ronda, Martín, & Lara. (2012). Biosorción de cobre con corteza de pino en columna de lecho dió: Optimización de las variables de proceso. *Revistes Catalanes amb Accés Obert*, 177-183.
- Campbell, S. (17 de Abril de 2025). *About 15% of world's cropland polluted with toxic metals*. The Guardian.
<https://www.theguardian.com/environment/2025/apr/17/about-15-world-cropland-polluted-toxic-metals-say-researchers>
- Comisión Chilena del Cobre. (2002). *Cobre, Medio Ambiente y Salud*.
<https://metadatos.mma.gob.cl/sinia/L1060TOR>

- CONAMA. (2006). *Estado de Conservación de las Plantas de Chile*. CONAMA.
https://clasificacionespecies.mma.gob.cl/wp-content/uploads/2019/10/Haplopappus_baylahuen
- Crini. (2005). *Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review*.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0960852405002452>
- Duffus, J. (2002). *"Heavy metals" - A meaningless term?* IUPAC.
<https://publications.iupac.org/pac/2002/pdf/7405x0793>
- Falfushynska, Lewicka, & Rychter. (2024). *Descubriendo los aspectos hidroquímicos y ecotoxicológicos del cobre y el zinc: impactos, mecanismos y enfoques de remediación eficaces*. <https://www.mdpi.com/2300-7575/24/4/24>
- Farajzadeh, & Boviery. (2004). *Adsorption characteristics of wheat bran towards heavy metal cations*.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1383586603002776>
- Fu, & Wang. (marzo de 2011). *Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review*.
 Journal of Environmental Management.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0301479710004147>
- Ganji, Khosravi, & Rakhshae. (2005). *Biosorption of Pb, Cd, Cu and Zn from the wastewater by treated Azolla filiculoides with H₂O₂/MgCl₂*.
https://www.researchgate.net/publication/285197201_Biosorption_of_Pb_Cd_Cu_and_Zn_from_the_wastewater_by_treated_Azolla_ficuloides_with_H2O2MgCl2
- Gregori, Fuentes, Rojas, Pinochet, & Potin-Gautier. (2003). *Monitoring of copper, arsenic and antimony levels in agricultural soils impacted and non impacted by mining activities, from three regions in Chile*.
https://www.researchgate.net/publication/10776508_Monitoring_of_copper_arsenic_and_antimony_levels_in_agricultural_soils_impacted_and_non-impacted_by_mining_activities_from_three_regions_in_Chile
- INN . (1984). *NCH 409/1 NORMA CALIDAD DEL AGUA POTABLE* .
<https://www.aguadelvalle.cl/media/vcah4xoj/normas-nch-409-calidad-y-muestreo-del-agua-potable-eco-1>
- INN. (1987). *Requisitos decalidad del agua para diferentes usos* .
- INN. (2020). *NCh2313/10:2020*. <https://ecommerce.inn.cl/nch231310202077988>

- Khormaei, Nasernejad, Edrisi, & Eslamzadeh. (2007). *Copper biosorption from aqueous solutions by sour orange residue*.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0304389407004426>
- Lu, & Gibb. (2008). *Copper removal from wastewater using spent-grain as biosorbent*.
Science Direct.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0960852407003653>
- Michalak, Chojnacka, & Witek-Krowiak. (2013). *State of the art for the biosorption process a review*. <https://doi.org/10.1007/s12010-013-0269-0>
- Muñoz, C. (2025). *USO DE BIOSORBENTES A BASE DE RESTOS VEGETALES*. Valparaíso.
- Ofomaja, Naidoo, & Modise. (2009). Dynamic studies and pseudo-second order modeling of copper(II) biosorption onto. *Science Direct*, 114-116.
- Özer, Özer, & Özer. (2004). *The adsorption of copper(II) ions on to dehydrated wheat bran (DWB): Determination of the equilibrium and thermodynamic parameters*.
https://www.researchgate.net/publication/222435285_The_adsorption_of_copperII_ions_on_to_dehydrated_wheat_bran_DWB_Determination_of_the_equilibrium_and_thermodynamic_parameters
- Pabón, Benitez, Sarria, & Gallo. (2020). *Contaminación del agua por metales pesados, métodos de análisis y tecnologías de remoción*. SCIELO.
- Reyes, Vergara, Torres, Diaz, & Gonzalez. (2016). *CONTAMINACIÓN POR METALES PESADOS: IMPLICACIONES EN SALUD, AMBIENTE Y SEGURIDAD ALIMENTARIA*.
- Rheda. (2020). *Removal of heavy metals from aqueous media by*.
<https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/25765299.2020.1756177>
- Ronda. (2016). *Preparación y aplicación de biosorbentes activados químicamente para la eliminación de plomo de medios acuosos*. <https://digibug.ugr.es/handle/10481/43622>
- SERNAGEOMIN. (2015). *Guía Metodológica para la Estabilidad Química de Faenas e Instalaciones Mineras*. Guía Metodológica para la Estabilidad Química de Faenas e Instalaciones Mineras. <https://www.sernageomin.cl/wp-content/uploads/2017/11/GuiaMetodologicaQuimica>

- SWI. (17 de Abril de 2025). *Hasta 1.400 millones de personas viven en zonas contaminadas por metales pesados*. SWISSINFO. <https://www.swissinfo.ch/spa/hasta-1.400-millones-de-personas-viven-en-zonas-contaminadas-por-metales-pesados/89181590>
- Syeda, Sultan, Seyed, & Yap. (2022). *Biosorption of heavy metals from aqueous solution by various chemically*. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S221471442100533X>
- Tovar. (2018). *Biosorción de cobre (II) y hierro (III) con cáscara de almendra del efluente de la Planta Concentradora Victoria-Yauli La Oroya*. https://alicia.concytec.gob.pe/vufind/Record/UNCP_c35fde80dd791bd354ec9a3e05a9f139
- UChile. (01 de 04 de 2024). *Estudio revela aumento significativo de exposición a metales tóxicos en el norte producto del auge de la minería*. <https://uchile.cl/noticias/214658/revelan-exposicion-a-metales-toxicos-en-el-norte-debido-al-auge-minero>
- Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas. (2005). *Proyecto: Estudios químicos, farmacológicos y toxicológicos de Haplopappus multifolius y H. taeda, conducentes al desarrollo de una monografía de bailahuén*. <https://bibliotecadigital.fia.cl/entities/proyecto/ec19a936-c5ed-44df-a600-732d73e8c57d>
- Vagheti, Lima, Royer, da Cunha, Cardoso, Brasil, & Dias. (2009). *Pecan nutshell as biosorbent to remove Cu(II), Mn(II) and Pb(II) from aqueous solutions*. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S030438940800719X>
- Venkatesh, Balraj, Ayyanna, Ankaiah, & Arul. (2016). *Physicochemical and biosorption properties of novel exopolysaccharide produced by Enterococcus faecalis*. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0023643816300056>
- Vijayaraghavan, & Yun. (2008). *Bacterial biosorbents and biosorption*. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0734975008000177>
- Volesky. (Febrero de 2001). *Detoxification of Metal-Bearing Effluents: Biosorption for the Next Century*. ResearchGate. https://www.researchgate.net/publication/222660048_Detoxification_of_Metal-Bearing_Effluents_Biosorption_for_the_Next_Century

Volesky. (2007). *Biosorption and me*.
https://www.researchgate.net/publication/6206556_Biosorption_and_me

Volesky, B. (1990). *Modeling and Simulation of Biosorption in Packed Columns*. CRC Press.

9.1 Masa de biosorbente utilizado por ensayo

Tabla 31 Tabla de resultados. Masa de biosorbente utilizados por ensayo (elaboración propia)

	Masa biosorbente (g)	Altura lecho (cm)	C ₀ (mg/L)	tamaño partícula(μm)
E1	13,6	10	200	2000-4000
E2	18,2	10	200	850-2000
E3	8,4	5	100	2000-4000
E4	13,6	15	100	2000-4000
E5	24,2	15	100	850-2000
E6	30,9	20	100	850-2000
E7	26,6	15	100	425-850
E8	19,1	10	100	425-850
E9	10	6	100	850-2000
E10	15,5	10	100	2000-4000
E11	17,6	10	100	850-2000
E12	17,6	15	100	850-2000
E13	19,6	10	200	425-850
E14	26,6	15	200	425-850
E15	27,6	15	200	850-2000
E16	22	15	200	2000-4000