

Uso de residuos de café como biosorbente para la remoción de metales pesados en aguas residuales

Coffee Waste used as Biosorbent for Heavy Metals Removal in Wastewater

Elizabeth Carvajal-Flórez¹

Luisa Fernanda Marulanda Giraldo²

¹Facultad de Minas, Universidad Nacional de Colombia, Medellín, Colombia. Email: ecarvajalf@unal.edu.col

²Universidad de San Buenaventura, Medellín, Colombia. Email: luisafda.mg@hotmail.com

 OPEN ACCESS



Copyright:© 2020 Ingenierías USBMed. La revista *Ingenierías USBMed* proporciona acceso abierto a todos sus contenidos bajo los términos de la licencia creative commons Atribución- no comercial- SinDerivar 4.0 Internacional (CC BY-NC-ND 4.0)

Tipo de artículo: Investigación científica y tecnológica.

Recibido: 03-12-2019.

Revisado: 05-02-2020.

Aprobado: 03-05-2020.

Doi: 10.21500/20275846.44477

Referenciar así: E. Carvajal-Flórez and L. F. Marulanda "Uso de residuos de café como biosorbente para la remoción de metales pesados en aguas residuales," *Ingenierías USBMed*, vol. 11, no. 2, pp. 44-55, 2020.

Declaración de disponibilidad de datos: Todos los datos relevantes están dentro del artículo, así como los archivos de soporte de información.

Conflicto de intereses: los autores han declarado que no existen conflicto de intereses.

Editor: Andrés Felipe Hernández. Universidad de San Buenaventura, Medellín, Colombia.

Resumen. El presente artículo presenta una revisión de los diferentes residuos provenientes del beneficio y consumo del café usados como material biosorbente en la remoción de metales pesados de soluciones acuosas. Se esbozan en primera instancia algunas particularidades de la biosorción, como son los mecanismos de captura de los contaminantes y tipos de materiales adsorbentes, entre ellos los provenientes del café; de igual forma, las variables que controlan el proceso. En una segunda instancia se plasman diversas investigaciones en relación a la biosorción, en las que se desarrollaron cinéticas químicas para evaluar velocidades de remoción de los metales pesados e isothermas de adsorción para determinar tasas o capacidades de adsorción con los residuos de café modificados térmica o químicamente.

Se puede señalar entonces que muchos autores han encontrado ventajas competitivas frente al uso de residuos del café (pulpa, borra, mucilago, etc.) en comparación con adsorbentes convencionales. Sus propiedades fisicoquímicas los convierten en excelentes intercambiadores iónicos con los metales pesados. Además, son de alta abundancia debido a la vocación agrícola de nuestro país y al alto consumo de café a nivel nacional e internacional. De igual manera, son materiales de bajo costo que presentan facilidad en su manejo y tratamiento. De esto se concluye que dichos materiales presentan un futuro promisorio en el tratamiento de aguas residuales con metales pesados.

Palabras Clave. Biosorción, residuos agrícolas, residuos de café, biosorbente.

Abstract. This article shows a review of the different waste from the growing and consumption coffee as biosorbent material of heavy metals removal from aqueous solutions. In the first instance, it outlines some peculiarities of biosorption, such as the capturing contaminants mechanisms, kind of adsorbent materials, including those from coffee, as well as the variables that control the process. In a second instance, several investigations related to biosorption are shown, where chemical kinetics were developed to asses of heavy metals removal rates and adsorption isotherms to determine adsorption rates or capacities with thermally or chemically modified coffee waste.

It can be pointed out then that many authors have found competitive advantages over the use of coffee waste (pulp, spend coffee waste, mucilage, etc.) compared to conventional adsorbents. Its physicochemical properties convert in excellent ionic exchangers with heavy metals. They are also abundance due to the agricultural vocation of our country and the high consumption of coffee that occurs nationally and internationally. Similarly, they are low-cost materials and easy to handle and treat. It may be concluded that these materials have a promising future in the treatment of wastewater with heavy metals.

Keywords. Biosorption, Agricultural Waste, Coffee Waste, Biosorbent.

I. Introducción

Desde el punto de vista de la ingeniería sanitaria y ambiental se han desarrollado tecnologías convencionales para el tratamiento y la remoción de contaminantes de soluciones acuosas como los metales pesados a través de procesos físico-químicos y electroquímicos. Dentro de estos se encuentran la adsorción, el intercambio iónico, la precipitación, la electrocoagulación, entre otros. Estos logran altas capacidades de remoción, pero con altos costos, niveles considerables de lodos con metales pesados y largos tiempos para llevar a cabo el procedimiento. También se han aplicado tratamientos biológicos, los cuales son considerados métodos factibles con un alto potencial para el desarrollo de investigaciones debido a su efectividad, menores costos y altos niveles de eficiencia. Uno de ellos es la biosorción, en la cual se utilizan materiales para la eliminación de los contaminantes a través de adsorbentes metabólicamente activos como algas, bacterias, hongos, etc., o a través de subproductos o residuos derivados de procesos industriales y agrícolas como aquellos provenientes del beneficio, preparación y consumo del grano de café.

Con estos últimos materiales se vienen desarrollando investigaciones para encontrar valores agregados, constituyéndose en una alternativa de bajo costo y altos niveles de eficiencia en la remoción de contaminantes provenientes de soluciones acuosas. Por lo anterior, la revisión bibliográfica que se presenta a continuación servirá como herramienta a la hora de tomar decisiones frente a la selección de uno o más materiales adsorbentes para el tratamiento de metales pesados, con el propósito de optimizar variables técnicas, económicas y de tiempo, así como su utilización en el marco de las políticas de economía circular promovidas por los entes gubernamentales del país, en busca de estrategias de sostenibilidad medioambiental.

II. Adsorción vs. biosorción

La biosorción puede considerarse un tipo de adsorción debido a que presenta procesos y mecanismos de captura de los contaminantes similares. Puede definirse como la propiedad de biomoléculas o biomasas para unir y capturar iones u otras moléculas de soluciones acuosas gracias al mecanismo de la difusión, soportada a través de la ley de gradiente, conocida como ley de Fick. También se describe como un fenómeno pasivo soportado en la afinidad o tendencia de unión entre el biosorbente y el adsorbato. El material de captura del contaminante puede ser de tipo biomasa biológicamente activa (hongos, bacterias, levaduras) o biomasa residual a partir de residuos o excedentes agrícolas o industriales [1].

El proceso de biosorción se desarrolla a través de una fase sólida (biomasa o subproducto) y una fase li-

quida, compuesta de un solvente y de las especies disueltas que son aquellas que van a ser adsorbidas y/o capturadas por el sólido. Es una tecnología en auge y de bajo costo considerada altamente eficiente, toda vez que se minimiza el uso de químicos. Este proceso no requiere el uso de nutrientes y se pueden usar métodos como la desorción para recuperar el material biosorbente (contaminantes tratados) [2].

III. Tipos de adsorbentes

Existen dos tipos de adsorbentes usados en la remoción de contaminantes: los naturales (biosorbentes) y los sintéticos, siendo los segundos más utilizados. Dentro de estos últimos se encuentran las arcillas o carbones activados y en el caso de los naturales se encuentran las biomasas (algas, bacterias, levaduras y hongos) junto a los residuos orgánicos y/o agroindustriales. La Figura 1 muestra los tipos de adsorbentes usados en el tratamiento de contaminantes, como por ejemplo los metales pesados presentes en las aguas residuales.

A continuación, se hace una descripción más detallada de cada uno de los materiales usados en la adsorción.

A. Adsorbentes naturales

También son llamados biosorbentes, adsorbentes no convencionales o verdes. Se generan no solo del aprovechamiento de la materia viva o biomasa, sino también de los materiales de desecho que provienen de la industria alimentaria, agrícola y pecuaria [3]. Algunos de ellos son:

1) Biomasa

La biomasa se define como un conjunto de materia orgánica que se caracteriza tanto por su origen (vegetal o animal) como por su naturaleza, incluye además los residuos y desechos orgánicos que pueden ser aprovechados [4]. Algunas biomasas como las algas, especialmente las oceánicas, presentan una gran capacidad para la biosorción de metales. También, especies como las pardas son muy aptas para la unión de iones metálicos, pues se presume que se debe a su alto contenido de polisacáridos [5]. Otro tipo de biomasa es la levadura que, a pesar de ser un material muy pobre para la bioadsorción de varios adsorbatos, se ha demostrado que puede capturar uranio en grandes cantidades [5]. Por otro lado, algunas de las biomasas más usadas son las bacterias, ya que ciertos tipos de bacterias tiene una alta capacidad de retención de metales pesados; sus polímeros extracelulares aumentan la movilidad de los metales disminuyendo la concentración de contaminantes en los medios tratados [6]. La biomasa de los hongos filamentosos, especialmente del orden *Mucorales*, constituye un buen adsorbente de los iones de metales pesados, específicamente en la estructura de la pared celular [5].

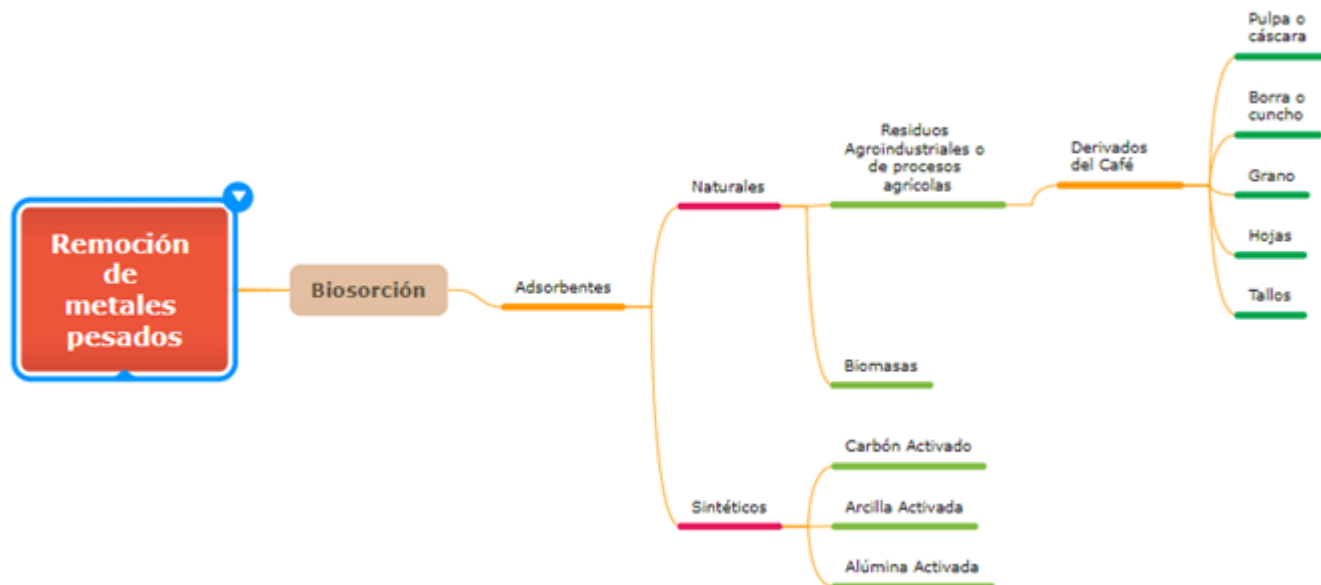


Figura 1. Tratamientos convencionales de metales pesados

2) Residuos orgánicos y/o agroindustriales

Un residuo orgánico es aquel desecho derivado de un proceso productivo y del consumo de bienes y servicios que no necesariamente tiene un valor económico para aquel que lo genera, pero sí para otro generador, toda vez que pueda transformarlo y/o reincorporarlo a su proceso productivo. Existe una gran cantidad de excedentes orgánicos provenientes del agro o de industrias, entre ellos, por ejemplo, los restos de frutas y hortalizas generados en el proceso productivo y el consumo. Estos se caracterizan por presentar compuestos como la lignina, la celulosa y la hemicelulosa, además de proteínas, azúcares y lípidos que a su vez están compuestos de grupos funcionales considerados intercambiadores iónicos, siendo los principales: alcoholes, aldehídos, carboxilatos, fenoles, cetonas y éteres. Estos residuos tienen como ventaja que pueden utilizarse con o sin tratamiento. Son de bajo costo y están fácilmente disponibles, pues muchos de estos se llevan a rellenos sanitarios. Algunos ejemplos de materiales bioadsorbentes de metales pesados son: cáscaras u otros excedentes de frutas como la manzana, banano, café, naranja, tallos de uva, aserrín, residuos de industria papelera, corteza o viruta de árboles, cascarilla de arroz y nuez, entre otros [7].

En el presente artículo se hará énfasis en los residuos de café, debido a que es un material que se genera en grandes cantidades al ser Colombia un país de vocación agrícola y de gran producción de residuos provenientes del procesamiento y consumo del grano.

3) Residuos de café

Los residuos de café son aquellos que se originan, como su nombre lo indica, en la producción del grano. Entre

ellos se encuentran los tallos, las hojas, la pulpa, los granos no aptos para la producción y la borra. Los granos son las semillas de un fruto llamado coloquialmente cereza. Está compuesto por una cubierta externa llamada exocarpio que determina el color del fruto; internamente está compuesto por el mesocarpio o mucílago, el endocarpio que cubre cada grano denominado pergamino, la epidermis o película plateada y finalmente el endosperma, que es el grano verde [8].

Otro residuo es la pulpa, que es considerada el primer subproducto que se obtiene en el procesamiento del grano, representando en base seca aproximadamente el 29% del peso del fruto completo [9], mientras que la pulpa del fruto representa un 44% del peso del fruto seco [10]. Finalmente la borra, que es el residuo derivado de la preparación de la bebida del café tostado [11], la cual representa 10% del peso del fruto seco [10]. La Tabla 1 muestra el análisis bromatológico de la pulpa de café, que da cuenta del gran éxito en la remoción de contaminantes.

Tabla 1. Constituyente de paredes celulares y polisacáridos estructurales en la pulpa de café

Característica	%
Contenido celular	63.2
Fibra detergente neutra	36.8
Fibra ácida detergente	34.5
Hemicelulosa	2.3
Celulosa	17.7
Lignina	17.5
Proteína Lignificada	3.0
Proteína Cruda	10.1
Cenizas insolubles	0.4

Fuente: [12]

La Tabla 1 muestra algunas características físicas del café, específicamente de las paredes celulares y los polisacáridos de la pulpa de café. La lignina, la celulosa y la hemicelulosa juegan un papel importante en la remoción de metales pesados, ya que contienen fenoles, ácidos carboxílicos y otros grupos funcionales que facilitan su afinidad con iones metálicos [13]. Algunos autores señalan que los grupos funcionales más relevantes en la lignina de los residuos vegetales son los metoxílicos (OCH_3), hidroxílicos (OH) y carboxílicos (COOH), con un porcentaje en peso del 16%, 10% y 0.1% respectivamente [14].

Cerino *et al.* [15], investigaron los residuos de café molido en la reducción de las concentraciones de cobre. En la caracterización de los residuos se hallaron grupos hidroxílicos, carboxílicos y fenólicos, así como lignina, celulosa y hemicelulosa en un 9.1%, 34.6% y 46.1% respectivamente. Esta caracterización permitió concluir que se presenta el intercambio de cationes, aumentando por tanto la eficiencia de eliminación del metal estudiado.

El contenido de los minerales que caracteriza a la pulpa de café se ve reflejada en la Tabla 2. Estas concentraciones dan cuenta de la heterogeneidad de minerales con los que cuenta la pulpa de café que, para el caso de la remoción de metales pesados, podrían convertirse en competencia, ya que dichos minerales poseen la misma carga positiva de los metales pesados.

Tabla 2. Contenido de minerales en la pulpa de café

Compuesto	Unidades	Contenido
Ca	mg/l	554
P	mg/l	116
Fe	mg/l	15
Na	mg/l	100
K	mg/l	1765
Zn	ppm	4
Cu	ppm	5
Mg	ppm	6.25
B	ppm	26

Fuente: [12]

B. Sintéticos

Denominados también adsorbentes convencionales, algunos pueden ser: carbón o arcillas activados, tierras *fuller*, alúmina activada, entre otros. Estos, una vez utilizados, pueden ser desadsorbidos para usarse nuevamente [16]. Las arcillas activadas son materiales que han sido sometidos a tratamientos de ácidos capaces de adsorber partículas. La superficie específica de la bentonita le confiere grandes cualidades, que permite la capacidad de adsorber como absorber. Se usa comúnmente para la remoción de impurezas (procesos de separación y aclaramiento), aceites, arsénicos y grasas [7]. El carbón activado es una gran alterna-

tiva para la adsorción de contaminantes, ya que posee una gran superficie específica y una alta capacidad de carga [17]. Estos materiales son de amplio uso en el tratamiento de aguas residuales; comercialmente son de fácil adquisición y presentan precios asequibles.

III. Variables que condicionan el proceso

Dentro del proceso de biosorción se presentan ciertas variables que condicionan la eficiencia de la remoción del contaminante, siendo las siguientes sus principales variables:

A. pH

Incide en los sitios de intercambio iónico y en el estado iónico del metal de la solución. Al ser el pH bajo se presenta mayor cantidad de protones y los iones de hidrógeno compiten con los iones metálicos por los sitios de adsorción. De igual manera, la concentración H^+ e H_3O^+ supera a la concentración de iones metálicos en la solución acuosa, por lo tanto, las posibilidades de que el metal sea capturado por el bioadsorbente es menor. Cuando el pH aumenta, la competencia por los sitios de intercambio disminuye, situación que conlleva a que los metales tengan mayor posibilidad de ser removidos [18, 19].

Higuera *et al.* procesaron hojas de café para la remoción de Cr^{6+} de aguas residuales de una industria de cuero y de recubrimientos de piezas metálicas (galvanoplastia). En esta investigación se encontró que las mejores tasas de adsorción se encuentran a pH 1, 3 y 4, siendo 4 el pH óptimo con un porcentaje de remoción del 99.56% en 40 minutos de tiempo de contacto [20].

Por otro lado, Pacheco *et al.* afirman que la razón por la que el porcentaje del metal atrapado disminuye con pH ácido se debe a la competencia entre los iones H^+ y los de Pb (II) y Cd (II) por los sitios de adsorción. A medida que se incrementa el pH, el efecto de competencia disminuye y la solubilidad del Pb (II) y Cd (II) también disminuye, favoreciendo la formación de hidróxidos del metal correspondiente [21].

Así mismo, Tan usó borra de café para remover Cr. Los residuos se modificaron con ácido nítrico diluido, concluyendo que la capacidad de adsorción del café está en función del pH de la solución de la concentración inicial y de la fuerza iónica. Por lo tanto, un aumento del pH produce un incremento en la capacidad de adsorción. Sin embargo, a pH superiores de 5.5 el cobre tiende a precipitarse [22].

De acuerdo con las investigaciones expuestas, el pH es una variable que limita y condiciona la remoción de los metales pesados, especialmente cuando la solución presenta condiciones ácidas. A pH alcalinos las eficiencias son mejores, logrando tasas de remoción significativas debido a que no se presentan efectos de competencia de los cationes con los iones H^+ presentes.

B. Temperatura

La biosorción es un proceso endotérmico y se desarrolla apropiadamente a temperaturas de bajo rango; no obstante, algunos investigadores describen que con un aumento drástico de la temperatura de la solución los ensayos podrían cambiar a naturaleza exotérmica. El aumento de la capacidad de bioadsorción de los metales con el aumento de la temperatura se atribuye a la ruptura de los enlaces, que a su vez incrementa el número de sitios activos o su afinidad en el proceso de captación del metal [23]. Tokimoto *et al.* estudiaron la adsorción del Pb a concentraciones inferiores a 200 $\mu\text{g/l}$ con 5 tipos de café molido de variedades como *Coffea Robusta* (Tailandia) y *Coffea Arabica* (Guatemala, Jamaica, Tanzania y Hawái). Los resultados muestran que la remoción de Pb no depende de la clase de granos de café ni de la temperatura a la cual los experimentos se desarrollaron [24]. Es por esto que la variable temperatura no condiciona de manera positiva o negativa el tratamiento de los metales pesados, lo que ha llevado a diferentes autores a realizar ensayos a temperatura ambiente sin afectar los ensayos de remoción de los contaminantes.

C. Tiempo de contacto

Pacheco *et al.* hallaron que con las hojas de café el tiempo para alcanzar el equilibrio con Cd y Pb es de 90 minutos, siendo este un tiempo mínimo que presenta la captura de los iones metálicos y los sitios activos de la superficie del adsorbente. Al aumentar la cantidad del adsorbente se incrementa la eficiencia de adsorción, aunque la cantidad adsorbida por unidad de masa se reduce. A mayor cantidad de adsorbente los sitios de intercambio de iones y grupos funcionales también aumentan. Por lo tanto, se incrementa la eficiencia en la remoción de los iones metálicos. Se menciona entonces que no se puede generalizar un tiempo específico para alcanzar el equilibrio o la máxima adsorción de los metales pesados, pues con cada material bioadsorbente se deben realizar ensayos previos para definir el tiempo de contacto óptimo que permita alcanzar las tasas de remoción requeridas.

D. Concentración inicial de los metales pesados

Se ha evidenciado que entre mayor sea la concentración inicial de los metales se reduce la adsorción, debido a que hay limitantes en la cantidad de sitios activos de la superficie del adsorbente [25, 26]. HDjati y Hunter relacionan que en la remoción de Cr, Zn, Cd y Pb con residuos del grano de café con concentraciones menores a 10 mg/l la tasa de remoción de los metales es constante, pero cuando las concentraciones superan los 100 mg/l la tasa de remoción se incrementa [27].

E. Dosis del adsorbente

Cuando la dosis o cantidad adicionada del material adsorbente es alta se alcanza una velocidad de adsorción rápida, debido a que hay más sitios disponibles en la

superficie para retener metales [28, 29]. Arief *et al.* aseveran que al incrementar la dosificación del adsorbente la eficiencia aumenta, aunque la cantidad adsorbida por unidad de masa disminuye. Con hojas de café procesada Higuera *et al.* establecieron que la eficiencia de adsorción del Cr depende de la cantidad de biomasa que esté en contacto con la solución, encontrando que a mayor cantidad de adsorbente mayor será la eliminación del metal [20]. Ambos autores llegaron a la misma conclusión, evidenciando que la cantidad de bioadsorbente usada mejora ostensiblemente las tasas de eliminación de los contaminantes, debido a que la superficie del biosorbente tiene mayor disponibilidad de sitios activos para la captura o intercambio de cationes metálicos.

F. Presencia de varios metales en la solución

La literatura menciona en diferentes estudios que cuando hay presencia de dos o más metales en solución podrían presentarse tres situaciones: a) un efecto sinérgico, es decir, que la adsorción de una de las especies se incrementa debido a la presencia de otras especies; b) un efecto de no interacción, esto es que las otras especies no generen ningún efecto sobre la capacidad de adsorción de las otras especies y c) un efecto antagónico, o sea que la capacidad de adsorción de la especie *i* disminuya por la presencia de otras especies.

Otros autores ratifican que, cuando aparece presencia simultánea de metales pesados en la solución, puede ocurrir competencia de iones o mayor tendencia de alguno de ellos por los sitios de adherencia en la superficie del adsorbente, situación que conlleva a al decrecimiento de la adsorción para ciertos tipos de metales [28, 30, 31]. De igual forma que en la investigación anterior, Higuera *et al.* encontraron que la presencia simultánea de metales condiciona la adsorción, provocando un efecto de competencia. Por lo tanto, las tasas de remoción se disminuyen al 80% luego de transcurridos 15 minutos del ensayo y se reducen al 60% a los 60 minutos del ensayo [20]. En la mayoría de los casos se evidencia que se genera un efecto de competencia cuando hay presencia simultánea de los metales, situación que conlleva a que todos los que estén presentes en la solución no sean biosorbidos a la misma tasa.

IV. Ensayos de biosorción con residuos de café

Los ensayos de biosorción son experimentos que se realizan para determinar la capacidad de un material de retener un contaminante según las características de ambos. Estos ensayos se realizan variando las condiciones del sistema (temperatura, pH, tiempo de contacto, entre otros), tal como ya se había mencionado, con el fin de hallar los valores óptimos en los cuales la biosorción es más eficiente.

A continuación, se comentan algunas investigaciones relacionadas con tasas de generación de residuos de café

y su potencial de uso en el tratamiento de contaminantes como los metales pesados.

A. Origen y contaminación con residuos de café

Colombia ocupa el segundo lugar después de Brasil en la producción de café. Para el 2014 este cultivo fue el más relevante en el sector agrícola, con un área cultivada de aproximadamente 948000 hectáreas. En la elaboración de la bebida solo se utiliza el 9.5% del peso del fruto, el 90.5% restante son residuos en los que se destacan hojas, ramas, tallos y frutos no adecuados en la producción. De 942327 ton/año de café se producen en Colombia 2008192 ton/año de residuos de pulpa [10].

Se calcula que anualmente son vertidos en Colombia a campo abierto aproximadamente 2000000 de toneladas de pulpa de café y 420000 toneladas de mucílago, que al no ser bien usados disminuyen la cadena de valor en los sistemas de producción, además de causar contaminación en suelos y fuentes hídricas llegando a alterar los ecosistemas [32].

Los efluentes del procesamiento del café son ácidos, tienen aproximadamente un pH de 4.4 cuando están frescos y luego de dos meses aumenta a 8.25. Con relación a la materia orgánica fresca, se han encontrado valores del 93.34% y luego de dos meses esta se reduce al 85.33% [32].

B. Cinéticas e isothermas con residuos de café

En algunos estudios se plantean ciertos modelos matemáticos que ayudan a determinar variables que facilitan o mejoran la eficiencia en la remoción de contaminantes (metales pesados), tales como las cinéticas e isothermas de adsorción. La cinética describe la velocidad de captura del contaminante o adsorbato en el medio, permitiendo determinar o predecir la velocidad en la cual el contaminante se remueve de la solución acuosa tratada [2]. Por otro lado, la isoterma de adsorción permite predecir la capacidad de retención de un metal en cualquier concentración, buscando predecir el mecanismo de la biosorción [5]. La Tabla 3 presenta algunos resultados de estudios de cinéticas e isothermas de adsorción con residuos provenientes del café.

Según esta tabla es posible inferir que de las investigaciones expuestas no se pueden tipificar o generalizar las eficiencias o tasas de remoción de los metales pesados, concluyendo que cada material bioadsorbente tiene sus particularidades. Además, el tipo de metal a remover tiene un comportamiento diferente, presentándose especialmente en presencia simultánea de metales un efecto de competencia. Con relación al orden de la reacción, la mayoría de los ensayos presentados obedecen a reacciones de segundo orden, lo que significa que los metales desaparecen a una tasa proporcional al cuadrado de su concentración.

Por otro lado, diferentes isothermas se pueden utilizar para describir la adsorción de los iones metálicos. En la investigación desarrollada para estudiar las aguas con

Cr (IV) de la industria de curtido de pieles, en relación a residuos de café gastado y carbón activado preparado con este, se encontró que la isoterma de Freundlich se ajusta adecuadamente en comparación con el modelo de Langmuir. Allí se concluyó que cuando no se modifica el adsorbente se presenta una capacidad de adsorción baja al compararlo con otros materiales adsorbente [45].

Quintana *et al.* usaron cascarilla de café con y sin tratamiento, además de carbón activado preparado a partir de dicha cascarilla para la remoción de Ni (II). La isoterma de Langmuir se ajustó adecuadamente a los datos experimentales con los tres adsorbentes descritos. Cuando la concentración del Ni es de 20 mg/l se logran mayores tasas de remoción con carbón activado, y menores eficiencias con la cascarilla pretratada. Las mejores dosis del material adsorbente fueron 5 g/l para el carbón activado y 2 g/l para la cascarilla de café con y sin tratamiento. La capacidad de adsorción con el carbón activado fue de 2.5 mmol Ni/g duplicando el valor obtenido con la cascarilla sin pretratar [46].

M. Pacheco *et al.* realizaron cinéticas de adsorción de Cd (II) y Pb (II) con biomasa obtenida de granos de café por vía húmeda (pulpa), encontrando que los resultados se ajustan a los modelos de pseudoprimer orden y Elovich. La capacidad de adsorción del Pb se mejora considerablemente en función del tiempo, pero se estabiliza una vez se alcanza el equilibrio (saturación de la superficie). También se determinó que la eliminación del Cd es más baja que la del Pb (II), situación que podría obedecer a que el Cd tiene menor afinidad hacia el adsorbente y que la interacción sólido-metal es más débil [21].

E. Bustamante encontró en el estudio de remoción de Pb y Cu con café residual modificado químicamente que las eficiencias de adsorción son mucho mejores cuando se cambian las propiedades del material con ácido cítrico 0.6 M. La modificación química produce un aumento de los grupos carboxílicos, situación que mejora considerablemente la capacidad de adsorción. El modelo de Langmuir presenta mejor ajuste y un coeficiente de correlación (R^2). Haciendo referencia a la cinética química, se evidenció que en los primeros minutos del proceso se presentan altas velocidades de captura de los metales, pero con el paso del tiempo la adsorción se estabiliza a los 200 y 500 min para el Cu y Pb respectivamente. El tiempo en el que se alcanza el equilibrio fue de 8 y 4 horas para el Pb y Cu respectivamente, siendo el modelo de pseudosegundo orden el de mayor ajuste [47].

Nuevamente, haciendo referencia al estudio de Cerino *et al.* descrito previamente, se pudo concluir que el proceso se adaptó mucho mejor a la isoterma de Freundlich y a la cinética de pseudosegundo orden. Uno de los resultados encontrados fue que la resistencia a la transferencia de masa disminuye cuando se realiza una agitación a velocidades superiores a 200 rpm/min

Tabla 3. Modelos de isoterma de adsorción según autores

Fuente	Metal	Tipo de adsorbente	Tasa de remoción	Orden cinética	Modelo isoterma de adsorción
[33]	Pb	Café molido +	158.73 mg/g	Segundo Orden	Langmuir
	Cu	paja de trigo	97.10 mg/g		
[34]	Ni	Café molido gastado	94%	Segundo Orden	Langmuir
[27]	Pb	Café gastado	0.2388mmol/g	Segundo Orden	Langmuir
	Cd		0.1032 mmol/g		
	Zn		0.0576 mmol/g		
[35]	Cr (VI)	Café gastado	87.72 mg/g	Segundo Orden	Freundlich
[36]	Cd	Café gastado	16.2 mg/g	Segundo Orden	Langmuir
[37]	Pb	Cáscara de café	5.20 mg/g	Segundo Orden	Langmuir
[38]	Pb	Cáscara de café	37.04 mg/g	Segundo Orden	Freundlich
[39]	Hg	Café gastado	31.75 mg/g	Segundo Orden	Langmuir
[40]	Pb	Café gastado	16.6 mg/g	Segundo Orden	Freundlich
	Cd		21.7 mg/g		
	As (III)		8.6 mg/g		
	AS (V)		10.9 mg/g		
[41]	Cd	Café gastado	15.65 mg/g	Segundo Orden	Langmuir
[42]	Cd	Granos de café	5.98×10^{-2} mmol/g	Segundo Orden	Langmuir
[43]	Pb	Cáscara de café	97.10%	Segundo Orden	Langmuir
[44]	Cu (III)	Càscara de café	89–98%	Segundo Orden	Langmuir
	Zn (III)		65–85%		
	Cd (III)		48–79%		

y cuando se modifica el adsorbente con hidróxido de sodio, incrementando por consiguiente la capacidad de adsorción [48]. Con residuos provenientes del té verde, quitosano y residuos del café, Minamisawa *et al.* demostraron que la cinética de adsorción es rápida, ocurriendo en los primeros 20 minutos el 80% de la tasa de captura de los metales, y en 40 minutos la tasa de saturación del adsorbente [49]. Con relación al pH el valor óptimo fue de 4 y 6.7 para el plomo y el cadmio, respectivamente [49]. Estos mismos autores usaron granos de café tostados de la variedad *Coffea Arabica* de Brasil, Colombia y Guatemala, y de la variedad *Coffea Robusta* de Indonesia en el estudio relacionado con la eliminación de Cd y Pb. Independiente de la variedad estudiada o de su origen, la capacidad de adsorción para el cadmio fue de 16 $\mu\text{mol/g}$ y para el cobre de 31.6 $\mu\text{mol/g}$, con una eficiencia de adsorción del 94% en un tiempo de 30 min. Se concluyó que dichos residuos son

excelentes intercambiadores de iones cuando el pH es bajo, con valores de 2 y 3 aproximadamente [50].

En [51] se usaron residuos de café modificado con NaOH y HNO₃ en la sorción de Cr, encontrando capacidades de 8.30 mg/g. La capacidad de adsorción se redujo en 0.21mg cuando se usó solamente NaOH, contrastando lo encontrado en un estudio de cáscara de café que se activó con KOH. Esto evidenció una tasa de remoción de Cr (VI) superior a 0.13mg/g [52]. También se encontraron capacidades de 70mg/g de Cu (III) con el uso de residuos de café modificados con ácido lavado con agua destilada, concluyéndose entonces que los residuos que son modificados tienen una mayor capacidad de adsorción que los residuos que no lo fueron, todo esto debido a que las sustancias químicas usadas aceleran la mineralización de la materia orgánica, lo que facilita la retención de los contaminantes.

Otros autores optaron por comparar la adsorción de varios tipos de residuos como la cáscara de cacao [53], el desperdicio de té [35], la cáscara de banano [54] y la paja de trigo [36] con el residuo de café, ya sea por separado o mezclándolos en diferentes dosis [53]. Morales [53] encontró que la mezcla cacao+café de 20g y 30g respectivamente obtuvo mejor resultado, logrando una adsorción de 98.53% de Pb del agua contaminada del río Chirino. Las variables más relevantes en este procedimiento fueron: temperatura (23.6°C), conductividad (165us/cm), turbidez (1.13NTU) y pH (5.8) parámetros medidos pre y postratamiento.

Cherdchoo *et al.* [35] compararon la capacidad máxima de adsorción del residuo de café vs. la del té con una solución preparada de iones de Cr (VI) y una concentración de 10mg/l de este metal a una temperatura de 30°C, un pH de 7 y una agitación de 150rpm. El tiempo de contacto con ambos residuos fue de 60min. Al final encontraron que la adsorción final del café fue de 87.72mg/g y la del té de 94.34mg/g.

En el caso del café molido comparado con la paja de trigo [36] se obtuvo que ambos tuvieron muy baja adsorción de Cd, siendo el café molido el de menor adsorción (16.2mg/g). Finalmente [54], trabajó la cáscara de banano y la pulpa de café conjuntamente para analizar la eficiencia de remoción del Cr con cada uno de estos. Allí se ejecutaron condiciones de temperatura de 30°C y pH 2, logrando demostrar que la pulpa de café tiene mayor eficiencia respecto a la cáscara de fruta con 59.54mg/g y 18.60mg/g respectivamente. Los resultados anteriores reflejan una gran variación en la eficiencia de la remoción, donde el parámetro de pH se mantuvo entre 5-7 y la temperatura entre 23°C y 30°C. La variación en estos parámetros de un autor a otro es poca, todo ello refleja que es mucho más fácil que la dosis de las mezclas, el tiempo de contacto o el tipo de residuo agroindustrial con el que se mezcla el café afecte los resultados.

No solo el residuo agrícola industrial es usado en el estudio de la eficiencia de la biosorción, también algunos autores optaron por analizar el residuo del café gastado [27, 39, 40, 41, 55, 56]. Ellos usaron soluciones por separado con concentraciones de Cd, Cr, Cu, Zn, Pb, Hg, As (III) y As (V). La Tabla 4 muestra las tasas de remoción obtenida por los autores. Los tiempos de contacto con los adsorbentes variaron significativamente, empleando desde 10min hasta 24h, lo que es un factor importante a la hora de determinar la eficiencia de la remoción. De estas investigaciones se observa variación en las tasas de remoción, situación que podría obedecer a las características fotoquímicas del bioadsorbente (área superficial, estructura y tamaño de poro), al igual que en el metal (carga catiónica y electronegatividad).

En [34] compararon la capacidad de adsorción del café gastado (SAC) y la cáscara del café (HAC) con un tiempo de contacto con la solución de Ni por aproxi-

Tabla 4. Eficiencia de remoción de la borra o el café gastado según el autor

Metal	Tasa de remoción	Fuente
	11.60	[27]
Cd	21.17	[40]
	16.65	[41]
Cu	1.95	[27]
	70.00	[56]
Cr	45.00	[56]
Zn	3.76	[27]
	4.40	[55]
	49.48	[27]
Pb	9.70	[55]
	16.60	[40]
Hg	31.75	[39]
As (III)	8.60	[40]
As (V)	10.90	[40]

madamente 24h, esto con diferentes dosis, logrando determinar que la adsorción de la HAC fue de 54.14 mg/g mayor a los 51.91 mg/g del (SAC).

Ahora, la cáscara o pulpa es uno de los bioadsorbentes más usados derivados del café, ya que es un residuo agroindustrial fácil de adquirir. En [37], Basma [38], Carvajal [57] y Shifare *et al.* [43] se evaluó su potencial en la remoción de Pb, trabajándolo bajo condiciones de pH ácido entre 2-5 y un tiempo de contacto de la solución con el adsorbente entre 60 y 120 min. Esta situación permite ratificar que al tener pH bajo se mejoran los ensayos de eliminación de los metales. La capacidad de adsorción fue de 5.20 mg/g [37], 37.04 mg/g [38], 70.42% [57] y 97.10% [43].

Waleska *et al.* [44] determinaron la capacidad de remoción de la cáscara con metales como Cu (III), Zn (III) y Cd (III). A cada solución se le adicionó 1 g de adsorbente con un tiempo de contacto de 24h, demostrando que la eficiencia de remoción fue de Cu (89-98%), Cd (65-85%) y Zn (48-79%). El pH en este procedimiento estuvo en un rango entre 4 y 7, lo que puede ser un factor importante a la hora de la eficiencia de la remoción, ya que entre más bajo el pH, mejor la adsorción.

Imessaoudene *et al.* [58] demostraron la capacidad de remoción del café gastado usando un metal poco nombrado, el estroncio (Sr), teniendo en cuenta las mismas variables que los demás autores a la hora de realizar los análisis correspondientes. En este caso temperatura y pH, 19.85°C y 7 respectivamente, lograron una tasa de remoción de 60.01 mg/g de este metal.

Todo lo anteriormente expuesto puede constatar que los residuos de origen vegetal, especialmente los

provenientes del café, son una fuente potencial para la remoción de contaminantes tóxicos, como lo son los metales pesados. De esta manera es posible reducir sus concentraciones a valores inocuos al ambiente donde se vierten, además de promover la reincorporación de estos a ciclos productivos en el marco de la economía circular y en cumplimiento de la normatividad ambiental vigente. Cada una de las investigaciones presentadas tiene variaciones debido a que usan el material bioadsorbente con o sin modificación química o térmica, con mayor o menor dosis, con concentraciones variables de los metales, tiempos de contacto, entre otros, situación que conducen a que las eficiencias o capacidades de adsorción sean diferentes para cada caso. No obstante, puede evidenciarse que los resultados son efectivos y permiten que los residuos generados en el beneficio del café sean usados en los procesos de tratamientos de aguas, aportando a la sostenibilidad medio ambiental.

Cada caso de eliminación de contaminantes es particular, por lo tanto, se deben evaluar los valores óptimos de las variables que condicionan y mejoran el proceso, partiendo de valores de pH, tiempo de contacto, dosis del bioadsorbente, agitación, entre otros reportados por la literatura. Esto con el propósito de optimizar tiempo y recursos, además de lograr resultados competitivos en comparación con los materiales adsorbentes.

V. Conclusiones

La biosorción realizada a través de materiales adsorbentes que provengan de residuos se constituye en una tecnología eficiente y de bajo costo en el tratamiento de efluente con metales pesados. Lo anterior permite que las concentraciones de estos se reduzcan a valores inocuos y de poca toxicidad, razón por la cual podría mejorarse la calidad del agua y las condiciones ambientales del medio donde los efluentes se vierten.

Del proceso de beneficio y consumo del grano del café se generan residuos de diferente índole y propiedades, los cuales pueden ser aprovechados y modificados para ser usados como material adsorbente en la remoción de contaminantes de soluciones acuosas. Dicho uso los convierte en una fuente potencial en la remoción de metales pesados, debido a que se generan en gran cantidad y son de fácil procesamiento. Además, la literatura ha reportado eficiencias de remoción superiores al 90%, permitiendo de esta manera reducir las concentraciones a valores de baja toxicidad para el medio. Una ventaja del uso de residuos orgánicos es la posibilidad de desadsorber, en este caso los metales pesados, para que luego estos residuos se puedan usar nuevamente prolongando así la vida útil del mismo.

En la mayoría de las investigaciones descritas en el presente artículo el pH de la solución fue menor a 7 para garantizar una adecuada adsorción, siendo el pH 5 el más usado. Varios autores mencionaron que el orden

de la cinética con la que obtuvieron mejores resultados fue el pseudosegundo orden. Con respecto a la isoterma de adsorción el modelo que más se ajustó a los datos experimentales en cada investigación fue en su mayoría el de Langmuir, seguido por el de Freundlich. El rango de temperatura más común en los experimentos fue de 20°C a 30°C. La dosificación de los adsorbente no siguió una tendencia establecida, pero algunos optaron por dosis menores a 0.5 g de material adsorbente y otros por dosis de 30 g.

Referencias

- [1] B. Volesky, "Biosorption and me.," *Water Res.*, vol. 41, no. 18, pp. 4017–29, 2017.
- [2] M. L. Pinzón-Bedoya, L. Estella, and V. Villamizar, "Modelamiento de la cinética de bioadsorción de Cr (III) usando cáscara de naranja," *Año*, vol. 76, pp. 95–106, 2009.
- [3] M. Valladares-Cisneros, C. Valeiro, P. de la Cruz, and R. M. Melgoza, "Adsorbentes no-convencionales, alternativas sustentables para el tratamiento de aguas residuales," *Rev. Ing. Univ. Medellín*, vol. 16, no. 31, pp. 55–73, 2017.
- [4] J. Fernandez, "Energías renovables para todos: Biomasa," in *Energías Renov. para todos*. Madrid, España: Biomasa, 2004, pp. 135.
- [5] L. Sala, S. García, J. González, M. Fascaroli, and S. Bellú, "Biosorción para la eliminación de metales pesados en aguas de desecho," *An. la Real Soc. Española Química*, vol. 2, pp. 114–120, 2010.
- [6] B. H. Dorian, "Bioadsorción de metales pesados mediante el uso de biomasa bacteriana aislada de jales mineros." Tesis de maestría, Tecnológico de Monterrey, Atizapán de Zaragoza, 2008.
- [7] I. Alomá-Vicente, G. Blázquez-García, M. C. de Hoces, M. A. Martín-Lara, I. L. Rodríguez-Rico, and A. Ronda-Gálvez, "Panorama general en torno a la contaminación del agua por níquel. La biosorción como tecnología de tratamiento," *Rev. Cuba. Química*, no. 3, pp. 266–280, 2013.
- [8] Café de Colombia. "Historia del café", 2010. [Online]. Available: <https://www.cafedecolombia.com/particulares/historia-del-cafe-de-colombia/>.
- [9] L. G. Elías, *Composición Química de la Pulpa de café y otros subproductos*. Bogotá, Colombia: Centro Internacional de Investigaciones para el Desarrollo, 1978.
- [10] L. V. Peñaranda, S. P. Montenegro, and P. A. Giraldo, "Exploitation of agroindustrial waste in Colombia," *Rev. Investig. Agrar. y Ambient.*, vol. 8, no. 2, pp. 141–150, 2018.
- [11] M. A. Puertas-Mejía, P. Villegas-Guzmán, and B. Alberto, "Borra de café colombiano (*Coffea arabica*) como fuente potencial de sustancias con

- capacidad antirradicales libres in vitro,” *Rev. Cuba. Plantas Med.*, vol. 18, pp. 469–478, 2013.
- [12] A. S. Alvarado, *Cultivo y Beneficiado del café*. San José, Costa Rica: EUNED, 1994.
- [13] V. Gómez, J. Velasquez, and G. Quinatana, “Lignina como adsorbente de metales pesados,” *Rev. Investig. Apl.*, vol. 7, no. 2, pp. 74–87, 2013.
- [14] P. Prinsen, “Composición química de diversos materiales lignocelulósicos de interés industrial y análisis estructural de sus ligninas.” Tesis Universidad de Sevilla CSIC-Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla (IRNAS), España, 2010.
- [15] F. Cerino-Córdova, P. Díaz-Flores, R. B. García-Reyes, E. Soto-Regalado, R. G.-G. M. T. Garza-González, and E. Bustamante-Alcántara, “Biosorption of Cu (II) and Pb (II) from aqueous solutions by chemically modified spent coffee grains,” *Revista Internacional de Ciencia y Tecnología Ambiental*, vol. 10, no. 3, pp. 611–622, 2013.
- [16] A. A. Piedra, A. A. Obando, and L. R. Esquivel, “Selección teórica de adsorbentes potenciales naturales de bajo costo para la remoción de arsénico en el agua de consumo humano en Costa Rica,” *Tecnol. en Marcha*, vol. 30, no. 3, pp. 23–34, 2016.
- [17] S. Rangabhashiyam, E. Suganya, and L. Varghese, “Significance of exploiting non-living biomaterials for the biosorption of wastewater pollutants,” *World J. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 30, no. 6, pp. 1669–1689, Jun. 2014.
- [18] E. Suazo-Madrid, L. Morales-Barrera, M. Cristiani-Urbina, and E. Cristiani-Urbina, “EFECTO DEL pH SOBRE LA BIOSORCIÓN DE NÍQUEL(II) POR *Saccharomyces cerevisiae* var. *ellipsoideus*. (Spanish),” *Eff. pH NIQUEL(II) BIOSORPTION BY *Saccharomyces cerevisiae* var. *ellipsoideus**, vol. 41, pp. 1–12, Dec. 2010.
- [19] G. P. Vásquez, A. E. C. Botero, L. M. S. de Mesquita, and M. L. Torem, “Biosorptive removal of Cd and Zn from liquid streams with a *Rhodococcus opacus* strain,” *Miner. Eng.*, vol. 20, no. 9, pp. 939–944, Aug. 2007.
- [20] F. H. Cobos, L. C. F. García, and J. F. A. Londoño, “Estudio de la biosorción de cromo con hoja de café,” *Inf. e Investig.*, vol. 29, no. 2, pp. 59–64, 2009.
- [21] M. E. Pacheco, J. P. Pimentel, and W. F. Roque, “Cinética de la bioadsorción de iones cadmio (II) y plomo (II) de soluciones acuosas por biomasa residual de café (*Coffea arabica* L.),” *Revista de la Sociedad Química del Perú*, vol. 76, pp. 279–292, 2010.
- [22] W. T. Tan, “Copper (II) adsorption by waste tea leaves and coffee powder,” *Pertanika (Malaysia)*, vol. 8, no. 2, pp. 223–230, 1985.
- [23] S. K. Mehta and J. P. Gaur, “Use of Algae for Removing Heavy Metal ions From Wastewater: Progress and Prospects,” *Crit. Rev. Biotechnol.*, vol. 25, no. 3, pp. 113–152, Jan. 2005.
- [24] J. Benítez, *Principles and modern application of mass transfer operations*. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc, 2009.
- [25] M. Matouq, N. Jildeh, M. Qtaishat, M. Hindiyeh, and M. Q. Al Syouf, “The adsorption kinetics and modeling for heavy metals removal from wastewater by Moringa pods,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 3, no. 2, pp. 775–784, Jun. 2015.
- [26] B. Kızılkaya, R. A. G. Türker, and F. Doğan, “Comparative Study of Biosorption of Heavy Metals using Living Green Algae *Scenedesmus quadricauda* and *Neochloris pseudoalveolaris*: Equilibrium and Kinetics,” *J. Dispers. Sci. Technol.*, vol. 33, no. 3, pp. 410–419, Mar. 2012.
- [27] H. D. Utomo and K. A. Hunter, “Adsorption of heavy metals by exhausted coffee grounds as a potential treatment method for waste waters,” *e-Journal Surf. Sci. Nanotechnol.*, vol. 4, pp. 504–506, 2006.
- [28] E. Yalcin, K. Cavusoglu, M. Maras, and M. Biyikoglu, “Biosorption of lead(II) and copper(II) metal ions on *Cladophora glomerata* (L.) Kutz. (Chlorophyta) algae: Effect of algal surface modification,” *Acta Chimica Slovenica*, vol. 55, no. 1, pp. 228–232, 2008.
- [29] S. T. Ramesh, R. Gandhimathi, J. Hamoneth, and P. V. Nidheesh, “Novel Agricultural Waste Adsorbent, *Cyperus rotundus*, for Removal of Heavy Metal Mixtures from Aqueous Solutions,” *Environ. Eng. Sci.*, vol. 30, no. 2, pp. 74–81, Jan. 2013.
- [30] B. George, J. I. Nirmal, R. N. Kumar, and P. R. Sajish, “Biosorption Potentiality of Living *Aspergillus niger* Tiegh in Removing Heavy Metal from Aqueous Solution,” *Bioremediat. J.*, vol. 16, no. 4, pp. 195–203, Dec. 2012.
- [31] V. O. Arief, K. Trilestari, J. Sunarso, N. Indraswati, and S. Ismadji, “Recent Progress on Biosorption of Heavy Metals from Liquids using Low Cost Biosorbents: Characterization, Biosorption Parameters and Mechanism Studies,” *CLEAN – Soil, Air, Water*, vol. 36, no. 12, pp. 937–962, 2008.
- [32] J. Suarez, “Aprovechamiento de los residuos sólidos provenientes del beneficio de café, en el municipio de Betania Antioquia: Usos y aplicaciones.” Monografía de especialización. Corporación Universitaria la Sallista, p. 55, 2012.
- [33] E. Bustamante, “Adsorción de metales pesados en residuos de café modificados químicamente.” Tesis de Maestría, Universidad Autónoma de Nuevo León, México, 2011.

- [34] M. Hernández et al., “Adsorption of Ni(II) on spent coffee and coffee husk based activated carbon,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 6, no. 1, pp. 1161–1170, 2018.
- [35] W. Cherdchoo, S. Nithettham, and J. Charoenpanich, “Removal of Cr(VI) from synthetic wastewater by adsorption onto coffee ground and mixed waste tea,” *Chemosphere*, vol. 222, pp. 758–767, 2019.
- [36] A. Dutta, Y. Diao, R. Jain, E. R. Rene, and S. Dutta, “Adsorption of Cadmium from Aqueous Solutions onto Coffee Grounds and Wheat Straw: Equilibrium and Kinetic Study,” *J. Environ. Eng. (United States)*, vol. 142, no. 9, p. C4015014, 2016.
- [37] L. J. Barón, “Evaluación de la cascarilla de café como material adsorbente para la remoción de iones plomo Pb+2 presente en soluciones acuosas.” Tesis de grado, Universidad Libre, Bogotá, 2014.
- [38] B. G. Alhogbi, “Potential of coffee husk biomass waste for the adsorption of Pb(II) ion from aqueous solutions,” *Sustain. Chem. Pharm.*, pp. 21–25, 2017.
- [39] N. Mora, J. M. Pastrana, Y. Lagos, and J. J. Lozada, “Evaluation of mercury (Hg²⁺) adsorption capacity using exhausted coffee waste,” *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, vol. 10, pp. 60–70, 2018.
- [40] M. H. Park, S. Jeong, G. Lee, H. Park, and J. Y. Kim, “Removal of aqueous-phase Pb(II), Cd(II), As(III), and As(V) by nanoscale zero-valent iron supported on exhausted coffee grounds,” *Waste Manag.*, vol. 92, pp. 49–58, 2019.
- [41] N. Azouaou, Z. Sadaoui, A. Djaafri, and H. Mokadem, “Adsorption of cadmium from aqueous solution onto untreated coffee grounds: Equilibrium, kinetics and thermodynamics,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 184, no. 1, pp. 126–134, 2010.
- [42] K. Kaikake, K. Hoaki, H. Sunada, R. P. Dhakai, and Y. Baba, “Removal characteristics of metal ions using degreased coffee beans: Adsorption equilibrium of cadmium (II),” *Bioresour. Technol.*, vol. 98, no. 15, pp. 2787–2791, 2007.
- [43] S. Berhe, D. Ayele, A. Tadesse, and A. Mulu, “Adsorption Efficiency of Coffee husk for removal of lead (II) from Industrial Effluents: Equilibrium and kinetic study,” *Int. J. Sci. Res. Publ.*, vol. 5, no. 9, pp. 1–8, 2015.
- [44] W. E. Oliveira, A. S. Franca, L. S. Oliveira, and S. D. Rocha, “Untreated coffee husks as biosorbents for the removal of heavy metals from aqueous solutions,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 152, no. 3, pp. 1073–1081, 2008.
- [45] P. Cubides and J. H. Ramírez, “Adsorción de Cr VI sobre residuos de café,” *Rev. Mutis*, vol. 4, no. 2, pp. 18–25, 2014.
- [46] J. Velásquez, G. Quintana, C. Gómez, and Y. Echavarría, “Adsorción de Ni(II) en carbón activado de cascarilla de café,” *Rev. Investig. Apl.*, vol. 2, no. 1, pp. 1–6, 2008.
- [47] E. Bustamante-Alcántara, “Adsorción de metales pesados en residuos de café modificados químicamente.” PhD Thesis, Universidad Autónoma de Nuevo León, México, 2011.
- [48] N. E. Dávila-Guzmán, F. Cerino-Córdova, E. Soto-Regalado, J. R. Rangel-Mendez, P. E. Díaz-Flores, M. T. Garza-Gonzalez, and J. A. Loredano-Medrano, “Copper biosorption by spent coffee ground: equilibrium, kinetics, and mechanism,” *CLEAN–Soil, Air, Water*, vol. 41, no. 6, pp. 557–564, 2013.
- [49] M. Minamisawa, H. Minamisawa, S. Yoshida, and N. Takai, “Adsorption behavior of heavy metals on biomaterials,” *J. Agric. Food Chem.*, vol. 52, no. 18, pp. 5606–5611, Sep. 2004.
- [50] M. Minamisawa, S. Nakajima, Y. Mitsue, K. Miyazawa, K. Ueno, A. Hatori, S. Miyajima, M. Hoshino, S. Yoshida, and N. Takai, “Removal of copper (II) and cadmium (II) in water by use of roasted coffee beans,” *Nippon Kagaku Kaishi*, vol. 2002, no. 3, pp. 459–462, 2002.
- [51] L. K. Lagos, “Bioadsorción de cromo con borra de café en efluentes de una industria curtiembre local.” Tesis de grado, Pontificia Universidad Católica de Perú, Perú, 2016.
- [52] J. P. Pabón and W. A. Rosas, “Determinación de la eficiencia de adsorción de la cáscara de café y cáscara de papa en la remoción de Cr (VI) presente en aguas residuales provenientes de una curtiembre de Pandiaco.” Tesis de grado, Universidad Nacional abierta y a distancia, Pasto, 2018.
- [53] V. J. M. Diaz, “Aprovechamiento de los residuos de café (borra) con cáscara de cacao como base de un filtro para reducir plomo de agua contaminada del río chirinos, san ignacio-cajamarca, 2018.” San Ignacio-Cajamarca, Lima, Perú, 2018.
- [54] E. Asnake, A. Haftu, and B. Abiyu, “Adsorptive removal of Pb (II) and Cr (VI) from wastewater using acid untreated and acid treated coffee husks: comparative study,” *Int. J. Res. Chem. Env. (IJRCE)*, vol. 4, no. 3, pp. 26–31, 2014.
- [55] C. H. Wu, C. Y. Kuo, and S. S. Guan, “Adsorption kinetics of lead and zinc ions by coffee residues,” *Polish J. Environ. Stud.*, vol. 24, no. 2, pp. 761–767, 2016.
- [56] G. Z. Kyzas, “Commercial coffee wastes as materials for adsorption of heavy metals from aqueous solutions,” *Materials (Basel)*, vol. 5, no. 10, pp. 1826–1840, 2012.

- [57] E. Carvajál-Flórez, “Módulo de sorción para la remoción de cobre y plomo de lixiviados de rellenos sanitarios.” PhD Thesis, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia, 2019.
- [58] D. Imessaoudene, S. Hanini, and A. Bouzidi, “Biosorption of strontium from aqueous solutions onto spent coffee grounds,” *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 298, no. 2, pp. 893–902, 2013.