

CINÉTICA DE REMOCIÓN DE ARSÉNICO EN PARTÍCULAS DE QUITOSANO CON IONES FÉRRICO EN MODELO DE AGUA DE CONSUMO Y AGUA SUBTERRÁNEA DE LA PROVINCIA DE BUENOS AIRES

LOBO, Cintia C¹; COLMAN LERNER, Jorge E²; BERTOLA, Nora, C¹; ZARITZKY, Noemí^{1,3}

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

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

³Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata
Calle 47 y 116- La Plata (1900); zaritzky@ing.unlp.edu.ar

INTRODUCCIÓN

La contaminación con Arsénico 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 agua subterránea el As 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 del As, y por lo tanto su movilidad, están controlados fundamentalmente por las condiciones redox (potencial redox, Eh) y el pH. 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) (Sacha y Castro, 2001). La presencia de As en aguas para consumo humano en Argentina ha ocasionado la existencia del hidroarsenicismo crónico regional endémico (HACRE), enfermedad que se manifiesta por alteraciones dermatológicas que puede evolucionar a patologías más graves como cáncer. 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, este valor límite aún se encuentra en discusión y se establecerá una vez finalizado un estudio epidemiológico. Por lo tanto, en este nuevo escenario de marco regulatorio resultará imprescindible el estudio de tecnologías de remoción de As. En los recientes años se han analizado varios métodos de remoción de As tales como: precipitación, oxidación-coagulación, membranas de intercambio iónico y adsorción (Mohan y Pittman, 2007). La adsorción constituye un método atractivo para la remoción de As en términos de costos, simplicidad de diseño y funcionamiento. 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 paredes celulares de hongos y 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. 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 inclusión de metales en el quitosano ha sido propuesta para incrementar la efectividad de remoción de As. Entre los óxidos de hierro que han sido estudiados para la adsorción de As(III) y As(V) se encuentra el óxido férrico hidratado

amorfo y cristalino. Los mecanismos implicados en dicho proceso incluyen: adsorción en superficies de hidróxidos de hierro, atrapamiento del As(V) con hierro como floculante y formación de arseniato férrico (FeAsO_4). Resulta interesante estudiar la cinética de remoción de As) en matrices de quitosano con iones férricos (Fe^{+3}). En trabajos previos se han determinado las isotermas de adsorción que se ajustaron con la ecuación de Langmuir.

El objetivo del presente trabajo es analizar la cinética de remoción de As (V) utilizando partículas de quitosano conteniendo iones férrico en sistemas modelo y en aguas de consumo de Pcia. de Buenos Aires.

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) en solución de 0.5 M de NaOH (Lobo y col, 2016). 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. Finalmente, fueron secadas en estufa (Drying Oven Modelo DHG-9123A) con convección a 40°C hasta obtener peso constante.

Caracterización de las partículas. Se realizó la observación macroestructural de las partículas Q-Fe en lupa Leica MZ 10F (Alemania), equipada con un adquisidor de imágenes digitales (Leica DFC 490, Alemania). 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 carbono con filamento de grafito. Además, el espectro de partículas de Q-Fe pre y post adsorción de As fue obtenido mediante espectroscopía infrarroja con reflectancia total atenuada (ATR-FTIR). 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} .

Cinética de la remoción de As(V). Se analizó la cinética de adsorción de un sistema de agua modelo de As(V) con 126, 300 600 y 5000 $\mu\text{g/L}$ de As inicial, con una concentración de partículas Q-Fe de 1 g/L, pH 5.10 y temperatura 25°C. Los ensayos fueron realizados en un incubador shaker (Barnstead MaxQ4000) a 25°C y 200 rpm. En diferentes intervalos de tiempo se tomó una muestra y se analizó la concentración de As en la solución. Para la concentración inicial de As de 126 $\mu\text{g/L}$ se determinó la estabilidad de los iones férrico en la matriz en el proceso de adsorción de As.

Para determinar la cantidad de As adsorbido y las velocidades del proceso, los resultados obtenidos fueron modelados mediante cinéticas de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden (Gang y col. 2010). La ecuación del pseudo-primer orden puede ser expresada como:

$$q_t = q_e \frac{k_1 t}{1+k_1 t} \quad (1)$$

donde q_e y q_t corresponden a la cantidad de As adsorbido ($\text{mg}_{\text{As}}/\text{g}_{\text{partícula Q-Fe}}$) en el equilibrio y a diferentes intervalos de tiempo, respectivamente; k_1 es la constante de primer orden

($\text{mgAs}/(\text{g}_{\text{partícula Q-Fe}} \text{ h})$). Los parámetros q_e y k_1 se estimaron a partir de un ajuste no lineal con el programa Origin Pro 9.0.

La ecuación de pseudo-segundo orden puede expresarse como:

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

donde q_e y q_t corresponden a la cantidad de As adsorbido ($\text{mgAs}/\text{g}_{\text{partícula Q-Fe}}$) en el equilibrio y a diferentes intervalos de tiempo, respectivamente; k_2 es la constante de segundo orden ($\text{mgAs}/(\text{g}_{\text{partícula Q-Fe}} \text{ h})$). En este caso los parámetros k_2 y q_e se estimaron a partir de un ajuste no lineal con el programa Origin Pro 9.0. Los parámetros estadísticos analizados fueron el r^2 y la pendiente m obtenida para la regresión lineal de la curva de valores de q experimentales en función de q predichos por el modelo.

Remoción de As en agua subterránea para consumo de la Pcia. de Buenos Aires, Argentina. Se determinó la cinética de remoción de As empleando las partículas Q-Fe en agua subterránea de la Pcia. de Buenos Aires. La concentración de As en la muestra fue de $31 \pm 1 \mu\text{g/L}$ y el pH 8.09. Además, se analizó a estabilidad de los iones férrico en la matriz en el proceso de adsorción de As en agua subterránea. Para ello se realizó la determinación de hierro soluble post adsorción de As.

Métodos analíticos. En todos los casos transcurrido el tiempo de contacto con la solución de As las partículas Q-Fe fueron separadas de la solución mediante filtración en membrana de $0.45 \mu\text{m}$ y se determinó la concentración de As residual. La concentración de As fue determinada mediante Espectroscopía de Absorción Atómica en un equipo Shimadzu AA-7000, con generador de hidruros. La generación del hidruro se obtuvo tratando la muestra que contiene As con una disolución de Borohidruro de sodio (NaBH_4) en medio ácido (HCl). La curva de calibración, obtenida con 2, 10, 20 y $50 \mu\text{g/L}$, se realizó a partir de solución stock estándar de As 1000 mg/L (Accustandard). La concentración de Fe total soluble se determinó por el método FerroVer (Método Hach N° 8008, adaptado de Métodos Estándar).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización de partículas Q-Fe

La macroestructura de las partículas Q-Fe fue observada en lupa estereoscópica equipada con un adquirente de imágenes digitales. En la Figura 1a puede observarse que la forma obtenida fue aproximadamente esférica con un diámetro de 1 mm . En la Figura 1b se encuentra el espectro FTIR obtenido para quitosano, partículas Q-Fe pre-adsorción de As (Q-Fe) y post-adsorción de Arsénico (Q-Fe-As). Los espectros FTIR analizados se centraron en el intervalo de número de onda de $1800 - 500 \text{ cm}^{-1}$. En el espectro de IR de quitosano la banda en 1651 cm^{-1} se corresponde con el doblez de tijera del grupo NH_2 , la banda a 1563 cm^{-1} corresponde al grupo NH_2 de Amida II, el pico a 1420 cm^{-1} a la flexión OH del grupo alcohólico primario, el pico de absorción a 1374 cm^{-1} a la presencia de flexión OH y la banda a 1149 cm^{-1} al estiramiento C-N (Wang y col, 2014). Estas bandas características de quitosano también se obtuvieron en el espectro de las partículas con iones férrico (Q-Fe) y en partículas post-adsorción de Arsénico (Q-Fe-As). Sin embargo, en el espectro de Q-Fe-As se observó un desplazamiento de la banda atribuida al doblez de NH_2 de 1563 a 1548 cm^{-1} . Esto pudo deberse a la interacción entre As y el grupo NH_2 . En las condiciones de pH empleadas (pH 5.18) As(V) predomina como anión $\text{H}_2\text{AsO}_4^{4-}$ y HAsO_4^{2-} ($\text{pKa}_1 = 2.3$, $\text{pKa}_2 = 6.9$, y $\text{pKa}_3 = 11.5$) (Zhang y col., 2010). No se observaron diferencias significativas entre los espectros que evidencien la presencia de hierro y As en las partículas Q-Fe post adsorción de As.

La microestructura y la composición elemental de las partículas de quitosano y de las partículas Q-Fe después de la adsorción de As se analizaron en Microscopio electrónico de barrido ambiental con detector de rayos X (SEM-EDX). En la Figura 2a,b se encuentran las imágenes obtenidas de partículas Q-Fe con 24 h en contacto con $300 \mu\text{g/L}$ de As pH 5.18. El porcentaje de remoción obtenido para $300 \mu\text{g/L}$ de As(V) fue de 95.7% después de 24 h de

contacto las partículas Q-Fe. La Fig. 2c muestra el Espectro de fluorescencia de Rayos X obtenido a partir del análisis de dispersión de energía por Rayos X (EDX) para partículas Q-Fe. En el espectro puede observarse la presencia de Fe y As, confirmando que estos elementos forman parte de la composición elemental de las partículas.

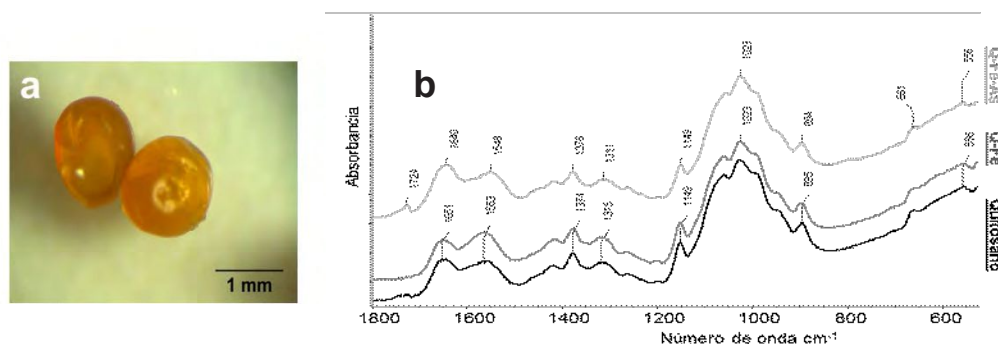


Figura 1. a. Partículas Q-Fe . b. Espectro de quitosano, partículas Q-Fe pre-adsorción de As (Q-Fe) y post-adsorción de Arsénico (Q-Fe-As).

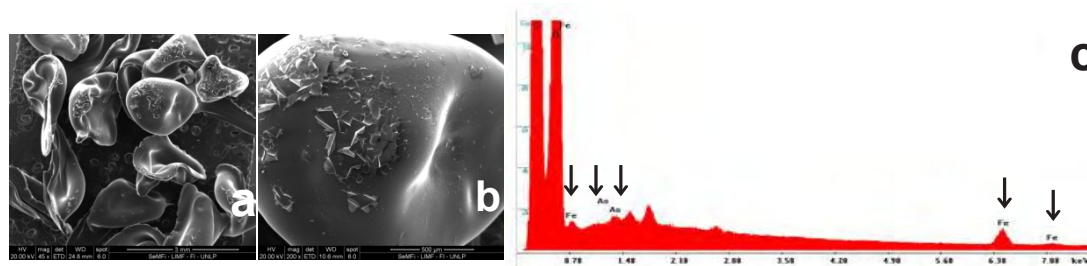


Figura 2. a,b. Partículas Q-Fe en contacto con As(V) 24 h. c. Espectro de fluorescencia de Rayos X obtenido a partir del análisis de dispersión de energía por Rayos X (EDX) para Partículas Q-Fe, las flechas indican los picos correspondientes a Fe y As.

Cinética de remoción de As en agua

El tiempo de contacto requerido para alcanzar el equilibrio es un parámetro importante en el tratamiento de aguas de consumo, por lo tanto se analizó la cinética de adsorción de As(V) para sistemas de agua con 126, 300 y 600 $\mu\text{g/L}$ de As(V) inicial. El tiempo en el cual se alcanzó el equilibrio fue inferior a 0.5 h, con un porcentaje de remoción superior al 85% para ambas concentraciones analizadas. Posteriormente, la concentración de As disminuyó lentamente hasta obtenerse porcentajes de remoción superiores al 95% en 24 h (Figura 3a). En el caso de una concentración inicial de 126 y 300 $\mu\text{g/L}$ de As en 24 hs la concentración final obtenida fue inferior a 10 $\mu\text{g/L}$ (límite máximo establecido por la OMS). Para determinar la cantidad de As adsorbido y las velocidades del proceso, los resultados obtenidos fueron evaluados aplicando cinéticas de pseudo-primer orden (ec. 1) y pseudo-segundo orden (ec. 2). La cinética que mejor ajustó los datos experimentales para todas las concentraciones ensayadas fue la de pseudo-segundo orden (Figura 3b). Los coeficientes calculados con sus respectivos errores y los parámetros estadísticos se muestran en la Tabla 1.

Además, se determinó que la concentración de Fe^{+3} residual en el agua, durante el proceso de adsorción de 126 $\mu\text{g/L}$ de As inicial se mantuvo aproximadamente constante en un valor de 0.035 ± 0.01 mgFe/L . Esta concentración se encuentra significativamente debajo del límite de 0.3 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 pudo establecer que no hubo migración de los iones férricos desde la matriz durante la remoción de As.

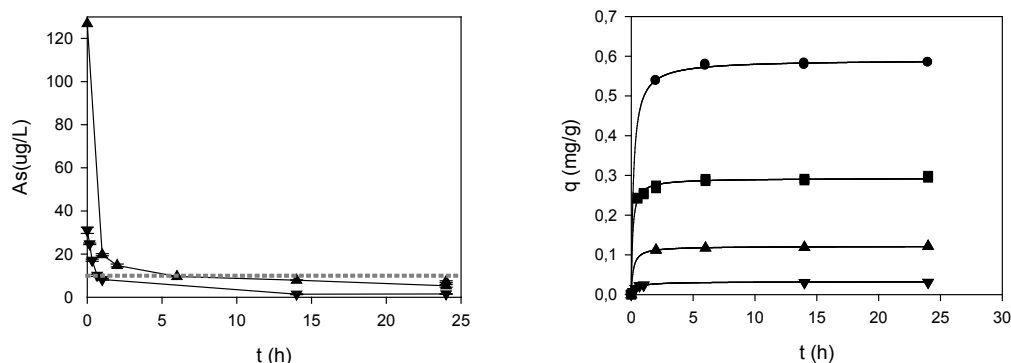


Figura 3. a. Curvas de la variación de la concentración de As en función del tiempo en para: (▼) 31 y (▲) 126 µg/L de As; línea punteada gris se señala el límite para agua de consumo. b. variación de la cantidad de As adsorbido ($\text{mg}_{\text{As}}/\text{g}_{\text{partícula Q-Fe}}$) en función del tiempo para (▼) 31, (▲) 126, (■) 300 y (●) 600 µg/L de As. Las líneas corresponden al modelo de pseudo segundo orden

Tabla 1. Coeficientes cinéticos determinados para la adsorción de As(V) en partículas Q-Fe 1g/L, pH 5.10, temperatura 25 °C y agitación 200 rpm.

As (µg/L)	q_e experimental (mg/g)	Pseudo-segundo orden			
		q_e (mg/g)	K_2 (mg/(g h))	r^{2a}	m^b
31	0.03	0.031 ± 0.001	80.74 ± 11.07	0.988	1.00 ± 0.02
126	0.12	0.12 ± 0.005	49.69 ± 5.21	0.935	0.937 ± 0.1
300	0.29	0.29 ± 0.002	29.13 ± 2.97	0.921	0.934 ± 0.08
600	0.58	0.59 ± 0.02	9.06 ± 0.69	0.964	0.961 ± 0.08

a: correspondientes a la regresión no lineal de los valores experimentales

b: pendiente de la recta q_{exp} v.s $q_{\text{predichos}}$ por el modelo

Remoción de As en agua subterránea para consumo de Provincia de Buenos Aires

Se analizó la remoción de As en agua subterránea proveniente de un pozo de la Pcia. de Bs As, Argentina. El contenido de As inicial fue de 31 ± 1 µg/L; esta concentración es inferior al límite establecido por el Código Alimentario Argentino (regulación vigente) sin embargo el valor se encuentra por encima del límite establecido por la OMS (10µg/L).

Se analizó la cinética de remoción de As utilizando 1 g/L de partículas Q-Fe. En la Figura 3a se puede observar que después de 1 hora de proceso se logra obtener una concentración de As por debajo del límite establecido por la OMS, alcanzándose a las 24 h una remoción del 95.2 % con una concentración final de As de 1.42 ± 0.12 µg/L. En dicho proceso de adsorción no se evidenció la migración de los iones férrico al agua dado que este compuesto no fue detectado al finalizar el proceso. Los valores experimentales se ajustaron a la cinética de pseudo-segundo orden. Los valores de los parámetros obtenidos fueron: $q = 0.031 \pm 0.001 \text{ mg/Gy}$ $K_2 = 80.74 \pm 11.07 \text{ mg/(g h)}$.

CONCLUSIONES

Se modeló la cinética de adsorción para agua modelo conteniendo As y agua subterránea, ajustando adecuadamente una cinética de pseudo-segundo orden. Se observó que para agua conteniendo As en el rango de concentraciones iniciales entre 31 a 600 µg/L y aplicando una dosis de 1 g Q Fe/ L en un tiempo de 0.5 h se alcanzaba el equilibrio con porcentajes de remoción superiores al 85%. En el rango de concentración de 31 a 300 µg/L

de As inicial, la concentración final de As obtenida fue inferior al límite establecido por la OMS (10µg/L).

Además, se determinó que las partículas Q-Fe fueron efectivas en la remoción de As en muestras reales de agua subterránea, con un porcentaje de remoción de 80% en 0.5 h obteniéndose una concentración de As final inferior a 10µg/L. Por lo tanto, se concluye que las partículas Q-Fe desarrolladas podrían ser empleadas para la adsorción de As en agua, con el fin de obtener la reducción a niveles recomendados por la Organización Mundial de la Salud.

BIBLIOGRAFÍA

Gang, D. D., B. Deng, et al. (2010). As(III) removal using an iron-impregnated chitosan sorbent. *Journal of Hazardous Materials* 182(1–3): 156-161.

Kwok, K. C. M., L. F. Koong, et al. (2014). "Mechanism of arsenic removal using chitosan and nanochitosan." *Journal of Colloid and Interface Science* 416: 1-10.

Lobo, C.; Colman Lerner, E.; Bertola, N.; Zaritzky, N., 2016. VI Congreso internacional sobre gestión y tratamiento integral del agua. "Síntesis de partículas de quitosano impregnadas con iones férricos para la remoción de arsénico en aguas de consumo" ISSN/ISBN: 978-987-1930-34-0

Mohan, D. and C. U. Pittman Jr (2007). "Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents—A critical review." *Journal of Hazardous Materials* 142(1–2): 1-53.

OMS (2011). "Guidelines for drinking water quality." World Health Organization 1(4): 5.

Sancha, A.M. and M.L. Castro, *Arsenic in Latin America: occurrence, exposure, health effects and remediation. Arsenic exposure and health effects IV*. Elsevier, Amsterdam, 2001. 1: p. 87-96.

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, et al. (2010). "Arsenite and arsenate adsorption on coprecipitated bimetal oxide magnetic nanomaterials: MnFe₂O₄ and CoFe₂O₄." *Chemical Engineering Journal* 158(3): 599-607.

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 Universidad Nacional de La Plata (UNLP), la Fundación Bunge y Born, Argentina y la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CIC).