

UNIVERSIDAD SAN FRANCISCO DE QUITO USFQ

Colegio de Ciencias e Ingenierías

**Estudio cinético de adsorción de Cu, Ni y Cr utilizando
semillas de moringa oleifera como adsorbente y su
aplicación en el tratamiento de aguas**

Ensayo o artículo académico

Jaime David Cahuasquí Segura

Ingeniería Química

Trabajo de titulación presentado como requisito para
la obtención del título de
Ingeniero Químico

Quito, 13 de mayo de 2016

UNIVERSIDAD SAN FRANCISCO DE QUITO USFQ
COLEGIO CIENCIAS E INGENIERÍAS

HOJA DE CALIFICACIÓN DE
TRABAJO DE TITULACIÓN

**Estudio cinético de adsorción de Cu, Ni y Cr utilizando
semillas de moringa oleifera como adsorbente y su
aplicación en el tratamiento de aguas**

Jaime David Cahuasquí Segura

Calificación:

Nombre del profesor, Título académico

Andrea Landázuri, PhD.

Firma del profesor

Quito, 13 de mayo de 2016

Derechos de Autor

Por medio del presente documento certifico que he leído todas las Políticas y Manuales de la Universidad San Francisco de Quito USFQ, incluyendo la Política de Propiedad Intelectual USFQ, y estoy de acuerdo con su contenido, por lo que los derechos de propiedad intelectual del presente trabajo quedan sujetos a lo dispuesto en esas Políticas.

Asimismo, autorizo a la USFQ para que realice la digitalización y publicación de este trabajo en el repositorio virtual, de conformidad a lo dispuesto en el Art. 144 de la Ley Orgánica de Educación Superior.

Firma del estudiante: _____

Nombres y apellidos: Jaime David Cahuasquí Segura

Código: 00107528

Cédula de Identidad: 1720626918

Lugar y fecha: Quito, mayo de 2016

RESUMEN

Este proyecto presenta un estudio de la viabilidad técnica de la moringa oleífera (MO) como un medio filtrante para contaminantes emergentes, cuyo monitoreo usualmente pasa inadvertido. Se realizaron estudios para la obtención de isothermas y cinética de adsorción de cobre (Cu), níquel (Ni) y cromo (Cr), tomando en cuenta a las semillas de MO como adsorbente. Las semillas fueron preparadas siguiendo una secuencia de: lavado, secado, trituración, tamizado, segundo lavado, y secado final. Dos tratamientos en base al tamaño de partículas fueron utilizados: el Tratamiento 1 consistió en una mezcla de partículas con un 70% de aporte con un diámetro ≥ 2 mm, y un 30% entre 1-2 mm; mientras que el Tratamiento 2 tomó en cuenta sólo partículas entre 1- 2 mm de diámetro. Se prepararon soluciones acuosas con diferentes concentraciones de metales en el rango de 10 a 150 ppm. Para cada solución se utilizó 1.00 g de MO tratada por cada litro con un tiempo de contacto de 1 hora. Los datos experimentales se correlacionaron con modelos conocidos de cinética de adsorción. Se encontró que la adsorción de Ni y Cr en MO se explica por el modelo de Langmuir, mientras que Cu con el modelo de Freundlich. Se obtuvieron coeficientes de determinación superiores para los dos tratamientos, y se observaron correlaciones más fuertes cuando el Tratamiento 2 fue utilizado. En general, al disminuir la dosificación de semillas de MO a 0.25 g en un 1 L de agua contaminada, las isothermas de adsorción de los metales por MO son descritas por los modelos anteriormente mencionados.

Palabras clave: Moringa oleífera, isothermas, adsorción, cinética, tratamiento de aguas

ABSTRACT

This project analyses the technical viability of moringa oleifera (MO) seeds as a filtering medium for emerging contaminants, for which their monitoring is usually unnoticed. Studies were realized in order to obtain adsorption isotherms and kinetics adsorption models of copper (Cu), nickel (Ni) and chromium (Cr) using MO seeds as an adsorbent. The seeds were prepared following a sequence of: washing, drying, trituration, sieving, rewashing, and final drying. Two treatments were performed based on particles sizes. One system (Treatment 1) consisted on a mixture of 70% of particles composed by the diameter greater than 2 mm and 30% of particles with diameters between 1 and 2 mm; while the other treatment (Treatment 2) took into consideration, only particles of 1 to 2 mm in diameter. Solutions with a metal concentration range from 10 to 150 ppm were prepared and a dosage of 1.00 g of MO per liter was added with a contact time of 1 hour. The experimental results were correlated with known models of adsorption kinetics. The Langmuir model better characterized Ni and Cr adsorption while the Freundlich model adjusted better for Cu adsorption. The coefficients of determination were calculated for both treatments and stronger correlations were observed when Treatment 2 was used. In general, by reducing the dosage of MO seeds to 0.25 g in 1 L of contaminated water, metal adsorption isotherms were also described by the models previously mentioned.

Keywords: Moringa oleifera, isotherms, adsorption, kinetics, water treatment

Estudio cinético de adsorción de Cu, Ni y Cr utilizando semillas de moringa oleifera como adsorbente y su aplicación en el tratamiento de aguas

Jaime D. Cahuasquí¹, Andrea C. Landázuri^{1*}, David A. Egas¹, Andrés Lagos¹

¹ Universidad San Francisco de Quito USFQ, Colegio de Ciencias e Ingeniería - El Politécnico. Calle Diego de Robles y Vía Interoceánica, Campus Cumbayá, Edif. Newton. Casilla Postal 17-1200-841, Quito, Ecuador

* Autor principal/Corresponding author, e-mail: alandazuri@usfq.edu.ec

Resumen

Este proyecto presenta un estudio de la viabilidad técnica de la moringa oleifera (MO) como un medio filtrante para contaminantes emergentes, cuyo monitoreo usualmente pasa inadvertido. Se realizaron estudios para la obtención de isotermas y cinética de adsorción de cobre (Cu), níquel (Ni) y cromo (Cr), tomando en cuenta a las semillas de MO como adsorbente. Las semillas fueron preparadas siguiendo una secuencia de: lavado, secado, trituración, tamizado, segundo lavado, y secado final. Dos tratamientos en base al tamaño de partículas fueron utilizados: el Tratamiento 1 consistió en una mezcla de partículas con un 70% de aporte con un diámetro ≥ 2 mm, y un 30% entre 1-2 mm; mientras que el Tratamiento 2 tomó en cuenta sólo partículas entre 1- 2 mm de diámetro. Se prepararon soluciones acuosas con diferentes concentraciones de metales en el rango de 10 a 150 ppm. Para cada solución se utilizó 1.00 g de MO tratada por cada litro con un tiempo de contacto de 1 hora. Los datos experimentales se correlacionaron con modelos conocidos de cinética de adsorción. Se encontró que la adsorción de Ni y Cr en MO se explica por el modelo de Langmuir, mientras que Cu con el modelo de Freundlich. Se obtuvieron coeficientes de determinación superiores para los dos tratamientos, y se observaron correlaciones más fuertes cuando el Tratamiento 2 fue utilizado. En general, al disminuir la dosificación de semillas de MO a 0.25 g en un 1 L de agua contaminada, las isotermas de adsorción de los metales por MO son descritas por los modelos anteriormente mencionados.

Palabras clave. Moringa oleifera, isotermas, adsorción, cinética, tratamiento de aguas

Adsorption kinetics study of Cu, Ni, and Cr using moringa oleifera seeds as adsorbent and its application on water treatment

Abstract

This project analyses the technical viability of moringa oleifera (MO) seeds as a filtering medium for emerging contaminants, for which their monitoring is usually unnoticed. Studies were realized in order to obtain adsorption isotherms and kinetics adsorption models of copper (Cu), nickel (Ni) and chromium (Cr) using MO seeds as an adsorbent. The seeds were prepared following a sequence of: washing, drying, trituration, sieving, rewashing, and final drying. Two treatments were performed based on particles sizes. One system (Treatment 1) consisted on a mixture of 70% of particles composed by the diameter greater than 2 mm and 30% of particles with diameters between 1 and 2 mm; while the other treatment (Treatment 2) took into consideration, only particles of 1 to 2 mm in diameter. Solutions with a metal concentration range from 10 to 150 ppm were prepared and a dosage of 1.00 g of MO per liter was added with a contact time of 1 hour. The experimental results were correlated with known models of adsorption kinetics. The Langmuir model better characterized Ni and Cr adsorption while the Freundlich model adjusted better for Cu adsorption. The coefficients of determination were calculated for both treatments and stronger correlations were observed when Treatment 2 was used. In general, by reducing the dosage of MO seeds to 0.25 g in 1 L of contaminated water, metal adsorption isotherms were also described by the models previously mentioned.

Keywords. Moringa oleifera, isotherms, adsorption, kinetics, water treatment

Introducción

La moringa oleifera (MO) es un árbol tropical de origen africano que se encuentra disponible en algunas partes del mundo; por ejemplo, América Central, América Latina, Europa, [1]. Las hojas, semillas y vainas se caracterizan por tener propiedades adsorbentes y pueden ser utilizadas como coagulantes y floculantes naturales [2]. Por esta razón, la MO se ha convertido en una alternativa medioambiental a los reactivos utilizados en el tratamiento de aguas (residuales y potables) tal como se ha evidenciado en estudios previos como las referencias [8] y [9] de este manuscrito.



Figura 1. a) semilla de MO, b) vaina de MO

La bioadsorción es un tipo específico de adsorción, que se caracteriza por la captación de contaminantes, por ejemplo, metales pesados en una solución acuosa por un material biológico a través de diferentes mecanismos [3]. En el proceso intervienen una fase sólida, el bioadsorbente, y una fase líquida, la cual contiene el contaminante que se desea separar de la dilución [4]. Se denomina bioadsorbente al material biológico que posee propiedades que le confiere elevadas capacidades de retención de algún contaminante, logrando reducir su concentración en la disolución hasta niveles de partes por billón [5]. A lo largo de la historia se ha utilizado diferentes tipos de materiales como bioadsorbente: algas marinas, corteza de madera, residuos de uva, entre otros [4].

Con el fin de determinar la efectividad del adsorbente, se debe comprender su dinámica mediante una investigación cinética de isothermas de adsorción. Para un estudio de adsorción se puede utilizar dos técnicas de laboratorio: experimento batch (proceso discontinuo) y con columnas (proceso continuo) [6]. El procedimiento batch se basa en la agitación constante de diferentes concentraciones del contaminante a estudiar con una dosis específica de adsorbente, para luego relacionar la capacidad de adsorción en equilibrio, q_e (mg iones metálicos adsorbidos/g de adsorbente) con la concentración en equilibrio de iones metálicos en la solución acuosa C_e (mg iones metálicos en la solución/L de solución) [7]. Dicha relación se describe por la ecuación 1.

$$q_e = K_m C_e \quad (1)$$

Donde K_m es la constante de adsorción o coeficiente de distribución, y la capacidad de adsorción en equilibrio está dada por la ecuación 2.

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{\frac{m}{V}} \quad (2)$$

Donde C_0 es la concentración inicial de iones metálicos en solución acuosa (mg/L), m es la cantidad de adsorbente seco (g) y V es el volumen de la solución acuosa (L).

Los modelos más utilizados que describen mecanismos de adsorción en base a relaciones de equilibrio, cinética de adsorción, condiciones iniciales, balance masa y energía de contaminantes son: Langmuir, Freundlich, Temkin y Dubinin-Radushkevich [6], los cuales se detallan a continuación.

Langmuir

Este modelo describe una adsorción monomolecular sin interacción entre las moléculas adsorbidas y con un número finito de centros activos con una misma energía [7]. Este modelo se representa con la ecuación 3 [8].

$$q_e = \frac{q_m b_0 C_e}{1 + b_0 C_e} \quad (3)$$

Donde q_m es la capacidad máxima de adsorción (mg de iones de metal/ g de adsorbente), b_0 es la constante de Langmuir (L de solución /mg de iones de metal), C_e es la concentración en equilibrio de la dilución (mg iones metálicos en la solución/L de solución).

Freundlich

Este modelo representa la relación entre una adsorción no ideal y reversible. Se aplica en superficies heterogéneas con interacción entre las moléculas adsorbidas (multicapa) y asume una distribución exponencial de la energía de los sitios activos de adsorción [10]. Este modelo se describe por la ecuación 4 [8].

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (4)$$

Donde K_f es la constante de Freundlich, relacionada con la energía de enlace (mg de iones de metal/ g de solución), y n es la constante que representa la velocidad de saturación del adsorbente (adimensional).

Temkin

Este modelo es similar al de Langmuir pero añade una condición de energía de adsorción, la cual decrece en forma lineal al aumentar el área superficial del adsorbente [11]. Este modelo se representa con la ecuación 5 [8].

$$q_e = \frac{RT}{b_t} \ln(K_t C_e) \quad (5)$$

Donde K_t es la constante de Temkin (L de solución/ g de adsorbente), R es la constante de los gases ideales (8.314 J/mol K) y b_t es la constante que relaciona el calor de sorción (J/mol).

Dubinin-Radushkevich

Este modelo describe de manera general un mecanismo de adsorción, el cual se fundamenta en la teoría del potencial de Polanyi (es decir, que las capas adsorbidas se asemejan a la atmósfera de un planeta). A su vez, considera un volumen de poros a diferencia de los anteriores modelos, los cuales se basan en superficies específicas [12]. Este modelo se representa con la ecuación 6 [8].

$$q_e = q_m e^{-K \left[RT \ln \left(1 + \frac{1}{c_e} \right) \right]^2} \quad (6)$$

Donde K es la constante de Dubinin-Radushkevich relacionada con la energía de adsorción.

Cinéticas de adsorción de primer y segundo orden

La cinética de adsorción de primer orden en un proceso batch supone la asignación de un centro activo de adsorción para cada ion metálico, mientras que la cinética de segundo orden supone dos centros activos para cada ion metálico [13]. Estas relaciones se pueden representar con la ecuación 7 y 8, respectivamente [8].

$$q_t = q_e [1 - e^{-k_1 t}] \quad (7)$$

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (8)$$

Donde q_t es la capacidad de adsorción en función del tiempo, k_1 y k_2 son las constantes cinéticas para una adsorción de primer y segundo orden.

Materiales y metodología

Preparación de la moringa

Las semillas de MO fueron preparadas mediante una serie de etapas secuenciales para su uso como adsorbente. El proceso consta de cinco etapas: primer lavado, primer secado, trituración, tamizado, segundo lavado, y secado final.

El primer lavado se realizó con agua destilada para remover polvo e impurezas superficiales que puedan dañar la muestra, luego se la dejó reposar a temperatura ambiente por 24 horas. El primer secado se realizó en un horno a 115 °C por 24 horas para eliminar contaminantes volátiles presentes en la semilla. Para la trituración se utilizó un mortero de porcelana y a partir de la tamización se aisló dos tipos de muestra que difieren en el tamaño de partícula. La primera muestra estuvo compuesta por un 70% de partículas ≥ 2 mm de diámetro, y un 30% de partículas entre 1-2 mm; mientras que, la segunda tomó en cuenta solo partículas 1- 2 mm de diámetro. A esta diferenciación de muestras, se la denominó *Tratamiento 1* y *2*, respectivamente.

El segundo lavado se realizó en ciclos con agua destilada hasta que el agua de lavado se presente incolora. Finalmente, el segundo secado se lo realizó a una temperatura de 120 °C durante 24 horas.

Preparación de agua sintética

Se preparó soluciones madre de 1000 ppm de cromo (Cu) y níquel (Ni) para lo cual se añadieron 3.925 g de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y 4.050 g de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ respectivamente, por cada litro de agua destilada (Reactivos H.V.O, Quito, Ecuador). De la misma forma, se preparó una serie de soluciones acuosas con diferentes concentraciones de metales en el rango de 10 a 150 ppm a partir de las soluciones madre para el estudio cinético de adsorción. Con respecto al agua sintética de cromo (Cr) se utilizó una solución estándar de 1000 ppm con 2% de ácido nítrico AA13N-1 (AccusTrace, New Haven, CT 06513 USA).

Experimentos de adsorción

Se utilizó un proceso *batch* con agitación continua para estudiar la capacidad de adsorción de la MO con respecto a la concentración de iones metálicos en equilibrio. Cada solución (experimento) fue sometida a 60 minutos de tiempo de contacto, con una dosificación de 1.00 g de MO por cada litro de solución.

De la misma manera, se repitió el procedimiento anterior, pero se estableció distintas dosificaciones de adsorbente: 0.25 g, 0.50 g, y 1.00 g de MO, para evaluar la capacidad de adsorción y determinar si esta variación influye en la afinidad de adsorción ya descrita.

Finalmente, para identificar el comportamiento dinámico de adsorción de los metales estudiados se realizó el estudio de la capacidad de adsorción con respecto al tiempo q_t . Para esto, se llevaron a cabo diez experimentos con una solución específica de 100 ppm de los metales en 1.00 L de solución con 1.00 g de MO, los cuales fueron sometidos a diferentes intervalos de tiempo de contacto.

De cada experimento se tomaron alícuotas de 10.00 mL para su posterior análisis en un espectrómetro de absorción atómica (AAS).

Análisis

Las muestras ya tratadas se analizaron en un espectrómetro de absorción atómica modelo Buck 210 VGP (BUCK SCIENTIFIC, East Norwalk, CT 06855, USA), el cual tiene la capacidad de medir de forma cuantitativa los metales disueltos en soluciones. La llama que se empleó fue aire/acetileno. Se utilizaron lámparas de cátodo hueco P/N: 4137 Ni, 4114 Cu y 4112 Cr (BUCK SCIENTIFIC, East Norwalk, CT 06855, USA). El rango de medición de Cu, Ni y Cr es de: 0.005-5 ppm, 0.2-4 ppm y 0.04-5 ppm, respectivamente.

Resultados y Discusiones

Isotermas de adsorción

El objetivo de obtener la concentración en equilibrio (C_e) fue calcular la capacidad de adsorción (q_e) a partir de la Ecuación 2 para luego expresar en términos de los modelos cinéticos ya descritos. Finalmente se evaluó la mejor correlación a las curvas de equilibrio. El primer estudio se dividió en los dos tratamientos de tamaño de partícula ya mencionados en la metodología para luego elegir el más adecuado.

Tratamiento 1

La Tabla 1 presenta los modelos cinéticos de adsorción ajustados con los datos experimentales de Ni, Cu y Cr para el Tratamiento 1. Donde los modelos que mejor ajuste presentaron fueron: Langmuir, Freundlich y Dubinin-Radushkevish con un coeficiente de determinación

$R^2 = 0.990, 0.976$ y 0.989 , respectivamente. Los datos presentes en esta tabla contienen las constantes de cada modelo y los modelos que mejor se ajustaron a los datos experimentales de Ni y Cr predicen su capacidad máxima de adsorción (q_m), mientras que, el modelo que mejor describe a la adsorción de cobre Cu predice la velocidad de saturación (n). La Figura 2 presenta la correlación de los datos experimentales de adsorción con los modelos cinéticos ya mencionados con su mejor ajuste, ya descritos en la Tabla 1.

Es importante mencionar que el Cu resultó ser el contaminante con mayor facilidad de adsorción y con el mayor coeficiente de correlación $R^2 = 0.990$. El porcentaje de remoción del Cu alcanzó un 39%, en tanto que, en el caso de Ni y Cr, se alcanzó remociones del 23% y 7%, respectivamente. Se presume que la baja capacidad de adsorción analizada en el Cr está dada por el pH, donde la solución de Cr presenta un pH ácido (1.38) bajo en comparación del pH presente en la solución de Cu (3.54) y Ni (5.48).

Tabla 1. Ajuste de los modelos a partir de los datos experimentales (Tratamiento 1). El mejor ajuste en base al coeficiente de determinación R^2 se encuentra pintado.

Isotermas de adsorción		Metal		
		Ni	Cu	Cr
Langmuir	q_m	25.280	65.214	5.0130
	b_0	0.1530	0.0134	0.0413
	R^2	0.9760	0.9769	0.9863
Freundlich	K_f	7.3600	0.9660	0.3705
	n	3.5610	1.1810	1.7190
	R^2	0.9239	0.9993	0.9656
Temkin	R	8.1344	8.1344	8.1344
	T	298.15	298.15	298.15
	K_t	1.7010	0.1093	0.2520
	b_t	474.10	153.00	1759.0
	R^2	0.9340	0.9640	0.9756
Dubinin-Radushkevish	K	0.0076	0.0036	0.0446
	q_m	22.070	32.600	3.4000
	R^2	0.9708	0.8634	0.9899

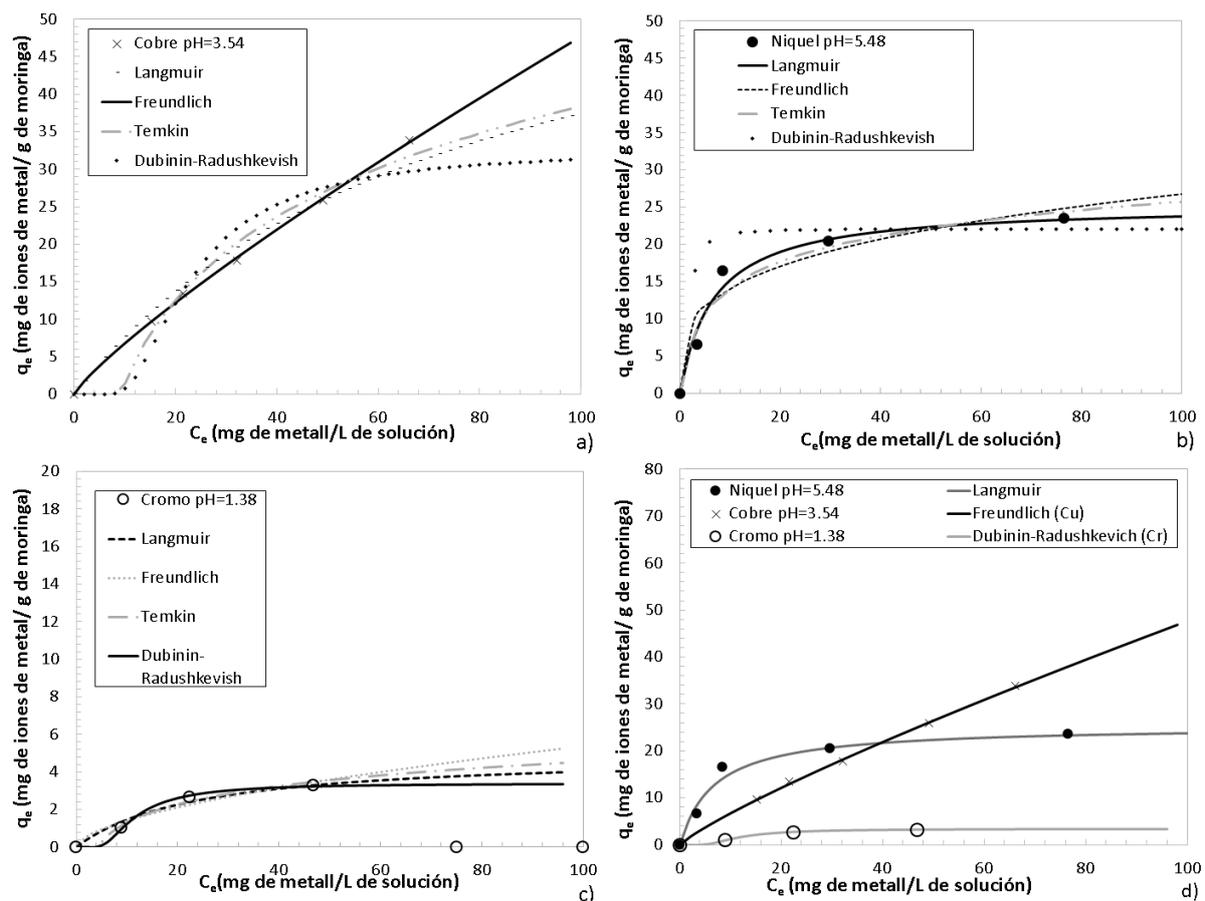


Figura 2. Isothermas de adsorción de a) Cu, b) Ni y c) Cr para 1.00 g de MO ,1 L de solución, 1 h de contacto y su mejor ajuste representado por la línea sólida. d) presenta la comparación de los tres metales. (Tratamiento 1). La isoterma de adsorción de Cr representada en la Figura 2c se cambió la escala del eje (y) para visualizar mejor el comportamiento de adsorción.

Tratamiento 2

La Tabla 2 presenta los modelos cinéticos de adsorción ajustados con los datos experimentales de Ni, Cu y Cr, al igual que la Tabla 1 pero, con MO sujeta al Tratamiento 2. Se puede ver que los datos experimentales de Cu y Ni mantuvieron el ajuste a los modelos cinéticos del Tratamiento 1 con un $R^2=0.985$ y $R^2=0.976$, respectivamente. Por el contrario, los datos experimentales de Cr se encontraron mejor descritos con el modelo de Langmuir llegando a un $R^2=0.986$. El ajuste descrito en la Tabla 2 se puede visualizar en la Figura 3, donde se muestran las isothermas de adsorción ajustados a los modelos cinéticos y la Figura 3d compara las isothermas de adsorción de los modelos cinéticos que describen mejor los resultados experimentales. Se determinó remociones promedio de 69% y 55% para Ni y Cu, mientras los resultados en la remoción del Cr varían entre 30% y 32%.

Tabla 2. Ajuste de los modelos a partir de los datos experimentales (Tratamiento 2). El mejor ajuste en base al coeficiente de determinación R^2 se encuentra pintado.

Isotermas de adsorción	Metal			
	Ni	Cu	Cr	
Langmuir	q_m	68.690	72.015	39,700
	b_0	0,0640	0,0200	0,0384
	R^2	0,9769	0.9614	0,9863
Freundlich	K_f	10.460	2,5460	4,7290
	n	2.5090	1,4360	2,4060
	R^2	0,9226	0,9853	0,9550
Temkin	R	8,1344	8,1344	8,1344
	T	298,15	298,15	298,15
	K_t	0.5546	0,2591	0.3901
	b_t	156.50	167,20	285,50
	R^2	0,9722	0,9702	0,9807
Dubinin-Radushkevish	K	0,0022	0,0826	0,0036
	q_m	49.120	40,630	28,050
	R^2	0,9645	0,9286	0,8835

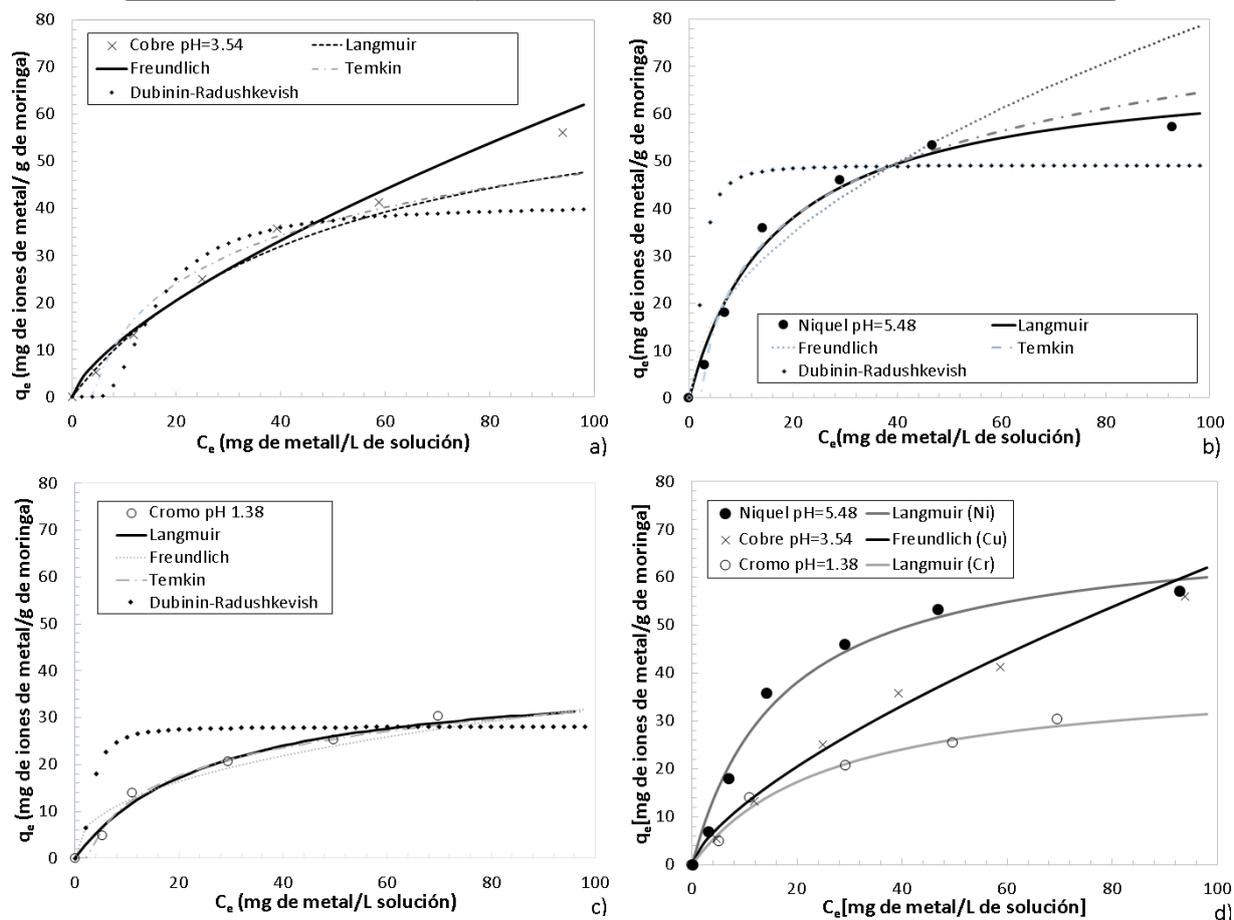


Figura 3. Isotermas de adsorción de a) Cu, b) Ni y c) Cr para 1.00 g de MO, 1 L de solución, 1 h de contacto y su mejor ajuste representado por la línea sólida. d) presenta la comparación de los tres metales.

Comparación de tratamientos

Los dos tratamientos mostraron coeficientes de determinación $R^2 > 0.976$ para los modelos cinéticos mejor ajustado a los datos experimentales de Cu, Ni y Cr. No obstante, la remoción de los contaminantes usando el Tratamiento 1 resultó ser menor, logrando un máximo del 35% de remoción, en comparación a la remoción máxima de contaminante obtenida (78) % en el Tratamiento 2; por este motivo, para los demás experimentos se utilizó MO bajo de este tratamiento. Se presume que la baja adsorción radica en el tamaño de partícula del adsorbente y la homogeneidad del mismo, ya que la disminución de tamaño de partícula permite una mayor área de contacto superficial y la homogeneidad de las partículas es esencial para mantener uniformidad en el contacto del proceso batch.

Comparando las Figuras 2c y 3c, se evidencia que cuando se utilizó el Tratamiento 2 existe una mayor capacidad de adsorción de Cr, mientras que en el caso del Tratamiento 1 las concentraciones de equilibrio obtenidas para concentraciones iniciales altas (75 ppm en adelante) son mínimas; y esto es otro punto que argumenta la importancia de la homogeneidad de las partículas y su tamaño. A pesar del incremento en la capacidad de adsorción (q_e) del Cr, los resultados de la Tabla 2 indican que la capacidad de adsorción del Cu y Ni es 1.6 veces más que la del Cr.

Los modelos encontrados para los tres metales mediante el Tratamiento 2 concuerda con resultados de estudios previos [8, 9] en los que se utilizó la vaina de MO [8] y cáscara de las semillas de MO junto con un estudio comparativo con carbón activado [9]. Estudios con vainas fueron realizados por los autores (no presentados en este manuscrito) para verificación de los resultados de Matouq et al. [8] donde se encontraron las mismas tendencias de adsorción. En este estudio se concluyó que la cinética de adsorción de Cu, Ni, Cr y Zn (éste último no fue analizado), siguen los mismos modelos encontrados en condiciones similares de tiempo, volumen, y dosificación; no obstante, el tratamiento de MO difiere ya que en dicho estudio se utilizó un tamaño de partícula $\leq 3\text{mm}$ y un tratamiento térmico con menores ciclos de lavado.

Cabe señalar que el porcentaje de remoción de Ni y Cr, de esta propuesta utilizando semillas es igual al de la utilización de vainas, mientras que las vainas favorecen a la remoción de Cu, en un 20% más que la obtenida en el Tratamiento 2. Adicionalmente, al respecto de la utilización de cáscara y carbón activado para la remoción de Ni, Cu y Cd de agua sintética [9] se encontró la misma tendencia y la remoción utilizando exclusivamente la cáscara de MO es 1.4 veces mejor que utilizando toda la semilla.

Estos estudios comparativos sugieren que la MO mantiene un comportamiento similar de adsorción de los contaminantes sin importar que parte de ésta se utilice como adsorbente. A su vez, estos estudios presentan una idea de que partes de la MO pueden ser aplicadas a la remoción de diferentes metales y qué tratamientos son los ideales para su utilización. La cáscara, por ejemplo, resulta ser la mejor opción de remoción de Cu y Ni. En general, el contaminante con mayor facilidad de adsorción resultó ser el Cu, seguido por el Ni y Cr.

Dosis de adsorbente

Para el segundo estudio se utilizó exclusivamente el Tratamiento 2 por su mayor eficiencia, y se mantuvo el tiempo de 1 hora de contacto y el 1.00 L de volumen del proceso batch. Se observa en la Figura 4 la variación de concentración en equilibrio después del proceso con respecto a la reducción de la dosis de adsorbente a diferentes concentraciones iniciales de los metales reduciendo la dosificación de adsorbente a 0.50 g y 0.25g de MO. En la Figura 4a se evidencia un incremento de la concentración en equilibrio con respecto a la reducción de la dosis de adsorbente para concentraciones iniciales altas de Cu. En cambio, a bajas concentraciones iniciales, la concentración en equilibrio permanece casi invariable con la reducción de MO. Esto se puede apreciar desde concentraciones iniciales menores a 25 ppm. La Figura 4c, referente a Ni, mantiene el comportamiento descrito anteriormente para Cu. Por otro lado para el caso de Cr (Figura 4e) se visualiza un incremento lineal de la concentración en equilibrio para toda concentración inicial e inclusive a concentraciones bajas. Esto implica que todas las dosificaciones influyen de manera proporcional al proceso de adsorción de Cr.

La Figura 4b representa la influencia de la dosis de adsorbente en la isoterma de adsorción de Cu donde a concentraciones altas de equilibrio existe mayor adsorción de Cu. La reducción de 1.00 g a 0.50 g de MO alteró de manera significativa la capacidad de adsorción. Sin embargo, la reducción de 0.50 a 0.25 g de MO no parece afectar la capacidad de adsorción. De igual forma para Ni (Figura 4d), se observa el mismo comportamiento de adsorción descrito en la Figura 4b (Cu). La influencia de la dosificación de MO sobre el proceso de adsorción en especial a concentraciones iniciales altas requiere de mayor investigación en el caso de Cu y Ni. La Figura 4f presenta una alteración proporcional de la isoterma de adsorción de Cr con respecto a la reducción de dosificación de MO y es posible predecir con mayor certeza la influencia de la dosificación de adsorbente en la adsorción de Cr.

Tiempo de contacto

Se realizó un estudio del comportamiento dinámico de la capacidad de adsorción (q_t) con respecto al tiempo hasta llegar a una capacidad de adsorción de equilibrio o estado de saturación (q_e), estableciendo una concentración inicial de 100 ppm de Cu, Ni y Cr y un 1.00g de dosificación de MO del Tratamiento 2. De acuerdo con la Figura 5, el tiempo para obtener la capacidad de adsorción q_e para el Cu, Ni, Cr es de 22, 18 y 28 min, siendo el Ni el metal que menor tiempo de contacto necesita para llegar a su punto de saturación y con mayor eficiencia de remoción. La mejor descripción del comportamiento de los 3 metales resultó ser la cinética de pseudo primer-orden con un $R^2 > 0.89$, lo que implica un centro activo de adsorción de MO para cada ion metálico.

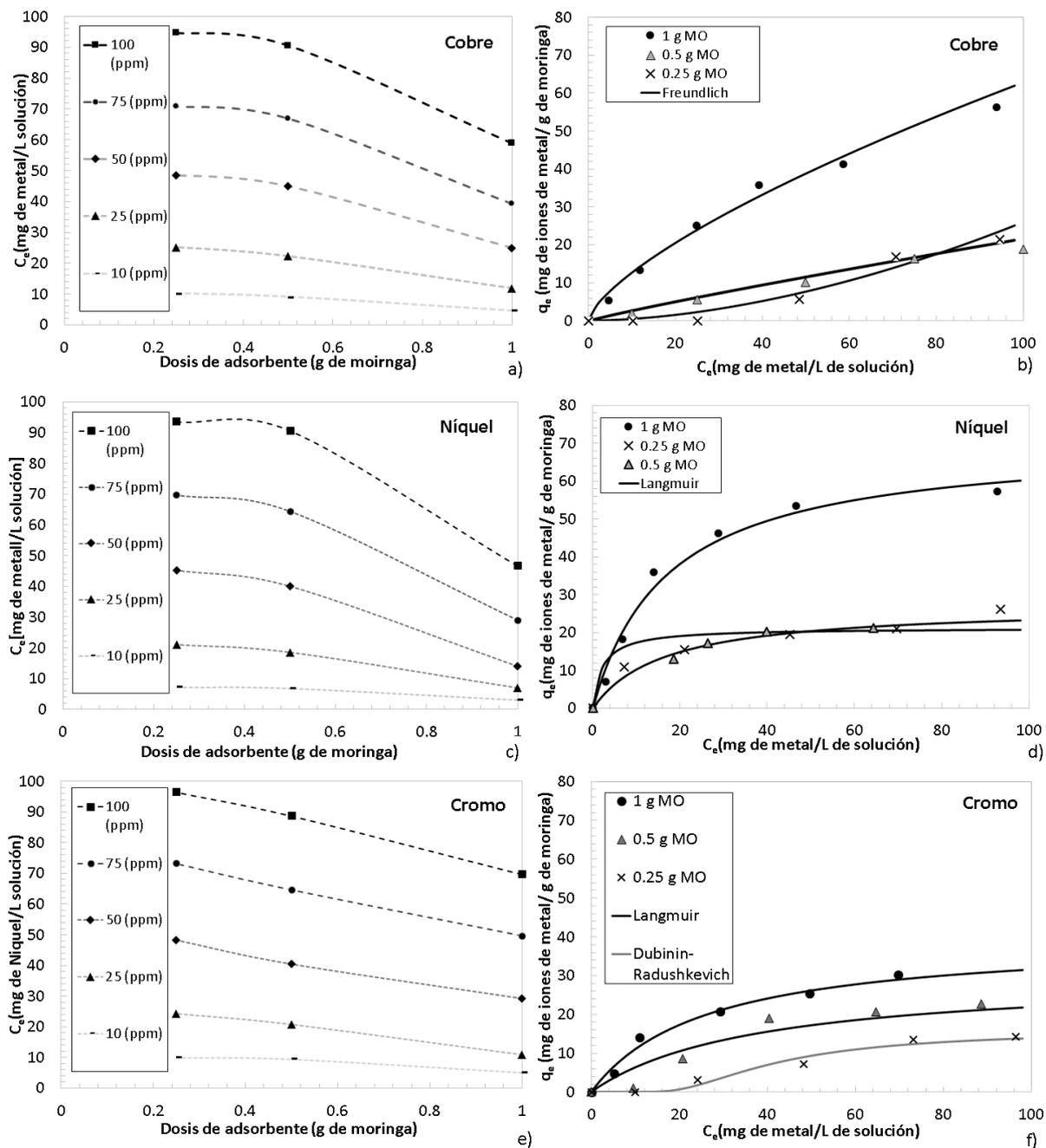


Figura 4. Influencia del cambio de dosificación de MO en la C_e de a) Cu, c) Ni y e) Cr e isothermas de adsorción de b) Cu, d) Ni y f) Cr a diferentes dosis de adsorbente de MO (1.00 g, 0.50 g y 0.25 g) en 1 litro de solución y 1 hora de tiempo de contacto.

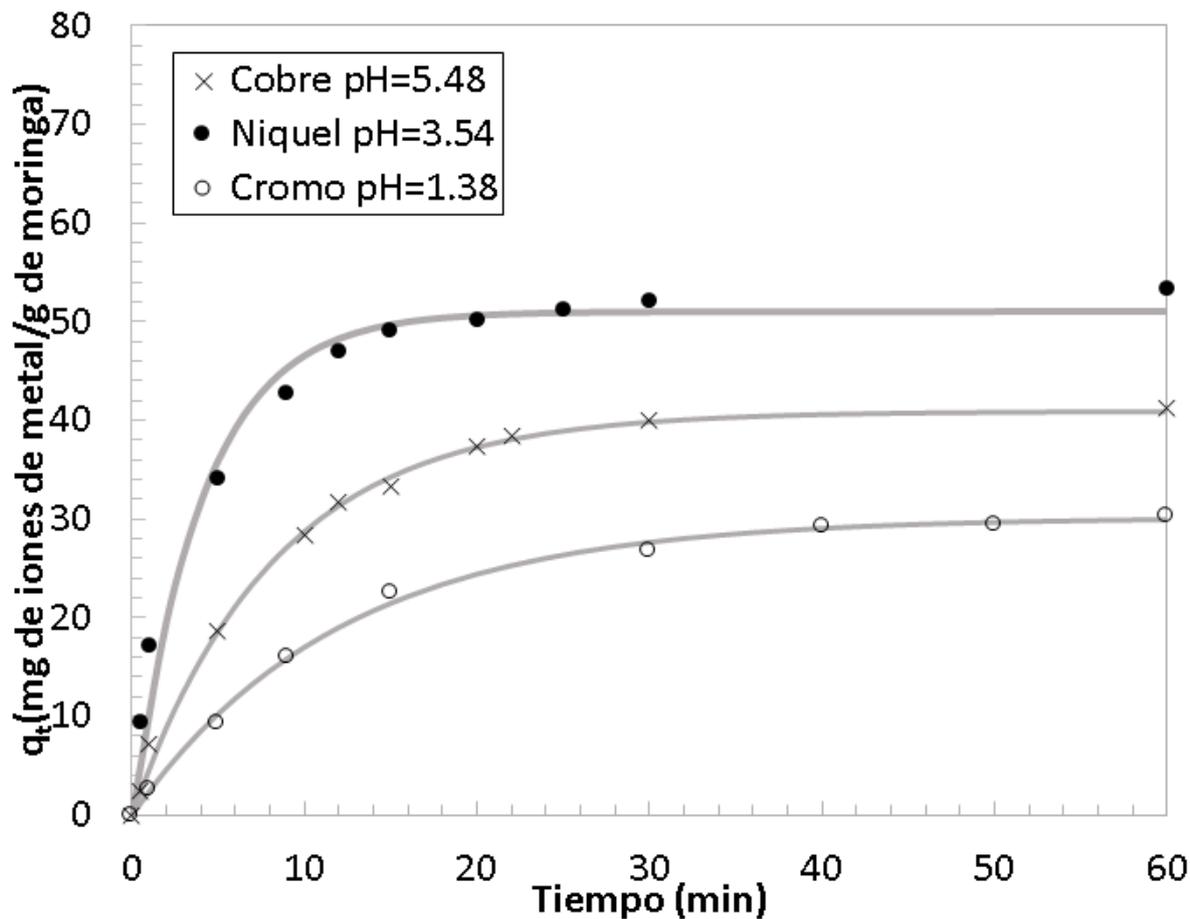


Figura 5. Cinética de adsorción experimental para 100 ppm de Cu, Ni y Cr.

Comparación entre metales

La Tabla 3 relaciona el comportamiento de adsorción entre cada metal incluyendo la reducción de dosificación para obtener posibles correlaciones entre los diferentes metales. El indicador fue el coeficiente de determinación R^2 , o bien podría construirse la misma tabla con el coeficiente de correlación R (es decir, la raíz cuadrada de R^2), y se optó por resaltar las mejores correlaciones de mayor a menor intensidad. Negro es el color de los $R^2 \geq 0.99$ denominados *correlaciones por excelencia*, gris oscuro a los $0.99 < R^2 \leq 0.98$ denominados *correlaciones buenas*, gris base a los $0.98 < R^2 \leq 0.90$ denominados *correlaciones aceptables*, gris claro a los $0.90 < R^2 \leq 0.83$ denominados *correlaciones regulares* y sin color a los $R^2 < 0.83$ denominados *correlaciones malas*.

Las correlaciones Ni-Cr en dosificaciones altas de MO presentaron un R^2 excelente, pero se va perdiendo con la disminución de la dosificación. Esto se da ya que Cr-Ni siguen el mismo modelo cinético de adsorción. Se puede suponer que la adsorción de estos metales en la MO va actuar igual, es decir la MO no va a distinguir entre el contaminante Cr y Ni en el proceso de adsorción. A su vez, las correlaciones Ni-Cu para dosificaciones altas también presentan un R^2 excelente y también disminuye a menores dosificaciones. Esto podría darse por un

Tabla 4. Coeficientes de determinación (R^2) para el mejor ajuste de los modelos a partir de los datos experimentales variando la dosis de adsorbente 1, 0.5 y 0.25 g de moringa.

	1.00 g MO	0.50 g MO	0.25 g MO
Ni	0.986	0.996	0.996
	<i>Langmuir</i>		
Cu	0.985	0.990	0.959
	<i>Freundlich</i>		
Cr	0.986	0.8648	0.920
	<i>Langmuir</i>		<i>Dubin- Radushkevich</i>

Conclusiones y Recomendaciones

El aporte de esta investigación es proporcionar evidencias del comportamiento de adsorción en tres metales sobre moringa oleífera como adsorbente. Los criterios se basaron en la concentración inicial del contaminante, la cantidad de dosificación de adsorbente y el tiempo de contacto, principalmente. En general, el contaminante con mayor facilidad de adsorción resultó ser el Ni, seguido por el Cu y Cr, cuyos rangos de remoción son: 60-78%, %, 48-52% y-10-33%, respectivamente. Se recomienda un estudio a mayor profundidad de otros parámetros que pueden influenciar de manera relevante la capacidad de adsorción de este material biológico, como es el tamaño de partícula y el pH. En términos generales, estos estudios sugieren reducir el tamaño de partícula y garantizar una mejor homogeneización con el fin de obtener mayores remociones. La influencia del pH, es de gran impacto para la cinética de adsorción, ya que afecta a la química de las soluciones de los metales, la actividad de los grupos funcionales del adsorbente y la competencia de los iones metálicos. Se pudo intuir su importancia ya que al trabajar con sales para las soluciones de Cu y Ni los resultados fueron más favorables que los de Cr donde se trabajó con una solución al 2% de ácido nítrico, lo que es equivalente a un pH=1.34.

A su vez, se recomienda un estudio específico del proceso de lavado de la MO, ya que no solo limpia las impurezas superficiales, sino que ayuda a extraer el aceite contenido en la moringa, liberando así los poros responsables del mecanismo de adsorción. Asimismo, estudios de:

- i) regeneración de MO,
- ii) su aplicación como coagulante y floculante,
- iii) su aplicación en sistemas de filtración,
- iv) análisis detallado con agua sintética multicomponente y provenientes de fuentes reales, que contienen otros contaminantes emergentes y no emergentes, y
- v) su caracterización como material, son parte de proyectos actuales y futuros dentro del Grupo de Investigación de Contaminantes, Análisis & Simulación en

Ingeniería dentro del Departamento de Ingeniería Química. Estos estudios son promisorios ya que involucra la aplicación de nuevas tecnologías amigables con el medio ambiente pueden ser incorporados en plantas de potabilización, en las futuras plantas de tratamiento de aguas residuales del Distrito Metropolitano de Quito, y en cualquier planta de tratamiento de agua residual o industrial.

Agradecimientos

Esta investigación fue financiada mediante el Collaboration Grant 2015 de la Universidad San Francisco de Quito-USFQ. Los autores agradecen además al Laboratorio de Energías Alternativas-LADEA por el uso de sus instalaciones para la ejecución de varios experimentos.

Referencias

- [1] Folkard, G & Sutherland, J. (1996). Moringa oleifera un arbol con enormes potenciales. Avances de investigación, Ingeniería de la Universidad de Leicester.Road LET 7 RH.
- [2] Martín, C., Martín, G., García, A., Teresa Fernández, Ena Hernández & Jürgen Puls. (2013). Potenciales aplicaciones de Moringa oleifera. Una revisión crítica. Pastos y Forrajes, Vol. 36, No. 2, abril-junio, 137-149.
- [3] N. Ahalya, T.V. Ramachandra & R.D. Kanamadi. (13 de diciembre de 2003). Biosorption of Heavy Metals. Research Journal of Chemistry and Environment. Obtained de Research Journal of Chemistry and Environment:<http://wgbis.ces.iisc.ernet.in/energy/water/paper/biosorption/biosorption.htm>
- [4] Sanchiz, M. (junio de 2010). Eliminación de los metales pesados en aguas mediante bioadsorción. Evaluación de materiales y modelación del proceso. Servei de Publicacions: Universita de València. Obtenido de <http://www.tdx.cat/bitstream/handle/10803/52130/izquierdo.pdf;jsessionid=03D046000F896478A172038929766147.tdx1?sequence=1>
- [5] Volesky, B. (2001). Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century. San Francisco: Hidrometallurgy. Department of Chemical Engineering, McGill University, 3610 University Street, Montreal, Quebec, Canada H3A 2B2.
- [6] Ochoa, S. H. (2001). Adsorción. Planta piloto de fermentación. UNAM. Obtenido de sgpwe.izt.uam.mx/files/users/uami/sho/Adsorcion.pdf
- [7] Ferrer, J. C. (2002). Diseño de reactores heterogéneos (págs. 1-44). Servicio de publicaciones Alicante: Universidad de Alicante.
- [8] Matouq, M., Jildeh, N., Qtaishat, M., Hindiyeh, M., & Al Syouf, M. Q. (2015). The adsorption kinetics and modeling for heavy metals removal from wastewater by Moringa pods. Journal of Environmental Chemical Engineering, 3(2), 775–784. <http://doi.org/10.1016/j.jece.2015.03.027>

- [9] García-Fayos, B., Arnal Arnal, J., Alandía, S. (2012). Estudio de la descontaminación de efluentes líquidos con elevadas concentraciones de metales pesados. Valencia: Congreso Internacional de Ingeniería de Proyectos.
- [10] Carvalho, R. (2016). Modificación química superficial de carbones mesoporosos activados. Aplicaciones en catálisis y adsorción. Publicaciones: Universidad de Extremadura.
- [11] Cabrera, F. (1975). Estudio de las isothermas de adsorción de aniones de ortofosfato por oxidos metálicos existentes en la naturaleza. Sevilla: Universidad de Sevilla publicaciones. URL: digital.csic.es/bitstream/10261/.../Estudio%20de%20la%20adsorción.pdf
- [12] Martin, J. (1990). Adsorción física de gases y vapores por carbones. Publicaciones de la Universidad de Alicante ISBN: 84-86809-33-9.
- [13] Pinzon-Bedoya, M & Vera Villamizar. (2009). Kinetic modeling biosorption of Cr (III) using orange shell. Dyna rev.fac.nac.minas. vol.76, n.160, pp.95-106. ISSN 0012-7353. Obtenido de <http://www.scielo.org.co/pdf/dyna/v76n160/a09v76n160.pdf>
- [14] El comercio. (2012). Cuatro ríos soportan la descarga de las aguas residuales de Quito. I.
- [15] EPMAPS. (16 de enero de 2016). Agua Quito. URL: <http://www.aguaquito.gob.ec/descontaminacion-de-rios-del-dmq/programa-para-la-descontaminacion-de-los-rios-de-quito>
- [16] Freundlich, H. M. F. (1906). Over the adsorption in solution. Journal of Physical Chemistry, 57: 385470. 33.
- [17] HPLC, UHPLC. (2014). Adsorption, Absorption and Desorption What's the Difference? chromatographytoday.com/, 1-3.
- [18] Langmuir I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. Journal of American Chemical Society, 40: 1361-1403.
- [19] López, M. (20 de abril de 2007). Avicultura. URL: <https://www.engormix.com/MA-avicultura/manejo/articulos/tratamiento-biologico-aguas-residuales-t1481/124-p0.htm>
- [20] Mayorga, I. F. (18 de Enero de 2016). Plantas de tratamiento de aguas. (J. Cahuasqui, Entrevistador)

