

REMOCIÓN DE COBRE (II) EN SISTEMAS ACUOSOS USANDO CÁPSULAS DE MORINGA *OLEIFERA*: INFLUENCIA DEL pH

M. Rodríguez^{a*}, S. Flores^a, M. Rangel^a, A. Argotte^b

^a Centro de Ecología, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, Miranda, Venezuela.

^b Unidad de Microscopía Electrónica, Centro de Química, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, Miranda, Venezuela.

*Autor de Correspondencia, E-mail: rodrigsmj@gmail.com, teléfono: +58 212 5041462

Recibido: Noviembre 2015. Aprobado: Mayo 2016.

Publicado: Mayo 2016.

RESUMEN

Actualmente, la contaminación de las aguas por metales pesados se ha convertido en un problema ambiental mundial. Recientemente, la bioadsorción ha sido propuesta como un procedimiento de tratamiento alternativo. Por otra parte, la valorización de los residuos agroindustriales para la producción de nuevos materiales es de gran interés. En este sentido, el objetivo del presente estudio es realizar una caracterización química de las cápsulas de moringa *oleifera* y su posterior estudio como bioadsorbente para remoción de cobre (II) en sistemas acuosos. Las cápsulas usadas fueron recolectadas en Guárico, Venezuela. Después de secadas, pulverizadas y tamizadas a un tamaño de partícula de 595 μm fueron caracterizadas mediante microscopía electrónica de barrido (MEB), espectroscopía infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR) y punto de carga cero (pH_{PZC}). El potencial de las cápsulas de moringa para la remoción de cobre fue probado bajo diferentes condiciones de pH (2.0 a 10.0), biomasa (0.5 g), concentración del metal (8.0 mg/L), tiempo de contacto (120 min) y volumen de solución (25 ml). La concentración residual del metal fue medida por espectrofotometría de absorción atómica. (AAS). Los resultados mostraron que este biomaterial posee grupos funcionales y un perfil morfológico adecuado para la retención de iones metálicos. Adicionalmente, presenta un punto de carga cero de 6. La remoción óptima de cobre fue alcanzada a pH 7(71%). Finalmente, las cápsulas de moringa poseen características prometedoras para aplicaciones en remediación de Cu (II) desde aguas contaminadas a bajo costo, fácil adquisición, eficiente, amigable al ambiente y a pH relativamente neutros.

Palabras Claves: cápsulas, Moringa *oleifera*, bioadsorbente, cobre.

REMOVAL OF COPPER (II) FROM AQUEOUS SYSTEMS USING MORINGA OLEIFERA PODS: pH INFLUENCE

ABSTRACT

Nowadays, contamination of water by heavy metals has become a world-wide environmental problem. Recently, bioadsorption has been proposed as an alternative treatment procedure. Moreover, enhancement of agro-industrial waste as raw material for the production of new material is the great interest. In this sense, the aim of this study is to perform a chemical characterization of moringa *oleifera* pods and subsequent study as bioadsorbent for removal of copper (II) from aqueous systems. The pods used were collected from Guárico, Venezuela. After dried, ground and sieved to a particle size of 595 μm , were characterized by scanning electron microscopy (MEB), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and point of zero charge (pH_{PZC}). The potential of moringa pods for copper removal was tested under different pH conditions (2.0 to 10.0), biomass (0.5 g), metal concentration (8.0 mg/L), contact time (120 min) and volume of solution (25 ml). The residual metal concentration was measured by atomic absorption spectrophotometry (AAS). The results showed that this biomaterial containing functional groups and adequate morphological profile for the retention of metal ions. Additionally, present a point of zero charge of 6. The optimal copper removal can be achieved at pH 7 (71%). According to achieved results, moringa pods have promising characteristics for applications Cu (II) remediation from contaminated waters at low cost, easy acquisition, eco- friendly and relatively neutral pH.

Keywords: pods, moringa oleífera, bioadsorbent, copper.

INTRODUCCION

Hoy en día, la contaminación de las aguas por metales pesados tóxicos procedentes de los efluentes industriales es un problema ambiental a nivel mundial [1]. En particular, el cobre (Cu) es ampliamente utilizado en minería, galvanoplastia, electrónica, electricidad, producción de hierro y acero, industria de la fotografía e imprenta y acabado de metales, entre otros [2]. El cobre, también es vital para muchos sistemas biológicos, sin embargo, en concentraciones elevadas es considerado como tóxico a la salud y puede conducir a varias enfermedades y desordenes tales como debilidad, letargo, anorexia, daños en el tracto gastrointestinal, daño al hígado, insomnio y la enfermedad de Wilson [3-5]. Por lo tanto, la Ley de Agua Potable Segura (Safe Drinking Water Act) y la Agencia de Protección Ambiental (EPA) han fijado límites permisibles de cobre en agua potable de 1,3 mg/L [6,7]. Diversos métodos fisicoquímicos han sido empleados para la remoción de metales pesados en sistemas acuosos, incluyendo precipitación química, ósmosis inversa, intercambio iónico, electrocoagulación, flotación, tratamiento electroquímico y procesos de membrana, entre otros [8-14]. Sin embargo, estas tecnologías tienen limitaciones, tales como el uso de reactivos tóxicos, alto costo operativo e ineficaces especialmente cuando la concentración de metales es muy baja [15]. Recientemente, la bioadsorción, captación pasiva de tóxicos por materiales biológicos, ha sido propuesta como un procedimiento de tratamiento alternativo, competitivo, efectivo y de bajo costo [16]. En este sentido, los estudios de investigación en torno a la moringa *oleifera* se han centrado en estudiar su potencial para revolver esta problemática medioambiental.

La Moringa *Oleifera*, perteneciente a la familia Moringaceae, es una planta originaria del noroeste de la India [17]. Actualmente su cultivo se ha extendido en gran parte del mundo, especialmente en los países de Latinoamérica como Nicaragua, Guatemala, Cuba,

Colombia y Venezuela [18]. Esta especie es reconocida y utilizada por su alto valor nutricional y múltiples propiedades 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 [19]. Actualmente, varios investigadores han reportado el empleo de las semillas de moringa como bioadsorbente en la remoción de diferentes metales pesados tales como níquel [20,21], cadmio[22], manganeso[23], plata[24], cobre, cromo, plomo y zinc[25].

Por otra parte los residuos agroindustriales son un gran problema ambiental, ya que representan un importante desecho de una gran variedad de industrias, principalmente les del sector alimenticio. Generalmente estos residuos son vertidos al ambiente, lo que conlleva a la contaminación principalmente de los cuerpos de agua y suelos. Algunos usos dados a este tipo de residuos es utilizarlos como alimento para ganado. Sin embargo esta estrategia resuelve de manera parcial el problema, ya que el volumen en que son generados estos desechos es mayor que el de su demanda como alimento [26]. En este sentido, la valorización de los residuos agroindustriales como materia prima en la producción de nuevos materiales, es de gran interés. Recientemente, se ha reportado el empleo de la concha de coco [27], pulpa de remolacha [28], cascarilla de trigo [29], cascarilla de arroz [30] y la cáscara de naranja [31], entre otros, como adsorbentes para la remoción de cobre (II) en soluciones acuosas. Respecto al estudio de las cápsulas o vainas de moringa como bioadsorbentes de contaminantes, existen muy pocos trabajos en la literatura.

El objetivo del presente estudio está orientado principalmente a realizar una caracterización de las cápsulas de Moringa *oleifera*, las cuales representan un residuo agroindustrial a gran escala en diferentes

regiones de Venezuela y evaluar su potencial como bioadsorbente en la remoción de Cu (II) en sistemas acuosos a diferentes valores de pH.

MATERIALES Y MÉTODOS

Las cápsulas de moringa fueron recolectadas en la “Empresa de Riego Rio Tiznados”, situada en el estado Guárico. Venezuela, donde existen 80 hectáreas productivas de moringa. Fueron secadas en una estufa a 60°C durante 2 horas, posteriormente se sometieron a un proceso de molienda en una licuadora con recipiente de acero inoxidable (FISHER) y finalmente fueron tamizadas con un tamaño de partícula de 30 mesh (595 μm). El polvo fino obtenido fue caracterizado mediante diferentes técnicas. Los grupos funcionales presentes fueron investigados mediante espectroscopía infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR). El espectro FT-IR se realizó en un espectrofotómetro de Transformada de Fourier, Elmer Perkin Spectrum 100 FT-IR Spectrometer, en un rango espectral entre 4000 cm^{-1} y 500 cm^{-1} . La técnica de microscopía electrónica de barrido (MEB) fue empleada para evaluar las características morfológicas de las cápsulas de moringa. Las imágenes MEB se obtuvieron utilizando el microscopio electrónico de barrido modelo Quanta 250 W. El procedimiento para la determinación del punto de carga cero (pH_{pzc}) consistió en agregar 50 mg del adsorbente en 25 mL de una solución de cloruro de potasio (KCl, Fisher Scientific, 99,77%) a concentraciones de 0,05 mol L^{-1} y 0,5 mol L^{-1} con valores de pH en un rango de 2 a 9, los cuales fueron ajustados con soluciones de ácido clorhídrico (HCl 37% (Sigma-Aldrich) e hidróxido de sodio (NaOH, pellets, HiMedia) ambas a 0,1 mol L^{-1} en un pHmetro FISHER ACCUMET modelo 230A. Después de 24 horas de agitación se filtraron mediante la técnica de centrifugación. Los valores de pH finales de las soluciones fueron medidos, resultando en una gráfica que correlaciona la variación del pH final y pH inicial. El

rango de pH donde no se evidencia cambio en el valor de pH final corresponde al pH_{pzc} del material [32].

Todas las soluciones fueron preparadas con agua destilada. Las soluciones usadas en este estudio fueron preparadas a través de diluciones partiendo de una solución estándar de 1000 mg L^{-1} de Cu (II). Soluciones de HNO_3 0,1 mol L^{-1} y NaOH 0,1 mol L^{-1} fueron empleadas para ajustar el pH.

Se realizó el estudio de adsorción de Cu (II) en función del pH (2.0, 4.0, 6.0, 7.0, 8.0 y 10.0). Se llevó a cabo con una concentración inicial de 8 mg L^{-1} , volumen de solución (25 mL), tiempo de contacto (120 min), masa del bioadsorbente (0,50 g) a 200 rpm y 25°C. Todas las muestras fueron agitadas y finalmente filtradas usando papel de filtro Whatman N° 42.

La concentración final de Cu (II) después de la adsorción fue medida directamente por espectroscopia de absorción atómica (AAE), utilizando un equipo modelo 55 AA Agilent Technologies bajo condiciones operativas recomendadas por el manual. El porcentaje de remoción del metal por el bioadsorbente fue determinado de acuerdo a la ecuación $\% \text{ Remoción} = ((C_0 - C_f)/C_0) \times 100$. Donde C_0 (mg L^{-1}) y C_f (mg L^{-1}) corresponden a la concentración inicial y final del ión metálico después de la adsorción respectivamente.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La morfología y los grupos funcionales activos presentes en la superficie de un bioadsorbente desempeñan un rol importante en la eficiencia de los procesos de adsorción de especies metálicas.

Microscopía electrónica de barrido (MEB)

La textura superficial y morfología de las cápsulas de moringa fue evaluada mediante la técnica MEB.

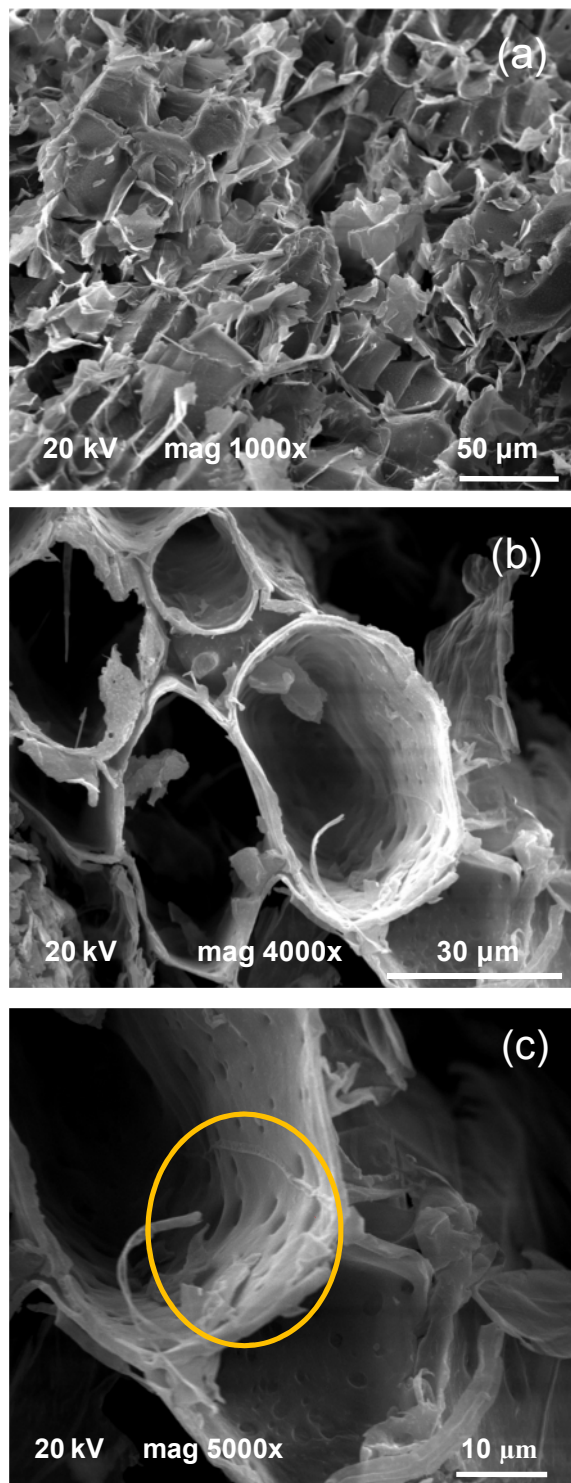


Fig.1. Imágenes MEB para las cápsulas de moringa mostrando una superficie porosa y heterogénea (a), estructuras cilíndricas (b) y poros internos en las cavidades de las estructuras cilíndricas(c).

y heterogénea, lo cual es atribuido a la amplia variedad de componentes presentes en el material (fig. 1a), también puede observarse un aspecto fibroso y la presencia de algunas deformaciones sobre la superficie, de lo cual se puede inferir que este material provee las condiciones para la adsorción de especies metálicas en los intersticios [33]. Una magnificación de la micrografía mostrada en la fig.1 (b), revela claramente la presencia de estructuras cilíndricas irregulares de diferentes diámetros en un rango que oscila entre 19 a 35 μm , los cuales podrían actuar como sitios activos en la adsorción de iones metálicos. Adicionalmente, en la fig.1(c) se aprecia la presencia de pequeños poros en las cavidades de estos canales de aproximadamente de 1,5 μm de diámetro. De acuerdo a los resultados obtenidos mediante esta técnica, se puede deducir que el bioadsorbente ofrece condiciones morfológicas favorables para la adsorción de especies metálicas.

A fin de exponer el efecto de adsorción del ión metálico Cu (II) sobre la superficie de las cápsulas de moringa, la figura 2 ilustra las micrografías obtenidas después de la inmersión del bioadsorbente en una solución acuosa en ausencia del ión metálico (fig.2a) y en presencia de los iones Cu(II) a pH=2(fig.2b) y pH= 7(fig.2c). Es evidente, que no ocurre ningún cambio en la morfología del material en ausencia del ión Cu (II). En contraste, después de la inmersión del bioadsorbente en una solución que contiene iones de Cu (II) se puede observar claramente un cambio progresivo en la superficie con la variación del pH. A valores de pH=2, se observa un ligero cambio en la morfología, con un leve recubrimiento en una pequeña área de la superficie y la presencia de estructuras cilíndricas, en el cual el arreglo pareciese ser un poco más ordenado.

Los resultados obtenidos revelan que este residuo agroindustrial posee una estructura relativamente porosa

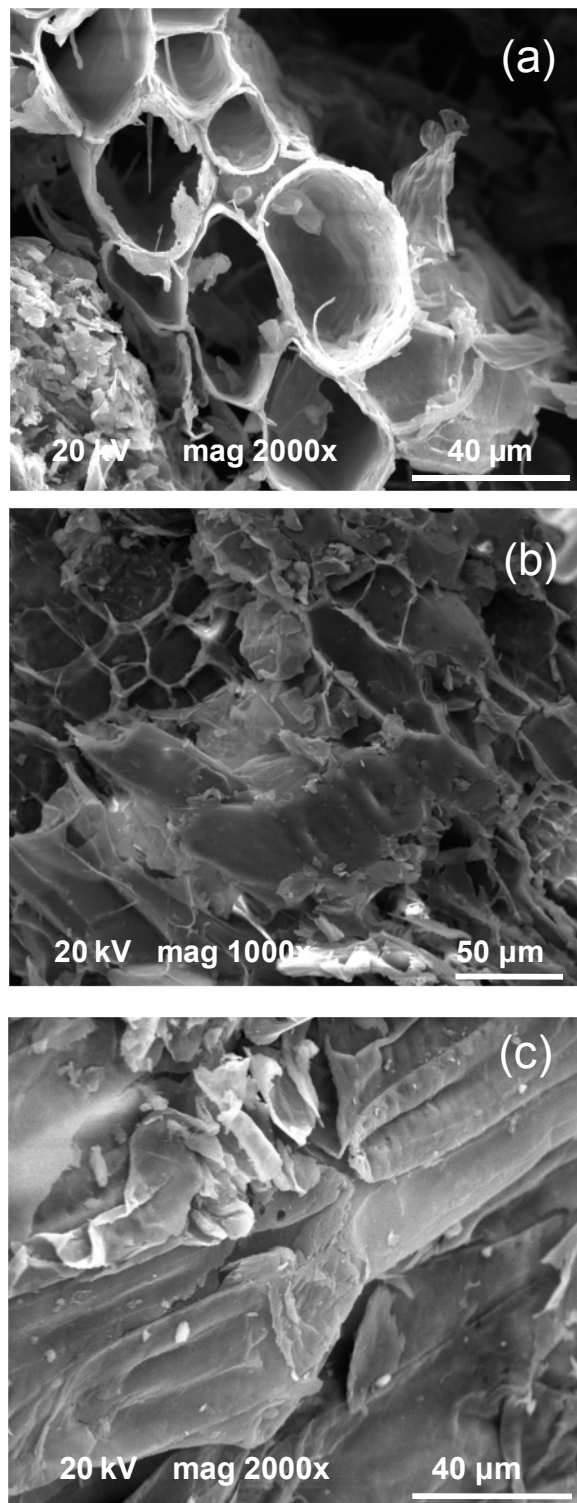


Fig.2. Imágenes MEB para las cápsulas de moringa sumergida en una solución sin en el ion metálico(a) y conteniendo iones de Cu (II) a pH= 2 (b) y pH=7 (c).

Sin embargo, para el caso de la inmersión a un pH=7, se exhibe claramente un cambio total en la superficie del

material, se observa un recubrimiento casi completo de la superficie, en forma heterogénea y con algunas capas laminares sin una dirección definida. Esto es debidamente posiblemente a la deposición de los iones Cu (II) sobre la superficie de las cápsulas de moringa. Estos resultados sugieren que ha ocurrido el proceso de adsorción y que pareciese depender del pH de la solución que contiene los iones metálicos de Cu (II). En este caso, se observa una mayor adsorción a pH=7. La composición elemental fue determinada mediante análisis cuantitativo EDS. En este caso, fueron usadas concentraciones muy bajas de Cu (II), por lo tanto no se observaron picos correspondientes al cobre.

Espectroscopía infrarroja (FT-IR)

Los grupos funcionales activos presentes en la superficie de las cápsulas de moringa fueron determinados mediante FT-IR.

En la figura 3 se muestran los espectros FT-IR para el bioadsorbente antes y después del proceso de adsorción en una solución de Cu (II). En general, se observa perfiles similares con bandas características de materiales lignocelulósicos. Basados en las asignaciones presentadas en la literatura, se observan bandas ubicadas alrededor de 3413 cm^{-1} , las cuales pueden ser atribuidas a las vibraciones de estiramiento de grupos O-H presentes en proteínas, ácidos grasos, carbohidratos (celulosa y hemicelulosa) y lignina[34]. También se puede inferir una contribución en esta región de grupos N-H y C-H que también absorben en esta región del infrarrojo y que se encuentran solapadas con el grupo O-H. Los picos a 2919 cm^{-1} y 2851 cm^{-1} asignados al estiramiento simétrico y asimétrico de grupos C-H correspondientes a los grupos CH_2 presentes en ácidos grasos. Se observa una intensa banda en 1634 cm^{-1} característica de las vibraciones del grupo carbonilo (C=O). Una pequeña banda observada en 1735 cm^{-1} sugiere que el grupo carbonilo puede estar presente en diferentes estructuras. En este caso, la banda

a 1735 cm^{-1} puede estar asociada con los ácidos grasos y la banda a 1634 cm^{-1} con el grupo amida en las proteínas. También se observa alrededor de 1510 cm^{-1} una pequeña interacción la cual puede ser asignada a estiramientos de enlaces C-N y/ o deformación N-H. Así mismo se destaca, una intensa banda alrededor de 1400 cm^{-1} , atribuida a los enlaces N-H presentes en las amidas [35]. La presencia de estas bandas confirma la presencia de proteína en las cápsulas de moringa estudiadas [36]. Los picos observados alrededor de 1108 , 1059 y 1039 cm^{-1} son debidos al estiramiento de enlaces C-O, las cuales son bandas características de celulosa y hemicelulosa presentes en materiales lignocelulósicos. La banda a 1059 cm^{-1} también sugiere la presencia de lignina [37], tales compuestos poseen grupos carbonilos que proveen sitios para la adsorción de iones metálicos [38]. Las diferencias principales entre los dos espectros son: a) un ligero ensanchamiento de la banda ubicada alrededor de 3413 cm^{-1} , lo cual puede ser atribuido a la interacción entre el catión Cu (II) y los grupos hidroxilos y aminos presentes en la superficie del bioadsorbente, b) un ligero desplazamiento de las bandas correspondientes al grupo carbonilo. Este resultado confirma la interacción del ión Cu (II) con los grupos carboxílicos e identificados por diferentes autores como uno de los grupos funcionales responsables del proceso de adsorción de iones metálicos en materiales bioadsorbentes [39], c) la aparición de una pequeña banda alrededor de 1596 cm^{-1} , la cual puede ser asignada a la interacción entre los grupos carboxílicos presentes en el bioadsorbente con el ión metálico d) una acentuada disminución de la banda alrededor de 1400 cm^{-1} , la cual puede ser explicada por la unión del ión Cu(II) con los grupos amidas que adsorben en esta región del espectro, impidiendo la vibración de los mismos. Similares resultados se han encontrado en diversos trabajos [40,41] y e) la aparición de bandas situadas aproximadamente entre 480 y 490 cm^{-1} , atribuidas probablemente a los modos vibracionales Cu-O [35].

Estos cambios observados en los espectros FT-IR sugieren que los grupos hidroxilo, carboxílicos y amidas presentes en las proteínas son los responsables del enlace entre el bioadsorbente y los iones de Cu (II).

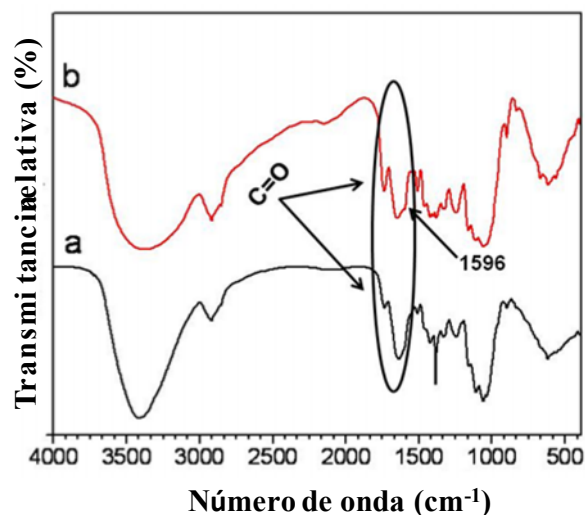


Fig. 3. Espectro FT-IR para las cápsulas de moringa antes (a) y después (b) de la adsorción de Cu (II) a $\text{pH}=7$.

Punto de carga cero (pHpzc.)

A fin de entender el mecanismo involucrado en el proceso de adsorción de los iones Cu (II) sobre el bioadsorbente, es necesario determinar el pHpzc de las cápsulas de moringa. El pHpzc está definido como el pH en que la superficie de un sólido posee una carga neutra. El pH es uno de los parámetros más importantes que afectan el proceso de adsorción. Esta dependencia está estrechamente relacionada con las propiedades ácido-base de los grupos funcionales presentes en la superficie del adsorbente. Los resultados en soluciones de KCl indican que el punto de carga cero (pHpzc) obtenido para las cápsulas de moringa estudiadas es aproximadamente $\text{pH} = 6$ (Figura 4). Así, la adsorción de cationes, en el caso de metales pesados, estaría favorecida a valores de pH por encima de este valor [42]. Es importante destacar, que se ha reportado para las semillas de moringa un valor de punto de carga cero en un rango de pH entre 6 y 7 [43].

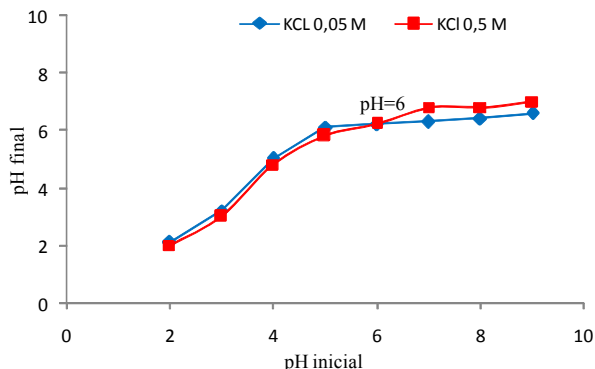


Fig.4. pHpzc obtenido para las cápsulas de moringa.

Influencia del pH en el proceso de bioadsorción.

La influencia del pH en el proceso de remoción de Cu (II) usando cápsulas de moringa como bioadsorbente se muestra en la figura 5, donde se evidencia claramente que a valores muy bajos de pH (pH=2) no está favorecido el proceso de adsorción de iones metálicos y a medida que aumenta el pH se incrementa la capacidad de adsorción hasta alcanzar el porcentaje óptimo de remoción alrededor de pH = 7 (71%), confirmando los resultados obtenidos en el estudio de pHpzc. No se observan cambios significativos en el rango de pH entre 8 a 10. Comportamientos similares del efecto del pH sobre la adsorción de iones cobre empleando otros tipos de bioadsorbentes, han sido expuestos por diferentes autores [46,47]. La mayoría de las investigaciones coinciden en que el proceso de adsorción en este tipo de materiales está fuertemente influenciado por el pH, ya que éste determina el grado de ionización, las especies de cobre en solución y la carga superficial del adsorbente. Es importante señalar, que estos resultados obtenidos concuerdan con lo que se había antes deducido mediante la técnica MEB.

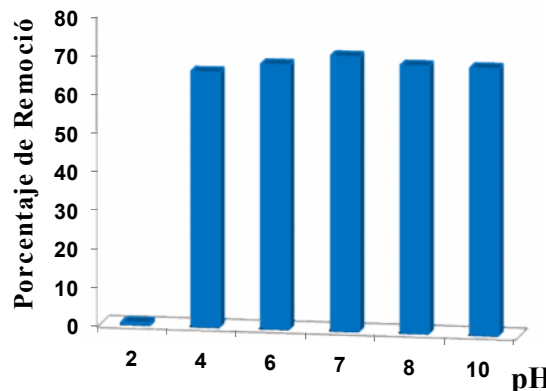


Fig.5 Influencia del pH en la remoción de Cu (II) usando cápsulas de moringa como bioadsorbente.

De acuerdo con la literatura, el pH de la solución determina la carga superficial del bioadsorbente. Una disminución del pH significa que una mayor concentración de iones H^+ están presentes en la solución, de esta manera, la superficie del material se encuentra protonada, es decir, los sitios activos estarían ocupados por los iones H^+ , antes de que puedan ser ocupados por iones metálicos [44]. En el caso de los grupos carboxílicos presentes en las cápsulas de moringa, cuando el pH de la solución tiene un carácter altamente ácido, actúan como una especie cargada positivamente, por lo tanto, se incrementa la repulsión electrostática con los iones metálicos. En contraste, con el incremento del pH, el grado de protonación disminuye, debido a la gran cantidad de cargas negativas en el medio. Tal situación favorece a una mayor atracción entre los aniones carboxilatos cargados negativamente ($-COO^-$) y las especies de cobre cargadas positivamente [45].

Por otra parte, Pradhan y col [41] estudiaron la bioadsorción de Fe, Ni y Cr usando cápsulas de *Microcystis* y sugirieron que los iones metálicos tienden a formar enlaces con grupos funcionales que contienen átomos dadores de electrones. En este caso, los grupos carboxílicos presentes en la superficie de este material están parcialmente ionizados en solución acuosa, existiendo un equilibrio entre la forma ionizada y no ionizada. Así, el oxígeno presente en los iones

carboxilato incrementan la tendencia aniónica y por lo tanto la atracción de cationes metálicos a través de un mecanismo de intercambio iónico.

Con base a lo antes expuesto y los resultados obtenidos, se ha propuesto un posible mecanismo para el proceso de bioadsorción de iones Cu (II) por la superficie de las cápsulas de moringa en solución acuosa (figura 6). En este modelo, a pH mayores de 2, ocurre una desprotonación. Tal situación favorece la interacción entre el ión carboxilato cargado negativamente y el Cu (II) cargado positivamente.

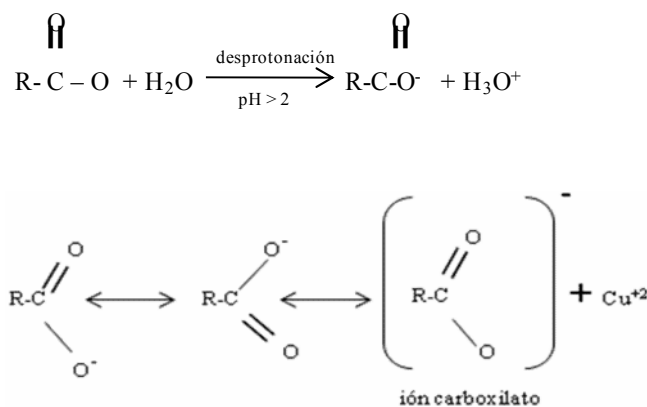


Fig.6. Mecanismo de bioadsorción de Cu (II) por la superficie de las cápsulas de moringa.

CONCLUSIONES

La efectividad de las cápsulas de moringa como bioadsorbente de iones metálicos Cu (II) en soluciones acuosas a diferentes valores de pH fue evaluado en el presente estudio. De acuerdo a los resultados obtenidos se puede concluir que las cápsulas de moringa estudiadas contienen celulosa, hemicelulosa, lignina y proteínas, las cuales poseen grupos funcionales tales como hidroxilo carboxílicos y amidas capaces de adsorber iones metálicos. Así mismo, debido a su estructura porosa observada por MEB, la superficie de este biosorbente es candidata excelente para la remoción de metales pesados desde ambientes contaminados. Adicionalmente, presenta un pH_{pzc} de aproximadamente 6, por lo que pueden ser

utilizadas en sistemas relativamente neutros. Por otra parte, el proceso de bioadsorción de iones metálicos está fuertemente influenciado por el pH de la solución. En este caso, a valores de pH muy bajos (pH=2) no está favorecido el proceso de adsorción, observándose el máximo porcentaje de remoción a un pH de aproximadamente de 7 (71%). A pH altos ocurre una desprotonación, favoreciendo la atracción entre los iones carboxilatos cargados negativamente y los iones de Cu (II) cargados positivamente, posiblemente mediante un proceso de intercambio iónico. Finalmente, el empleo de las cápsulas de moringa como bioadsorbente de metales pesados en soluciones acuosas contaminadas, ofrece un proceso sencillo, de bajo costo, fácil adquisición, eficiente y amigable al ambiente.

AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan su agradecimiento al Ministerio de Agricultura y Tierras. A la Ing. Gabriela Galíndez, Centro de Ecología, IVIC. A la unidad de Microscopía Electrónica (Dra. Tamara Zoltan) Centro de Química, IVIC por la valiosa colaboración en la realización de los análisis de microscopía y al Laboratorio Instrumental, Centro de Química, IVIC, especialmente a la Lic. Liz Cubillán.

REFERENCIAS

- [1] Zavvar Mousavi H., Hosseinifar A., Jahed V. (2010) "Removal of Cu (II) from wastewater by waste tire rubber ash" *J. Serb. Chem. Soc.* 75 (6): 845–853.
- [2] Nadaroglu H., Kalkan E. (2014) "Removal of copper from aqueous solution using activated silica fume with / without apocarbonic anhydrase" *Indian J. Chem. Technol.* 21: 249-256.
- [3] Scheinberg I.H., Morell A.G., Eichhorn, G.L. (1973) "Ceruloplasmin in inorganic" *Biochem.* 1: 306-343.

- [4] Theophanides T., Anastassopoulou J. (2002) "Copper and carcinogenesis" *Oncol. Hematol.* 42(1):57-64.
- [5] Kurniawan T.A., Chan G.Y., Lo W.H., Babel S. (2006) "Comparisons of low- cost adsorbents for treating waste waters laden with heavy metals" *Sci.Total Environ.* 366: 409-426.
- [6] Johnson P.D., Watson M.A., Brown J., Jefcoat I.A. (2002) "Peanut hull pellets as a single use sorbent for the capture of Cu(II) from wastewater" *Waste Manag.* 22: 471-480.
- [7] Ojedokum A.T., Olugbenga S.B. (2015) "An overview of low cost adsorbents for copper (II) ions removal" *J. Biotechnol. Biomater.* 5(1): 1-13.
- [8] Esalah O.J., Weber M.E., Vera J.H. (2000) "Removal of lead, cadmium and zinc from aqueous solutions by precipitation with sodium di-(n-octyl) phosphinate" *Can. J. Chem. Eng.* 78: 948-954.
- [9] Benito, Y., and Ruiz, M. L. (2002) "Reverse osmosis applied to metal finishing wastewater". *Desalinat.* 142, pp. 229-234.
- [10] Dabrowski A., Hubicki Z., Podkoscielny P., Robens E. (2004) "Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial waste waters by ion exchange method" *Chemosphere* 56: 91-106.
- [11] Tezcan Un U., Sadettin E.O. (2015) "Removal of heavy metal (Cd, Cu, Ni) by electrocoagulation" *Int.J.Environ.Sci.Develop.* 6(6): 425-429.
- [12] Santander M., Tapia P., Pavez O., Valderrama L., Guzmán D. (2009) "Remoción de partículas adsorbentes de iones cobre por flotación Jet ^(*)" *Rev. Metal.* 45 (5): 365- 374.
- [13] Ahmed basha C., Bhadrinarayana N.S., Anantharaman n., Meera Sheriffa Begum K.M. (2008) " Heavy metal removal from copper smelting effluent using electrochemical cylindrical flow reactor" *J. Hazard. Mater.* 152(1): 71-78.
- [14] Abu Qdais H., Mousa H. (2004) "Removal of heavy metals from wastewater by membrane processes: a comparative study" *Desalinat.* 164(2): 105-110.
- [15] Volesky, B. (1990) "Removal and recovery of heavy metals by biosorption" In *Biosorption of Heavy Metals*; Volesky, B., Ed.; CRC Press: Boca Raton, FL. pp. 139-172.
- [16] Eggs N., Salvarezza S., Azario R, Fernández N., García M. (2012) "Adsorción de cromo hexavalente en la cáscara de arroz modificada químicamente" *Av. Cien. Ing.* 3(3): 141-151.
- [17] Alves, V. N., Borges S. S. O., Coelho, N. M. M. (2011) "Direct zinc determination in Brazilian sugar cane spirit by solid-phase extraction using moringa oleifera husks in a flow system with detection by FAAS" *Int. J. Anal. Chem.* 1-8.
- [18] La moringa: una alternativa para aminorar costos en la alimentación de bovinos. Instituto Nacional de Investigaciones Agrícolas, INIA .Disponible en Web: <http://www.inia.gov.ve/index.php/2012-11-05-19-42-09/reportajes/672-la-moringa-una-alternativa-parta-aminorar-costos-en-la-alimentacion-de-bovinos>>.
- [19] García Fayos B., Arnal Arnal, J. M., Alandia S. (2012) "Estudio de la descontaminación de efluentes líquidos con elevada concentración de metales pesados mediante bioadsorbentes de moringa oleifera" *XVI Congreso Internacional de Ingeniería de Proyectos Valencia*, pp.1098- 1108.
- [20] Kumar R.R., Abhishek K., Jyoti Kumar A., Srivastava M. M., Srivastava S.(2010) "Neural Network Modeling for Ni (II) Removal from aqueous system using shelled moringa oleifera seed powder as an agricultural waste" *J. Water Resour. Prot.* 2: 331-338.
- [21] Marques T., Alves V.N., Coelho L.M., Coelho N. M. M. (2012) "Removal of Ni (II) from aqueous solution using moringa oleifera seeds as a bioadsorbent" *Water Sci. Technol.* 65(8): 1435-1440.

- [22] Meneghel A.P., Gonçalves A.C jr., Rubio F., Cardoso D.D., Lindino C.A., Strey L. (2013) "Biosorption of cadmium from water using moringa (*moringa oleifera* Lam.) seeds" *Water Air Soil Pollut.* 224(1383):1-13.
- [23] Marques T., Alves V.N., Coelho, L.M.C., Coelho. N.M.M. (2013) "Assessment of the use of moringa oleifera seeds for removal of manganese ions from aqueous systems" *Bioresources.com.* 8 (2):2738-275.
- [24] Araújo C., Melo E., Alves V., Melo Coelho N. (2010) "Moringa oleifera Lam. seeds as a natural solid adsorbent for removal of AgI in aqueous solutions" *J. Braz. Chem. Soc.* 21: 1727-1732.
- [25] Vikashni N., Matakite M., Kanayathu K., Subramanium S. (2012) "Water purification using moringa oleifera and other locally available seeds in Fiji for heavy metal removal" *Int. J. Appl. Sci. Technol.* 2(5):125-129.
- [26] Aceves Diez, A.E., Castañeda Sandoval L.M. (2012) "Producción biotecnológica de lipasas microbianas, una alternativa sostenible para la utilización de residuos agroindustriales" *Vitae, Rev. Fac. Quím. Farm.* 19 (3): 244-247.
- [27] Abdulrasaq O.O., Basiru O.G. (2010) "Removal of copper (II), iron (II) and lead (II) ions from mono-component simulated water effluent by adsorption on coconut husk" *Afri. J. Environ. Sci. Technol.* 4 (6): 382-387.
- [28] Aksu Z., İsoğlu A. (2005) "Removal of copper (II) ions from aqueous solution by biosorption onto agricultural waste sugar beet pulp" *Process Biochem.* 40: 3031-3044.
- [29] Basici N., Kocadagistan E., Kocadagistan B. (2004) "Biosorption of copper (II) from aqueous solutions by wheat shell" *Desalinat.* 164: 135-140.
- [30] Krishnani K.K., Meng X., Christodoulatos C., Boddu V.M. (2008) "Biosorption mechanism of nine different heavy metals onto biomatrix from rice husk" *J. Hazard. Mater.* 153: 1222-1234.
- [31] Ning-chan F., Xue-yi G., Sha L. (2009) "Kinetic and thermodynamic studies on biosorption of Cu (II) by chemically modified orange peel" *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 19: 1365-1370.
- [32] Simões Mimura A.M.,Vieira de Almeida T.V. Benedine Martelli P., Gorgulho H., (2010) "Utilization of rice husk to remove Cu⁺², Al⁺³, Ni⁺² and Zn⁺² from wastewater" *Quím. Nova* 33(6): 1279-1284.
- [33] Reddy D.H.K., Ramana D.K.V., Seshaiiah K., Reddy A.V.R. (2011) "Biosorption of Ni (II) from aqueous phase by moringa oleifera bark, a low cost biosorbent" *Desalinat.* 268: 150-57.
- [34] Gardea- Hernández G., Ibarra-Gómez R., Flores-Gallardo SG., Hernández-Escobar CA., Pérez-Romo P., Zaragoza-Contreras EA. (2008) "Fast wood fiber esterification. I. Reaction with oxalic acid and cetyl alcohol" *Carbohydr. Polym.* 7: 1-8.
- [35] Simonescu C.M., Ferdes M. (2012) "Fungal biomass for Cu (II) uptake from aqueous system" *Pol.J. Environ. Stud.* 21(6):1831-1839.
- [36] Araújo C., Alves V., Rezende H., Almeida L., de Assunção R., Tarley C., Segatelli S., Melo- Coelho N. (2010) "Characterization and use of moringa oleifera seeds as biosorbent for removing metal ions from aqueous effluents" *Water Sci. Technol.* 62(9): 2198-2203.
- [37] Pascoal- Neto C, Rocha C, Gil J, Cordeiro A, Esculcas N, Rocha AP. (1995) "13C Solid-State Nuclear Magnetic Resonance and Fourier Transform Infrared Studies of the Thermal Decomposition of Cork" *Solid State Nucl. Mag. Reson.* 4(3): 143-151.
- [38] Guo X, Zhang S, Shan XQ. (2008) "Adsorption of metal ions of lignin" *J. Hazard. Mater.* 151 (1): 134-142.

- [39] Dandan L., Cao Q., Cao X. (2008) "Removal of Pb (II) using the modified lawn grass: Mechanism, kinetics, equilibrium and thermodynamic studies" *J. Hazard. Mater.* 166(1): 239-247.
- [40] Akar T., Anilanb B., Gorgulub A., Akara S.T. (2009) "Assessment of cationic dye biosorption characteristics of untreated and non-conventional biomass: *Pyracantha coccinea* berries" *J. Hazard. Mater.* 168:1302-1309.
- [41] Pradhan S., Singh S., Rai L.C. (2007) "Characterization of various functional groups present in the capsule of *Microcystis* and study of their role in biosorption of Fe, Ni and Cr" *Bioresour. Technol.* 98:595-601.
- [42] Tagliaferro GV., Pereira PHF., Rodríguez L.A., Silva M.L.C.P. (2011) "Adsorção de chumbo, cádmio e prata em óxido de nióbio (V) hidratado preparado pelo método da precipitação em solução homogênea" *Quím. Nova* 34:101-105.
- [43] Alves VN., Mosquetta R., Coelho NMM., Bianchin JN., Roux K.C.P., Martendal E., Carase E. (2010) "Determination of cadmium in alcohol fuel using moringa oleifera seeds as a biosorbent in an on-line system coupled to FAAS" *Talanta*. 80(3): 1133-1138.
- [44] Farooq U., Khan M. A., Athar M., Kozinski J.A. (2011) "Effect of modification of environmentally friendly biosorbent wheat (*Triticum aestivum*) on the biosorptive removal of cadmium (II) ions from aqueous solution" *Chem. Eng. J.* 17(2) : 400-410.
- [45] Habib A., Islam N., Islam A., Alam A. M. S. (2007). "Removal of copper from aqueous solution using orange peel, sawdust and bagasse" *Pak. Jour. Anal. Chem.* 8: 21-25.
- [46] Mamatha M., Aravinda H.B., Puttaiah E.T., Manjappa S. (2013) "Factors and Kinetics Involved in Adsorption of Copper from Aqueous and Waste Water onto *Pongamia Pinnata*" *Int. J. Innov. Res. Sci. Eng. Technol.* 2(4):1091-1098.
- [47] El-Ashtouky E.-S.Z., Ami N.K., Abdelwahab O. (2008) "Removal of lead (II) and copper (II) from aqueous solution using pomegranate peel as a new adsorbent" *Desalinat.* 223: 162-173.