

Adsorción de hierro sobre residuos de la industrialización de la *Moringa oleífera*

Iron adsorption on waste from the industrialization of *Moringa oleífera*

Presentación: 4 y 5 de octubre de 2022

Doctorando/a:

Camila Torre

Universidad Tecnológica Nacional – Facultad Regional Buenos Aires - Argentina
camimtorre@gmail.com

Director/a:

Natalia Piol

Codirector/a:

Jorge de Celis

Resumen

“El Moringuero”, empresa radicada en Misiones-Argentina, se dedica a la producción de alimentos y cosméticos a partir de la planta *Moringa oleífera*, produciendo gran cantidad de residuos lignocelulósicos. El hierro es un metal abundante en la naturaleza y es un contaminante común en aguas subterráneas y superficiales. Los procesos de adsorción son una alternativa de bajo costo para remover hierro del agua. En este trabajo se evaluó el comportamiento de un residuo agroindustrial, cascarilla de semilla de *Moringa*, como adsorbente de hierro. Se realizó la curva de dosaje y el equilibrio de adsorción, obteniéndose que la mejor relación adsorbato-adsorbente se produce cuando la masa de cascarilla es de 300mg. Se evaluaron los modelos isotérmicos de Langmuir y Freundlich, siendo el primero el que mejor correlación presentó. Se concluyó que la implementación de cascarilla de *Moringa* como material adsorbente es potencialmente una solución sostenible para la remoción de hierro en solución.

Palabras clave: Hierro, *Moringa oleífera*, Cascarilla de semilla, Adsorción.

Abstract

"El Moringuero", a company based in Misiones-Argentina, is dedicated to the production of food and cosmetics from the *Moringa oleífera* plant, producing a large amount of lignocellulosic waste. Iron is an abundant metal in nature and is a common contaminant in groundwater and surface water. Adsorption processes are a low cost alternative to remove iron from water. In this work, the behavior of an agroindustrial residue, Moringa seed husk, as an iron adsorbent was evaluated. The dosage curve and adsorption equilibrium were performed, obtaining that the best adsorbate-adsorbent ratio occurs when the husk mass is 300mg. The isothermal models of Langmuir and Freundlich were evaluated, being the first the one that presented the best correlation. It was concluded that the implementation of Moringa husk as adsorbent material is potentially a sustainable solution for the removal of iron in solution.

Keywords: Iron, Moringa oleifera, Seed hulls, Adsorption.

Introducción

La *Moringa oleifera*, es una planta arbustiva originaria de la India, resistente, que crece rápidamente, requiere poca atención hortícola y es famosa por sus numerosas características nutricionales y medicinales. En Argentina, el consumo de hojas de *Moringa oleifera* para infusiones fue aprobado por el Código Alimentario Argentino en 2019 (Benitez et al., 2016). “El Moringuero” es una empresa radicada en la provincia de Misiones-Argentina que se dedica a la producción de alimentos y cosméticos naturales a partir de Moringa. La empresa genera 410kg de residuos por cada 500kg de hojas frescas y 17700kg de desechos por cada 1000kg de hojas secas producidas. Los productores de la empresa han planteado la problemática que presentan como consecuencia de la gran cantidad de residuos lignocelulósicos que disponen y la dificultad de su disposición final.

El hierro es un metal de transición que presenta dos estados de oxidación (Fe^{+2} y Fe^{+3}), siendo el estado de oxidación +3 el más estable químicamente en la naturaleza. El hierro es el cuarto elemento más abundante en la corteza terrestre y es uno de los minerales más abundantes, lo que lo convierte en un contaminante común en aguas subterráneas y superficiales (Kwakye-Awuah et al., 2019). Este puede darle al agua un sabor, olor y color indeseable causando manchas rojizos-cafés en ropas, utensilios, plásticos, etc. Es importante considerar que su presencia, además de problemas estéticos y de salud, ocasiona problemas de operación y mantenimiento en los sistemas de abastecimiento y distribución del agua (Mcfarland & Dozier, 1914). El contenido de hierro de las aguas subterráneas varía entre concentraciones inferiores a los 0,01ppm hasta los 500ppm (Ramirez Ortega & San José Arango, 2001) siendo el valor permitido por el Código Alimentario Argentino 0,3ppm (ANMAT, 2021). En la región centro-oeste de la provincia del Chaco el 60% de la población consume agua de perforaciones, pozos, represas naturales y artificiales, dado que carecen de acceso de agua de red. Esto representa un problema, ya que estudios realizados en aguas subterráneas del Chaco revelan que el valor medio de hierro es de $0,44 \text{ mg.L}^{-1}$ en un intervalo comprendido entre $0,02$ y $1,62 \text{ mg.L}^{-1}$. Además, el mismo estudio revela la existencia de una moderada correlación positiva entre los metales de hierro y arsénico, lo que podría indicar que la concentración de arsénico en los pozos está regulada por fenómenos adsorción-desorción sobre los óxidos y oxi-hidróxidos de hierro, responsables de la solubilización o retención del arsénico (Blanes & Gimz, 2006).

La tecnología más aplicada para la eliminación de este metal suele ser una combinación de oxidación, precipitación y filtración utilizando una variedad de agentes oxidantes como oxígeno, cloro, permanganato de potasio, dióxido de cloro y ozono (I, 2021). Es fundamental buscar otras alternativas de bajo costo que permitan remover este contaminante. Dentro de estos tratamientos se destacan los procesos de adsorción ya que son efectivos para remover contaminantes orgánicos e inorgánicos, presentes en bajas concentraciones de aguas industriales, subterráneas y residuales por su fácil manejo y su capacidad de regeneración (Naja et al., 2010). Fundamentalmente aquellos procesos que implementan adsorbentes naturales como son los materiales vegetales y desechos de la industria alimentaria y agrícola, ya que pueden considerarse como adsorbentes de bajo costo que requieren poco procesamiento (Mohamed CHIBAN, 2012).

En el presente trabajo se evaluó el comportamiento de un residuo agroindustrial, cascarilla de semilla de *Moringa oleifera*, como adsorbente de hierro. Para ello se realizó la curva de dosaje y se estudió el equilibrio de adsorción. Luego, los parámetros de ajuste de los modelos isotérmicos de Langmuir y Freundlich fueron obtenidos para cada sistema.

Desarrollo

Preparación del material adsorbente

Se utiliza como material adsorbente las cascarillas de semilla de *Moringa oleifera* (CS). Debido a su carácter de desecho, esta se encuentra sucia con restos de tierras y otros materiales que afectan a sus propiedades adsorbentes.

A demás, al entrar en contacto con agua liberan color indeseable, por lo que es fundamental su pretratamiento antes de someterlos a los procesos de adsorción.

En primera instancia las cascarillas fueron clasificadas por tamaño entre 0,850mm y 0,500mm con tamiz malla N° 20 (Macotest) y tamiz malla N° 35 (Zonytest) y caracterizadas según se detalla en trabajos realizados anteriormente (D & Celis, 2021). La fracción seleccionada fue sometida a lavados consecutivos con agua a temperatura ambiente y con agua hirviendo, hasta la reducción de color tal como se mostró en trabajos previos (D & Celis, 2021). Luego el material fue secado durante 24 hs en estufa a 60°C.

Preparación de soluciones de trabajo

Se preparó una solución madre de 1000ppm de hierro utilizando agua destilada y cloruro férrico hexahidratado p.a., marca Biopack, sin tratamiento previo. A partir de esta solución se prepararon las diluciones adecuadas para realizar los diferentes ensayos y para la curva de calibración. En este último caso se prepararon soluciones en el rango de 0,4 a 5mgL⁻¹ y las concentraciones fueron determinadas según la técnica 3500 – Fe (Rodger B. Baird, Andrew D. Eaton, 2018). Las determinaciones se realizaron con un equipo UV/VIS Spectrometer Lambda 365+ PerkinElmer.

Curva de Dosaje y Equilibrio de Adsorción

Para obtener la curva de dosaje se evaluó la variación de la concentración de hierro al entrar en contacto con diferentes masas de material adsorbente. Para ello se realizaron ensayos por triplicado, donde se trataron 50ml de solución de hierro de 20mgL⁻¹ con diferente cantidad de adsorbente (entre 100 y 1500 mg). Las muestras se agitaron con un agitador orbital a 200rpm, temperatura ambiente (T= 20±2 °C) y pH= 6,5±0,2 de la muestra durante 24 horas hasta alcanzar el equilibrio. Finalizado el tiempo, se determinó la concentración de hierro en el equilibrio de las soluciones sobrenadantes.

Una vez determinadas la concentración inicial y las concentraciones de equilibrio se calculó el % de remoción según la ecuación (1) (Sharma & Tiwari, 2016) y se realizó la curva de dosaje.

$$\%Remoción = \frac{C_i - C_e}{C_i} \cdot 100 \quad (1)$$

Donde, C_i es la concentración inicial y C_e son las concentraciones de equilibrio de cada una de las muestras.

Para obtener la curva de equilibrio se evaluó la variación de la concentración de hierro al entrar en contacto con diferentes concentraciones de analito. Para ello se realizaron ensayos por triplicado, donde se trataron 50mL de diferentes concentraciones de solución de hierro (10mgL⁻¹ - 50 mgL⁻¹) con 250mg de cascarilla. Las muestras se agitaron con un agitador orbital a 200rpm durante 24 horas hasta alcanzar el equilibrio. Finalizado el tiempo, se determinó la concentración de hierro del sobrenadante en el equilibrio.

Para la curva de equilibrio se graficó capacidad de adsorción vs concentración de hierro en solución luego de establecido el equilibrio (Sharma & Tiwari, 2016). La capacidad de adsorción, que es la masa de hierro adsorbido en función de la masa de adsorbente (q_e), está dada por la ecuación (2):

$$q_e = \frac{(C_i - C_e) \cdot V}{m_{ads}} \quad (2)$$

Donde, V , es el volumen de solución que se pone en contacto con el material adsorbente y m_{ads} , es la masa de material adsorbente.

Para intentar establecer algunas características del proceso de adsorción que se da entre la cascarilla de semilla y el hierro, se ajustaron los modelos de Langmuir y Freundlich a los datos experimentales, para obtener los parámetros característicos.

La ecuación propuesta por Langmuir involucra adsorción química y física y puede usarse para describir las condiciones de equilibrio para diferentes sistemas adsorbato/adsorbente (Langmuir, 1918). La ecuación linealizada de Langmuir viene dada por la ecuación (3):

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b \cdot Q_m} + \frac{C_e}{Q_m} \quad (3)$$

Donde, q_e , es la cantidad de hierro adsorbido por g de adsorbente (mol/g); Q_m , es la capacidad de adsorción de la monocapa (mol/g); b , contante de proporcionalidad en Langmuir.

El modelo de Freundlich (ecuación 4) asume que la adsorción debería ser un proceso puramente físico sin cambios en la configuración de las moléculas (Freundlich, 1960). La ecuación linealizada de Freundlich está dada por la ecuación (4):

$$\ln q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln C_f \quad (4)$$

Donde, k_f y n , contante de proporcionalidad de Freundlich.

Resultados

Curva de Dosaje y Equilibrio de Adsorción

En el figura N°1 se muestra simultáneamente la curva de dosaje para el hierro con el adsorbente de cascarilla de semilla de *Moringa oleífera* (curva negra) y la curva de q_e vs. masa de adsorbente (curva azul). El análisis de la figura arrojó que, bajo las condiciones de trabajo establecidas previamente, la mejor relación adsorbato-adsorbente se da a los 300mg de adsorbente (punto en donde interceptan ambas curvas). En ese punto se puede decir que hay una buena remoción de hierro, cercana al 90%, y una alta capacidad de adsorción. En ambos casos es un resultado deseable ya que las concentraciones de las soluciones remanentes quedan en el rango de medición de la técnica utilizada (solución operativa) y la capacidad de adsorción es la máxima con la mínima cantidad de adsorbente posible. A continuación, se presenta la figura N° 2, en donde se graficaron los resultados que corresponden a la curva de equilibrio, de la forma de esta curva podría inferirse que el tipo de proceso de adsorción que se da, sería característico de una quimisorción. Es de esperar este resultado ya que se trata de un material lignocelulósico que presenta grupos funcionales oxhidrilo, carbonilo, carboxilo, amino, que como tienen alta densidad de carga negativa, podrían intervenir en la complejación de los iones Fe^{3+} sobre la superficie del adsorbente (Saralegui et al., 2022).

A continuación, se presentan los ajustes lineales de los modelos isotérmicos utilizados para establecer el tipo de proceso de adsorción que se da entre el hierro y la cascarilla de moringa, el modelo de Langmuir en la figura N°3 (a) y el modelo de Freundlich en la figura N°3 (b).

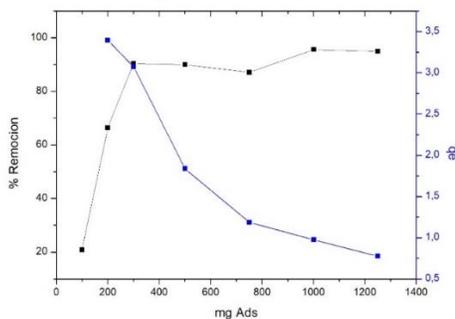


Figura 1: Curva de dosaje

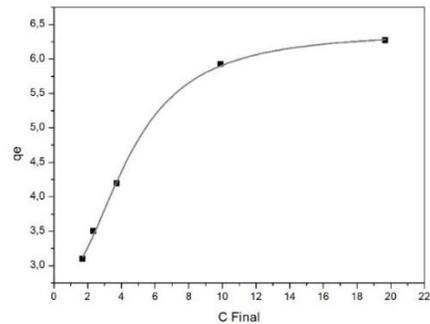


Figura 2: Curva de Equilibrio

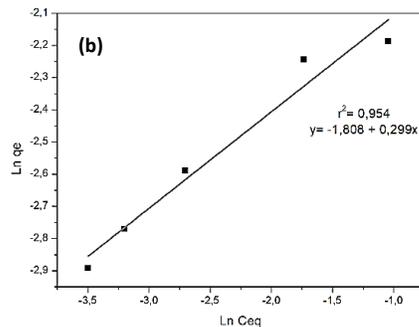
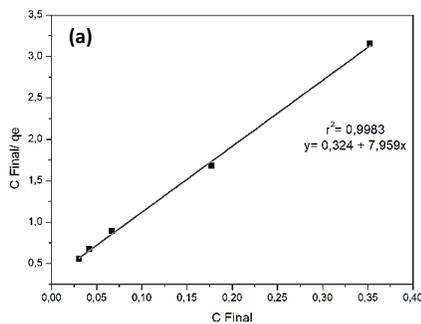


Figura 3: Modelos linealizados de (a) Langmuir, (b) Freundlich

En la tabla 1 se resumen los resultados obtenidos para los parámetros ajustados de cada modelo y el coeficiente de correlación correspondiente. Se puede observar que el modelo de Langmuir tiene mejor correlación.

Modelo	R ²	Q _m mol Fe/g CS	K _F K _L	n
Langmuir	0,998	2,3.10 ⁻⁶	24,565	-
Freundlich	0,954	-	0,164	3,344

Tabla 1: Resumen isotermas de adsorción

Por su parte, otros autores que trabajaron con cáscara de naranja agria bajo condiciones similares encontraron %Remoción cercanos al 90% (Leon et al., 2016). Tapia evaluó el efecto del carbón activado, a partir de la cáscara de cacao, en la adsorción del hierro presente en agua para consumo humano y obtuvo remociones del 96% (Tapia Gómez, 2020). Mohamed Abata et. al. evaluaron la adsorción de Pb(II), Cd(II), Ni(II) y Co(II) de forma individual sobre residuos de Moringa oleifera y obtubieron que el modelo de adsorción que mejor representaba a cada uno de los sistemas es el de Langmuir con una correlación de 0,99 en cada caso, a demás, la capacidad de adsorción de la monocapa (Q_m) es de 6,4.10⁻⁵mol de Pb por g de moringa, 4,4.10⁻⁵mol de Pb por g de moringa, 6,8.10⁻⁵mol de Ni por g de moringa y 2,7.10⁻⁴ mol de Co por g de moringa (Abatal et al., 2021), siendo en todos los casos Q_m superiores a los obtenidos en este estudio.

Conclusiones

Al evaluar el comportamiento de la cascarilla de semilla de *Moringa oleifera* como adsorbente, se podría concluir que es potencialmente una solución sostenible para la remoción de hierro en solución ya que es un material de bajo costo, amigable con el ambiente y además podría darse un uso al residuo de industrias generadoras.

La curva de dosaje, la cual arroja que bajo las condiciones de trabajo, la mejor relación adsorbente-adsorbato se da cuando la masa de adsorbente es 300mg. Esto permitió una remoción hierro próxima al 90%. Además, este análisis permitirá realizar posteriores estudios para evaluar la cinética del proceso adsortivo.

El análisis de los gráficos de equilibrio muestra que el mecanismo de adsorción podría ser representado por el modelo isotérmico de Langmuir al ser el que mejor se ajusta los datos obtenidos.

Este trabajo tiene varias perspectivas a futuro, entre ellas el hecho de generar un material natural que tiene la capacidad de adsorber hierro permitiría, además, evaluar la capacidad de retener arsénico sobre la cascarilla de semilla de *Moringa oleifera* saturada con hierro.

Referencias

- Abatal, M., Olguin, M. T., Anastopoulos, I., Giannakoudakis, D. A., Lima, E. C., Vargas, J., & Aguilar, C. (2021). Comparison of heavy metals removal from aqueous solution by Moringa oleifera leaves and seeds. *Coatings*, 11(5). <https://doi.org/10.3390/coatings11050508>
- ANMAT. (2021). CAPÍTULO XII Artículos: 982 al 1079- BEBIDAS HÍDRICAS, AGUA Y AGUA GASIFICADA AGUA POTABLE. *Código Alimentario Argentino*, 0–12.
- Benitez, J. B., Fortunato, H., & Itati, N. (2016). Grupo ad Hoc Moringa oleifera. *Red de Seguridad Alimentaria*, 12(21), 1–36.
- Blanes, P. S., & Gimz, M. (2006). Evaluación de los niveles de hierro y arsco en aguas naturales subterras de la región centro-Oeste de la Provincia del Chaco - Argentina. In *Informacion Tecnologica* (Vol. 17, Issue 3, pp. 5–17). <https://doi.org/10.4067/s0718-07642006000300002>
- D, M., & Celis, D. (2021). UNA ALTERNATIVA SOSTENIBLE PARA LA DISPOSICIÓN DE RESIDUOS DE PRODUCCIÓN DE *Moringa oleifera*.
- Freundlich, H. (1960). *Adsorption in solutions (in German: die adsorption in losungen)*. (pp. 385–470).
- I, J. R. G. (2021). *Dialnet-EstudioDeLosProcesosDeRemocionDeHierroYManganesoEn-8094613*. 6(9), 1384–1407. <https://doi.org/10.23857/pc.v6i9.3118>
- Kwakye-Awuah, B., Sefa-Ntiri, B., Von-Kiti, E., Nkrumah, I., & Williams, C. (2019). Adsorptive removal of iron and manganese from groundwater samples in Ghana by zeolite y synthesized from bauxite and kaolin. *Water (Switzerland)*, 11(9). <https://doi.org/10.3390/w11091912>

- Langmuir, I. (1918). The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Mica. *Journal of the American Chemical Society*, 40(9), 1361–1403. <https://doi.org/10.1021/ja01269a066>
- Leon, J. E. S., Arzamendia, A. R., & Ayala, M. J. (2016). Remoción de Hierro y Plomo en aguas Residuales por Bioadsorción de la Cáscara de Naranja Agria. *Revista Sobre Estudios e Investigaciones Del Saber Académico*, 69–75.
- Mcfarland, M. L., & Dozier, M. C. (1914). Problemas del agua: el hierro y el manganeso. *El Sistema Universitario Texas A&M*, 1–6. <https://texaswater.tamu.edu/resources/factsheets/l5451sironandman.pdf>
- Mohamed CHIBAN. (2012). Application of low-cost adsorbents for arsenic removal: A review. *Journal of Environmental Chemistry and Ecotoxicology*, 4(5), 91–102. <https://doi.org/10.5897/jece11.013>
- Naja, G., Murphy, V., & Volesky, B. (2010). Biosorption, Metals. *Encyclopedia of Industrial Biotechnology*, 1–29.
- Ramirez Ortega, A., & San José Arango, C. (2001). El Hierro En La Naturaleza. In *Anales de la Real Academia de Doctores* (Vol. 5, pp. 331–341).
- Rodger B. Baird, Andrew D. Eaton, E. W. R. (2018). Standard Methods for The Examination Of Water and Wastewater. *American Public Health Association*, 1–1545.
- Saralegui, A. B., Piol, M. N., Willson, V., Caracciolo, N., Vázquez, C., & Boeykens, S. P. (2022). Lignocellulosic Waste as Adsorbent for Water Pollutants A Step towards Sustainability and Circular Economy. In *Bioremediation of Toxic Metal(loid)s* (pp. 168–182).
- Sharma, S., & Tiwari, D. P. (2016). *Model-fitting approach for methylene blue dye adsorption on Camelina and Sapindus seeds-derived adsorbents*. <https://doi.org/10.1177/0263617416674949>
- Tapia Gómez, L. O. (2020). *Efecto del carbón activado, a partir de la cáscara de "Cacao"(Theobroma cacao), en la adsorción del hierro presente en agua para consumo humano, distrito de Yantaló–Moyobamba*.