

Simulación de curvas de rompimiento con un modelo fenomenológico para describir la adsorción de Cu (II) y de Pb (II) en columna empacada de lecho fijo empleando isothermas de adsorción de Langmuir, Freundlich y Redlich - Peterson

J. Botello-González ^{a*}, N. E. Dávila-Guzmán ^b y F. J. Cerino-Córdova ^{c*}

^{a, b} Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Nuevo León, Av. Universidad s/n Cd. Universitaria, 66455 San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México

^c Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, Universidad Autónoma de Nuevo León, Av. Universidad s/n Cd. Universitaria, 66455 San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México

* E-mail: felipe.cerinocr@uanl.edu.mx, jesus.botello@uanl.edu.mx

Recibido 30 septiembre 2022, Aceptado 19 octubre 2022

Resumen

Los metales pesados como el cobre y plomo son fuente de contaminación de forma natural y antropogénica y son considerados tóxicos a concentraciones superiores a los límites tolerables por el ser humano y representan un peligro para la salud dada sus características de acumulación, no biodegradabilidad y toxicidad. Las aportaciones del presente trabajo será la simulación gráfica en tres dimensiones para describir el proceso de adsorción dinámica en columna empacada con residuos sólidos sustentables de café modificados químicamente con ácido cítrico 0.6 M para la remoción de Cu (II) y Pb (II) resolviendo un modelo fenomenológico matemático considerando dispersión axial y adsorción en equilibrio basada en los modelos de isothermas de adsorción de Langmuir, Freundlich y Redlich - Peterson. Las gráficas obtenidas muestran concordancia con los resultados de mejor ajuste obtenidos en un estudio previo en lote entre los modelos estudiados, los cuales, se verifica con los coeficientes de regresión de cada uno de ellos; si sus coeficientes son similares, sus superficies también lo son.

Palabras clave: Balance de materia, Simulación gráfica, Curvas de rompimiento, Adsorción, Metales pesados.

Abstract

Heavy metals such as copper and lead are a natural and anthropogenic source of contamination and are considered toxic at concentrations above the limits tolerable by humans and represent a health hazard given their accumulation, non - biodegradability and toxicity characteristics. The contributions of this work will be the graphical simulation in three dimensions to describe the dynamic adsorption process in a packed column with sustainable solid residues of coffee chemically modified with citric acid 0.6 M for the removal of Cu (II) and Pb (II) solving a mathematical phenomenological model considering axial dispersion and equilibrium adsorption based on the Langmuir, Freundlich, and Redlich-Peterson adsorption isotherm models. The graphs obtained show concordance with the best fit results obtained in a previous batch study between the studied models, which is verified with the regression coefficients of each one of them; if their coefficients are similar, their surfaces are also similar.

Keywords: Mass balance, Graphic simulation, Breakthrough Curve, Adsorption, Heavy metals.

1. Introducción

La simulación gráfica de un proceso de adsorción en columna representa la solución de un modelo matemático complejo que involucra derivadas parciales de orden superior y es una herramienta importante para entender el comportamiento del fenómeno estudiado (adsorción) ya que conforme se analiza la gráfica solución es posible encontrar las óptimas condiciones para el diseño experimental y posible escalamiento a nivel industrial lo cual representa el objetivo principal de un estudio que pueda aprovechar este tipo de herramientas matemáticas.

El proceso de adsorción es un fenómeno superficial en el que los adsorbatos se transfieren a los adsorbentes. En las

últimas décadas, la tecnología de adsorción se ha aplicado ampliamente para el tratamiento de agua y aguas residuales porque es de bajo costo, eficiente, simple y no afecta al medio ambiente, uno de los residuos del sector agroindustrial que ha sido utilizado como adsorbente son los residuos sólidos del café quienes han demostrado poseer una adecuada capacidad para la adsorción de iones metálicos [1–7]. A pesar de ello, en los últimos años se han realizado investigaciones con el fin de incrementar su capacidad de adsorción mediante modificaciones químicas [8–10].

El modelado de datos de adsorción por modelos isotérmicos es el más conveniente y ampliamente utilizado dado que los modelos de isoterma de adsorción, teniendo en cuenta tanto los datos de equilibrio como las



propiedades de adsorción, describen los mecanismos de interacción de los contaminantes y los materiales adsorbentes [11]. Además, pueden proporcionar información de la capacidad máxima de adsorción, lo cual es significativo en la evaluación del desempeño de los adsorbentes [12].

La mayoría de los trabajos de adsorción por lotes para sistemas individuales y multicomponente reportan isotermas de adsorción ajustadas por alguno de los tres modelos siguientes: Langmuir, Freundlich y Redlich - Peterson y/o modificaciones de ellos [13-18]. Langmuir es el que mejor ajusta cuando se supone que la superficie del adsorbente es homogénea y que la adsorción se produce en una sola capa superficial.

2. Modelos convencionales de isotermas de adsorción

El modelo de Langmuir [19] (Ec. 1), considera que la adsorción se realiza en monocapa con un número finito de sitios idénticos con la misma energía de adsorción de cada sitio y la inexistencia de interacción entre las moléculas adsorbidas y los sitios activos contiguos.

$$q = \frac{q_{max} K C}{1 + K C} \quad (1)$$

Donde q es la cantidad adsorbida por unidad de peso de adsorbente (mmol/g), C es la concentración en el equilibrio del adsorbato (mmol/L) y, q_{max} (mmol/g) y K (L/mmol) son las constantes de Langmuir relativas a la capacidad máxima de adsorción y la energía de adsorción respectivamente.

Por otra parte, el modelo de Freundlich [20] (Ec. 2) se basa en la adsorción en superficie heterogénea con sitios activos que tienen diferentes energías de adsorción en varias capas.

$$q = k C^{1/n} \quad (2)$$

Donde k (L^{1/n} mmol^{1-1/n} /g) y n son constantes de ajustes del modelo, relacionadas con la capacidad e intensidad de la adsorción, respectivamente.

El modelo de Redlich-Peterson combina las características de las isotermas de Langmuir y Freundlich (Ec. 3).

$$q = \frac{aC}{1 + bC^\beta} \quad (3)$$

Donde a (L/g), b (L/mM) y β (adimensional) son constantes de la isoterma de Redlich - Peterson.

3. Adsorción en columna empacada

Las pruebas de adsorción en lote dan información fundamental en términos de cinética y capacidades de adsorción. Sin embargo, en la mayoría de las aplicaciones prácticas (industriales), la operación en columna empacada es el modo más adecuado, tanto desde el punto de vista económico como operacional. La eficiencia de su operación es evaluada mediante las curvas de ruptura, es decir, una representación de la concentración del efluente contaminante con respecto al tiempo. Estas curvas de ruptura (Fig. 1) son función de la geometría del adsorbente y las condiciones de operación. Las predicciones del tiempo de ruptura son realizadas a través de modelos matemáticos, los cuales son de gran utilidad para fines de escalamiento y de diseño del sistema de adsorción. Estos modelos matemáticos, pueden incluir diferentes fenómenos tales como: dispersión axial, resistencia a la transferencia de masa externa, difusión intraparticular (difusión en los poros y superficial) y el equilibrio de adsorción con el adsorbente [21].

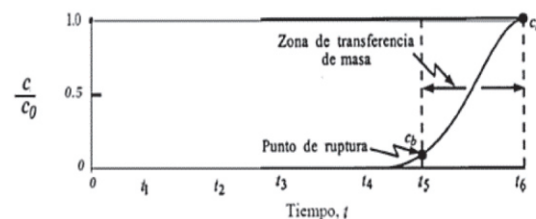


Figura 1. Esquema de curva de ruptura [22].

La adsorción dinámica usualmente ocurre en un sistema abierto donde la solución de adsorbato pasa continuamente a través de una columna empacada con el adsorbente. Para la adsorción de columnas, determinar la curva de ruptura es un tema muy importante porque proporciona la información básica para el diseño de un sistema de adsorción de columnas. Sin información de la curva de ruptura, no es posible hacer un escalamiento racional de adsorción en columna para su aplicación real a nivel industria. Existen dos enfoques ampliamente utilizados para obtener la curva de avance de un sistema de adsorción: la experimentación directa o el modelado matemático. El método experimental podría proporcionar una curva de avance directa y concisa del sistema utilizado. Sin embargo, generalmente es un proceso indeseable que consume mucho tiempo y es costoso, particularmente para los contaminantes traza dado que se requiere un tiempo de residencia prolongado. Además, la curva de avance depende en gran medida de las condiciones experimentales, como la temperatura ambiente y el tiempo de residencia. En lo que respecta al modelado matemático, éste es simple y se realiza fácilmente sin necesidad de pruebas experimentales [23]. A diferencia de la adsorción gas - sólido, en la adsorción líquido - sólido es teóricamente más difícil dar una descripción clara debido a las tres interacciones que compiten cuando se considera la adsorción física: adsorbato - agua, adsorbato - superficie,

y agua - superficie. La extensión de la adsorción está determinada por la intensidad de las interacciones adsorbato - superficie en comparación con las interacciones adsorbato - agua y agua - superficie. Las interacciones adsorbato - superficie y agua - superficie están determinadas por la química de la superficie, y el adsorbato - agua está relacionado con la solubilidad del adsorbato [24].

Para modelar una adsorción de columna líquido - sólido, se pueden considerar 4 etapas de transferencia de masa (Fig. 2): (1) transferencia de masa en fase líquida, incluida la transferencia de masa por convección y la difusión molecular; (2) difusión de la interfaz entre la fase líquida y la superficie exterior del adsorbente (es decir, difusión de la película); (3) transferencia de masa intraparticular que podría involucra la difusión de poros y la difusión superficial; y, (4) la reacción de adsorción - desorción.

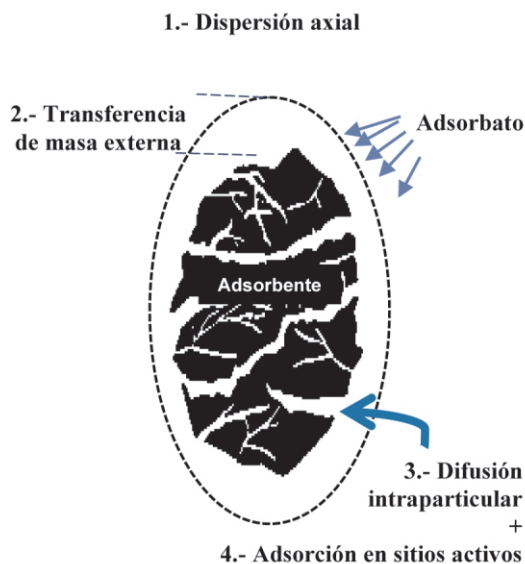


Figura 2. Esquema de la transferencia de masa en materiales porosos.

La dispersión axial es consecuencia de la difusión molecular y el mezclado del adsorbato en el fluido que ocupa los intersticios entre las partículas y puede llegar a ser un parámetro importante que afecte el rendimiento de las columnas empacadas por ser uno de los mecanismos responsable de la ampliación de los perfiles de concentración en los adsorbedores de lecho fijo cuando el tamaño de partícula y/o el caudal sea sustancialmente menor de lo habitual [24–26] como en este estudio. La transferencia de masa externa se refiere al transporte del adsorbato desde el seno del fluido hasta la superficie del adsorbente a través de la película que rodea a la partícula adsorbente. La resistencia a la transferencia de masa externa es determinada por las condiciones hidrodinámicas y para este estudio no fue considerada en la modelación matemática del proceso de adsorción en

columna empacada por lo cual se espera que los parámetros obtenidos en el estudio en lote contribuyan de buena manera en la simulación de las curvas de rompimiento del proceso de adsorción dinámica. La difusión intraparticular representa el transporte del adsorbato dentro del adsorbente, habitualmente se consideran dos mecanismos: a) a través del fluido que llena los poros del adsorbente (difusión de poro) y b) en las paredes del poro (difusión superficial). Este fenómeno es significativo cuando el adsorbente es microporoso (diámetro de poro < 2 nm) [24], por lo que en materiales meso y macroporosos como en este caso, este tipo de transporte puede ser despreciado.

El estudio de la adsorción en columna empacada se basa en la obtención y análisis de curvas de rompimiento (concentración de efluente vs tiempo (C vs t), capacidad de adsorción/capacidad de adsorción máxima vs concentración/concentración total inicial (q/q_{\max} vs C/C_0), las cuales son función de la geometría del adsorbente y las condiciones de operación. La cantidad de iones metálicos adsorbidos por unidad de peso de los adsorbentes (q , mg / g) se puede calcular mediante la ecuación 4:

$$q = \frac{\left(t_e - \int_{t_b}^{t_e} f(t) dt \right) Q C_0}{W} \quad (4)$$

donde Q , C_0 y W representan el caudal volumétrico (ml/min), concentración de afluente (mg/ml) y peso seco del adsorbente empacado (g), respectivamente. La expresión $t_e - \int_{t_b}^{t_e} f(t) dt$ representa el área de la sombra en la Figura 3 y se puede estimar a través de la integración. $f(t)$, t_b , y t_e son funciones que representan la curva de efluente obtenida de un lecho fijo, el tiempo de avance (min) y el tiempo de agotamiento (min), respectivamente.

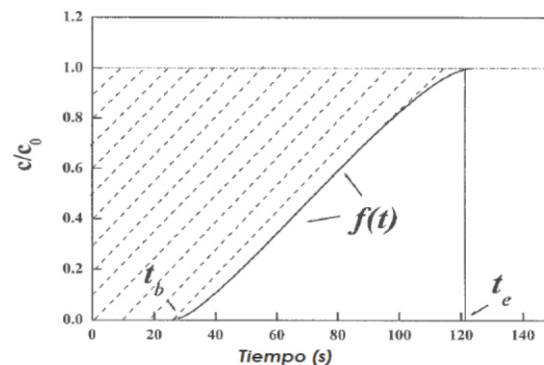


Figura 3. Ej. de curva de rompimiento de una columna empacada [27].

La adsorción de un soluto en columna empacada puede ser modelada mediante el balance de masa en un elemento diferencial de la columna (Figura 4) de donde se obtiene una ecuación diferencial parcial que describe el fenómeno de transporte que ocurre durante el proceso.

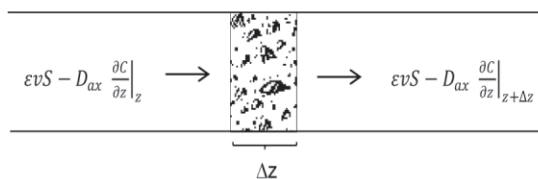


Figura 4. Elemento diferencial de una columna empacada.

Debido a que el soluto es transportado a través del elemento diferencial tanto por difusión molecular como por el flujo axial, y que se acumula en la superficie y poros del adsorbente, la ecuación del balance de materia se define como el cambio del soluto en el flujo de entrada más el cambio del soluto por dispersión relativa de entrada menos el cambio del soluto por dispersión relativa de salida igual a la acumulación del soluto, quedando la ecuación diferencial parcial (EDP) de segundo orden (Ec. 5)

$$\begin{aligned} \left(\epsilon v S C_z - \epsilon S D_{ax} \frac{\partial}{\partial z} C(z, t) \right) \Big|_{z=z} - \\ \left(\epsilon v S C_{z+\Delta z} - \epsilon S D_{ax} \frac{\partial}{\partial z} C(z, t) \right) \Big|_{z=z+\Delta z} = \\ \epsilon S \Delta z \frac{\partial}{\partial t} C(z, t) + (1 - \epsilon) S \Delta z \frac{\partial}{\partial t} q(z, t) \end{aligned} \quad (5)$$

Donde v es el promedio de la velocidad axial del fluido en los espacios intersticiales en unidades de longitud/tiempo, ϵ es la fracción del espacio vacío de la cama en la columna, D_{ax} es el coeficiente de difusión axial efectivo del soluto, z es la distancia axial en unidades de longitud, t es tiempo en segundos, C es la concentración del soluto en la fase líquida en masa o moles de soluto por unidad de volumen del líquido y q es la concentración del soluto promedio adsorbido en la fase sólida expresada en masa o moles de soluto por volumen o masa del adsorbente.

El primer término de la Ec. 5, representa la cantidad de soluto que fluye por convección hacia la dirección longitudinal del lecho menos la que fluye hacia afuera. El segundo término, representa la acumulación del soluto en el líquido. El tercer término es la acumulación del soluto en el sólido. El último término representa la dispersión axial del soluto en el lecho que provoca la mezcla de soluto y disolvente.

Si la solución presenta concentraciones diluidas de adsorbato, el balance de energía puede ser despreciable, lo cual resulta en un estudio puramente isotérmico. Además, cuando la relación entre el diámetro de partícula y el diámetro de la columna es mayor a 20 [28] es posible asumir una pequeña caída de presión a través de la columna, un perfil de velocidad de tipo flujo pistón y gradientes de concentración radiales despreciables.

En la presente propuesta, se harán simulaciones empleando el software Maple 18 (Maplesoft) con el modelo que se planteará obtenido del balance de materia en un elemento diferencial de la columna empacada que nos permitan prever diferentes condiciones de operación como lo son el tiempo de contacto de columna vacía, la altura de la columna, entre otras, considerando incluir dos fenómenos solamente: dispersión axial y el equilibrio de adsorción con el adsorbente ya que cuando se tienen materiales con baja área superficial, como es el caso de este adsorbente (menos de $1 \text{ m}^2/\text{g}$ vs cientos de m^2/g reportados de carbón activado), la difusión intraparticular puede ser despreciada entendiendo que la adsorción se llevará a cabo en la superficie del adsorbente. Lo simulado permitirá realizar futuras pruebas experimentales que validen el modelo obtenido utilizando el modelo isotérmico de adsorción que mejor ajuste los datos experimentales.

Las aportaciones del presente trabajo serán las gráficas simuladas en tres dimensiones (concentración de efluente - altura de columna - tiempo) de las curvas de rompimiento en el estudio de la remoción de Cu (II) y de Pb (II) donde los parámetros de equilibrio serán obtenidos mediante los modelos de isothermas de adsorción de Langmuir, Freundlich y Redlich - Peterson. Por lo cual se tiene la siguiente ecuación diferencial parcial y sus condiciones iniciales y de frontera para la simulación:

$$\begin{aligned} D_{ax} \frac{\partial^2 C(z, t)}{\partial z^2} = v \frac{\partial C(z, t)}{\partial z} + \frac{\partial C(z, t)}{\partial t} \\ + \left(\frac{1 - \epsilon}{\epsilon} \right) \frac{\partial q(z, t)}{\partial t} \\ C(z, t) = 0; t = 0, z > 0 \quad C.I. \quad (6) \\ C(z, t) = C_0; t \geq 0, z = 0 \\ \frac{\partial C(z, t)}{\partial t} = 0; t \geq 0, z = L \quad C's.F. \end{aligned}$$

C.I.: Condición inicial, C's.F.: Condiciones Frontera

Donde D_{ax} es el coeficiente de dispersión axial (m^2/s), ϵ es la fracción hueca, v es la velocidad intersticial (m/s), y R es el radio de partícula promedio (m). La ecuación 6 puede ser resuelta numéricamente por el método de Crank - Nicholson, el cual es el método más empleado para resolver EDP's parabólicas.

4. Parámetros de Adsorción en lote

En la Tabla 1 se presentan los parámetros asociados a los modelos estudiados para las isothermas de adsorción de Cu

(II) y Pb (II) y los coeficientes de regresión obtenidos de la tesis doctoral de J. Botello-González [29] que serán una parte medular para obtener las superficies simuladas al resolver el modelo fenomenológico de este trabajo variando uno de los criterios de diseño más comunes que se denomina "tiempo de contacto en lecho o cama vacíos". El tiempo de contacto de cama vacía (EBCT por sus siglas en inglés) es una medida del tiempo durante el cual el fluido contaminado a tratar se pone en contacto directo con el medio de tratamiento en una columna empacada de adsorbente, asumiendo que todo el líquido pasa a través de la columna a la misma velocidad. EBCT es igual al volumen del lecho vacío dividido por el caudal y brinda una comprensión más clara de la rapidez con que el agua se mueve a través de la columna empacada con el adsorbente.

Tabla 1. Parámetros de adsorción en lote y coeficientes de regresión para Cu (II) y Pb (II)

	Langmuir		Freundlich		Redlich - Peterson	
	q _{max} (meq/g)		K (meq ^{1-1/n})		a (L/g)	
Cu (II)	1.46	± 0.59	1.41	± 0.45	32.53	± 3.91
	b (L/meq)	23.11	± 0.60	n	2.44	± 0.67
					β	1.04
					β	± 1.14
	Rc ²	0.996	Rc ²	0.975	Rc ²	0.996
Pb (II)	1.18	± 0.63	1.16	± 0.42	82.15	± 3.54
	b (L/meq)	67.16	± 0.46	n	4.02	± 0.66
					β	0.984
					β	± 1.09
	Rc ²	0.994	Rc ²	0.907	Rc ²	0.993

5. Resultados y conclusiones

Las figuras 4 y 5 para Cu (II) y 6 y 7 para Pb (II), muestran las superficies simuladas de las curvas de rompimiento resultado del modelado fenomenológico del proceso de adsorción obtenido con los tres modelos de isoterma de adsorción (Langmuir (verde), Freundlich (rojo) y Redlich - Peterson (azul)) para un tiempo de contacto de cama vacía de 16 y 20 minutos, respectivamente; una concentración del metal en cuestión (C₀) de 0.5 meq/L, un coeficiente de dispersión axial (D_{ax}) de 3.06 x 10⁻⁷ m²/s y una fracción vacía de cama empacada (ε) de 0.45 (D_{ax}, C₀ y ε basados en el estudio previo) y la altura de columna desde 0 hasta 6 cm de largo.

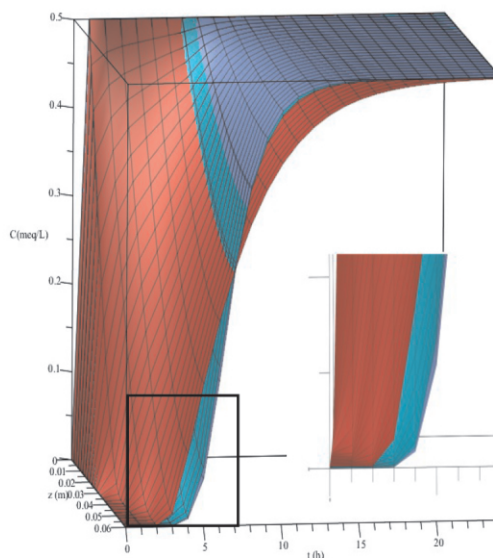


Figura 4. Curvas de rompimiento para adsorción de Cu (II) con un EBCT de 16 minutos.

Analizando los coeficientes de regresión de la Tabla 1 se puede entender porque las superficies modeladas de la curva de rompimiento para la adsorción de Cu (II) con los modelos de isoterma de adsorción de Langmuir y Redlich - Peterson son prácticamente iguales dado que el modelo de Redlich-Peterson se comporta como la forma de Langmuir para la condición donde β = 1 y como la forma de la ley de Henry para β = 0 [30] (en este estudio: β = 1.04 para el cobre y β = 0.984 para el plomo) mientras el de Freundlich tiene un comportamiento diferente tanto para un tiempo de contacto de cama vacía de 16 minutos como de 20 (Figura 4 y 5).

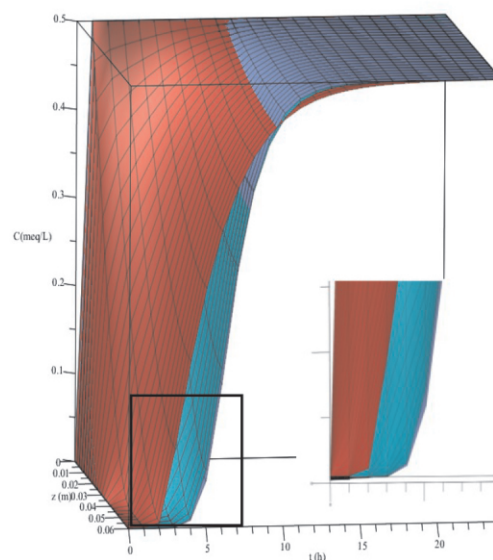


Figura 5. Curvas de rompimiento para adsorción de Cu (II) con un EBCT de 20 minutos.

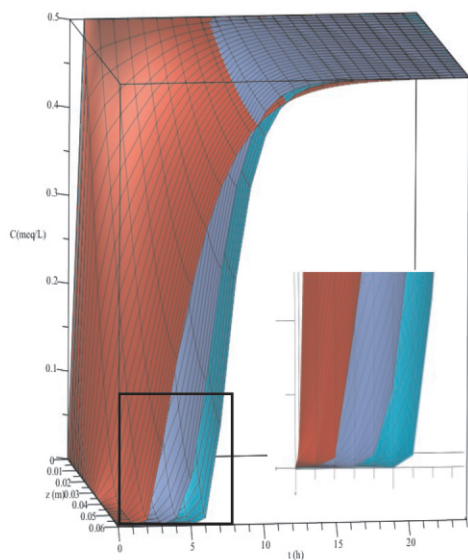


Figura 6. Curvas de rompimiento para adsorción de Pb (II) con un EBCT de 16 minutos.

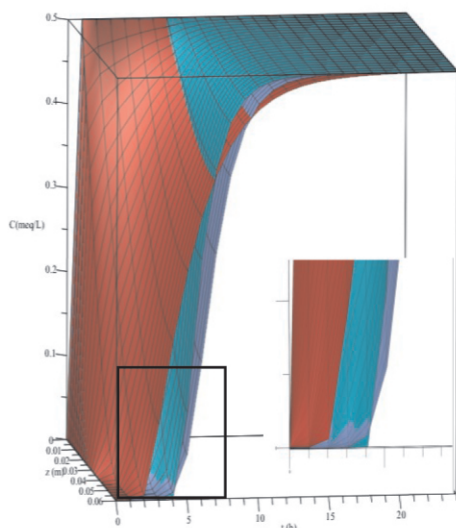


Figura 7. Curvas de rompimiento para adsorción de Pb (II) con un EBCT de 20 minutos.

En el análisis de las Figuras 6 y 7 y la Tabla 1 se puede entender que las superficies modeladas de la curva de rompimiento para la adsorción de Pb (II) con los tres modelos de isothermas de adsorción presentan un comportamiento diferente tanto para un tiempo de contacto de cama vacía de 16 minutos como de 20 (Figura 6 y 7) pero se destaca que cuando existe mayor tiempo de contacto (EBCT de 20 minutos) la superficie modelada por Langmuir muestra mayor sensibilidad debido a este parámetro al “desplazarse” hacia el eje de la concentración comparada con la superficie mostrada en la Figura 6.

La figura 8 muestra los resultados de la simulación matemática de las curvas de rompimiento con el modelo de isothermas de Langmuir obtenidos tanto de Cu (II) (rojo) como de Pb (II) (azul) para un tiempo de contacto de cama

vacía de 16 minutos, con una concentración de 0.5 meq/L para ambos iones metálicos a lo largo de toda la columna empacada a diferentes tiempos.

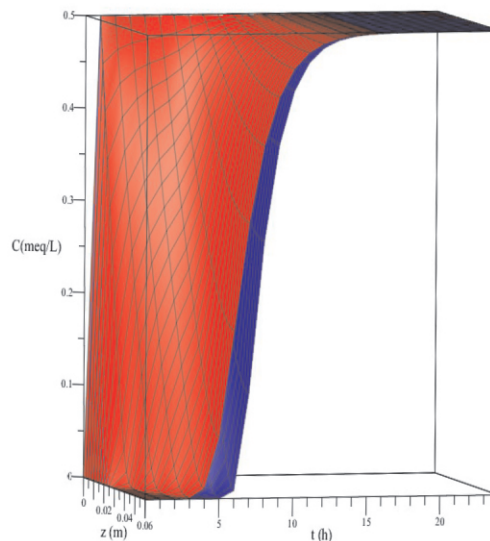


Figura 8. Comparativo sobre la capacidad de adsorción de Cu (II) y Pb (II) con un EBCT de 16 minutos.

El volumen por encima de la curva de rompimiento nos indica la cantidad de iones metálicos adsorbidos por unidad de peso del adsorbente (q , mg/g) y es posible apreciar que la columna adsorbe mayor cantidad de plomo que de cobre a estas condiciones de operación corroborando lo reportado en la tesis de la cual se basa este trabajo.

6. Referencias

1. Oliveira, W.E., Franca, A.S., Oliveira, L.S., Rocha, S.D.: Untreated coffee husks as biosorbents for the removal of heavy metals from aqueous solutions. *J Hazard Mater.* 152, 1073–1081 (2008). <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.07.085>
2. Boonamnuyvitaya, V., Chaiya, C., Tanthapanichakoon, W., Jarudilokkul, S.: Removal of heavy metals by adsorbent prepared from pyrolyzed coffee residues and clay. *Sep Purif Technol.* 35, 11–22 (2004). [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(03\)00110-2](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(03)00110-2)
3. 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.* 281, 56–61 (2005). <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.08.083>
4. Utomo, H.D., Hunter, K. a.: Adsorption of heavy metals by exhausted coffee grounds as a potential treatment method for waste waters. *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology.* 4, 504–506 (2006). <https://doi.org/10.1380/ejsnt.2006.504>
5. Kyzas, G.Z.: Commercial coffee wastes as materials for adsorption of heavy metals from aqueous solutions. *Materials.* 5, 1826–1840 (2012). <https://doi.org/10.3390/ma5101826>

6. Dávila-Guzmán, N.E., de Jesús Cerino-Córdova, F., Soto-Regalado, E., Rangel-Mendez, J.R., Díaz-Flores, P.E., Garza-Gonzalez, M.T., Loredó-Medrano, J.A.: Copper Biosorption by Spent Coffee Ground: Equilibrium, Kinetics, and Mechanism. *Clean (Weinh)*. 41, 557-564 (2013). <https://doi.org/10.1002/clen.201200109>
7. Davila-Guzman, N.E., Cerino-Córdova, F.J., Loredó-Cancino, M., Rangel-Mendez, J.R., Gómez-González, R., Soto-Regalado, E.: Studies of Adsorption of Heavy Metals onto Spent Coffee Ground: Equilibrium, Regeneration, and Dynamic Performance in a Fixed-Bed Column. *International Journal of Chemical Engineering*. 2016, 1-11 (2016). <https://doi.org/10.1155/2016/9413879>
8. Cerino-Córdova, F.J., Díaz-Flores, P.E., García-Reyes, R.B., Soto-Regalado, E., Gómez-González, R., Garza-González, M.T., Bustamante-Alcántara, E.: Biosorption of Cu(II) and Pb(II) from aqueous solutions by chemically modified spent coffee grains. *International Journal of Environmental Science and Technology*. 10, 611-622 (2013). <https://doi.org/10.1007/s13762-013-0198-z>
9. Cerino-Córdova, F.J., Díaz-Flores, P.E., García-Reyes, R.B., Soto-Regalado, E., Gómez-González, R., Garza-González, M.T., Bustamante-Alcántara, E.: ERRATUM: Biosorption of Cu(II) and Pb(II) from aqueous solutions by chemically modified spent coffee grains, (2013)
10. Botello-González, J., Cerino-Córdova, F.J., Dávila-Guzmán, N.E., Salazar-Rábago, J.J., Soto-Regalado, E., Gómez-González, R., Loredó-Cancino, M.: Ion Exchange Modeling of the Competitive Adsorption of Cu(II) and Pb(II) Using Chemically Modified Solid Waste Coffee. *Water Air Soil Pollut.* 230, 73 (2019). <https://doi.org/10.1007/s11270-019-4106-0>
11. Al-Ghouti, M.A., Daqana, D.A.: Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review, (2020)
12. Wang, J., Guo, X.: Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method, (2020)
13. Sağ, Y., Kaya, a, Kutsal, T.: Lead, copper and zinc biosorption from biocomponent systems modelled by empirical Freundlich isotherm. *Appl Microbiol Biotechnol*. 53, 338-41 (2000)
14. Pagnanelli, F., Esposito, A., Vegliò, F.: Multi-metallic modelling for biosorption of binary systems. *Water Res.* 36, 4095-4105 (2002). [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00112-4](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00112-4)
15. Papageorgiou, S.K., Katsaros, F.K., Kouvelos, E.P., Kanellopoulos, N.K.: Prediction of binary adsorption isotherms of Cu(2+), Cd(2+) and Pb(2+) on calcium alginate beads from single adsorption data. *J Hazard Mater.* 162, 1347-54 (2009). <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.06.022>
16. Swayampakula, K., Boddu, V.M., Nadavala, S.K., Abburi, K.: Competitive adsorption of Cu (II), Co (II) and Ni (II) from their binary and tertiary aqueous solutions using chitosan-coated perlite beads as biosorbent. *J Hazard Mater.* 170, 680-689 (2009)
17. Tabaraki, R., Nateghi, A.: Multimetal biosorption modeling of Zn²⁺, Cu²⁺ and Ni²⁺ by *Sargassum ilicifolium*. *Ecol Eng.* 71, 197-205 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2014.07.031>
18. Baig, K.S., Doan, H.D., Wu, J.: Multicomponent isotherms for biosorption of Ni²⁺ and Zn²⁺. *Desalination*. 249, 429-439 (2009). <https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.06.052>
19. Langmuir, I.: THE CONSTITUTION AND FUNDAMENTAL PROPERTIES OF SOLIDS AND LIQUIDS. PART I. SOLIDS. *J Am Chem Soc.* 38, 2221-2295 (1916). <https://doi.org/10.1021/ja02268a002>
20. Freundlich, H.: New Conceptions in Colloidal Chemistry. *J Chem Educ.* 4, 1202 (1927). <https://doi.org/10.1021/ed004p1202.1>
21. Dorado, A.D., Gamisans, X., Valderrama, C., Solé, M., Lao, C.: Cr(III) removal from aqueous solutions: a straightforward model approaching of the adsorption in a fixed-bed column. *J Environ Sci Health A Tox Hazard Subst Environ Eng.* 49, 179-86 (2014). <https://doi.org/10.1080/10934529.2013.838855>
22. Treybal, R.E.: Mass-transfer operations. (1955)
23. Xu, Z., Cai, J., Pan, B.: Mathematically modeling fixed-bed adsorption in aqueous systems. *Journal of Zhejiang University SCIENCE A.* 14, 155-176 (2013). <https://doi.org/10.1631/jzus.A1300029>
24. Crittenden, J.C., Trussell, R.R., Hand, D.W., Howe, K.J., Tchobanoglous, G.: *MWH's Water Treatment: Principles and Design*. (2012)
25. Popa, M., Mamaliga, I., Petrescu, S., Teodora, E., Tudose, I.: Axial Dispersion Study in Fixed Bed Columns. *REVISTA DE CHIMIE.* 66, 668-672 (2015)
26. Cooney, D.O.: the Importance of Axial Dispersion in Liquid-Phase Fixed-Bed Adsorption Operations. *Chem Eng Commun.* 110, 217-231 (1991). <https://doi.org/10.1080/00986449108939951>
27. Zhou, D., Zhang, L., Zhou, J., Guo, S.: Development of a fixed-bed column with cellulose/chitin beads to remove heavy-metal ions. *J Appl Polym Sci.* 94, 684-691 (2004). <https://doi.org/10.1002/app.20946>
28. Cooney, D.O.: *Adsorption Design for Wasterwater Treatment*. (1999)
29. Botello González, J.: Modelación matemática de la adsorción de Cu (II) Y Pb (II) con residuos sólidos de café modificados químicamente. (2019) Repositorio Institucional UANL, <http://eprints.uanl.mx/18464/>
30. Vijayaraghavan, K., Rangabhashiyam, S., Ashokkumar, T., Arockiaraj, J.: Assessment of samarium biosorption from aqueous solution by brown macroalga *Turbinaria conoides*. *J Taiwan Inst Chem Eng.* 74, 113-120 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.02.003>