

SÍNTESIS DE PARTÍCULAS DE QUITOSANO IMPREGNADAS CON IONES FÉRRICOS PARA LA REMOCIÓN DE ARSÉNICO EN AGUAS DE CONSUMO

Lobo, C. C¹; Colman Lerner, E.J²; Bértola, N, C¹; Zaritzky, N, E^{1,3}.

¹Centro de Investigación y Desarrollo en Criotecnología de Alimentos (CIDCA - CONICET, UNLP, CIC) 47 y 1116 s/N La Plata

²Centro de Investigaciones y Desarrollo en Ciencias Aplicadas (CINDECA-CONICET-UNLP)

³Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata
zaritzky@ing.unlp.edu.ar

INTRODUCCIÓN

La contaminación con Arsénico (As) en aguas subterráneas puede ser provocada tanto por procesos naturales geológicos como por actividades antropogénicas. En Argentina, este contaminante se encuentra distribuido en diferentes áreas de la Puna y la Llanura Chaco-Pampeana en un rango amplio de 10 a 5300 µg/L (Nicolli y col., 2012). En agua subterránea el arsénico inorgánico puede presentarse como Arsenito (As(III)) y Arseniato (As(V)), en forma individual o conjunta. As(III) es más tóxico y difícil de remover que As(V), por ello en los tratamientos convencionales para aguas se suele realizar la oxidación de As(III) a As(V). El estado de oxidación de As, y por tanto su movilidad, están controlados fundamentalmente por las condiciones redox (potencial redox, Eh) y el pH. En general, As(V) tiende a predominar frente a As(III) en las aguas superficiales, más oxigenadas que las aguas subterráneas. Sin embargo, en estas últimas no siempre predomina la forma trivalente, pudiéndose encontrar ambos estados de oxidación. Las concentraciones y proporciones relativas de As(III) y As(V) dependen de las condiciones redox y la actividad biológica. Como aproximación, se puede considerar que As(V) predomina sobre As(III) en aguas, encontrándose fundamentalmente como H_2AsO_4^- a valores de pH bajos (inferiores a 6.9), mientras que a pH 7-12, la especie dominante es HAsO_4^{2-} (Valles-Aragón y col., 2014). En aguas subterráneas de la llanura Chaco-Pampeana de Argentina, debido al predominio de condiciones oxidantes la mayor parte del As se encuentra como As(V) (Sancha and Castro, 2001).

La presencia de As en aguas para consumo humano en Argentina ha ocasionado la existencia del hidroarsenicismo crónico regional endémico (HACRE), enfermedad crónica que se manifiesta principalmente por alteraciones dermatológicas, evolucionando hacia patologías más graves como distintos tipos de cáncer (Navoni y col., 2014). Debido a los graves efectos del As en la salud de la población, la Organización Mundial de la Salud ha recomendado un límite máximo permitido de 10µg/L de As en agua apta para consumo humano (OMS, 2011). En la Provincia de Buenos Aires la ley provincial N°11.820 del año 1993 estableció un límite máximo de 50 µg/L para agua de red. Por su parte el Código Alimentario Argentino en el Capítulo XII, Bebidas Hídricas, Agua y Agua Gasificada Artículos 982 y 983, modificados por Resolución Conjunta de la Secretaría de Políticas, Regulación y Relaciones Sanitarias N° 34/2012 y la Secretaría de Agricultura, Ganadería, Pesca y Alimentos N° 50/2012, estableció un valor máximo de As en agua de bebida de 10 µg/L. Sin embargo, en regiones del país con suelos de alto contenido de As, se estableció un plazo de hasta 5 años para adecuarse al valor de 10µg/L o hasta contar con los resultados del estudio "Hidroarsenicismo y Saneamiento Básico en la República Argentina – Estudios básicos para el establecimiento de criterios y prioridades sanitarias en cobertura y calidad de aguas". En este nuevo escenario de marco regulatorio resulta imprescindible entonces el estudio de tecnologías de remoción de As. En los recientes años se han analizado varios métodos de remoción de As tales como: precipitación (Gupta y col., 2009), oxidación-coagulación (Zhang y col., 2010), membranas de intercambio iónico (Valles-Aragón y col., 2014) y adsorción (Boddu y col., 2008). La adsorción constituye un

método atractivo para la remoción de As en términos de costos, simplicidad de diseño y funcionamiento, especialmente para casas individuales y pequeños sistemas comunitarios. Actualmente, el empleo de materiales biológicos como por ejemplo biopolímeros como adsorbentes para el tratamiento de aguas contaminadas está ganando más atención como un medio simple, eficaz y económico. La quitina (poli- β -(1,4)-N-acetil-D-glucosamina), segundo polisacárido natural más abundante después de la celulosa, es uno de los componentes principales de las paredes celulares de los hongos, y del exoesqueleto de crustáceos e insectos. Por desacetilación se transforma en quitosano (poli- β -(1,4)-D-glucosamina-N-acetil-D-glucosamina), un polielectrolito catiónico que exhibe características fisicoquímicas de notable interés, lo cual hace que presente múltiples aplicaciones en medicina, industria alimentaria y en el tratamiento de aguas. La quitina y quitosano pueden utilizarse como adsorbentes para la eliminación de As en aguas, sin embargo presentan baja capacidad de adsorción (Kwok y col., 2014). Por ello, la impregnación de quitosano con metales ha sido propuesta para incrementar la efectividad de remoción de As (Zhang y col., 2007; Qi y col., 2015). Varios óxidos de hierro han sido estudiados para la adsorción de As(III) y As(V), tales como óxido férrico hidratado amorfo y cristalino (Raven y col., 1998). En general la adsorción de As(V) en hierro se ve más favorecida que la de As(III). Los mecanismos implicados en el proceso de adsorción incluyen: adsorción en superficies de hidróxidos de hierro, atrapamiento del As(V) con hierro como floculante y formación de arseniato férrico (FeAsO_4). La combinación de iones férricos y quitosano es una opción para la remoción de As; en particular la combinación de quitosano con nitrato férrico el cual posee ventajas como excelente adhesión y resistencia a solventes (Gang y col., 2010). Resulta interesante entonces estudiar la inmovilización de iones metálicos (Fe^{+3}) en matrices de quitosano para la adsorción de As(V).

El objetivo del presente trabajo fue sintetizar partículas de quitosano impregnadas con iones férricos (Fe^{+3}) para ser utilizadas en la remoción de As(V) determinando las condiciones óptimas de pH y concentración de adsorbente para el proceso.

MATERIALES Y MÉTODOS

Reactivos

El quitosano empleado fue adquirido de Sigma Aldrich, peso molecular medio y grado de desacetilación 85%. $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, NaOH, CH_3COOH , HCl y HNO_3 fueron adquiridos de Anedra S.A. $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ fue de grado reactivo marca Biopack. Las soluciones de As(V) utilizadas en los ensayos fueron preparadas mediante diluciones de la solución stock de As(V) (300 mg/L) en agua destilada. El material de vidrio empleado en los ensayos fue lavado con HNO_3 10% y enjuagado varias veces con agua destilada.

Síntesis de partículas de Quitosano impregnadas con Hierro

Se realizó la síntesis de partículas de quitosano impregnadas iones férricos (Q-Fe) mediante la disolución de quitosano 2% p/v en $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (pH=2.5) a 50°C durante 24 h. Posteriormente, se agregó un volumen de ácido acético tal que la concentración final obtenida fue de 2% v/v; se agitó 4 h a 50°C. Una vez obtenido el hidrogel, se formaron las partículas por goteo mediante bomba peristáltica (Gilson Minipuls 3) utilizándose soluciones de NaOH de distinta concentración (0.5, 1 y 2M). Una vez formadas las partículas mediante gelificación iónica, se mantuvieron 2 h en agitación en la solución NaOH para obtener la estabilización de la matriz. Posteriormente, las partículas fueron lavadas con agua destilada varias veces hasta obtener pH 7 en el líquido de lavado. Finalmente fueron secadas en estufa (Drying Oven Modelo DHG-9123A) con convección a 40°C hasta obtener peso constante.

Adsorción de As(V)

Se analizó el porcentaje de remoción de As(V) (307 $\mu\text{g/L}$) utilizando 0.2, 0.5, 1, 1.5 y 2 g/L de partículas Q-Fe. Los ensayos fueron realizados en un incubador shaker (Barnstead Max

4000) a 25°C, agitación de 200 rpm. El tiempo de contacto fue de 24 h y el pH 7.13. Una vez alcanzado el tiempo de contacto las partículas Q-Fe fueron separadas de la solución mediante filtración en membrana de 0.45 µm y se determinó la concentración de As(V) residual.

La cantidad de As(V) (µg) adsorbido por unidad de masa de partículas Q-Fe (g) fue determinado como:

$$q = \frac{C_i - C_t}{m} * V$$

(1)

donde q corresponde a la capacidad de adsorción de As(V) a 24 h, C_i y C_t son las concentraciones de As (µg/L) iniciales y en el tiempo t (24h), m la masa seca del adsorbente adicionado (g) y V (L) el volumen de la solución.

Además, se analizó el efecto del pH sobre el porcentaje de remoción de 307 µg/L de As(V); el pH fue ajustado mediante la adición de NaOH 0.5 M o HCl 1 M.

Métodos analíticos

La concentración de As(V) fue determinada mediante Espectroscopía de Absorción Atómica en un equipo Shimadzu AA-7000, con generador de hidruros. El acoplamiento de un generador de hidruros al espectrómetro de absorción atómica aporta la sensibilidad requerida para poder determinar As, cuya baja longitud de onda (193.7nm) dificulta el análisis por Espectroscopia de Absorción Atómica. La técnica de generación de hidruro, está basada en la reacción de Marsh y Gutzeit en la cual se emplea zinc como reductor (Standard Methods, 1992). Esta técnica consta de tres etapas fundamentales: la generación y volatilización del hidruro, la transferencia del mismo y su posterior atomización en el espectrómetro de Absorción Atómica. La generación del hidruro, en el presente trabajo se obtuvo tratando la muestra que contenía As con una disolución de Borohidruro de sodio (NaBH_4) en medio ácido (HCl). La curva de calibración, de 2, 10, 20 y 50 µg/L, se realizó a partir de solución stock estándar de As 1000 mg/L (Accustandard).

La concentración de hierro (Fe) una vez finalizado el ensayo de adsorción de As(V) se determinó por espectrofotometría usando el método FerroVer (Método Hach N° 8008, adaptado de Métodos Estándar). El reactivo FerroVer está compuesto por: tiosulfato de sodio, ácido 1,10-Fenantrolina-p-toluenosulfónico, hidrosulfito de sodio, citrato de sodio y metabisulfito de sodio. Los agentes reductores convierten todas las formas de Fe solubles y la mayoría de las formas insolubles de Fe, presentes en la muestra, en Fe ferroso soluble. Este reacciona con el indicador 1,10 Fenantrolina para formar un color naranja proporcional a la concentración de Fe. La lectura se realiza a 510 nm. Fe total soluble residual se determinó al final del proceso de adsorción (t=24h) con una concentración inicial de As(V) de 307 µg/L, 1g/L de partículas Q-Fe, pH 5.12, temperatura 25°C y agitación 200 rpm.

RESULTADOS

Efecto de la concentración de NaOH en la síntesis de partículas de quitosano impregnadas con iones férricos (Q-Fe)

Se analizó la síntesis de las partículas Q-Fe utilizando distintas concentraciones de NaOH para su gelificación. En este tipo de gelificación se logra obtener quitosano sólido a partir del incremento del pH a un valor cercano al pK_a del quitosano (pH 6.5). Por lo tanto, la concentración de NaOH empleada es un parámetro clave para la obtención de partículas estables. El peso seco obtenido luego del proceso de secado no varió significativamente en función de la concentración de NaOH empleada en la gelificación. El peso seco obtenido para 30 partículas Q-Fe fue 33.7 ± 0.7 , 32.2 ± 0.6 y 32.5 ± 0.8 mg para 0.5, 1 y 2 M de NaOH. Asimismo, la forma y la consistencia de las partículas fueron similares para las tres concentraciones analizadas. El tamaño obtenido para las partículas Q-Fe secas fue

aproximadamente de 1.5 mm, con forma de discos (Figura 1). Posteriormente, una vez transcurrido el contacto con la solución conteniendo As(V), las partículas se hidrataron y adquirieron una forma esférica. Sin embargo, el diámetro se mantuvo aproximadamente constante. Por lo tanto, se seleccionó la concentración de 0.5M de NaOH para todos los ensayos posteriores realizados, ya que es la solución de más baja concentración de hidróxido y con menor impacto ambiental.

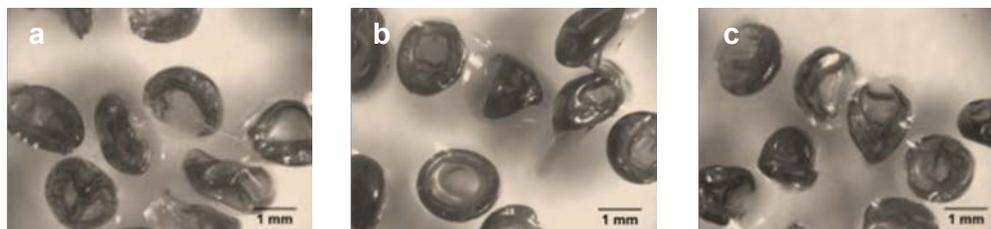


Figura 1. Partículas de quitosano deshidratadas. Concentración de hidróxido de sodio a) 0.5M, b) 1M, c) 2M

Remoción de As(V) en función de la concentración de adsorbente

El efecto de la concentración de adsorbente en la remoción de 307 $\mu\text{g/L}$ de As(V) a pH 7.13 se encuentra en la Figura 2a. El porcentaje de remoción de As(V) se incrementó de 78.8% a 97.1% con el incremento de la concentración de partículas Q-Fe de 0.2 a 2 g/L; esto se debió a una mayor proporción de sitios activos para la adsorción de As(V). Por el contrario, la capacidad de adsorción es decir la cantidad de As adsorbido por masa de adsorbente (Ecuación 1) disminuyó con el incremento de la concentración de partículas de Q-Fe. La capacidad de adsorción para 0.2 g/l de partículas Q-Fe fue de $1219.3 \pm 167.1 \mu\text{gAs(V)/g}$ partículas Q-Fe, mientras que para 2 g/L fue de $148.1 \pm 1.4 \mu\text{gAs(V)/g}$ partículas Q-Fe.

En la Figura 2a se puede observar que la adición de una concentración mayor a 1g/L de adsorbente permitió obtener una remoción mayor al 90%. Considerando un balance entre el porcentaje de remoción de As(V) y la capacidad de adsorción (q), se seleccionó una concentración de adsorbente de 1 g/L para los ensayos posteriores. Esta concentración de adsorbente ha sido seleccionada previamente por otros autores para partículas de quitosano impregnadas con hierro y manganeso (Qui y col 2015) y para nanopartículas magnéticas de quitosano (Gupta y col., 2009).

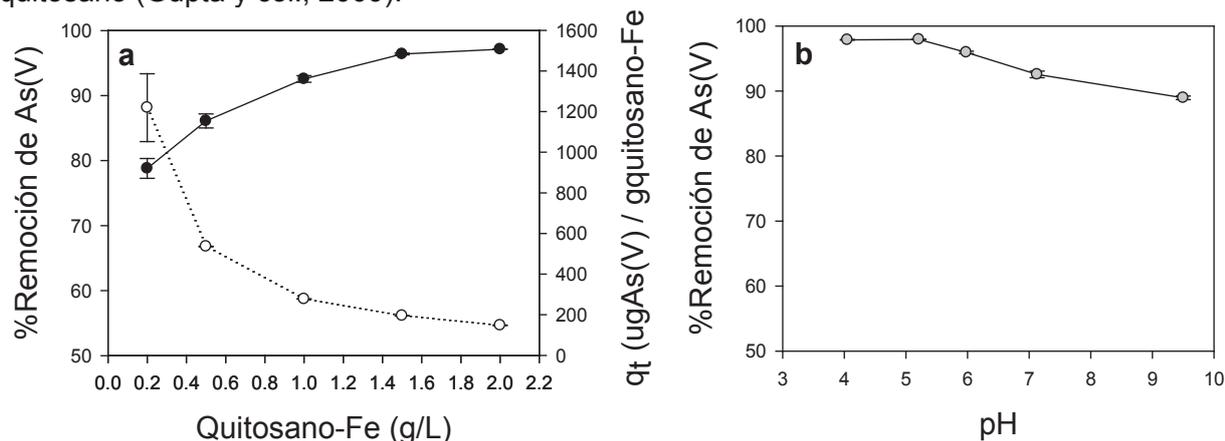


Figura 2. a. Efecto de la concentración de adsorbente en el porcentaje de remoción (●) y capacidad de adsorción (q ; ○) de As(V). Concentración inicial 307 $\mu\text{g/L}$, pH 7.13, temperatura 25°C, tiempo de contacto 24h. **b.** Efecto del pH en el porcentaje de remoción de As(V). Concentración inicial 307 $\mu\text{g/L}$, partículas Q-Fe 1 g/L, temperatura 25°C, tiempo de contacto 24 h.

Remoción de As (V) en función del pH

En los procesos de adsorción el pH de la solución es una variable importante tanto para el adsorbente como para el adsorbato, debido a que ambos poseen grupos funcionales que pueden protonarse y desprotonarse para producir diferentes cargas superficiales. El efecto del pH en la adsorción de As(V) se muestra en la Figura 2b.

El máximo porcentaje de remoción de As(V) fue de 97.9% para el rango de pH entre 4 y 5.5. Esto pudo deberse a que en condiciones de acidificación es favorable la protonación de la superficie del adsorbente, por lo tanto en estas condiciones se obtuvo un alto porcentaje de adsorción de As(V) por medio de interacciones electrostáticas con la superficies de las partículas Q-Fe. En condiciones de pH ácido la concentración residual de As(V) obtenida fue 6.6 ± 0.2 y 6.3 ± 0.04 $\mu\text{g/L}$, para pH 4.02 y pH 5.12, respectivamente. Estas concentraciones se encuentran debajo del límite de 10 $\mu\text{g/L}$ para aguas de consumo establecido por la Organización Mundial de la Salud (OMS, 2011).

Como puede observarse en la Figura 2b para pH entre 5 y 7, los porcentajes de remoción obtenidos fueron superiores al 90% disminuyendo al 85% para pH 9.5. Por lo tanto, en todo el rango de pH estudiado (pH 4-9.5) los porcentajes de remoción obtenidos fueron superiores al 85%. Esto pudo deberse a que en el rango de pH 2-11 As(V) predomina como anión H_2AsO_4^- y HAsO_4^{2-} ($\text{pKa}_1 = 2.3$, $\text{pKa}_2 = 6.9$, y $\text{pKa}_3 = 11.5$) (Zhang y col., 2010), por ello, la adsorción de estas especies fue favorable en todo el rango de pH analizado. Además, las partículas mantuvieron su integridad física independientemente del pH del proceso de adsorción, lo cual permitiría separarlas posteriormente por filtración.

Finalmente se analizó la estabilidad de los iones férrico en las partículas de quitosano Q-Fe a pH 5.12. Se determinó que la concentración de Fe^{+3} residual en el agua posterior al proceso de adsorción de As(V) fue de 0.035 ± 0.01 mgFe/L . Esta concentración se encuentra debajo del límite de 3 mgFe/L , establecido por el Código Alimentario Argentino, Capítulo XII, Bebidas Hídricas, Agua y Agua Gasificada Artículos 982 y 983 para aguas de consumo. Por lo tanto, se determinó que en condiciones de pH 5.12 y 1g/L de partículas Q-Fe, los iones Fe^{+3} quedan retenidos en la matriz de quitosano y la concentración de As(V) y Fe^{+3} finales obtenidas se encuentran debajo de los límites establecidos para aguas de consumo.

CONCLUSIONES

La síntesis de partículas quitosano impregnadas con iones férricos (Q-Fe) fue analizada en función de la concentración de NaOH empleada para su gelificación. Se seleccionó la concentración de 0.5 M de NaOH para obtener partículas de Q-Fe estables para la adsorción de As(V).

Se pudo determinar que las partículas Q-Fe fueron efectivas en la remoción de As(V) para un amplio rango de concentración de adsorbente y de pH. Cuando se incrementó la concentración de adsorbente se obtuvieron mayores porcentajes de remoción. Una concentración adecuada de partículas Q-Fe para la adsorción de As(V) fue 1 g/L de adsorbente. Con la cual se obtiene un porcentaje de remoción de 92.3 ± 0.5 % y una capacidad de adsorción de 277.7 ± 0.2 $\mu\text{gAs(V)/g}$ partículas Q-Fe, para 307 $\mu\text{g/L}$ de As(V) inicial. En todo el rango de pH estudiado (4-9.5) con una concentración de adsorbente de 1g/L, los porcentajes de remoción alcanzados fueron mayores al 85%. El mayor porcentaje de remoción de As(V) fue de 97.9% para pH 5.12 alcanzándose un valor inferior a 10 $\mu\text{g/L}$ (límite establecido para aguas de consumo por la OMS). En estas condiciones, se determinó que los iones Fe^{+3} quedaron retenidos en la matriz de quitosano. Además, las partículas mantuvieron su integridad física en todo el rango de pH estudiado, lo cual permitiría separarlas posteriormente por filtración. Por lo tanto, las condiciones de pH ácido (pH4-5) y 1 g/L de adsorbente constituyen las condiciones óptimas para la adsorción de As(V) en partículas Q-Fe.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el financiamiento otorgado por la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (ANPCYT), el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), la Fundación Bunge y Born, y la Universidad Nacional de La Plata, Argentina.

REFERENCIAS

- Boddu, V. M.**, Abburi, K., Talbott, J. L., Smith, E. D. y Haasch, R. (2008). "Removal of arsenic (III) and arsenic (V) from aqueous medium using chitosan-coated biosorbent." *Water Research* 42(3): 633-642.
- Gang, D. D.**, Deng, B. y Lin, L. (2010). "As(III) removal using an iron-impregnated chitosan sorbent." *Journal of Hazardous Materials* 182(1-3): 156-161.
- Gupta, A.**, Chauhan, V. S. y Sankararamkrishnan, N. (2009). "Preparation and evaluation of iron-chitosan composites for removal of As(III) and As(V) from arsenic contaminated real life groundwater." *Water Research* 43(15): 3862-3870.
- Kwok, K. C. M.**, Koong, L. F., Chen, G. y McKay, G. (2014). "Mechanism of arsenic removal using chitosan and nanochitosan." *Journal of Colloid and Interface Science* 416: 1-10.
- Navoni, J. A.**, De Pietri, D., Olmos, V., Gimenez, C., Bovi Mitre, G., de Titto, E. y Villaamil Lepori, E. C. (2014). "Human health risk assessment with spatial analysis: Study of a population chronically exposed to arsenic through drinking water from Argentina." *Science of The Total Environment* 499: 166-174.
- Nicolli, H. B.**, Bundschuh, J., Blanco, M. d. C., Tujchneider, O. C., Panarello, H. O., Dapeña, C. y Rusansky, J. E. (2012). "Arsenic and associated trace-elements in groundwater from the Chaco-Pampean plain, Argentina: Results from 100 years of research." *Science of The Total Environment* 429: 36-56.
- Organización Mundial de la Salud** (2011). "Guidelines for drinking water quality." World Health Organization.
- Qi, J.**, Zhang, G. y Li, H. (2015). "Efficient removal of arsenic from water using a granular adsorbent: Fe-Mn binary oxide impregnated chitosan bead." *Bioresource Technology* 193: 243-249.
- Raven, K. P.**, Jain, A. y Loeppert, R. H. (1998). "Arsenite and Arsenate Adsorption on Ferrihydrite: Kinetics, Equilibrium, and Adsorption Envelopes." *Environmental Science & Technology* 32(3): 344-349.
- Sancha, A.M., Castro, M.L.** (2001). *Arsenic Exposure and Health Effects IV. Arsenic in Latin America: Occurrence, exposure, health effects and remediation*, 1 ed. Elsevier Science Ltd., Kidlington, Oxford, UK.
- Standars Methods.** (1992). *Continuous Hydride Generation/Atomic Absorption Spectrometric Method (PROPOSED)* 18 Th Edition 3 :32-33.
- Valles-Aragón, M. C.**, Olmos-Márquez, M. A., Llorens, E. y Alarcón-Herrera, M. T. (2014). "Redox potential and pH behavior effect on arsenic removal from water in a constructed wetland mesocosm." *Environmental Progress & Sustainable Energy* 33(4): 1332-1339.
- Zhang, G.**, Qu, J., Liu, H., Liu, R. y Wu, R. (2007). "Preparation and evaluation of a novel Fe-Mn binary oxide adsorbent for effective arsenite removal." *Water Research* 41(9): 1921-1928.
- Zhang, S.**, Niu, H., Cai, Y., Zhao, X. y Shi, Y. (2010). "Arsenite and arsenate adsorption on coprecipitated bimetal oxide magnetic nanomaterials: MnFe₂O₄ and CoFe₂O₄." *Chemical Engineering Journal* 158(3): 599-607.