

SINTESIS DE MATRICES DE QITOSANO COMERCIAL CON DISTINTO GRADO DE DESACETILACIÓN PARA LA REMOCIÓN DE ARSÉNICO Y FLÚOR EN AGUAS

Cristian Corimayo^a, Cintia Lobo^a, Tatiana Arturi^b, Nora Bertola^a, Noemí Zaritzky^{a,b}

^aCentro de Investigación y Desarrollo en Ciencia y Tecnología de los Alimentos (CIDCA-CONICET-UNLP-CIC) UNLP 47 y 116 s/n La Plata) ^bFacultad de Ingeniería, UNLP Calle 1 y 47, La Plata cclobo@quimica.unlp.edu.ar Investigadora Asistente CIC

Introducción

Residuos agroindustriales

Residuos de industria pesquera



- Medicina: suturas, bandas adhesivas
- Agricultura: Fungicidas
- Cosmética: suplementos, jabones
- Tratamiento de aguas contaminadas: Floculantes

SÍNTESIS DE MATERIALES ADSORBENTES



El objetivo de este trabajo fue evaluar tres quitosanos para la síntesis de matrices de quitosano funcionalizadas con Hierro (Fe) para remover Arsénico (As) y matrices de quitosano funcionalizadas con Calcio (Ca) para remover Flúor (F).

Materiales y métodos

Quitosanos comerciales utilizados. Q1 (Sigma Aldrich, peso molecular medio, Estados Unidos), Q2 (QPampa peso molecular alto, Argentina) y Q3 (Parapharn peso molecular medio, China).

Grado de desacetilación(%DD). Espectro infrarrojo entre los números de onda de 525–4000 cm⁻¹ mediante 32 escaneos con una resolución espectral de 4 cm⁻¹. Relación de picos a 1320 cm⁻¹ (A1320cm⁻¹) correspondiente a la absorbancia del grupo funcional amina III y 1420 cm⁻¹. Espectrómetro Thermo Nicolet iS10 (Thermo Scientific, NJ, EE. UU.) con Golden Gate Single Reflection Diamond (ATR). El %DD se calculó mediante la siguiente ecuación:

$$\% DD = 100 - [31.92 \times (A1320 \text{ cm}^{-1}/A1420 \text{ cm}^{-1}) - 12.20]$$

Solución hidrogel biopolimérica de quitosano con Hierro: quitosano disuelto en la solución de Fe(NO₃)₃·3H₂O y ácido acético a 50°C bajo agitación constante, para obtener un hidrogel con 0.7% p/p de Fe en 100g de quitosano.

Solución hidrogel biopolimérica de quitosano con Calcio: quitosano disuelto en solución de CaCl₂ y KH₂PO₄ 0.1g en ácido acético 0.1M para obtener hidrogel con 0.7%p7P de Ca en 100g de quitosano.

La **cuantificación de As** remanente luego de la adsorción se realizó mediante la técnica colorimétrica con azul de molibdato donde se determina As en presencia de ácido ascórbico y solución complejante de molibdato de amonio que forman el complejo antimonil-arsenomolibdato. La intensidad de este complejo se determina por absorbancia a 860nm. La **cuantificación de F** remanente se determinó mediante el método colorimétrico SPADNS kit Hach 8029, en espectrofotómetro (Hach DR/2800).

Síntesis de matrices



Remoción de Arsénico (As) con matrices de quitosano y Fe

0.3 mgAs/L, pH 5.2, T= 30°C, dosis de matrices de 1 g/L tiempo de contacto de 6 h. Cinética de remoción: 0.3 mg/L de As inicial en Q1Fe y Q2Fe

Remoción de Flúor (F) con matrices de quitosano y Ca

9.6 mgF/L inicial, pH 5.2, T=30°C, dosis de matrices de 10 g/L, tiempo de contacto de 6 h. Cinética de remoción de 9.6 mgF/L en Q1Ca y Q2Ca

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

$$q_t = \left(\frac{C_i - C_t}{m} \right) * V$$

C_i y C_t: concentraciones de F (mg/L) iniciales y en el tiempo t. q_t: capacidad de adsorción de F en el tiempo t (mg F/g matriz)

Resultados

Remoción de As en matrices de quitosano con Fe

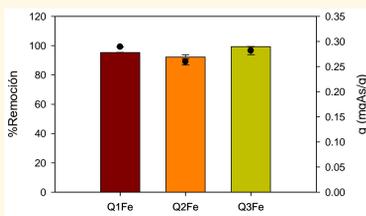


Figura 1. Capacidad de adsorción (•) y % de remoción de As (barras) en matrices de quitosano con Hierro, tiempo de contacto 6 h

% de Remoción de As superior a 90% en 6 hs de contacto

La **concentración final de As** obtenida: Q1Fe=0.014±0.0002 mgAs/L
Q2Fe=0.023±0.042 mgAs/L
Q3Fe=0.020±0.003mgAs/L

En la **cinética de adsorción de As** el tiempo de equilibrio fue para Q1Fe= 0.5h y para Q2Fe=2h

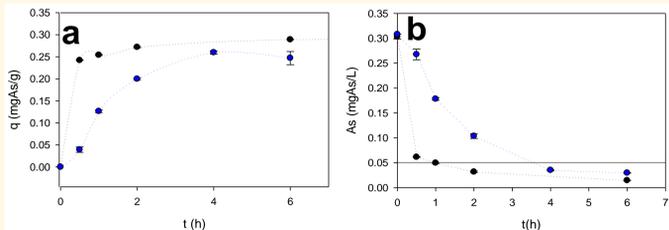


Figura 3. a. Capacidad de adsorción de As en función del tiempo para (•) Q1Fe y (•) Q2Fe. b. Concentración remanente de As en agua en el tiempo para (•) Q1Fe y (•) Q2Fe. La línea indica el límite de 0.05 mgAs/L. Condiciones: pH 5.2, temperatura 30°C, dosis de matrices con hierro 0.7%p/p 1 g/L, concentración inicial de Arsénico 0.3 mg/L.

As final debajo del límite máximo de 0.050 mgAs/L para agua en la Pcia. de Bs As para Q1Fe en 2 h y para Q2Fe en 4 h
Q1Fe presentó una cinética de adsorción más rápida que Q2Fe

Grado de desacetilación (%DD) de los quitosanos

- ✓ El quitosano se obtiene a partir de quitina mediante una reacción de desacetilación que elimina al menos un 50 % de sus grupos acetilo.
- ✓ El grado de desacetilación (%DD) es un valor que da información de la cantidad de grupos aminos libres en el quitosano.

Los tres quitosanos presentaron un %DD mayor a 76%, la presencia de una mayor proporción de grupos amino puede favorecer su aplicación como adsorbente

Tabla 1. Grado de desacetilación (DD%) y peso molecular (PM) de los quitosanos analizados

Quitosano comercial	DD%	PM
Q1	76.93	medio
Q2	89.64	alto
Q3	81.23	medio

PM y %DD en adsorción de As

El incremento en el **peso molecular** pudo haber tenido un leve efecto de disminución de la capacidad de adsorción de As >Peso Molecular < ADSORCIÓN

La capacidad de adsorción de Q1Fe y Q3Fe sintetizadas con quitosano de PM medio fue levemente superior a la obtenida con Q2Fe.

La diferencia en %DD de los quitosanos utilizados para sintetizar matrices no evidenció un efecto sobre la capacidad de adsorción de As

PM y %DD en adsorción de F

En la adsorción de F el **peso molecular** y %DD en el quitosano utilizado no tuvieron un efecto en la capacidad de adsorción

Remoción de F en matrices de quitosano con Ca

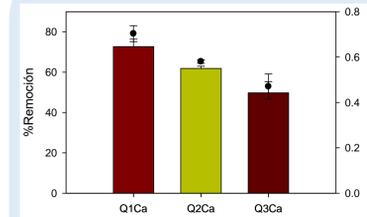


Figura 2. Capacidad de adsorción (•) y % de remoción de F (barras) en matrices de quitosano con Calcio 0.7 p/p, tiempo de contacto 6 h

% Remoción de F superior a 40% en 6 h de contacto
Q1Ca 72.7±3.6% > Q2Ca 61.8±1.1% > Q3Ca 49.7±5.6%

La **capacidad de adsorción (q) de F fue:**
Q1Ca=0.700±0.040 mgF/g
Q2Ca= 0.580±0.007mgF/g
Q3Ca= 0.470±0.050 mgF/g

En la **cinética de adsorción de F** el tiempo de equilibrio para Q1Ca y Q2Ca fue de 4 h

El F remanente para Q1Ca fue 2.45 mgF/L y para Q2Ca fue 3.85 mgF/L

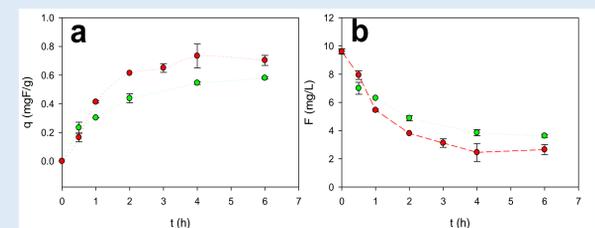


Figura 4. a. Capacidad de adsorción de F en función del tiempo para (•) Q1Ca y (•) Q2Ca. b. Concentración remanente de F en agua en el tiempo para (•) Q1Ca y (•) Q2Ca. Condiciones: pH 5.2, temperatura 30°C, dosis de matrices con Calcio 0.7%p/p 10 g/L, concentración inicial de Flúor 9.6 mg/L.

Se seleccionaron:

Q1Fe y Q2Fe → modelar la cinética de adsorción de As Q1Ca y Q2Ca → modelar la cinética de adsorción de F

Cinética de adsorción de As y F

Cinética de pseudo-primer orden

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - K_1 t$$

donde q_e y q_t (mg/g) son las capacidades de adsorción en el equilibrio y a distintos tiempos. K₁ (1/h) corresponde a la constante de velocidad de pseudo primer orden

Cinética pseudo-segundo orden

$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{K_2 q_e^2}$$

donde K₂ (g/(mg h)) corresponde a la constante de velocidad de pseudo segundo orden

Se evaluó el ajuste a cada modelo mediante el coeficiente de determinación (r²), la suma de errores al cuadrado (SSE) y el error relativo promedio (ARE)

Tabla 2. Parámetros cinéticos para la adsorción de 0.3 mg/L de As a 30°C, pH 5.20. Coeficiente de determinación (r²), suma de errores al cuadrado (SSE) y error relativo promedio (ARE)

Pseudo-primer orden	q _e (mg/g)	q _p (mg/g)	K1	r ²	SSE	ARE
Q1Fe	0.290±0.003	0.063	0.135	0.588	0.748	93.760
Q2Fe	0.240±0.015	0.208	0.454	0.921	0.033	63.120
Pseudo-segundo orden	q _e (mg/g)	q _p (mg/g)	K2	r ²	SSE	ARE
Q1Fe	0.290±0.003	0.298	4.233	0.999	0.060	20.430
Q2Fe	0.240±0.015	0.305	0.870	0.900	0.008	21.840

A partir de los errores calculados para los modelos de pseudo-primer y pseudo-segundo orden se observó que la cinética de adsorción de As se ajustó adecuadamente al modelo de pseudo-segundo orden para matrices Q1Fe y Q2Fe.

En base a los cálculos de suma de errores al cuadrado (SSE) y error relativo promedio (ARE) los datos de adsorción de F en matrices Q1Ca y Q2Ca se ajustaron adecuadamente al modelo pseudo-segundo orden

Tabla 3. Parámetros cinéticos para la adsorción de 9.6 mg/L de F a 30°C, pH 5.20. Coeficiente de determinación (r²), suma de errores al cuadrado (SSE) y error relativo promedio (ARE).

Pseudo-primer orden	q _e (mg/g)	q _p (mg/g)	K1	r ²	SSE	ARE
Q1Ca	0.700±0.04	1.450	1.090	0.650	8.920	137.190
Q2Ca	0.580±0.007	0.470	0.580	0.970	0.060	15.240
Pseudo-segundo orden	q _e (mg/g)	q _p (mg/g)	K2	r ²	SSE	ARE
Q1Ca	0.700±0.035	0.800	1.970	0.980	0.750	14.460
Q2Ca	0.580±0.008	0.690	1.270	0.990	0.005	4.910

Conclusiones

- ✓ Se removió As y F con matrices de quitosano obtenidas a partir de tres quitosanos comerciales.
- ✓ El %Remoción de As fue levemente superior en matrices funcionalizadas con Fe con quitosanos de peso molecular medio (Q1 y Q3) evidenciando un efecto del peso molecular sobre la adsorción. Además, se logró reducir la concentración de As a valores inferiores a la norma establecida en Pcia. Bs As para agua de consumo.
- ✓ La remoción de F en las matrices de quitosano con Ca fue superior al 70% en Q1 (Sigma) y levemente inferior para Q2Ca y Q3Ca.
- ✓ Los resultados de capacidad de adsorción de F no indicaron un efecto del peso molecular o %DD del quitosano utilizado en la síntesis de las matrices funcionalizadas con Ca.
- ✓ Las cinéticas de adsorción se ajustaron adecuadamente al modelo pseudo-segundo orden tanto para As como para F
- ✓ La revalorización de residuos para sintetizar adsorbentes para el tratamiento de aguas contaminadas puede constituir un método sustentable para la remoción de As y F en aguas.

Agradecimientos

Los autores agradecen el financiamiento otorgado por la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (ANPCYT), la Comisión de Investigaciones Científicas de la Pcia. De Bs As (CIC) y la Universidad Nacional de La Plata