

SÍNTESIS DE MATRICES DE QUITOSANO CON HIERRO POR GELIFICACIÓN Y LIOFILIZACIÓN PARA LA REMOCIÓN DE ARSÉNICO EN AGUAS

Cintia C. Lobo¹, Jorge E. Colman Lerner², Nora C. Bertola¹, Noemi E. Zaritzky^{1,3}

¹Centro de Investigación y Desarrollo en Criotecnología de Alimentos (CIDCA-UNLP-CONICET-CIC),

²Centro de Investigaciones en Ciencias Aplicadas (CINDECA-UNLP-CONICET-CIC), ³Facultad de Ingeniería, Depto Ing. Química.UNLP. Calle 47 y 116 s/n CP1900 La Plata, Bs As Argentina.
zaritzkynoemi@gmail.com

Palabras clave: arsénico, quitosano, remoción, agua

INTRODUCCIÓN

El agua es el líquido primordial e indispensable para todos los seres vivos sin embargo, el Fondo de las Naciones Unidas para la Infancia (UNICEF) y la Organización Mundial de la Salud (OMS) informaron que 748 millones de personas no poseen acceso a fuentes de agua segura. Se estima que alrededor de un 50% de la población mundial utiliza agua subterránea (UNESCO, 2015). En Argentina se estima que un 30% de la población no posee acceso a agua potable segura y se abastece de aguas subterráneas (Instituto Nacional de Estadísticas y Censos, 2010). La coexistencia de Arsénico (As) en aguas subterráneas se ha convertido en un grave problema ambiental en países como China, Argentina, Pakistan, México, Corea y Chile (Shankar, et al. 2014). La contaminación con As en aguas subterráneas puede ser provocada tanto por procesos naturales geológicos como por actividades antropogénicas. En Argentina, el As se encuentra distribuido en áreas de la Puna y la Llanura Chaco-Pampeana. Considerando la distribución y presencia de As, el riesgo potencial de su ingesta comprende 4 millones de personas. El consumo de agua contaminada con As ha ocasionado la existencia del hidroarsenicismo crónico regional endémico (HACRE), enfermedad que se manifiesta principalmente por alteraciones dermatológicas, evolucionando hacia patologías graves como cáncer. Por ello, la Organización Mundial de la Salud ha recomendado un límite máximo permitido de 0.010mg/L de As en agua apta para consumo humano (OMS, 2011). Los métodos de remoción de As incluyen: precipitación, oxidación-coagulación, membranas de intercambio iónico y adsorción (Litter, et al. 2019). Actualmente, el empleo de biopolímeros como adsorbentes está ganando más atención como un medio simple, eficaz y económico. La quitina (poli- β -(1,4)-N-acetil-D-glucosamina), segundo polisacárido natural en abundancia, se encuentra en paredes celulares de hongos y exoesqueleto de crustáceos e insectos. Mediante la desacetilación de quitina se obtiene quitosano (poli- β -(1,4)-D-glucosamina-N-acetil-D-glucosamina), un polielectrolito catiónico que exhibe características fisicoquímicas de notable interés. La quitina es el componente principal de exoesqueletos de crustáceos que están presentes en desechos del procesamiento de mariscos que se acumulan en el ambiente como residuos sólidos. Se ha evaluado la quitina y quitosano como adsorbentes para la eliminación de As en aguas, sin embargo presentan baja capacidad de adsorción. La combinación de quitosano con hierro ha sido propuesta para incrementar la efectividad de remoción de As (Ravenscroft, et al. 2011, Marques Neto, et al. 2013). El quitosano puede moldearse como geles, esferas, fibras y matrices porosas tridimensionales. Existen en la literatura trabajos que desarrollan matrices liofilizadas de quitosano para ingeniería de tejidos (Dragan y Dinu, 2020), sin embargo escasos trabajos analizan su potencial en el tratamiento de aguas. Estas matrices son muy porosas y por ende poseen una relación área/volumen alta que podría resultar en una alta efectividad en el proceso de adsorción. Por lo tanto, el objetivo del presente trabajo fue sintetizar matrices de quitosano con iones férrico mediante gelificación ionotrópica y liofilización, y evaluar su aplicación para la remoción de As en aguas.

DESARROLLO Y DISCUSIÓN

Síntesis de matrices no porosas de quitosano con iones férrico (Q-Fe) esféricas por gelificación ionotrópica. El quitosano empleado fue disuelto en la solución de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y ácido acético a 50°C bajo agitación constante, para obtener un hidrogel con 0.7% p/p de Fe^{+3} en 100g de quitosano. Las matrices esféricas (Q-Fe) se formaron por gelificación ionotrópica por medio de goteo en $\text{Na}(\text{OH})$ 0.5 M. En este procedimiento el polisacárido de quitosano disuelto en solución ácida acuosa permite obtener el catión de quitosano. A continuación, el quitosano solubilizado se añade en forma de gota a gota a la solución de $\text{Na}(\text{OH})$ bajo agitación. Debido a la formación de complejos entre especies con carga opuesta, el quitosano solidifica y precipita en forma partículas esféricas. Las matrices formadas, se mantuvieron en agitación en la solución NaOH 2 h para lograr la estabilización de la matriz, luego fueron lavadas con agua destilada varias veces hasta $\text{pH}=7$. Finalmente, se secaron en estufa convectiva (Drying Oven Modelo DHG-9123A) a 40°C hasta peso constante.

Síntesis de matrices porosas de quitosano con iones férrico (LQ-Fe) liofilizadas. El quitosano con Fe^{+3} se solubilizó mediante el procedimiento descrito para matrices no porosas. Una vez obtenido el hidrogel se colocó en moldes de forma cilíndrica y se mantuvieron 24 h a -18°C . Luego, se colocaron en un liofilizador (Rificor Modelo L-A-B3), por 48 h y se obtuvieron las matrices porosas secas. Previo a su empleo en ensayos de remoción de As las matrices liofilizadas se neutralizaron en $\text{Na}(\text{OH})$ 0.5 M por 2 h y luego fueron lavadas varias veces con agua destilada hasta $\text{pH}=7$.

Caracterización de las matrices. La microestructura y composición fue analizada en Microscopio electrónico de barrido ambiental (ESEM, Feiquanta 200) filamento de tungsteno en modo alto vacío con detector de electrones secundarios. Este equipo cuenta con un detector de rayos X dispersivo en energía (EDS, Energy Dispersive Spectrometer Edax Apolo 40). El espectro fluorescente de rayos X se obtuvo a partir de la dispersión de energía de rayos X (EDX) a un voltaje de 20.0 kV. Las muestras fueron recubiertas en oro. Además, el espectro de matrices Q-Fe y LQ-Fe, pre y post adsorción de As fue obtenido en espectroscopía infrarroja con reflectancia total atenuada (ATR-FTIR Nicolet). El rango de longitud de onda obtenido fue $500 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ por medio de 32 escaneos con una resolución espectral de 4 cm^{-1} .

Remoción de Arsénico empleando matrices no porosas Q-Fe y porosas LQ-Fe. Se analizó la adsorción de $\text{As}(\text{V})$ $0.3 \pm 0.007 \text{ mg/L}$ de As inicial, en 1 g/L de matriz seca Q-Fe y 1.3 g/L de matriz seca LQ-Fe, pH 5.10 y temperatura 25°C . Los ensayos fueron realizados en un incubador shaker (Barnstead MaxQ4000) a 25°C y 200 rpm. Se determinó el porcentaje de remoción como:

$$(\%) \text{ Remoción} = \left(\frac{C_i - C_f}{C_i} \right) * 100 \quad (1)$$

donde C_i y C_f son las concentraciones de As (mg/L) iniciales y en el tiempo t (24h). La capacidad de adsorción (q) es la cantidad de $\text{As}(\text{V})$ (mg) adsorbido por unidad de masa de matriz seca (g) y se determina como:

$$q = \left(\frac{C_i - C_f}{m} \right) * V \quad (2)$$

q se determinó a las 24 h y se expresa como (mgAs/(gmatriz seca), C_i y C_f son las

concentraciones de As (mg/L) iniciales y en el tiempo t (24h), m la masa seca del adsorbente adicionado (g) y V (L) el volumen de la solución.

Análisis de características estructurales de matrices Q-Fe y L-QFe. La microestructura y la composición elemental de las matrices Q-Fe y LQ-Fe se analizaron por ESEM. En la Figura 1a se observa que las matrices Q-Fe secas tuvieron un diámetro de 1.3 mm con una forma aproximadamente esférica. Las matrices Q-Fe fueron sintetizadas mediante gelificación ionotrópica como se explicó más arriba. Para la matriz LQ-Fe el diámetro fue 0.9 mm y la altura 10 mm (Figura 2b), con una forma cilíndrica debido al molde empleado en su síntesis. En la Figura 2 c y d, se encuentran micrografías de las matrices Q-Fe y L-QFe con 24 h en contacto con 0.3 mg/L de As pH 5.10. Como puede observarse la matriz LQ-Fe presentó una estructura más porosa respecto de la matriz Q-Fe. Esta estructura porosa se formó durante el proceso de síntesis en el paso de liofilización donde se realizó la sublimación del agua en condiciones de vacío (Dragan y Dinu, 2020).

La Figura 2 muestra el Espectro de fluorescencia de Rayos X obtenido a partir del análisis de dispersión de energía por Rayos X (EDX) para matrices Q-Fe y LQ-Fe. En los espectros puede observarse la presencia de Fe y As en matrices Q-Fe y LQ-Fe, confirmando la presencia de estos elementos en las matrices post adsorción de As.

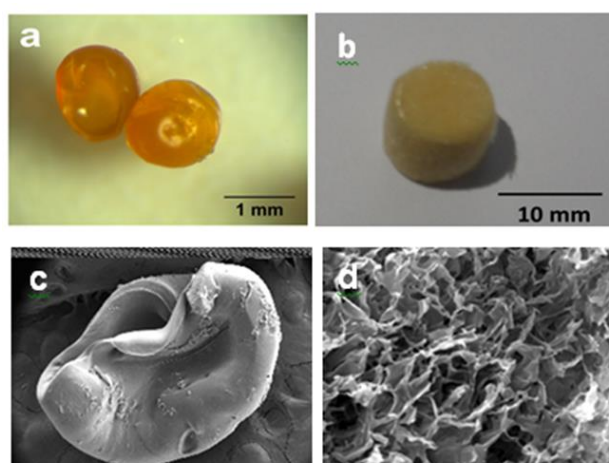


Figura 1. a y b, Matriz Q-Fe y Matriz L-QFe secas, respectivamente. c. Micrografías obtenidas por SEM para matrices Q-Fe y LQ-Fe, respectivamente.

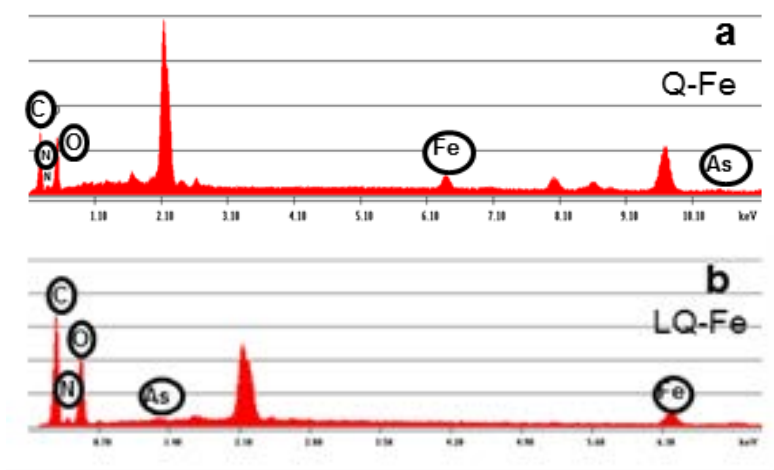


Figura 2. Espectro fluorescente de rayos X obtenido mediante SEM para: a. Matriz no

porosa de quitosano con iones férrico (Q-Fe) post adsorción de As. **b.** Matriz porosa de quitosano con iones férrico (LQ-Fe) post adsorción de As.

En la Figura 3 se encuentra el espectro obtenido para quitosano (Q) y para matrices Q-Fe y LQ-Fe pre-adsorción de As y post-adsorción de As. Los espectros FTIR analizados se centraron en el intervalo de longitud de ondas de $1800 - 800 \text{ cm}^{-1}$. En el espectro Q la banda en 1643 cm^{-1} se corresponde al estiramiento del grupo carbonilo (C=O) con el doblez de tijera del grupo NH_2 , la banda a 1585 cm^{-1} corresponde al grupo NH_2 de Amida II, la cual se solapa con la flexión del grupo amino en 1549 cm^{-1} . El pico a 1417 cm^{-1} corresponde al grupo amida I ($-\text{NH}_2$) con flexión simétrica "tijera" de amida I a 1375 cm^{-1} , en 1149 cm^{-1} el pico corresponde al estiramiento C-N, en 1058 cm^{-1} y 1025 cm^{-1} las vibraciones de estiramiento de grupo alcohólico característico de polisacáridos (Wang, et al. 2014). En el espectro de matrices Q-Fe obtenido se observan algunas diferencias respecto del Q: un leve desplazamiento del pico de 1643 cm^{-1} del estiramiento del grupo carbonilo (C=O) con el doblez de tijera del grupo NH_2 a 1651 cm^{-1} y de la banda de 1585 cm^{-1} que corresponde al grupo NH_2 de Amida a 1563 cm^{-1} . Además, se evidenció una disminución del pico a 1563 cm^{-1} para la matriz Q-Fe post adsorción de As. Esto pudo deberse a la interacción electroestática entre As y el grupo NH_2 . En las condiciones de pH empleadas (pH 5.10) As(V) predomina como anión H_2AsO_4^- y HAsO_4^{2-} ($\text{pK}_{a1} = 2.3$, $\text{pK}_{a2} = 6.9$, y $\text{pK}_{a3} = 11.5$), esto pudo favorecer la interacción con grupos protonados de la matriz (Zhang et al., 2010).

En el espectro de la matriz LQ-Fe se observan modificaciones similares a la matriz Q-Fe, como un leve desplazamiento del pico de 1643 cm^{-1} del doblez de tijera del grupo amino a 1648 cm^{-1} en el espectro de la matriz LQ-Fe y a 1637 cm^{-1} en el espectro de la matriz LQ-Fe post adsorción de As. Asimismo, el pico correspondiente al grupo Amida II presente en Q a 1585 cm^{-1} presenta un leve desplazamiento a 1151 y a 1560 cm^{-1} , para la matriz LQ-Fe pre y post adsorción de As, respectivamente. Los picos correspondientes a amida I ($-\text{NH}_2$) con flexión simétrica "tijera" de amida I en 1375 y 1417 cm^{-1} , presentan una leve disminución en la matriz LQ-Fe post adsorción de As. Esto pudo deberse a interacciones electroestáticas entre el ión arseniato y el grupo amino presente en la matriz favorecidas por el pH empleado.

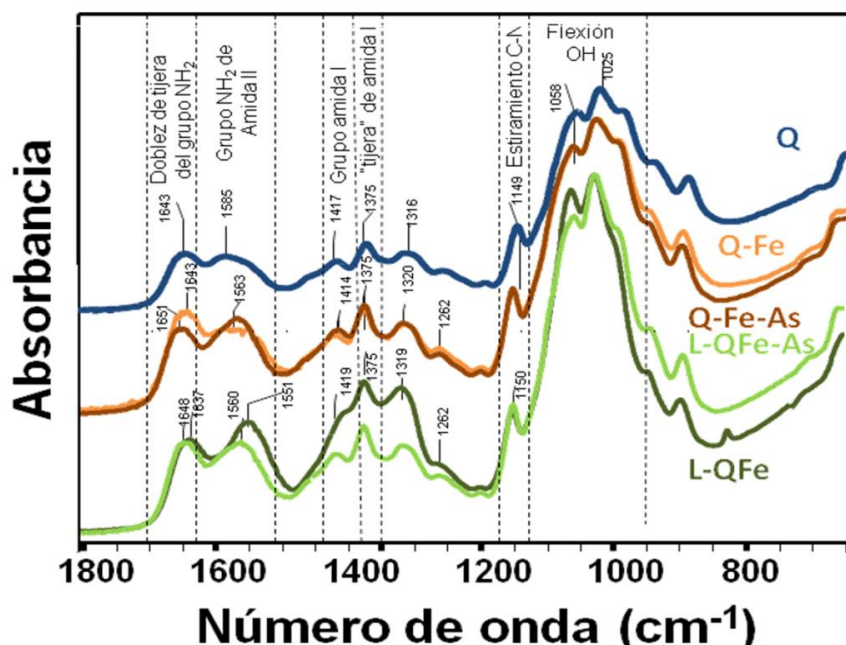


Figura 3. Espectro de absorción FTIR-ATR para Quitosano y matrices Q-Fe y LQ-Fe pre y post adsorción de As.

Evaluación de la remoción de Arsénico empleando matrices no porosas Q-Fe y porosas LQ-F. Se evaluó la remoción de 0.3 mg/L de As empleando las matrices sintetizadas. Las concentraciones finales de As obtenidas fueron inferiores al límite establecido por la OMS de 0.01mg/L tanto para matrices Q-Fe como para LQ-Fe. En la Figura 4 se encuentran los porcentajes de remoción y el valor de capacidad de adsorción (q). Como puede observarse el porcentaje de remoción obtenido fue similar: 97.9 ± 0.16 y 97.4 ± 0.19 para matrices Q-Fe y LQ-Fe, respectivamente. La capacidad de adsorción (q) calculada fue levemente superior para matrices Q-Fe 0.29 ± 0.003 mgAs/g matriz seca respecto de las matrices LQ-Fe (0.22 ± 0.0004 mgAs/g matriz seca).

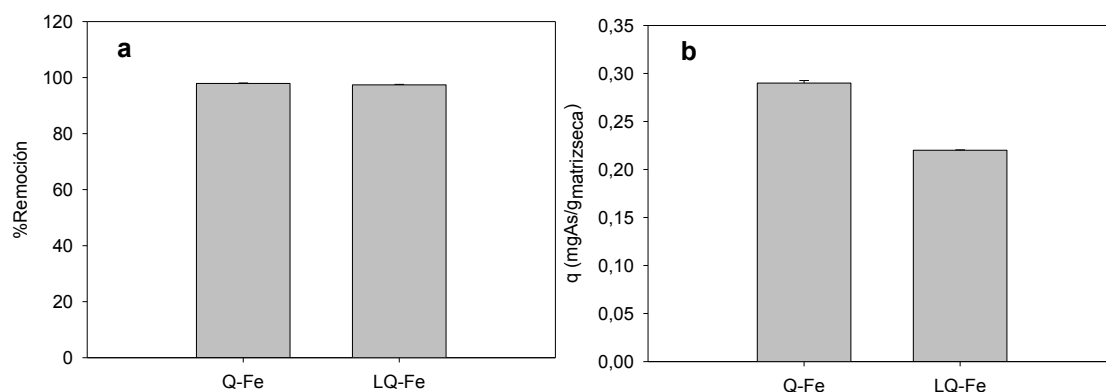


Figura 4. a Porcentaje de remoción de 0.3 mg/L de As inicial. b. Capacidad de remoción de As en función del peso seco de matriz empleada (q mgAs/gmatriz seca).

CONCLUSIONES

Se sintetizaron matrices de quitosano con iones férrico mediante gelificación inotrópica (matriz Q-Fe) y liofilización (matriz LQ-Fe). Estas matrices presentaron diferencias en su microestructura, observándose en las matrices liofilizadas una estructura de tipo porosa. Sin embargo, el espectro FTIR en ambas matrices fue similar conservando los picos y bandas característicos de quitosano. En cambio, el espectro FTIR obtenido post adsorción de As presentó variaciones en la intensidad de los picos correspondientes al grupo amino, indicando la posible interacción electroestática entre las matrices Q-Fe y LQ-Fe con As. Finalmente, las matrices sintetizadas fueron efectivas en la remoción de 0.3 mg/L de As obteniéndose valores de As finales debajo de la norma establecida por la OMS (0.062 ± 0.004 y 0.075 ± 0.002 mgAs/L para Q-Fe y LQ-Fe, respectivamente). Las matrices sintetizadas constituyen un material emergente para el desarrollo de sistemas de remoción de As en aguas subterráneas.

Bibliografía

- Dragan, E. S. and M. V. Dinu (2020). "Advances in porous chitosan-based composite hydrogels: Synthesis and applications." *Reactive and Functional Polymers* 146: 104372.
- Litter, M. I., A. M. Ingallinella, V. Olmos, M. Savio, G. Difeo, L. Botto, E. M. F. Torres, S. Taylor, S. Frangie, J. Herkovits, I. Schalamuk, M. J. González, E. Berardozi, F. S. García Einschlag, P. Bhattacharya and A. Ahmad (2019). "Arsenic in Argentina: Technologies for arsenic removal from groundwater sources, investment costs and waste management practices." *Science of The Total Environment* 690: 778-789.
- Marques Neto, J. d. O., C. R. Bellato, J. L. Milagres, K. D. Pessoa and E. S. d. Alvarenga (2013). "Preparation and evaluation of chitosan beads immobilized with Iron(III) for the removal of As(III) and As(V) from water." *Journal of the Brazilian Chemical Society* 24: 121-132.

- OMS (2011). Organización Mundial de la Salud "Guidelines for Drinking-Water Quality." WorldHealth Organization.
- Ravenscroft, P., H. Brammer and K. Richards (2011). Arsenic pollution: a global synthesis, John Wiley & Sons.
- Shankar, S., U. Shanker and Shikha (2014). "Arsenic contamination of groundwater: a review of sources, prevalence, health risks, and strategies for mitigation." TheScientificWorldJournal 2014: 304524-304524.
- UNESCO (2015). "Organización de las Naciones Unidas para la Educación, la Ciencia y la Cultura Agua para un mundo sostenible." Disponible en <https://unesdoc.unesco.org/ark:/48223/pf0000231823/PDF/231823eng.pdf.multi> Consultado febrero 2021.
- Wang, J., W. Xu, L. Chen, X. Huang and J. Liu (2014). "Preparation and evaluation of magnetic nanoparticles impregnated chitosan beads for arsenic removal from water." Chemical Engineering Journal 251: 25-34.
- Zhang, S., H. Niu, Y. Cai, X. Zhao and Y. Shi (2010). "Arsenite and arsenate adsorption on coprecipitated bimetal oxide magnetic nanomaterials: MnFe₂O₄ and CoFe₂O₄." Chemical Engineering Journal 158(3): 599-607.