

## Isotermas de adsorción para la remoción de cobre y plomo de lixiviados de rellenos sanitarios

### Adsorption isotherms for copper and lead removal from landfill leachate

Elizabeth Carvajal Flórez  

Universidad Nacional de Colombia. Bogotá, Colombia.

## Resumen

**Introducción:** el tratamiento de lixiviados que contienen metales pesados, como el cobre (Cu) y el plomo (Pb), es fundamental debido a que sus niveles a menudo superan los límites permisibles establecidos por la normatividad. Este estudio se centra en evaluar la eficiencia del tratamiento de estos metales utilizando sorción con pulpa de café procesada.

**Objetivo:** el objetivo de este estudio es determinar las tasas de remoción y la capacidad de adsorción del cobre y plomo en lixiviados de rellenos sanitarios.

**Métodos:** se realizaron isotermas de adsorción en soluciones individuales utilizando los modelos de Langmuir y Freundlich. Se aplicó un diseño experimental  $2^3$  y análisis de superficies de respuesta para evaluar las variables. Además, se determinaron parámetros termodinámicos para comprender el tipo de sorción.

**Resultados:** los resultados indican que el modelo de Langmuir se ajusta mejor a la sorción de cobre y plomo. Las capacidades de adsorción máximas para el cobre en dosis de 1,3 y 5 g de material adsorbente fueron de 0.29, 0.12 y 0.59 mg/g, mientras que para el plomo fueron 0.05, 0.02 y 0.02 mg/g. Las tasas de adsorción para el cobre fueron del 65.3%, 71.0% y 69.4%, y para el plomo del 30.30%, 13.80% y 25.40%, en las respectivas dosis.

**Conclusión:** Los parámetros termodinámicos sugieren que el mecanismo de adsorción es de tipo químico, lo que respalda la efectividad de la pulpa de café procesada como material adsorbente para la remoción de metales pesados en lixiviados.

**Palabras clave:** metamodelo, Bodega de datos, Arquitectura, Calidad de aire, Salud pública.

## Abstract

**Introduction:** the treatment of leachates containing heavy metals, such as copper (Cu) and lead (Pb), is crucial as their levels often exceed permissible limits established by regulations. This study focuses on evaluating the efficiency of treating these metals using adsorption with processed coffee pulp.

**Objective:** the objective of this study is to determine the removal rates and adsorption capacity of copper and lead in landfill leachates.

**Methods:** adsorption isotherms were conducted in individual solutions using the Langmuir and Freundlich models. A  $2^3$  experimental design and response surface analysis were applied to evaluate the variables. Additionally, thermodynamic parameters were determined to understand the type of adsorption.

**Results:** the results indicate that the Langmuir model best fits the adsorption of copper and lead. The maximum adsorption capacities for copper at doses of 1.3 and 5 g of adsorbent material were 0.29, 0.12, and 0.59 mg/g, while for lead, they were 0.05, 0.02, and 0.02 mg/g. The adsorption rates for copper were 65.3%, 71.0%, and 69.4%, and for lead, they were 30.30%, 13.80%, and 25.40% at the respective doses.

**Conclusion:** the thermodynamic parameters suggest that the adsorption mechanism is chemical in nature, supporting the effectiveness of processed coffee pulp as an adsorbent material for the removal of heavy metals in leachates.

**Keywords:** adsorption isotherms, sorption, leachate, landfill

### ¿Cómo citar?

Caarvajal flórez, E. Isotermas de adsorción para la remoción de cobre y plomo de lixiviados de rellenos sanitarios. Ingeniería y Competitividad, 2024, 26(3)e-20912457

<https://doi.org/10.25100/iyc.v26i3.12457>

Recibido: 09-08-22

Evaluado: 16-03-23

Aceptado: 21-08-24

Online: 7-10-24

**Correspondence**   
ecarvajalf@unal.edu.co



CrossMark



OPEN  ACCESS

### Why was it conducted?

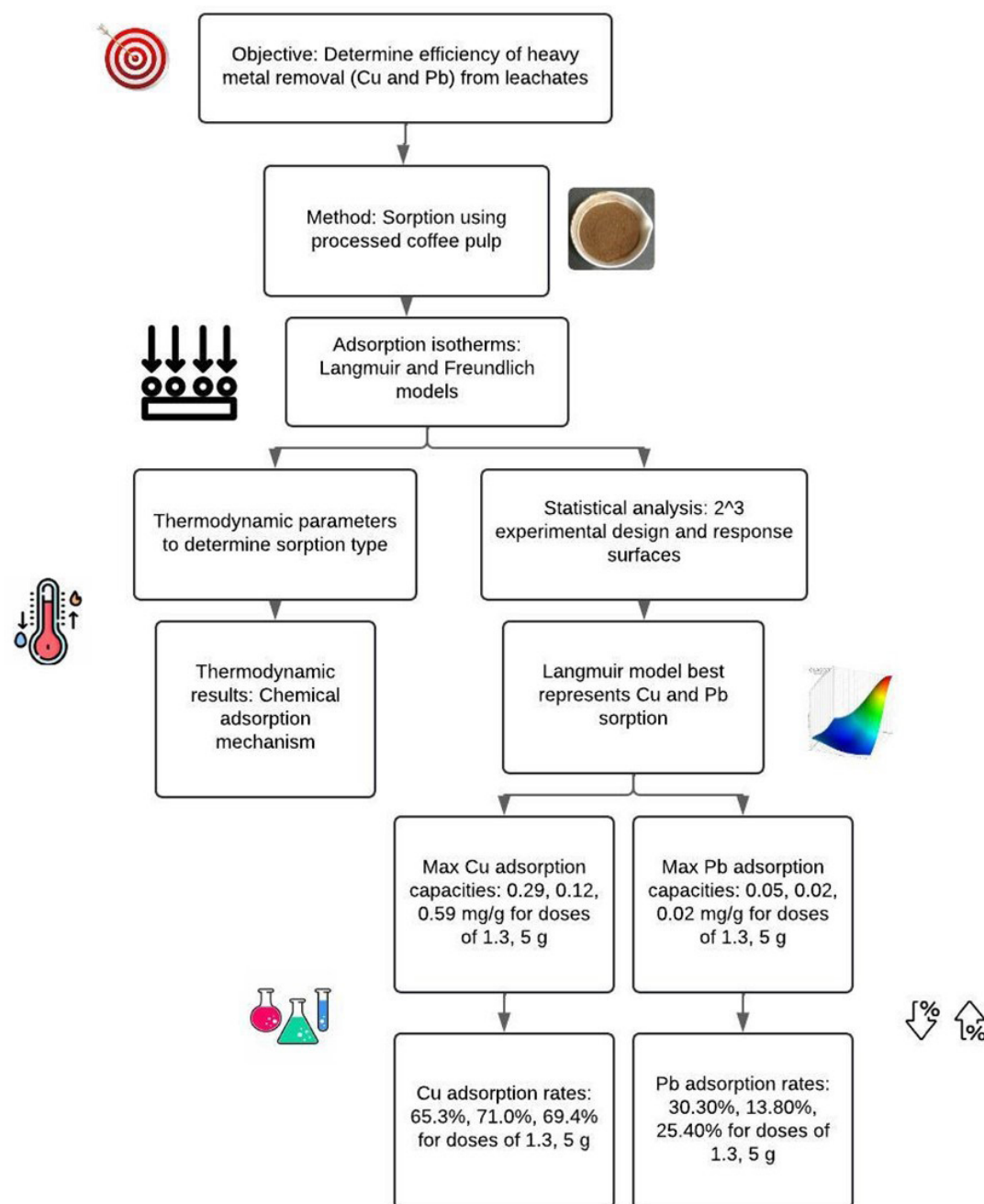
To explore new adsorbents, such as coffee pulp, that could help remove contaminants from water, such as heavy metals, particularly in landfill leachates.

### What were the most relevant results?

Coffee pulp is a suitable biomass for the removal of heavy metals. However, further research is needed on the characteristics and properties of coffee pulp and the adsorption process, in order to enable its implementation on a real scale.

### What do these results contribute?

They explore new ways to remove contaminants from water compared to conventional techniques. They also seek effective environmental solutions for managing agro-industrial waste, such as coffee pulp.



Graphical Abstract

## Introducción

La generación de residuos sólidos está directamente relacionada con el desarrollo de actividades humanas, los patrones de consumo y el poder adquisitivo. A nivel mundial, los avances tecnológicos, el crecimiento demográfico y la concentración de la población en las grandes ciudades, ha llevado a un aumento en el consumo de productos y, en consecuencia, se contribuye en mayor velocidad al crecimiento de la producción excesiva de residuos sólidos que se descartan anualmente, hecho que de seguir ocurriendo pone en riesgo la estabilidad del planeta (1). Según el Banco Mundial, en el año 2016 se generó 0,74 kg de residuos per cápita por día, es decir, en total hubo una generación de 2.01 billones de toneladas y se espera que para el año 2050 se generen 3.40 billones de toneladas de residuos (2). Existen diferentes métodos para la disposición, tratamiento y eliminación de residuos sólidos como el uso de vertederos o rellenos sanitarios, la incineración, que busca la reducción química del volumen de los residuos con recuperación energética en forma de calor, el compostaje para la reutilización de residuos orgánicos a través de procesos biológicos, entre otros (3). En la mayoría de los países, incluyendo Colombia, los residuos son dispuestos en rellenos sanitarios controlados o en botaderos a cielo abierto, siendo esta una de las principales formas de disposición final. Según una encuesta realizada por el Banco Mundial en 90 países de todo el mundo, este último método se ha aplicado y aceptado ampliamente como la opción de tratamiento principal para los residuos municipales (4). La disposición final a través de rellenos sanitarios o botaderos a cielo abierto genera un sinnúmero de problemáticas ambientales, siendo la generación de los lixiviados, una de las principales preocupaciones por los impactos negativos que le causan al medio ambiente (5). Los lixiviados son considerados efluentes altamente contaminantes debido a la complejidad de su composición, que incluye una alta concentración de material orgánico (biodegradable y refractario), en el cual los compuestos húmicos constituyen un grupo importante, como también los compuestos nitrogenados, metales pesados y sales inorgánicas. Su composición puede ser altamente variable dado los diferentes residuos que pueden llegar a los rellenos sanitarios, la cantidad, condiciones ambientales y edad del relleno (5). Se ha reportado que los lixiviados tienen concentraciones de sustancias tóxicas, entre ellos los metales pesados. Se disponen de diferentes métodos de tratamiento para la remoción de los metales pesados, convencionales y no convencionales, entre ellos, la precipitación, adsorción, electrocoagulación, intercambio iónico, sorción, biorremediación, entre otros. Los tratamientos de superficie como la sorción se constituyen en un método innovador y poco conocido en el tratamiento de metales pesados presentes en los lixiviados de los rellenos sanitarios. Es por esto que, se prevé conocer los niveles de eficiencia en el tratamiento de metales pesados como el cobre y plomo de los lixiviados, toda vez que éstos se encuentran en la mayoría de las ocasiones por encima de los límites permisibles establecidos en la normatividad; se estudió la sorción como alternativa no convencional, en la cual se determinó el porcentaje (%) de remoción y la capacidad de adsorción (mg/g) usando como material adsorbente pulpa de café (residuo generado en el beneficio del grano) modificado química y térmicamente. Dichas tasas de remoción permitirán conocer la eficiencia del proceso, y la conveniencia de usar residuos procesados y transformados como material adsorbente.

## Materiales y métodos

### Selección y preparación de material adsorbente

La pulpa de café fue tomada de una finca cafetera del municipio de Santa Bárbara (Antioquia-Colombia). Se obtuvo por vía húmeda, al separar la corteza externa del grano. Fue lavada con abundante agua destilada, secada por 72 horas en un horno convencional, molida y tamizada hasta obtener un tamaño de partícula menor a 0.5 mm. Para la modificación química, se mezcló con ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ) al 50%, en una relación de 2:1 V/P, por 48 horas. Fue enjuagada con abundante agua destilada para retirar la mayor cantidad de ácido y su pH fue ajustado en un rango de 6.5 a 7 con NaOH 0.1 M. La muestra se filtró y fue puesta a 150°C por 24 horas para retirar humedad. La modificación térmica o carbonización, posterior a la modificación química, se realizó en tres fases, de acuerdo con el método propuesto por Pap et al., 2017 (6). En la primera fase, el

material fue puesto en crisoles dentro de una mufla, calentándose a una tasa de 10°C por minuto, hasta los 180°C, por 35 minutos. En la segunda fase, la temperatura se incrementó a 400°C a una tasa de 10°C por minuto, durante 30 minutos. Y en la última fase, fue llevada a la misma tasa a 600°C por 60 minutos. Finalmente, la pulpa fue puesta en el desecador y, una vez se enfrió, fue almacenada en bolsas herméticas. Esta pulpa de café se denominará de ahora en adelante PCM.

### Caracterización de lixiviados

Los lixiviados fueron obtenidos del relleno sanitario Neil Road de la ciudad de Chico, Norte de California. El relleno sanitario se opera de forma mecanizada, se disponen residuos no peligrosos, previa separación en la fuente por parte de la comunidad. Se les determinó aniones y cationes a través de un laboratorio privado en la ciudad de Chico-CA, a través de los métodos EPA 300.0 y 200.7, respectivamente. La fuerza iónica se fijó a 0.1M con perclorato de sodio. Los metales pesados fueron analizados en un espectrofotómetro Thermo Electron S4 AA.

### Diseño experimental

Se realizó un diseño experimental de composición central, cuya parte factorial corresponde a un diseño  $2^3$ . Los ensayos se hicieron por duplicado. La concentración inicial que conforma la región experimental se eligió tomando como referente las condiciones reales de los lixiviados en Colombia (7). El tiempo de contacto fue elegido de acuerdo con ensayos previos con la pulpa de café y a valores reportados por la literatura (8), (9), (10). La dosis del adsorbente usada fue de 1g. Los ensayos se realizaron con agitación continua a 150 rpm en un equipo de test de jarras. El pH está en función del PCZ determinado a través del método de la deriva y titulaciones potenciométricas. En la tabla 1 se detalla la región experimental.

**Tabla 1.** Región experimental para diseño estadístico

Factor		Nivel			Estrella	
		Bajo	Central	Alto	+	-
$X_1$	Concentración inicial para cobre y plomo (ppm)	1	1.5	2	1.67	2
$X_2$	Tiempo de contacto (h)	6	9	12	1.68	1.6
$X_3$	pH	4	5	6	1.7	1.7

Para evaluar la respuesta se elige como variable dependiente la remoción total de metal pesado:

$$Y_i = C - C_0 \quad \text{Ec. (1)}$$

Para encontrar los valores que permiten obtener la mayor remoción se utilizó el método de superficie de respuesta, cuyas siglas en inglés son (RSM), usando el software R. Las superficies se construyen a partir de los modelos ajustados donde  $C$  es la concentración final de metal pesado después de correr cada tratamiento y  $C_0$  la concentración inicial de metal pesado. Para encontrar los valores que permiten obtener la mayor remoción se utilizaron superficies de respuesta así: i)  $i = 1$ , solución de cobre; ii)  $i = 2$ , solución de plomo. Las superficies se construyeron a partir de la selección de modelos, que tienen la siguiente forma:

$$\hat{Y}_i = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{23} X_2 X_3 + \beta_{13} X_1 X_3 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{22} X_2^2 + \beta_{33} X_3^2 + \beta_{123} X_1 X_2 X_3 \quad \text{Ec. (2)}$$

El modelo definitivo para cada caso se seleccionó de tal manera que se consideren los términos significativos y teniendo en cuenta el principio de parsimonia.

### Isotermas de adsorción

Consistió en poner en contacto los lixiviados con los metales de manera individual, considerando las concentraciones, pH y tiempo de contacto óptimo, obtenidos a través del diseño experimental y las superficies de respuesta. Las dosis usadas fueron de PCM 1, 3 y 5 g. El sistema permaneció en una agitación constante de 150 rpm. Una vez transcurrido el tiempo de contacto, se procedió a medir las concentraciones en el equilibrio ( $C_e$ , mg/L) y la carga del metal adsorbido por masa de adsorbente ( $q_e$ , mg metal pesado/g adsorbente). Los datos experimentales se ajustaron a los modelos matemáticos, mediante regresión no-lineal, minimizando la suma de los errores al cuadrado (SSE, por sus siglas en inglés) a través de la herramienta Solver de Microsoft Excel®.

### Soluciones monocomponte o individuales

La carga del adsorbato adsorbido por masa de adsorbente se cuantifica mediante la siguiente ecuación:

$$q_t = C_0 - C_t * \frac{V}{W} \quad \text{Ec. (3)}$$

Donde,  $C_0$  es la concentración inicial de la solución (mg/L);  $C_t$  es concentración en un instante t una vez iniciado el proceso (mg/L); V: volumen de la solución (L); W es la dosificación del adsorbente (g);  $q_t$  es la masa adsorbida del por masa del adsorbente (mg/g) en un instante dado. Los modelos usados en el presente estudio corresponden a los de Langmuir y Freundlich.

### Parámetros termodinámicos

Se determinaron parámetros termodinámicos como la energía libre de Gibbs, entalpía y entropía, calculados a partir de la temperatura usada en los ensayos y condiciones estándar (25°C). Dicha información permite establecer la espontaneidad del proceso, el mecanismo por el cual se presenta la sorción y si el proceso es exotérmico o endotérmico. El cambio en la energía libre de Gibbs se calculó a partir de la Ec. (4).

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_{eq} \quad \text{Ec. (4)}$$

La entalpía de formación se calculó a partir de la ecuación de Van't Hoff (Ec. (5)), tomando como referencia la constante ( $K_1$ ) y la temperatura ( $T_1$ ) a condiciones estándar (25°C).  $K_2$  y  $T_2$ , corresponden a la temperatura de los ensayos (23°C).

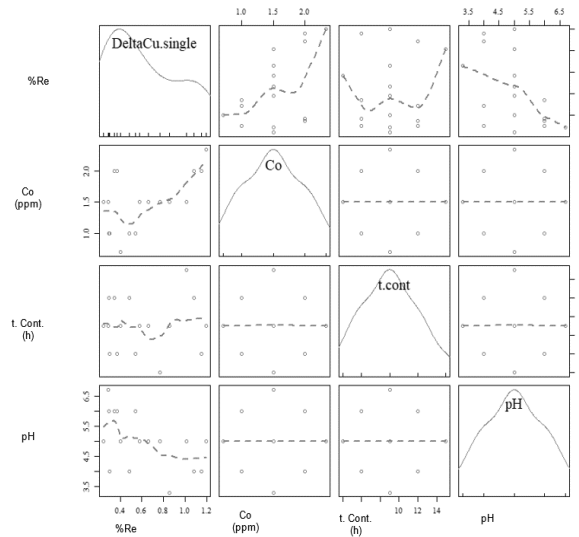
$$\ln K_1 - \ln K_2 = \frac{\Delta H^0}{R} * \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad \text{Ec. (5)} \quad \Delta G^0 = \Delta H^0 - \Delta S^0 \quad \text{Ec. (6)}$$

Así mismo, la entalpía determina el tipo de adsorción (física o química). Cuando la entalpía es menor a 40 kJ/mol se presenta adsorción física. Cuando es superior a 200 kJ/mol es adsorción química, es decir, una adsorción en monocapa, en la que forman enlaces fuertes localizados en los centros activos de la superficie adsorbente (11) (12). Con relación al  $\Delta S$  (Ec. (6)), cuando los valores son positivos, significa que se incrementa la aleatoriedad o desorden en la interfase sólido/líquido. Cuando son negativos, indican que la interacción del adsorbente con el metal en la interfase sólido/líquido, se presenta de manera ordenada (13) (14).

## Resultados y discusión

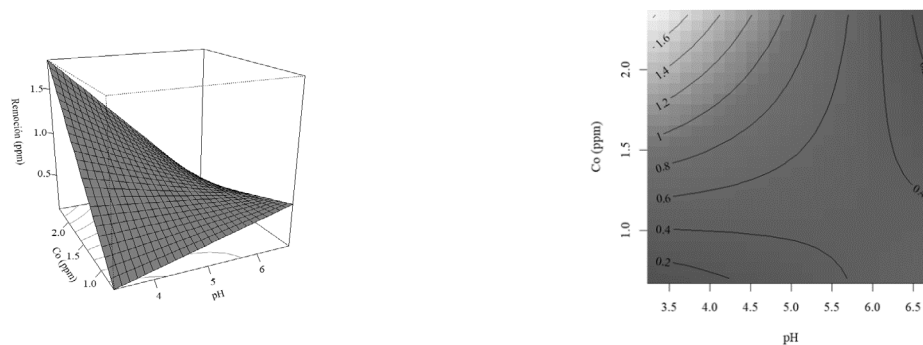
### Diseño de experimentos, solución individual de cobre

El diagrama de dispersión (Figura 1) evidencia que la cantidad removida de cobre no tiene una tendencia clara respecto al tiempo de contacto. Con relación a la concentración inicial, se observa mayor remoción en concentraciones iniciales superiores a 1.5 ppm y pH entre 3.5 y 4.5.



**Figura 1.** Diagrama de dispersión para la cantidad removida de cobre en solución individual (DeltaCu.single), la concentración inicial (Co), el tiempo de contacto en horas (t.cont) y el pH.

La figura 2 presenta la superficie de respuesta para la remoción del cobre individual. En ella se aprecia que la región donde se presentó mayor remoción corresponde a pH menor de 4.5 y concentración inicial entre 1 y 1.5 ppm. La gráfica de la derecha (curvas de nivel), corrobora la gráfica de superficie de respuesta, ya que en la región donde se presenta mayor remoción, corresponde a la concentración inicial entre 1 y 1.5 ppm y pH entre 3.5 y 4.5.



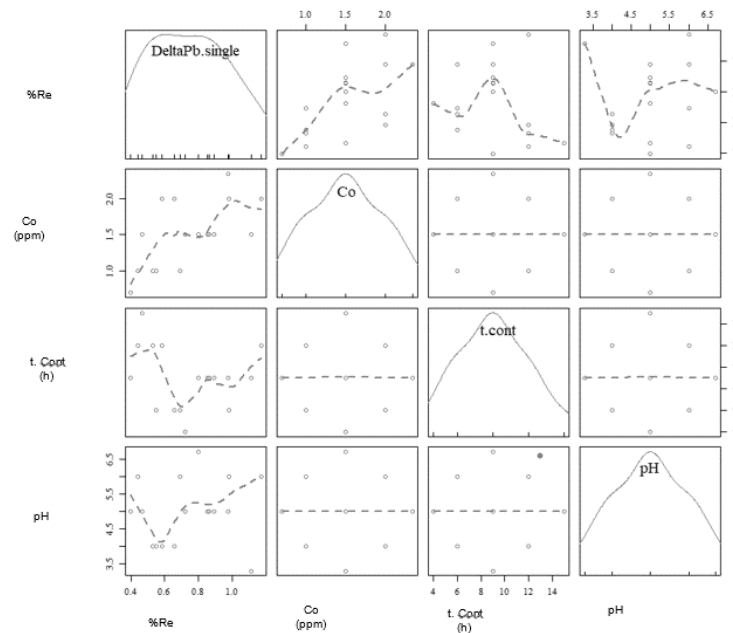
**Figura 2.** Superficie de respuesta (izquierda) y contorno (derecha) para Cu individual

Los datos cumplen con la homocedasticidad y normalidad debido a que se cumplen los supuestos. La prueba de Shapiro-Wilk tiene como hipótesis nula la normalidad de los residuales; un *valor-p* de 0.4738 implica que existe evidencia suficiente para aceptar la hipótesis como verdadera, por esta razón, el supuesto de normalidad se cumple. La prueba de Breusch-Pagan define homocedasticidad en la hipótesis nula. Un *valor-p* de 0.1423 indica que hay evidencia para afirmar que esta hipótesis es verdadera, y por lo tanto, el modelo exhibe homocedasticidad. En este caso, se observa que el tiempo de contacto no fue significativo, por lo que no se reporta en el modelo definitivo. La concentración inicial y el pH afectaron significativamente la cantidad de metal pesado

removido (*valores-p* de 0.0022 y 0.0044, respectivamente). Los coeficientes estimados muestran que un aumento en 1 ppm de cobre inicial genera un aumento de 0.20 ppm en la cantidad removida, mientras que el aumento del pH en 1 unidad produce un descenso 0.18 ppm en la cantidad removida de cobre. El  $R^2$  de 0.7279 indica que el modelo es aceptable, ya que explica la variabilidad mostrada por los datos en un 72.79%.

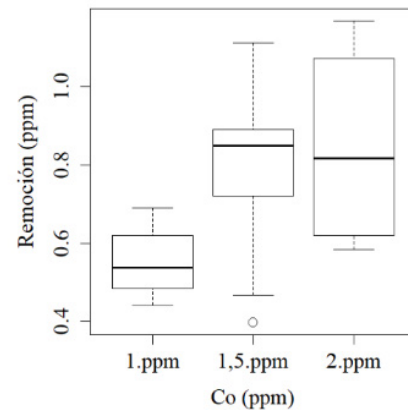
### Solución individual de plomo

La figura 3 evidencia que el plomo tiene una alta variabilidad en la región experimental. El tiempo de contacto no tiene incidencia en la variable respuesta (% de remoción), mientras que la concentración inicial y pH sí. La región óptima es la que se presenta una concentración inicial entre 1.5 y 2 ppm y pH entre 3 y 3.5.



**Figura 3.** Diagrama de dispersión para la cantidad removida de plomo en solución individual (Delta,Pb,single), la concentración inicial (Co), el tiempo de contacto en horas (t,cont) y el pH.

Se acepta homocedasticidad y normalidad, obteniendo un modelo válido. Como el *valor-p* es mayor a 0.05, no se rechaza las hipótesis de normalidad y homocedasticidad. El modelo lineal es válido, sin embargo, el coeficiente  $R^2$ , cuyo valor es (0.43) evidencia la falta de ajuste. De acuerdo con la figura 4, se evidencia que la cantidad removida es la única variable correlacionada con la concentración inicial, y que, la cantidad de metal removida aumenta a medida que se incrementa la concentración inicial. A partir de esta, se observa que entre 1.5 ppm y 2 ppm no hay diferencia significativa aparente. El modelo se ajusta medianamente toda vez que el  $R^2 \geq 0.7$  (15). Se evidencia que entre 1.5 ppm y 2 ppm no hay diferencia significativa aparente.



**Figura 4.** Diagrama de cajas y bigotes para la remoción de plomo según la concentración inicial.

De acuerdo con los análisis anteriores, los valores de las variables que presentan mayor tasa de remoción en soluciones individuales se muestran en la tabla 2. A partir de estos valores se realizarán los ensayos de isotermas.

**Tabla 2.** Niveles de los factores seleccionados

Solución	Tiempo de contacto (h)	pH	Concentración Inicial (ppm ó mg/L)
Cobre Individual	15	4.0	2.0
Plomo Individual	9	3.3	1.5

### Isotermas de adsorción

Se realizaron isotermas de adsorción en un sistema tipo lotes fijando los valores de los parámetros, acorde a lo presentado en la tabla 2: las isotermas se hicieron por triplicado variando la dosis del adsorbente en 1,3 y 5 g.

### Isotermas en sistemas individuales

Las tablas 3, 4 y 5, presentan los valores de las capacidades máximas de adsorción constantes y errores obtenidos a través del método de mínimos cuadrados (SSE) para los modelos de Langmuir y Freundlich con el Pb y Cu.

**Tabla 3.** Isotherma individual del Cu y Pb, dosis de PCM 1g

Cobre						Plomo					
Langmuir			Freundlich			Langmuir			Freundlich		
$q_{max}$	$K_{ads}$	SSE	N	$K_F$	SSE	$q_{max}$	$K_{ads}$	SSE	n	$K_F$	SSE
mg/g				mg/g		mg/g				mg/g	
0.29	0.27	0.00016	0.71	0.10	0.000079	0.050	0.318	0.0000058	1.14	0.012	0.0000057



**Tabla 4.** Isotherma individual del Cu y Pb, dosis de PCM 3g

Cobre						Plomo					
Langmuir			Freundlich			Langmuir			Freundlich		
$q_{max}$	$K_{ads}$	SSE	n	$K_F$	SSE	$q_{max}$	$K_{ads}$	SSE	n	$K_F$	SSE
mg/g				mg/g		mg/g				mg/g	
0.12	0.202	0.0000063	0.357	0.084	0.00004	0.02	0.103	0.00000031	0.93	0.002	0.00000029

**Tabla 5.** Isothermas individual del Cu y Pb, dosis de PCM 5g

Cobre						Plomo					
Langmuir			Freundlich			Langmuir			Freundlich		
$q_{max}$	$K_{ads}$	SSE	n	$K_F$	SSE	$q_{max}$	$K_{ads}$	SSE	n	$K_F$	SSE
mg/g				mg/g		mg/g				mg/g	
0.059	0.20	0.00001158	0.385	0.031	0.00000106	0.020	0.103	0.00000002	1.97	0.002	0.00000007

De acuerdo con los resultados, el modelo de Freundlich presenta el mejor ajuste a los datos experimentales del Cu para las dosis de 1 y 5 g de PCM y el modelo de Langmuir para la dosis de 3 g, toda vez que los errores son los que menor valor presentaron. Sin embargo, las capacidades máximas de adsorción ajustadas al modelo de Langmuir son mayores a las del modelo de Freundlich. Por ejemplo, para la isoterma con dosis de 1 g,  $q_{max}$  es 0.289 mg/g con el modelo de Langmuir y  $K_F$  es 0.104 mg/g con el modelo de Freundlich. Para la isoterma con dosis de 3g  $q_{max}$  es 0.120 mg/g con el modelo de Langmuir y  $K_F$  es 0.084 mg/g con el modelo de Freundlich. Para la isoterma con dosis de 5 gs  $q_{max}$  es 0.059 mg/g con el modelo de Langmuir y  $K_F$  es 0.031 mg/g con el modelo de Freundlich. De dichos valores puede concluirse que aunque el error es menor con el modelo de Freundlich, la capacidad de adsorción calculada con el modelo de Langmuir presenta un valor mucho mayor, lo cual representa que hay mas cantidad de cobre retenido en la superficie de la pulpa de café.

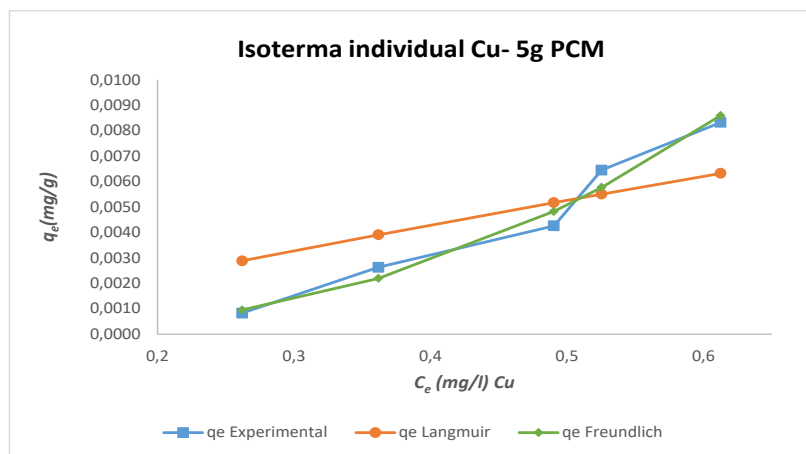
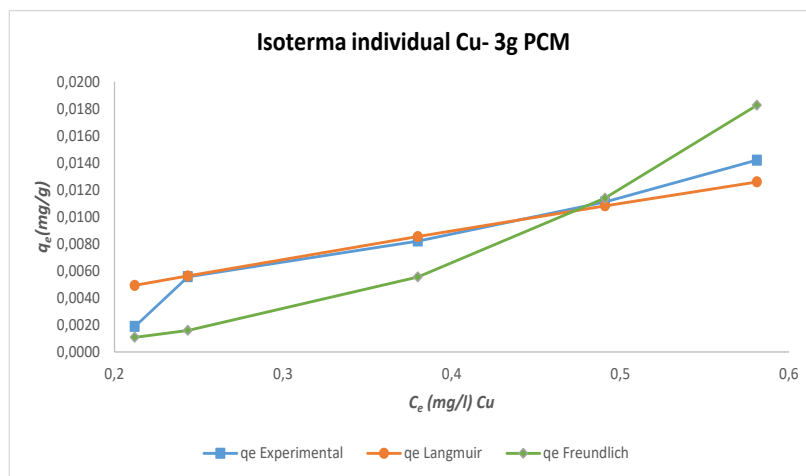
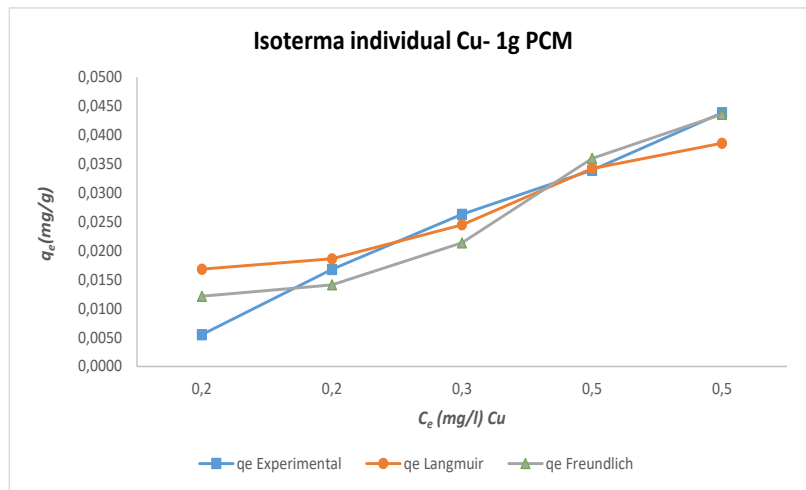
Con relación a las capacidades de adsorción máximas ( $K_f$  y  $q_{max}$ ) obtenidas para las diferentes dosis, se puede deducir que los valores hallados para el Cu (0.104, 0.120, 0.031 mg/g) son bajos en comparación con otros reportados por literatura (tabla 6), denotando que la superficie de la pulpa de café se satura fácilmente y hay poca disponibilidad de sitios activos para lograr retener mayor cantidad de metales pesados. Respecto a la velocidad de sorción o afinidad, para las dosis de 1 y 5, los valores de n son mayores a cero (0.715 y 0.385, respectivamente), concluyéndose que la superficie de la pulpa presenta una afinidad parcial por el Cu. Para la dosis de 3 g, la afinidad está reacionada con la constante de Langmuir,  $K_{ads}$  cuyo valor es de 0.103, indicando que también hay relativa afinidad para que dicho metal sea retenido. En el caso de las isotermas individuales de Pb, se puede apreciar que para las dosis de 1 y 3g, los datos experimentales se ajustan al modelo de Freundlich y para la dosis de 5g, se ajustan al modelo de Langmuir, sin embargo, como sucedió con el cobre, las capacidades máximas de adsorción son mayores con el modelo de Langmuir comparativamente con el de Freundlich. Las máximas capacidades de adsorción ( $K_f$ ) de acuerdo al modelo de Freundlich son de 0.012 y 0.002 mg/g, para las dosis de 1 y 3 respectivamente, y de 0.002 mg/g para la dosis de 5 g con el modelo de Langmuir ( $q_{max}$ ). Al igual que el cobre, estas capacidades de adsorción son muy bajas en comparación con otros adsorbentes derivados de residuos de café (tabla 6), mostrando que la capacidad de saturación de la PCM es alta y que los sitios activos para la captura de metales pesados son pocos en comparación con la cantidad de metal a retener, razón por la cual se pudieron presentar estos bajos valores. En el caso de la

afinidad, los valores encontrados para la dosis de 1 y 3 g son superiores a 1, mostrando entonces que, la afinidad de los metales a la superficie de la pulpa de café es menor en comparación con el Cu. Ocurre la misma situación para la dosis de 3 g, en la cual la constante de afinidad es baja con un valor de 0.103.

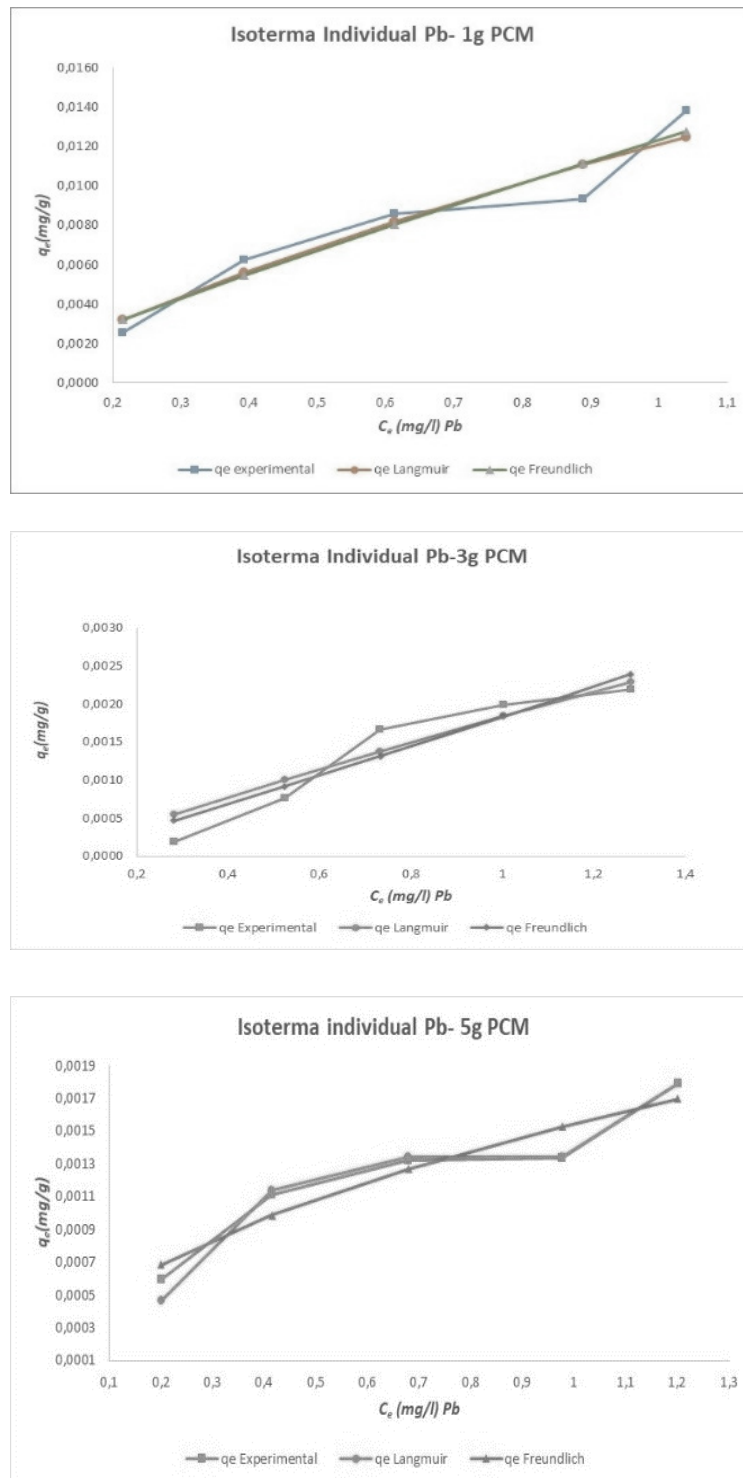
**Tabla 6.** Capacidades máximas de adsorción con residuos de café

Metal	Isoterma	$q_{\max}$ (mg/g)	Material adsorbente	Fuente
<b>Pb</b>	Langmuir	158.70	Residuos de café bebida de café	(16)
<b>Cu</b>		97.10		
<b>Cu</b>	Freundlich	13.60	Granos de café usados	(17)
<b>Cr (VI)</b>	Langmuir	4.27	Carbón activado preparado a partir de residuos de café	(18)
<b>Ni</b>	Langmuir	146.72	Carbón activado a partir de cascarilla de café	(19)
<b>Ni (II)</b>	Langmuir	57.14	Cascarilla de café	(20)
	Langmuir	51.91	Carbón activado de café gastado	
<b>Pb</b>	Freundlich	9.18	Cascarilla de café	(21)
<b>Pb</b>	Langmuir	41.15	Nanopartícula magnética con residuos de café	(22)
<b>Pb</b>	Langmuir	285.7	Residuos de café usados	(23)
<b>Cu</b>	Langmuir	11.60	Residuos de café usados	(24)
<b>Cu</b>	Langmuir	31.20	Residuos de café y arcilla	(25)
<b>Pb</b>		19.50		
<b>Cd</b>	Langmuir	15.65	Granos de café	(14)
<b>Pb</b>	Langmuir	22.50	Granos de café	(26)
<b>Pb</b>	Langmuir	49.48	Residuos de café usados	(27)
<b>Cu</b>	Langmuir	1.95		
<b>Cd</b>	Langmuir	6.73	Granos de café gastados y desengrasados	(28)
<b>Pb</b>	Freundlich	63.30	Carbón activado a partir de residuos de café	(29)
<b>Pb</b>	Freundlich	9.88	Semillas de ciruela modificadas	(6)

Las figuras 5 y 6 presentan el ajuste de los datos experimentales a los modelos de Freundlich y Langmuir. Aunque visualmente los modelos no se ajustan en un 100% a los datos obtenidos a través de los ensayos, se tienen errores tolerables que permiten inferir cuál de estos tiene un mayor acercamiento. El modelo que mejor se ajusta a los datos experimentales es el de Freundlich, no obstante, el modelo de Langmuir es el que arrojó mejores resultados en la estimación de la capacidad de adsorción máxima. El modelo de Langmuir supone que la adsorción se produce en una superficie homogénea del adsorbente, lo que significa que todos los sitios de unión son igualmente interactivos, produciéndose una adsorción química. Por otro lado, el modelo de Freundlich, supone que la fuerza de todos los sitios de unión sobre el adsorbente es heterogénea, donde las moléculas adsorbidas interactúan entre sí, lo que apunta a una adsorción física (30) (6). De acuerdo con las premisas de cada modelo y con la capacidad de adsorción máxima encontrada, se concluye que el modelo de Langmuir representa adecuadamente la adsorción del cobre y plomo con pulpa de café.



**Figura 5.** Isotermas del Cu con diferentes dosificaciones de material adsorbente



**Figura 6.** Isotermas del Pb con diferentes dosificaciones de material adsorbente

Del estudio con cascarilla de café realizado por (21), la remoción del plomo se ajustó al modelo de Freundlich, con una capacidad de adsorción de 9.18 mg/g, valor muy superior al encontrado en el presente estudio. Estos resultados sugieren que el mecanismo de adsorción es heterogéneo y en multicapa, debido a la buena distribución de los sitios activos en la superficie del adsorbente (22), encontró que la isoterma de Langmuir es el modelo que mejor se ajusta a los ensayos de adsorción de plomo en un sistema tipo lotes, indicando que el proceso se presenta a través de monocapas y que la energía de cada uno de sitios de adsorción es muy similar. Con residuos de café usado en la remoción de Pb, se obtuvo una capacidad máxima de adsorción de 285.71mg/g a 333K, y un buen

ajuste al modelo de Langmuir, evidenciando que el proceso fue de naturaleza homogénea y con una adsorción en monocapas (23).

Estos resultados son contrarios a los obtenidos con la pulpa de café, cuyos datos se ajustaron favorablemente al modelo de Freundlich con una capacidad de adsorción inferior a la encontrada en dicho estudio. En la remoción de Cu con residuos de café usados, los ensayos se ajustaron al modelo de Langmuir con una capacidad máxima de adsorción de 11.60 mg/g, lo cual indica que la sorción se presentó en una superficie heterogénea y cuando estuvo saturada se formó la monocapa(24).

El adsorbente compuesto por residuos de café y arcilla, utilizado en la remoción de diferentes metales, entre ellos el plomo, cobre, cadmio, zinc y níquel, mostró que el equilibrio se ajusta al modelo de Langmuir, con capacidades de adsorción para el cobre y el plomo de 31.2 y 19.5 mg/g, respectivamente. De manera general, la adsorción se presentó en el siguiente orden  $Cd^{2+} > Cu^{2+} > Pb^{2+} > Zn^{2+} > Ni^{2+}$ , lo cual se debe al grado de dureza, que a su vez, depende de la carga y el radio de los cationes. Lo metales blandos tienden a interactuar más fácilmente con los aniones, razón por la cual se presentó la adsorción en el orden descrito (25).

Al usar granos de café en la remoción de Pb de soluciones acuosas, se encontró capacidad de adsorción de 22.5 mg/g a pH de 5 y ajuste a datos experimentales al modelo de Langmuir. Estos resultados se alcanzaron debido a que la superficie de los granos de café se cargaron, incrementándose la interacción electrostática entre estos y lo iones catiónicos del Pb (26) .

Con carbón activado a partir residuos de café se estudió la remoción de Pb proveniente de soluciones acuosas. Dicho carbón fue modificado con cloruro de zinc, a fin de generar condiciones ácidas, reacciones de polimerización que conducen a la formación de grupos carboxílicos en su superficie y al incremento del área superficial. Se pudo confirmar que la remoción del plomo se incrementó por la modificación realizada al carbón activado. La concentración inicial mostró que cuando esta es de 10 mg/L la capacidad de adsorción es de 9.65 mg/g. y cuando es de 90 mg/L la capacidad de adsorción es de 62.5 mg/g. Este incremento en la capacidad de adsorción se le atribuyó a la fuerza motriz dada por la transferencia de masa, cuyo equilibrio fue encontrado a las 2 horas. El modelo que mejor se ajustó a los datos experimentales fue el de Freundlich, situación que posiblemente se presentó por la distribución heterogénea de los sitios activos en la superficie de carbón activado.

En la tabla 7 se observan los porcentajes de remoción del Cu y Pb en función de la dosis de pulpa de café usada.

**Tabla 7.** Porcentaje de remoción del Cu y Pb en soluciones monocomponentes

Metal	Dosis 1g	Dosis 3g	Dosis 5g
<b>Cu</b>	65.30%	71.00%	69.40%
<b>Pb</b>	30.30%	13.80%	25.40%

De la tabla 7 puede deducirse que la remoción en ambos casos no cuenta con una dependencia lineal de la cantidad de sorbente usada, es decir, en este caso no puede afirmarse que a mayor dosis de sorbente mayor tasa de remoción de los metales. También se observa que, el plomo tiene una tasa de remoción mucho menor en comparación con el cobre. Se ha mencionado que el cobre podría formar complejos con ligandos orgánicos e inorgánicos presentes en el agua; por ejemplo, forma complejos fuertes con el  $OH^-$  y  $CO_3^{2-}$  y complejos débiles con el  $Cl^-$  y  $SO_4^{2-}$ . Los complejos del Cu muestran una alta estabilidad con la materia orgánica, uniéndose a los ligandos orgánicos presentes en esta, lo cual puede afectar la complejación de otros metales presente en la solución (31).

Por las premisas expuestas, y debido a la presencia de iones  $\text{OH}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  y otros, caracterizados no sólo en el lixiviado sino en la superficie de la pulpa de café, podría relacionarse que las tasas de remoción sean mayores para el Cu en comparación con el Pb. (24) mencionó que en presencia de agentes quelantes como el EDTA (ácido etilendiaminotetraacético), el Cu forma complejos; sin embargo, al realizar ensayos de adsorción, se presentó una mejor capacidad de adsorción del Cu en ausencia de dicho quelante (11.6 mg/g) que cuando estuvo presente en la solución (10.52 mg/g).

En la investigación que realizó (27) para la remoción de metales pesados, entre ellos cobre y plomo, se encontró que el porcentaje de remoción oscila entre 75 y 90%, siendo 5 el pH y 20g/L la dosis de adsorbente (residuos de café) óptimos. Se concluyó que en concentraciones menores a 10 mg/L la tasa de adsorción es constante, pero cuando es superior a 100 mg/L esta se incrementa considerablemente. En el estudio realizado por (32), en el que se desarrollaron ensayos tipo lotes en el tratamiento de metales como el cobre y plomo con residuos de café gastados, se encontró que la cantidad removida depende de la dosis usada, ya que, a mayor cantidad de material adsorbente, mayores serán los metales eliminados. También se encontró que la fracción de metales removidos se redujo a pH menor de 4, debido al efecto de competencia de los metales con los iones  $\text{H}^+$ .

En la remoción de plomo de agua potable con adsorbentes provenientes del café se estudió el efecto de las proteínas (cafeína, ácido clorogénico, extractos) presentes en granos y residuos de café gastado, los cuales fueron analizados en presencia o en ausencia de estas, encontrando que tienen una relación directa en las tasas de adsorción de plomo ya que son las que realizan el intercambio de iones con dicho metal (33). Con granos de café usados y desengrasados, se alcanzó una capacidad máxima de adsorción del cadmio de 6.73 mg/g. a través del modelo de Langmuir. El equilibrio se alcanzó en un rango de pH de 7.8 y 8.9. De este estudio se concluyó que el adsorbente usado es un gran intercambiador de metales, toda vez que la tasa de remoción fue del 100% (28). Con granos de café gastado se removió el 85% de Cu y 87% Pb de soluciones acuosas, encontrando que el tiempo de contacto y la cantidad de café usado son las variables más importantes para alcanzar dichas tasas. También se evidenció que al usar mayor cantidad de adsorbente se dispone de mayor área superficial para realizar el intercambio de iones (34). De acuerdo con las investigaciones presentadas previamente, y al establecer comparativos sobre los porcentajes de remoción encontrados, nuevamente se concluye que los porcentajes de adsorción alcanzados con la pulpa de café son bajos en comparación con otros materiales de origen vegetal o residuos provenientes de café.

Una de las razones por las cuales se presentó baja adsorción podría obedecer al área superficial encontrada a la PCM, ya que fue muy baja. Esta situación pudo darse por factores tales como la presencia de iones como fosfato y sodio, producto de la modificación química, que provocaron posiblemente el taponamiento de la estructura. El tiempo de activación térmica posiblemente no fue suficiente para incrementar el área superficial y apertura de poros. La estructura de la PCM se suavizó, es decir, que las cadenas alifáticas se pierden en el pretratamiento aplicado, quedando solamente las cadenas aromáticas de los alquitranes, las cuales se van juntando y formando planos lineales (35)(36). Es indispensable que la modificación térmica de la pulpa de café se realice a altas temperaturas ( $>600^\circ\text{C}$ ) y en condiciones de atmósfera inerte a través de nitrógeno o un gas similar, ya que de esta manera se garantiza que se incremente el área superficial del material adsorbente y que los poros de la superficie no sean cubiertos por otros compuestos presentes en esta. Como en el presente estudio no se pudo modificar térmicamente la pulpa de café a través de una atmósfera inerte, sino a través de una carbonización a temperaturas de  $600^\circ\text{C}$  y en presencia de oxígeno, el área superficial no sufrió cambios sustanciales.

### Parámetros termodinámicos

A continuación, se presentan los valores de la energía libre de Gibbs, entalpías y entropías del cobre y plomo en soluciones individuales (tabla 8 y tabla 9).

**Tabla 8.** Energía libre de Gibbs ( $\Delta G$ ) y entalpía ( $\Delta H$ ) del cobre en solución individual

Dosis PCM (g)	$C_i$ (mg/L)	$C_e$ (mg/L)	V(l)	$q_e$ (mg/g)	$K_{eq}$	$\ln K_{eq}$	$\Delta G^0$ (kJ/mol)	$DH^0$ (kJ/mol)	$DS^0$ (kJ/mol)
1	2	0.54	0.03	0.044	2.71	0.99	-2.46	-9982.9	-33.72
3	2	0.58	0.03	0.014	2.44	0.89	-2.19	-9944.5	-33.59
5	2	0.61	0.03	0.0083	2.26	0.82	-2.012	-9916.9	-33.50

**Tabla 9.** Energía libre de Gibbs ( $\Delta G$ ) y entalpía ( $\Delta H$ ) del plomo

Dosis PCM (g)	$C_i$ (mg/L)	$C_e$ (mg/L)	V(l)	$q_e$ (mg/g)	$K_{eq}$	$\ln K_{eq}$	$\Delta G^0$ (kJ/mol)	$\Delta H^0$ (kJ/mol)	$\Delta S^0$ (kJ/mol)
1	2	1.04	0.03	0.014	0.44	-0.82	2.00	3895.5	13.15
3	2	1.28	0.03	0.0022	0.17	-1.76	4.33	4242.1	14.32
5	2	1.20	0.03	0.0018	0.25	-1.40	3.42	4106.6	13.86

Con relación al primer parámetro, el cobre en todas las dosis reacciona espontáneamente y es termodinámicamente favorable ya que los valores de  $\Delta G$  son negativos. La entalpía de formación del cobre y del plomo individual determinó que el proceso se da a través de quimiosorción, toda vez que los valores en todas las dosis son superiores a 400 kJ/mol (37) lo cual significa que hay una fuerte unión entre dichos metales y los poros de la superficie de la pulpa de café. Para el caso del cobre el proceso es exotérmico debido a que los valores de H son negativos, y para el plomo es endotérmico debido a los valores de  $\Delta H$  positivos. En el primer caso se puede concluir que el proceso libera energía, y en el evento de escalarse, la energía requerida para que se dé el proceso es baja, lo cual constituye un proceso eficiente y posiblemente rentable, al no requerir un suministro energético adicional.

En el caso del plomo, al ser un proceso endotérmico, se requiere una fuente adicional de energía, que, en caso de implementarse a escala mayor, podría generar un costo adicional. Una ventaja de suministrar energía es que podría generarse un aumento en el tamaño de los poros y su ensanchamiento, creando más superficie en el adsorbente, lo que conduce a un incremento en las tasas de adsorción. Los procesos endotérmicos pueden atribuirse al aumento en la movilidad y difusión del adsorbato, ya que un aumento en el número de moléculas podría adquirir la suficiente energía para experimentar una interacción con los sitios activos en la superficie del adsorbente (38) (22).

Con relación a los valores de entropía, se observa que para el caso del cobre los valores son negativos, lo que significa que hay mayor desorden en la interfase líquido-sólido. Esta situación podría generar menor afinidad del adsorbente al cobre, situación que se reflejó en el estudio, toda vez que las tasas de adsorción de este fueron menores en comparación con el plomo. Para el plomo la entropía fue positiva, situación que favoreció la adsorción toda vez que se presentó mayor afinidad de la pulpa de café por dicho metal.

Si se comparan los resultados de los parámetros termodinámicos del presente estudio con otros encontrados con adsorbentes de origen vegetal (tabla 10), se observa que no es posible tipificar o generalizar la espontaneidad, tipo de adsorción y reacción, ya que cada sorbente y proceso tiene sus peculiaridades de acuerdo a su naturaleza, temperatura usada, tratamiento aplicado y tipos de ensayos realizados; sin embargo, en algunos estudios con adsorbentes derivados del café, sí se presentan algunas similitudes, especialmente en el comportamiento presentado por el plomo.

**Tabla 10.** Parámetros termodinámicos sorbentes de origen vegetal

Adsorbente	Metal	Tipo de adsorción	Espontaneidad	Tipo de reacción	Fuente
Cáscara de pimienta	Pb	Quimiosorción	Espontánea	endotérmica	(39)
Cáscaras de maní	Cu	Quimiosorción	No espontánea	Endotérmica	(13)
Tallos de ajonjolí	Ni	Fisiosorción	Espontánea	Exotérmico	(40)
	Zn	Fisiosorción	Espontánea	Endotermico	
Granos de café	Cd	Fisiosorción	No espontánea	Exotérmica	(14)
Carbón activado y cáscara de café	Ni	Fisiosorción	No espontánea	Endotérmico	(20)
Nanopartículas magnéticas a partir de residuos de café	Pb	Fisiosorción	Espontánea	Endotérmica	(22)
Residuos de café usado	Pb	Fisiosorción	Espontánea	Endotermico	(23)
Residuos de café y arcilla	Pb y Cu	Fisiosorción	----	Exotérmica	(25)
Granos de café	Cd	Fisiosorción	No espontánea	Exotérmica	(14)
Hojas de persimmon	Pb	Quimiosorción	Espontánea	Endotérmica	(41)
Hojas de P. Africana	Pb	Quimiosorción	Espontánea	Endotérmica	(38)
	Cd				
Cascarilla del árbol del té	Pb, Cd, Cu	Quimiosorción	Espontánea	Endotérmica	(42)

Por ejemplo, en el estudio de los granos de café (14) en el que se removió cadmio, la adsorción fue física y la reacción fue exotérmica y no espontánea. Mientras que en el presente estudio con PCM, la adsorción para ambos metales fue química, espontánea y exotérmica en el caso del cobre, y no espontánea y endotérmica en el caso del plomo. En el estudio (20) con cascarilla de café y carbón activado producido a partir de café gastado, se concluyó que el mecanismo por el que ocurre la adsorción es de tipo físico, endotérmica y no espontánea y que la temperatura afecta el equilibrio; a temperaturas más altas se tiende a mejorar la capacidad de adsorción y se facilita la difusión en los poros de los adsorbentes.

(22) encontró valores negativos de la energía libre de Gibbs a temperatura entre 298 y 318K, por lo tanto, el proceso es favorable y espontáneo. Con relación a la entalpía y entropía, los valores positivos mostraron que el sistema es endotérmico. Dichos parámetros permitieron concluir que un incremento de la temperatura favorece la adsorción del Pb con la nanopartícula magnética con residuos de café.

En la remoción de plomo con residuos de café usado se encontró que la naturaleza de la reacción es espontánea, y que el calor de adsorción encontrado permite establecer que el proceso es de tipo físico y endotérmico (23).

Por su parte, (25), al experimentar con un material adsorbente compuesto de residuos de café y arcilla, determinó que la reacción con diferentes metales pesados como el cobre y el plomo es de tipo física y exotérmica, ya que los valores del calor de adsorción son negativos. Valores negativos en la entalpía demuestran que la adsorción de cadmio con granos de café es de tipo exotérmica. La energía libre de Gibbs es positiva, por lo tanto, la reacción es no espontánea. Con relación a la entropía, su valor negativo indica que el cadmio en la fase acuosa tuvo una distribución más caótica si se compara con la estabilidad y el estado relativamente ordenado alcanzado en la superficie del adsorbente (14). Con el carbón activado preparado a partir de las hojas de P. Africana, se encontró que la remoción de Pb y Cd es espontánea y termodinámicamente favorable. Los valores de  $\Delta H^\circ$  están en el rango de 5-10 kJ mol<sup>-1</sup>, indicando una unión relativamente débil entre los iones y el adsorbente. El proceso es endotérmico y se presenta la quimiosorción. Los valores



positivos de  $\Delta S$  indicaron un aumento en la aleatoriedad de la interfase sólido/líquido, mostrando una buena afinidad de los adsorbentes por las especies adsorbidas.(38)

## Conclusiones

Desde el punto de vista estadístico, el tiempo de contacto no fue una variable significativa; no obstante, con el fin de fijar un valor para la realización de ensayos en lotes y en columnas, se tomó como valor óptimo 12 horas para la solución en mezcla, 9 horas para el plomo y 15 horas para el cobre. Las variables como el pH y concentración inicial se variaron alcanzando diferentes valores en las tasas de adsorción.

En las isotermas de adsorción, el modelo de Freundlich presenta el mejor ajuste a los datos experimentales para cada metal, sin embargo, las capacidades máximas de adsorción ajustadas al modelo de Langmuir son mayores a las del modelo de Freundlich. Puede concluirse que, aunque el error es menor con el modelo de Freundlich, la capacidad de adsorción calculada con el modelo de Langmuir presenta un valor mucho mayor, lo cual expresa que hay más cantidad de metal retenido en la superficie de la pulpa de café. Con relación a las capacidades de adsorción máximas ( $K_f$  y  $q_{max}$ ) obtenidas para las diferentes dosis, se puede deducir que los valores hallados son bajos en comparación con otros reportadas por literatura, denotando que la superficie de la pulpa de café se satura fácilmente y hay poca disponibilidad de sitios activos para lograr retener mayor cantidad de metales pesados.

La entalpía de formación del cobre y del plomo determinó que el proceso se da a través de quimisorción, toda vez que los valores en todas las dosis son superiores a 400kJ/mol, lo cual significa que hay una fuerte unión entre dichos metales y los poros de la superficie de la pulpa de café. Para el caso del cobre el proceso es exotérmico debido a que los valores de  $\Delta H$  son negativos, y para el plomo es endotérmico debido a los valores de  $\Delta H$  positivos.

### Declaración de contribución de autoría CRediT

Elizabeth Carvajal Florez: Curación de datos, Metodología, Visualización, Análisis formal, Investigación, Escritura – borrador original, Escritura – revisión y edición.

### Conflicto de interés

El autor no declara ningún tipo de conflicto.

### Implicaciones éticas

Los autores no tienen ningún tipo de compromiso ético que deba declararse en el redacción y publicación de este artículo.

### Financiación

No, el autor declara que no recibió recursos para la redacción o publicación de este artículo.

## Referencias

1. Ojeda L, Lozano G, Quintero M, Whitty K, Smith C. Generación de residuos sólidos domiciliarios por periodo estacional: el caso de una ciudad mexicana. In: I Simposio Iberoamericano de Ingeniería de Residuos Castellón. 2008.
2. Kaza S, Yao L, Bhada-Tata P, van Woerden F. What a waste 2.0: a global snapshot of solid waste management to 2050. World Bank Publications; 2018.
3. Sáez A, Urdaneta JA. Manejo de residuos sólidos en América Latina y el Caribe. *Omnia*. 2014;20(3):121–35.

4. Hoornweg D, Bhada-Tata P. What a waste: a global review of solid waste management. 2012;
5. Costa AM, Alfaia RG de SM, Campos JC. Landfill leachate treatment in Brazil—An overview. *J Environ Manage*. 2019;232:110–6.
6. Pap S, Šolević Knudsen T, Radonić J, Maletić S, Igić SM, Turk Sekulić M. Utilization of fruit processing industry waste as green activated carbon for the treatment of heavy metals and chlorophenols contaminated water. *J Clean Prod* [Internet]. 2017 Sep [cited 2017 Aug 23];162:958–72. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0959652617312532>
7. Empresas Varias de Medellín. Informe de caracterización del agua a la entrada y salida de la planta de tratamiento en el relleno sanitario La Pradera, ubicado en el municipio de Don Matias- Antioquia. Medellín; 2016.
8. Braham JE, Bressani R. Pulpa de café: composición, tecnología y utilización. CIID, Ottawa, ON, CA; 1978.
9. Elías LG. Composición Química de la Pulpa de café y otros Subproductos. Centro Internacional de Investigaciones para el Desarrollo. 1978. 19–29 p.
10. Gladis Blandón-Castaño; María Teresa Dávila-Arias; Nelson Rodríguez-Valencia. Caracterización microbiológica y físico-química de la pulpa de café sola y con mucílago, en proceso de lombricompostaje. *Cenicafé*. 1999;50(1):5–23.
11. Valencia U de. Apuntes de química física avanzada. Superficies sólidas: adsorción y catálisis heterógena [Internet]. [cited 2016 Mar 29]. Available from: [http://www.uv.es/tunon/pdf\\_doc/Superficies\\_Solidas\\_A.pdf](http://www.uv.es/tunon/pdf_doc/Superficies_Solidas_A.pdf)
12. Kırbıyık Ç, Kılıç M, Çepeliogullar Ö, Pütün AE. Use of sesame stalk biomass for the removal of Ni (II) and Zn (II) from aqueous solutions. *Water science and technology*. 2012;66(2):231–8.
13. Ali RM, Hamad HA, Hussein MM, Malash GF. Potential of using green adsorbent of heavy metal removal from aqueous solutions: Adsorption kinetics, isotherm, thermodynamic, mechanism and economic analysis. *Ecol Eng* [Internet]. 2016;91:317–32. Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925857416301641>
14. Azouaou N, Sadaoui Z, Djaafri A, Mokaddem H. Adsorption of cadmium from aqueous solution onto untreated coffee grounds: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. *J Hazard Mater* [Internet]. 2010;184(1):126–34. Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389410010307>
15. Pulido Gutiérrez H, de la Vara Salazar R. Diseño de experimentos : principios estadísticos para el diseño y análisis de investigaciones. 2nd ed. McGraw-Hill, editor. 2012.
16. Bustamante-Alcántara E. Adsorción de metales pesados en residuos de café modificados químicamente [Internet]. Universidad Autónoma de Nuevo León, México. Tesis doctoral; 2011. Available from: <http://eprints.uanl.mx/2323/1/1080223849.pdf>
17. Dávila-Guzmán NE, de Jesús Cerino-Córdova F, Soto-Regalado E, Rangel-Mendez JR, Díaz-Flores PE, Garza-Gonzalez MT, et al. Copper Biosorption by Spent Coffee Ground: Equilibrium, Kinetics, and Mechanism. *Clean (Weinh)* [Internet]. 2013;41(6):557–64. Available from: <http://dx.doi.org/10.1002/clen.201200109>
18. Cubides Guerrero P, Ramírez Franco JH. Adsorción de Cr VI sobre residuos de café. *Revista Mutis* [Internet]. 2014;4(2):18–25. Available from: <http://revistas.utadeo.edu.co/index.php/mutis/article/view/953/992>

19. Velásquez J. J, Quintana G, Gómez C, Echavarría Y. Adsorción de NI(II) en carbón activado de cascarilla de café. *Revista Investigaciones Aplicadas* [Internet]. 2008;2(1):1–6. Available from: <https://revistas.upb.edu.co/index.php/investigacionesaplicadas/article/view/142/116>
20. Hernández Rodríguez M, Yperman J, Carleer R, Maggen J, Dadi D, Gryglewicz G, et al. Adsorption of Ni(II) on spent coffee and coffee husk based activated carbon. *J Environ Chem Eng* [Internet]. 2018;6(1):1161–70. Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S221334371730684X>
21. Alhogbi BG. Potential of coffee husk biomass waste for the adsorption of Pb(II) ion from aqueous solutions. *Sustain Chem Pharm* [Internet]. 2017;6:21–5. Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352554117300323>
22. Edathil AA, Shittu I, Hisham Zain J, Banat F, Haija MA. Novel magnetic coffee waste nanocomposite as effective bioadsorbent for Pb(II) removal from aqueous solutions. *J Environ Chem Eng* [Internet]. 2018;6(2):2390–400. Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2213343718301623>
23. Naga Babu A, Reddy DS, Kumar GS, Ravindhranath K, Krishna Mohan G v. Removal of lead and fluoride from contaminated water using exhausted coffee grounds based bio-sorbent. *J Environ Manage* [Internet]. 2018;218:602–12. Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479718304791>
24. Escudero C, Gabaldón C, Marzal P, Villaescusa I. Effect of EDTA on divalent metal adsorption onto grape stalk and exhausted coffee wastes. *J Hazard Mater* [Internet]. 2008;152(2):476–85. Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389407010047>
25. Boonamnuayvitaya V, Chaiya C, Tanthapanichakoon W, Jarudilokkul S. Removal of heavy metals by adsorbent prepared from pyrolyzed coffee residues and clay. *Sep Purif Technol* [Internet]. 2004;35(1):11–22. Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586603001102>
26. Gomez-Gonzalez R, Cerino-Córdova FJ, Garcia-León AM, Soto-Regalado E, Davila-Guzman NE, Salazar-Rabago JJ. Lead biosorption onto coffee grounds: Comparative analysis of several optimization techniques using equilibrium adsorption models and ANN. *J Taiwan Inst Chem Eng* [Internet]. 2016;68:201–10. Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1876107016303145>
27. Utomo HD, Hunter KA. Adsorption of heavy metals by exhausted coffee grounds as a potential treatment method for waste waters. *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology*. 2006;4:504–6.
28. Kaikake K, Hoaki K, Sunada H, Dhakal RP, Baba Y. Removal characteristics of metal ions using degreased coffee beans: Adsorption equilibrium of cadmium (II). *Bioresour Technol*. 2007;98(15):2787–91.
29. Boudrahem F, Aissani-Benissad F, Aït-Amar H. Batch sorption dynamics and equilibrium for the removal of lead ions from aqueous phase using activated carbon developed from coffee residue activated with zinc chloride. *J Environ Manage* [Internet]. 2009;90(10):3031–9. Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479709001108>
30. Ahsan MdA, Jabbari V, Islam MdT, Kim H, Hernandez-Viezcas JA, Lin Y, et al. Green synthesis of a highly efficient biosorbent for organic, pharmaceutical, and heavy metal pollutants removal: Engineering surface chemistry of polymeric biomass of spent coffee waste. *Journal of Water Process Engineering* [Internet]. 2018;25:309–19. Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214714418303635>

31. Bodek I, Lyman WJ, Reehl WF, Rosenblatt DH. Environmental inorganic chemistry: properties, processes, and estimation methods. Pergamon press New York; 1988.
32. Utomo HD, Hunter KA. Adsorption of Divalent Copper, Zinc, Cadmium and Lead Ions from Aqueous Solution by Waste Tea and Coffee Adsorbents. Environ Technol [Internet]. 2006 Jan 1;27(1):25–32. Available from: <https://doi.org/10.1080/09593332708618619>
33. Tokimoto T, Kawasaki N, Nakamura T, Akutagawa J, Tanada S. Removal of lead ions in drinking water by coffee grounds as vegetable biomass. J Colloid Interface Sci. 2005;281(1):56–61.
34. Impellitteri CA, Allen HE, Lagos G, McLaughlin MJ. Removal of soluble Cu and Pb by the automatic drip coffee brewing process: Application to risk assessment. Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal [Internet]. 2000 Apr 1;6(2):313–22. Available from: <https://doi.org/10.1080/10807030009380065>
35. Guo F, Li X, Liu Y, Peng K, Guo C, Rao Z. Catalytic cracking of biomass pyrolysis tar over char-supported catalysts. Energy Convers Manag [Internet]. 2018;167:81–90. Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0196890418304424>
36. Valderrama Rios ML, González AM, Lora EES, Almazán del Olmo OA. Reduction of tar generated during biomass gasification: A review. Biomass Bioenergy [Internet]. 2018;108:345–70. Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0961953417304026>
37. Valencia U de. Apuntes de química física avanzada. Superficies sólidas: adsorción y catálisis heterógena [Internet]. 2016 [cited 2018 Aug 31]. Available from: [https://www.uv.es/tunon/pdf\\_doc/Superficies\\_Solidas\\_A.pdf](https://www.uv.es/tunon/pdf_doc/Superficies_Solidas_A.pdf)
38. Elaigwu SE, Rocher V, Kyriakou G, Greenway GM. Removal of Pb<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup> from aqueous solution using chars from pyrolysis and microwave-assisted hydrothermal carbonization of Prosopis africana shell. Journal of Industrial and Engineering Chemistry [Internet]. 2014;20(5):3467–73. Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1226086X13006680>
39. Cruz Olivares J, Barrera Diaz CE. Proceso dinámico para la biosorción de Pb (II) de soluciones acuosas utilizando una columna empacada con cáscara de pimienta(Pimenta dioica L. Merrill). 2013;
40. Harinath Y, Reddy DHK, Sharma LS, Seshaiiah K. Development of hyperbranched polymer encapsulated magnetic adsorbent (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>-PAA) and its application for decontamination of heavy metal ions. J Environ Chem Eng [Internet]. 2017;5(5):4994–5001. Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2213343717304694>
41. Lee SY, Choi HJ. Persimmon leaf bio-waste for adsorptive removal of heavy metals from aqueous solution. J Environ Manage [Internet]. 2018;209:382–92. Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479717312689>
42. Liu J, Hu C, Huang Q. Adsorption of Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, and Cd<sup>2+</sup> onto oiltea shell from water. Bioresour Technol [Internet]. 2018; Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852418312938>