

ESTUDIO DE LA DESCONTAMINACIÓN DE EFLUENTES LÍQUIDOS CON ELEVADA CONCENTRACIÓN DE METALES PESADOS MEDIANTE BIOADSORBENTES DE *MORINGA OLEÍFERA*

Beatriz García-Fayos

José Miguel Arnal Arnal

Sdenka Alandia

Instituto de Seguridad Industrial, Radiofísica y Medioambiental (ISIRYM)

Universitat Politècnica de València

Abstract

The recovery of vegetable waste as bioadsorbents for the removal of heavy metals in liquid effluents, is increasing its relevance in the environmental field. The biosorption is considered an effective and low cost method compared with conventional techniques. The present work shows the preliminary results obtained for seed husk and activated carbon of *Moringa oleifera* used as a bioadsorbent for Ni, Cu and Cd removal in synthetic water. Main operation parameters studied were contact time, doses of adsorbent, pH and temperature. For the optimal test conditions a 93%, 96% y 95% removal rates were obtained for Ni, Cu and Cd, respectively. Experimental equilibrium adsorption data were analysed using Langmuir and Freundlich isotherms. Finally, the experimental data were adjusted to kinetic models of pseudo-first and pseudo-second -order. The results show the great potential of the use of *Moringa oleifera* bioadsorbents in decontamination of liquid effluents with high heavy metals concentration.

Keywords: *heavy metals; pollution; Moringa oleifera; bioadsorption; water treatment*

Resumen

La valorización de residuos vegetales como bioadsorbentes para la eliminación de metales pesados de efluentes líquidos, está adquiriendo cada vez mayor relevancia en el campo medioambiental. La bioadsorción es considerada un método eficaz y de bajo coste frente a técnicas convencionales. El presente trabajo muestra los resultados preliminares obtenidos del estudio de la cáscara y el carbón activo de la *Moringa oleifera* como bioadsorbente para la eliminación de Ni, Cu y Cd de agua sintética. Se estudiaron los efectos de las principales variables de operación tales como el tiempo de contacto, dosis de adsorbente, pH y temperatura. Para las condiciones óptimas de ensayo se alcanzaron, con ambos adsorbentes, porcentajes de eliminación superiores al 93%, 96% y 95% para Ni, Cu y Cd, respectivamente. Los datos de adsorción de equilibrio experimentales se analizaron usando los modelos de las isotermas de Langmuir y Freundlich. Finalmente, se ajustaron los datos experimentales a modelos cinéticos de pseudo-primer-orden y pseudo-segundo-orden. Los resultados obtenidos muestran el gran potencial de la utilización de los bioadsorbentes obtenidos a partir de *Moringa oleifera* en la descontaminación de efluentes líquidos con elevada concentración de metales pesados.

Palabras clave: metales pesados; contaminación; *Moringa oleífera*; bioadsorción; tratamiento de agua

1. Introducción

La contaminación del agua por compuestos químicos orgánicos tóxicos y metales pesados procedentes de los vertidos de efluentes residuales industriales se ha convertido en un problema medioambiental a escala global. La mayoría de los metales pesados son muy tóxicos, persisten indefinidamente en el medio ambiente y son muy difíciles de eliminar incluso cuando se encuentran trazas de ellos. Su naturaleza no biodegradable y la larga vida media biológica de la mayoría de los metales provocan su acumulación en el medio acuático y representan un peligro potencial para los seres humanos, especialmente si se ingieren a través del agua o alimentos (Srivastava, 2006).

Se han propuesto una amplia variedad de métodos para la eliminación de metales pesados de soluciones acuosas tales como: la precipitación y coprecipitación, oxidación, intercambio iónico, ósmosis inversa y adsorción. Sin embargo, estos procesos tienen ciertas deficiencias como: la eliminación incompleta de metales, elevados costes de energía y reactivos o la generación de lodos tóxicos. De estas técnicas, la adsorción con carbón activo es una de las más utilizadas (Kant et al. 2008).

Las principales ventajas de la bioadsorción sobre los métodos convencionales de separación son: bajo coste, alta eficiencia, minimización de lodos químicos y/o biológicos, regeneración del bioadsorbente y la posibilidad de recuperar los metales. En el campo de la bioadsorción se han estudiado diferentes materiales naturales como posibles adsorbentes para la eliminación de metales pesados, siendo uno de ellos la *Moringa oleífera*. La *Moringa oleífera* (MO) es un árbol tropical originario de África y la India que posee múltiples propiedades nutricionales y farmacológicas. Su aplicación en el campo del tratamiento del agua es ampliamente conocida, puesto que las semillas poseen un compuesto activo coagulante capaz de reducir la turbidez del agua y la contaminación microbiológica de la misma (García-Fayos, 2009).

En los últimos años, la investigación entorno a *Moringa oleífera* se ha centrado en estudiar su potencial para resolver otras problemáticas medioambientales tales como la eliminación de colorantes, tratamiento de aguas residuales e incluso la eliminación de metales pesados del agua.

Existen trabajos previos que estudian el potencial de la *Moringa oleífera* en la eliminación de metales pesados tales como Cromo, Zinc, Niquel, Mercurio, Plomo y Cromo utilizando distintos sustratos obtenidos a partir de *Moringa* como adsorbente. Entre los más utilizados se encuentran las semillas crudas trituradas (Srivastava et al., 2007), el carbón activo a partir de madera de *Moringa* (Kalavathy et al., 2010), extractos de semillas (Sajidu et al., 2007) o la cáscara (Seshaiah et al., 2011) de la misma con resultados variables.

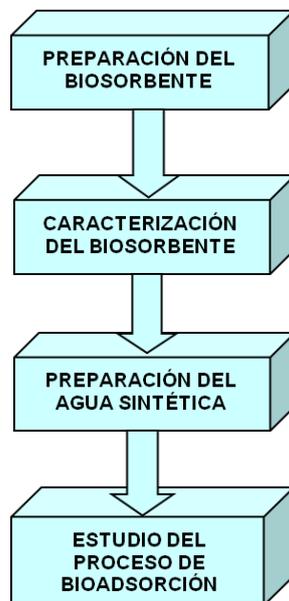
2. Objetivo

El objetivo de la presente investigación es eliminar metales pesados tóxicos que se encuentran en el agua sintética mediante la bioadsorción utilizando cáscara y carbón activo preparados a partir de *Moringa oleífera*, así como estudiar y comparar el efecto de las variables operativas, la cinética e isoterma del proceso de adsorción para los distintos sustratos preparados. Finalmente los resultados obtenidos se compararán con los obtenidos previamente por otros autores lo cual permitirá validar la metodología obtenida.

3. Metodología de estudio

La metodología del presente trabajo consta de cuatro fases:

Figura 1: Metodología experimental



3.1 Preparación del Bioadsorbente

Se prepararon dos tipos de bioadsorbentes:

- Preparación a partir de la cáscara: La cáscara de *Moringa oleífera* se sometió a un tratamiento físico (procesos de molienda, tamizado, lavado, hervido y secado) siguiendo la metodología seguida por otros autores previamente (Seshaiah et al., 2011).
- Preparación a partir de la madera: Se preparó carbón activo a partir de la madera de *Moringa oleífera*. Los tallos también se sometieron a un tratamiento físico (secado, hervido, molido y tamizado). Posteriormente se activó químicamente utilizando ácido fosfórico (Kalavathy et al., 2010).

3.2 Caracterización del Bioadsorbente

Los adsorbentes preparados se caracterizaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). Las imágenes SEM se obtuvieron utilizando el microscopio electrónico de barrido (JEOL modelo JSM-5410).

3.3 Preparación del Agua Sintética

Se prepararon soluciones sintéticas de aguas problema disolviendo $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (todos de Panreac, España) con grado analítico en agua destilada para obtener una solución madre de 1000 mgL^{-1} de solución del metal. La solución de trabajo se diluyó a la concentración requerida para los experimentos.

3.4 Estudio del Proceso de Bioadsorción

Los pasos a seguir fueron:

Figura 2: Estudio del Proceso de Bioadsorción



1. Proceso de Bioadsorción

Se pusieron en contacto el bioadsorbente y la disolución problema (de concentración inicial diferente según el experimento), y se agitaron a una temperatura controlada de 22 °C a 180 rpm. Una vez transcurrido el tiempo de ensayo, las soluciones fueron filtradas (Whatman nº 40). Para determinar la concentración de iones metálicos en la solución se utilizó un equipo espectrómetro de masas con plasma de acoplamiento inductivo (modelo ELAN DRC II – Perkin Elmer SCIEX y software ELANVIEWS).

La cantidad de iones metálicos adsorbidos a un tiempo t , se calculó utilizando la ecuación:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{M} \quad (1)$$

Donde V es el volumen de disolución problema (l), M la cantidad de bioadsorbente utilizado (g), C_0 y C_t son la concentración inicial y final de metal pesado en la disolución a un tiempo t en mg l^{-1} .

2. Efecto de las Variables Operativas.

Se estudió el efecto que tienen cuatro variables operativas en el proceso de bioadsorción, haciendo variar en un rango determinado una variable operativa a la vez y manteniendo constantes las demás:

- **Tiempo de contacto.** Entre 0 – 240 min.
- **Dosis de Biosorbente.** De 25 a 125 mg de bioadsorbente por cada 50 ml de solución.

- **pH.** De 2 – 10.
- **Temperatura.** De 293 a 323 K.

3. Isotermas de Adsorción

Se estudiaron las isotermas de Langmuir y Freundlich. El modelo de Langmuir utilizado es:

$$q_e = \left[\frac{X_m \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \right] \quad (2)$$

Donde C_e es la concentración de equilibrio de los iones metálicos en la solución (mg l^{-1}), q_e es la cantidad de los iones metálicos adsorbidos en el equilibrio (mg g^{-1}), X_m la capacidad de adsorción del adsorbente (mg g^{-1}), y b (l mg^{-1}) es la constante de equilibrio.

El modelo de Freundlich es:

$$q_e = K_f (C_e)^{1/n} \quad (3)$$

Donde K_f (mg g^{-1}) es una constante relativa a la capacidad de adsorción y $1/n$ (l g^{-1}) es un parámetro empírico relacionado con la intensidad de adsorción.

4. Cinética de Adsorción

Se estudiaron los modelos de pseudo-primer y pseudo-segundo orden:

El modelo de pseudo-primer orden de Lagergren se expresa como:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - K_1 t \quad (4)$$

Donde q_e (mg g^{-1}) y q_t (mg g^{-1}) son la cantidad de iones metálicos adsorbidos por unidad de peso del adsorbente en el equilibrio y a un tiempo t (min), respectivamente. K_1 (min^{-1}) es la constante de velocidad de adsorción de pseudo-primer orden.

El modelo de pseudo-segundo orden es:

$$\frac{t}{q_t} = \left[\frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \right] \quad (5)$$

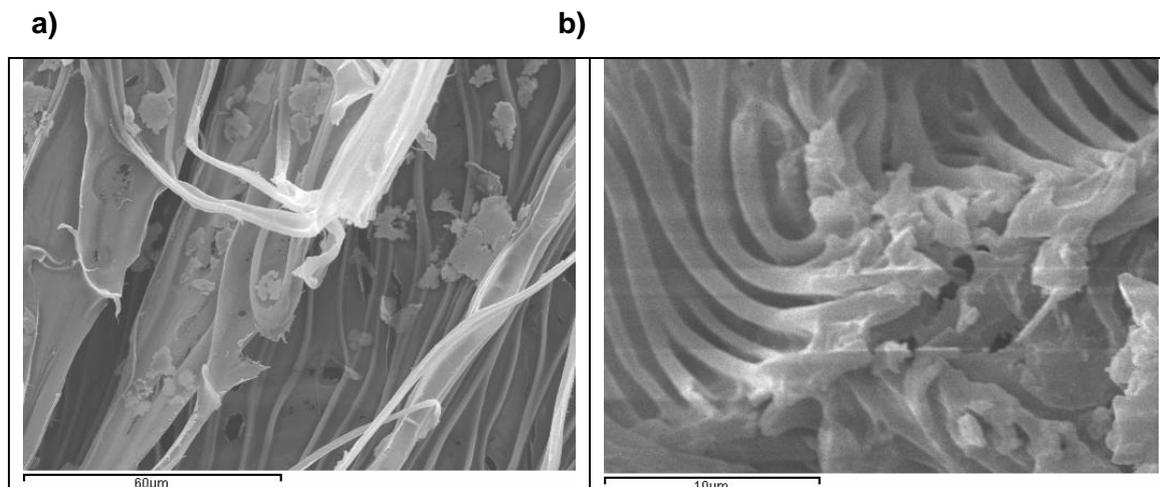
El producto $K_2 q_e^2$ es la velocidad de adsorción inicial y K_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) es la constante de velocidad de adsorción de segundo orden.

4. Resultados

4.1 Caracterización del Bioadsorbente

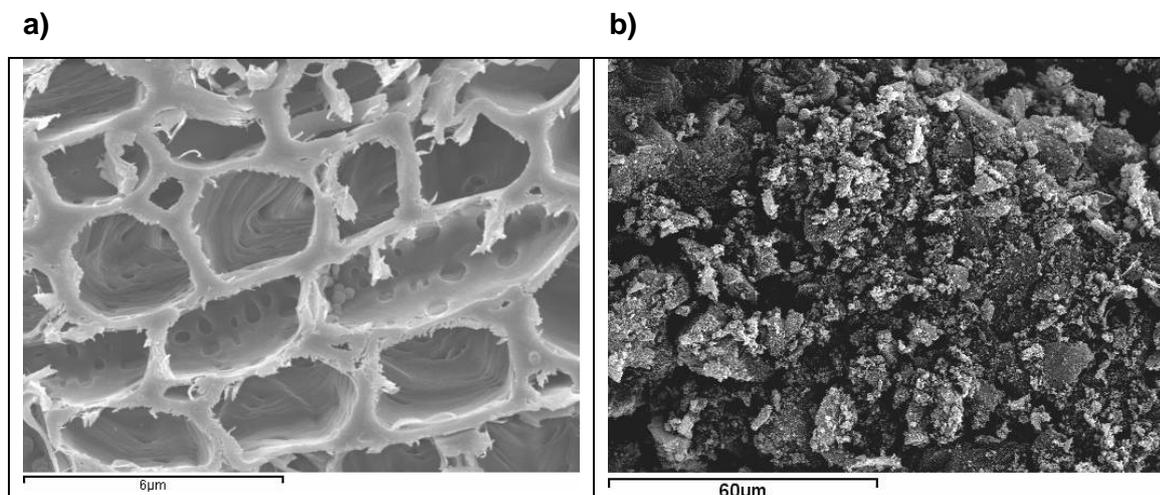
Las imágenes SEM de la Figura 3 muestran la textura y morfología del adsorbente. La superficie de la cáscara sin tratar es más irregular (a), después de tratarla se aprecia que la superficie es más homogénea y ordenada (b).

**Figura 3: a) SEM interior Cáscara de MO y sin tratamiento (15 kV x 2000 y wd 10).
b) SEM interior Cáscara de MO y tratada (15 kV x 5000 y wd 10)**



En la Figura 4 se muestran las imágenes SEM de la madera de MO. Se aprecia que su estructura es porosa y presenta irregularidades (a). El carbón activo presenta una superficie también irregular pero granulada, aumentando de esta manera su superficie de contacto y por tanto su capacidad adsorbente (b).

Figura 4: a) SEM de la Madera de MO sin tratamiento (15 kV x 1000 y wd 12). b) SEM del Carbón Activo de MO (20 kV x 1000 y wd 17)



4.2 Efecto de las Variables Operativas

- *Tiempo de contacto.* El tiempo óptimo fue de 240 minutos. Usando cáscara de Moringa se logró eliminar el 39%, 92% y 60% de Ni, Cu y Cd respectivamente, con el carbón de Moringa se eliminó el 55%, 68% y 62% de Ni, Cu y Cd respectivamente.
- *Dosis de adsorbente.* Los mejores resultados de eliminación se consiguieron con 125 mg llegando a eliminar el 82%, 97% y 94% de Ni, Cu y Cd utilizando cáscara de Moringa y el 87%, 95% y 86% para el Ni, Cu y Cd con carbón de Moringa.
- *pH.* El óptimo fue de 9.82 alcanzándose una eliminación del 93%, 95% y 95% para el Ni, Cu y Cd trabajando con cáscara de Moringa y de 87%, 86% y 68% para el Ni, Cu y Cd con carbón activo de Moringa.

- *Temperatura.* Tiene un efecto negativo, ya que al aumentar la temperatura, disminuye la capacidad de adsorción, por esta razón, la temperatura óptima fue la temperatura ambiente controlada (22° C) para ambos sustratos. Los rendimientos de eliminación fueron: para la cáscara de Moringa 40%, 90% y 59% para el Ni, Cu y Cd y de 46%, 68% y 52% para el Ni, Cu y Cd con carbón activo de Moringa.

4.3 Isotermas de Adsorción

En la tablas 1 y 2 se presentan las constantes de las ecuaciones de los modelos de adsorción y los coeficientes de correlación de los modelos de Langmuir y Freundlich:

Tabla 1: Constantes Isotérmicas para la Bioadsorción de la Cáscara para el Ni, Cu y Cd para los Modelos de Langmuir y Freundlich

| Metal | Langmuir | | | Freundlich | | |
|-------|--------------|------------|-------|--------------|-------|-------|
| | X_m (mg/g) | b (L/mg) | R^2 | K_f (mg/g) | n | R^2 |
| Ni | 4.978 | 0.447 | 0.990 | 1.524 | 1.332 | 0.989 |
| Cu | -5.008 | -2.138 | 0.986 | 37.411 | 0.697 | 0.989 |
| Cd | 8.326 | 1.012 | 0.994 | 4.074 | 1.629 | 0.992 |

Según los resultados de la tabla 1, para la cáscara tratada de Moringa, de los dos modelos estudiados el que mejor se ajusta a los datos experimentales es el modelo de Langmuir para el Ni y Cd, y el modelo de Freundlich para el Cu.

Tabla 2: Constantes Isotérmicas para la Bioadsorción del Carbón Activo para el Ni, Cu y Cd para los Modelos de Langmuir y Freundlich

| Metal | Langmuir | | | Freundlich | | |
|-------|--------------|------------|-------|--------------|-------|-------|
| | X_m (mg/g) | b (L/mg) | R^2 | K_f (mg/g) | n | R^2 |
| Ni | 4.348 | 0.752 | 0.933 | 1.959 | 1.333 | 0.905 |
| Cu | 2.646 | 3.818 | 0.950 | 2.838 | 1.675 | 0.973 |
| Cd | -55.555 | -0.041 | 0.962 | 2.432 | 0.873 | 0.935 |

De acuerdo a los datos de la tabla 2, se observa que para el carbón activo de Moringa el comportamiento es similar al de la cáscara, es decir, el modelo que mejor se ajusta para el Ni y Cd es el modelo de Langmuir y para el Cu el modelo de Freundlich.

4.4 Cinética de Bioadsorción

En la Tablas 3 y 4 se presentan los parámetros cinéticos calculados para ambos modelos:

Tabla 3: Parámetros Cinéticos de la Bioadsorción de la Cáscara para el Ni, Cu y Cd para los Modelos de Pseudo-Primer y Pseudo-Segundo Orden

| Metal | Pseudo-Primer Orden | | | Pseudo-Segundo Orden | | |
|-------|----------------------------|--------------|-------|---|--------------|-------|
| | K_1 (min ⁻¹) | q_e (mg/g) | R^2 | K_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹) | q_e (mg/g) | R^2 |
| Ni | 0.003 | 0.2103 | 0.045 | 0.1765 | 1.9305 | 0.957 |
| Cu | 0.011 | 0.2365 | 0.274 | 0.1187 | 5.0761 | 0.999 |
| Cd | 0.004 | 0.6525 | 0.301 | 0.0244 | 5.7143 | 0.985 |

De acuerdo a los resultados presentados en la tabla 3, para la cáscara de Moringa, el modelo de pseudo-segundo orden es el que mejor se ajusta a los valores experimentales para los tres metales estudiados, obteniéndose un valor del ajuste R^2 más elevado en todos los casos.

Tabla 4: Parámetros Cinéticos de la Bioadsorción del Carbón Activo para el Ni, Cu y Cd para los Modelos de Pseudo-Primer y Pseudo-Segundo Orden

| Metal | Pseudo-Primer Orden | | | Pseudo-Segundo Orden | | |
|-------|-----------------------------|--------------|-------|--|--------------|-------|
| | K_1 (min^{-1}) | q_e (mg/g) | R^2 | K_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) | q_e (mg/g) | R^2 |
| Ni | 0.009 | 0.3420 | 0.361 | 0.0698 | 2.2075 | 0.991 |
| Cu | 0.008 | 0.3588 | 0.457 | 0.1014 | 1.3717 | 0.980 |
| Cd | 0.010 | 0.0478 | 0.236 | 1.8836 | 0.3764 | 0.996 |

Según la tabla 4, el carbón activo de Moringa tiene el mismo comportamiento que la cáscara, es decir, el modelo de pseudo-segundo orden es el que mejor se ajusta para el Ni, Cu y Cd.

4.5 Comparación de constantes isotérmicas con los valores bibliográficos

Por último se realizará una comparación de los valores de las constantes cinéticas obtenidas con los modelos de Langmuir y Freundlich con los valores obtenidos para los mismos metales y sustratos en la bibliografía.

En la tabla 5 se observa que las capacidades máximas de adsorción obtenidas con los adsorbentes preparados en el presente trabajo son inferiores a los referenciados para este tipo de materiales en la bibliografía. Sin embargo, cabe destacar que la capacidad máxima de adsorción obtenida en los ensayos realizados es para la cáscara de Moringa y el metal Cd, efecto que no había sido descrito para este adsorbente en los ensayos referenciados en la bibliografía para este adsorbente hasta el momento.

Tabla 5: Comparación parámetros Cinéticos modelo Langmuir de la Bioadsorción para el Ni, Cu y Cd

| Absorbente | Metal | X_m (mg/g) | b (L/mg) | R2 | Fuente |
|------------------|-------|--------------|----------|-------|-----------------|
| Carbón activo MO | Ni | 19.763 | 0.738 | 0.998 | Kalavathy, 2010 |
| | Ni | 4.348 | 0.752 | 0.933 | Este trabajo |
| Carbón activo MO | Cu | 11.136 | 0.200 | 0.999 | Kalavathy, 2010 |
| | Cu | 2.646 | 3.818 | 0.950 | Este trabajo |
| Cáscara MO | Ni | 26.84 | 0.26 | - | Seshaiah, 2011 |
| | Ni | 4.978 | 0.447 | 0.990 | Este trabajo |

En la tabla 6 se encuentran los valores obtenidos para los mismos sustratos y la correlación de Freundlich. Comparando los valores de K_f y n se observa que los valores de las constantes isotérmicas obtenidos para el carbón activo para el Cu son similares (2.838 obtenido experimentalmente frente a 2.912 de la bibliografía), siendo bastante diferentes para el Ni (1.959 obtenido experimentalmente frente a 7.844 de la bibliografía). Para la cáscara de Moringa, el valor obtenido de K_f para el Ni es sensiblemente inferior al reportado en la bibliografía para este metal.

Tabla 6: Comparación parámetros Cinéticos modelo Freundlich de la Bioadsorción para el Ni, Cu y Cd

| Absorbente | Metal | Kf (mg/g) | n | R ² | Fuente |
|------------------|-------|-----------|-------|----------------|-----------------|
| Carbón activo MO | Ni | 7.844 | 2.765 | 0.932 | Kalavathy, 2010 |
| | Ni | 1.959 | 1.333 | 0.905 | Este trabajo |
| Carbón activo MO | Cu | 2.912 | 2.720 | 0.977 | Kalavathy, 2010 |
| | Cu | 2.838 | 1.675 | 0.973 | Este trabajo |
| Cáscara MO | Ni | 7.620 | 3.010 | - | Seshaiah, 2011 |
| | Ni | 1.524 | 1.332 | 0.989 | Este trabajo |

A pesar de ello, destaca el valor elevado de la constante Kf obtenido con la cáscara de Moringa para la eliminación del Cobre y Cadmio. El resultado para el Cadmio y la cáscara, confirma los resultados obtenidos previamente con la isoterma de Langmuir.

Con respecto al parámetro empírico n, los valores obtenidos para el Ni, Cu y Cd son mucho menores que los de la bibliografía para estos adsorbentes.

5. Conclusiones

Las conclusiones del presente estudio son las siguientes:

- Tanto la cáscara tratada como el carbón activo de *Moringa oleífera* pueden ser bioadsorbentes potenciales para la eliminación del Ni, Cu y Cd de soluciones acuosas, ya que se obtuvieron rendimientos de eliminación bastante elevados.
- Las variables operativas más importantes para el proceso de adsorción son: el pH y la dosis de adsorbente.
- El modelo de Langmuir es el que mejor describe la adsorción del Ni y Cd, y el modelo de Freundlich para el caso del Cu para ambos bioadsorbentes.
- Los estudios cinéticos revelan que el proceso de adsorción, tanto para la cáscara tratada como para el carbón activo, sigue un modelo de pseudo-segundo orden para los tres metales.
- La cáscara tratada mostró una mejor capacidad de adsorción para el Cd, seguido del Cu y por último el Ni, siendo sus máximas capacidades de adsorción 9.33, 5.58 y 4.43 (mg/g) respectivamente. Para el caso del carbón activo la máxima capacidad de adsorción también fue para el Cd, seguido del Cu y finalmente el Ni siendo los valores de 5.80, 5.04 y 3.83 (mg/g).
- Los mayores rendimientos de eliminación para la cáscara tratada fueron de 93.15, 96.93 y 95.16 % para el Ni, Cu y Cd respectivamente. Para el carbón activo los mejores resultados fueron 86.74, 95.02 y 85.52 % para el Ni, Cu y Cd respectivamente.

6. Referencias

García-Fayos, B. (2009). *Optimización del proceso de extracción y caracterización del compuesto activo obtenido a partir de coagulantes naturales de origen vegetal. Aplicación en*

la potabilización del agua en países en vías de desarrollo. Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Valencia.

Kalavathy, M.H., Miranda, L.R. (2010). Moringa oleifera - A solid phase extractant for the removal of copper, nickel and zinc from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, 158, 188–199.

Kant, P., Verma, Y., Choubey, S., Pandey, M., & Chandrasekhar, K. (2008). Biosorptive removal of cadmium from contaminated groundwater and industrial effluents. *Bioresource Technology*, 99, 4420–4427.

Reddy, D.H.K.; Sessaiah, K.; Reddy, A.V.R ; Rao, M.M. ; Wang, M.C. (2010). Biosorption of Pb²⁺ from aqueous solutions by Moringa oleifera bark: Equilibrium and kinetic Studies. *Journal of Hazardous Materials*, 174, 831-838.

Sajidu, S.M.I; Henry, E.M.T; Persson, I; Masamba, W.R.L; Kayambazinthu, D. (2006) pH dependence of sorption of Cd²⁺, Zn²⁺, Cu²⁺ and Cr³⁺ on crude water and sodium chloride extracts of Moringa stenopetala and Moringa oleifera. *African Journal of Biotechnology*, 5, 2397-2401

Sessaiah, K., Harikishore, D., Reddy, K., Ramana, D.K.V., & Reddy, A.V.R. (2011). Biosorption of Ni(II) from aqueous phase by Moringa oleifera bark, a low cost biosorbent. *Desalination*, 268, 150–157

Srivastava, S., Sharma, P., Kumari, P., & Srivastava, M.M. (2006). Removal of cadmium from aqueous system by shelled Moringa oleifera Lam. seed powder. *Bioresource Technology*, 97, 299–305.

Srivastava, S. (2007). Biosorption of trivalent and hexavalent chromium from aqueous systems using shelled Moringa oleifera seeds. *Chemical Speciation and Bioavailability*, 19, 185-191.

7. Correspondencia (datos de contacto)

Beatriz García Fayos.
Universitat Politècnica de València
Instituto ISIRYM. Edificio 5 L.
Camino de Vera s/n, 46022 Valencia (España)
Phone: + 34 96 387 96 33
Fax: + 34 96 387 76 39
E-mail: beagarfa@iqn.upv.es