

SINTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE BIOADSORBENTE DE QUITOSANO Y ALGINATO PARA LA ADSORCIÓN DE COBRE

Guerrero, Jhonnys¹

Laboratorio de Físicoquímica, Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral, Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE-CONICET), Santa Fe (3000), Argentina

Director/a: Gutierrez, Laura
Codirector/a: Marchesini, Albana
Área: Ciencias naturales

Palabras claves: Quitosano, alginato de sodio, adsorción.

INTRODUCCIÓN

La calidad de los reservorios de agua es una preocupación que adquiere cada vez más relevancia, debido a que la toxicidad de los desechos presenta efectos adversos en el sistema ecológico y organismos vivos, generando daños en el ecosistema y la proliferación de enfermedades [Crini, 2005]. Recientemente, debido a normas gubernamentales cada vez más estrictas, se ha prestado considerable atención a las estrategias eficientes para la eliminación de metales a través de una relación costo-efectividad y técnicas ecológicas [Ahmad et al., 2020]. Entre los diversos métodos de eliminación químicos, físicos y biológicos, el uso de bioadsorbentes surgió como un enfoque prometedor para la descontaminación de aguas residuales de dichos contaminantes [Wang, Payne, Tong, & Ergas, 2018; Volpin et al., 2018]. Por ejemplo, el cobre procedente de la industria electrónica y los desechos de los dispositivos puede provocar insomnio, enfermedad de Wilson y daño hepático. En este marco, el desafío es desarrollar adsorbentes que sean económicos, efectivos, amigables con el medio ambiente y reproducibles [Florido et al., 2010]. Así, el quitosano y sus derivados han ganado mucha atención y, por lo tanto, sus propiedades de adsorción se están investigando ampliamente. El quitosano es un polisacárido natural producido a partir de la desacetilación de la quitina. Además, de ser biodegradable y económico, muestra propiedades de adsorción notables debido a la presencia de grupos de alto funcionamiento: amina e hidroxilo en su columna vertebral, que actúan como sitios activos para la adsorción de iones metálicos. Sin embargo, no puede usarse directamente como adsorbente debido a su alta cristalinidad, baja resistencia mecánica e inestabilidad en medio ácido. La solubilidad del quitosano en la solución de pH típicamente menor de 4 es el principal inconveniente del quitosano. Por lo tanto, se debe modificar su estructura química para que se ajuste a las necesidades de adsorción [Utkarsh et al, 2021].

Por otra parte, los alginatos, provenientes las sales de ácido algínico, adquiridos a partir de macroalgas pardas, se perciben como biopolímeros relativamente baratos que, mediante un procesamiento apropiado, se pueden aplicarse como soluciones tecnológicas idénticas a las de los intercambiadores iónicos. Debido a la posibilidad de regeneración por desorción, este material puede reutilizarse varias veces para la eliminación de metales pesados [Małgorzata, 2020].

En los últimos años, los científicos han estado investigando diferentes tipos de modificaciones de quitosano en combinación con el alginato, destinadas a aumentar su capacidad de sorción, mejorar su afinidad por los metales y cambiar el rango óptimo de valores de pH.

OBJETIVOS

El objetivo principal de este estudio fue encontrar la ruta adecuada para la síntesis de un adsorbente resistente, económico, biodegradable, con alto rendimiento para la adsorción y poder regenerativo obtenido por inmovilización de quitosano en alginato para la remoción de cobre en soluciones acuosas.

Título del proyecto: Desarrollo de materiales adsorbentes y catalíticos eficientes para mitigar la polución de contaminantes emergentes en agua”.

Instrumento: PICT

Año de convocatoria: 2018

Organismo financiador: FONCYT

Director/a: Gutierrez, Laura

METODOLOGÍA

Los materiales utilizados son grado reactivo por lo cual no requieren purificación adicional.

Síntesis del adsorbente de quitosano y alginato (Chi-Alg)

Para la obtención del adsorbente se disolvió una porción ponderada de 0,5 g de alginato de sodio en 80 g de agua destilada sobre agitación magnética por 2h, por otra parte, se disolvieron 0,5 g de quitosano en 30 mL de ácido acético 2%, el cual también se colocó en agitación magnética por 2h. Una vez se obtienen las sustancias disueltas, el quitosano se agrega gota a gota sobre la solución de alginato, manteniendo la agitación constante de la mezcla durante un tiempo de 24h. Posteriormente, la obtención de partículas se llevó a cabo por 3 rutas distintas: (i) ruta 1 (R1): la mezcla homogénea de Chi-Alg se instiló en una solución 0,1 M de CaCl_2 sobre agitación homogénea por 24h, una vez se obtiene el gel, es filtrado, lavado con varias porciones de agua destilada y secado a 60°C por 5h. (ii) ruta 2 (R2): la mezcla homogénea de Chi-Alg se instiló en una solución 0,1 M de CaCl_2 sobre agitación homogénea por 24h, una vez obtenido el gel, es filtrado y depositado en solución de NaOH 1% con agitación continua por 24h, la mezcla resultante es neutralizada con HCl 1%, nuevamente se filtran las partículas obtenidas, se lavan con varias porciones de agua destilada y se secan a 60°C por 5h. (iii) ruta 3 (R3): la mezcla homogénea de Chi-Alg se instiló en una solución 0,1 M de CaCl_2 sobre agitación homogénea por 2h, posteriormente se adicionan 15 mL NaOH 11% en agitación constante por un periodo total de 24h, las partículas obtenidas son neutralizadas con HCl 1%, filtradas, lavadas con varias porciones de agua destilada y secado a 60°C por 5h.

Los grupos funcionales y el tipo de enlaces se identificaron utilizando espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), se prepararon las muestras en pastillas de KBr elaboradas en prensa hidráulica. La adsorción de la muestra (transmitancia) se determinó a longitudes de onda de $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$, con una resolución de 4 cm^{-1} . Algunas características superficiales de las muestras fueron visualizadas mediante microscopio óptico con acercamientos de 1x y 8x.

Los ensayos de adsorción de los sólidos obtenidos se han realizado sobre porciones de 100 mL del metal de interés (Cobre) para un rango de concentraciones iniciales de 50 mg/L y 100 mg/L, dosis de adsorbente de 1g/L, temperatura controlada de 25°C , a un pH natural de la muestra sobre la solución de cobre (es decir, no es modificado el pH de la solución obtenida), operando a 100 rpm por un tiempo experimental de 24h, en el cual se toman alícuotas de muestras en periodos de tiempo pre-seleccionados las cuales son recogidas en viales de laboratorio. Las

muestras recogidas sobre viales son centrifugadas de forma inmediata a 15000 rpm por 5 min, el sobrenadante obtenido es analizado mediante la técnica SM 3500-Cu B [13].

En la figura 1 se presentan los espectros FTIR correspondiente a Alg, Chi, Chi-Alg (obtenido por las diversas rutas). En el espectro se identifican las señales características al Chi y el Alg. Por otro lado, en el espectro Chi-Alg evidencia señales tanto del quitosano como del alginato, modificación y/o desaparición de la banda a 1655 cm^{-1} (amida) además de algunas bandas

ensanchadas (1415 cm^{-1} del grupo COO^-) y aparición de bandas nuevas entre 900 y 400 cm^{-1} .

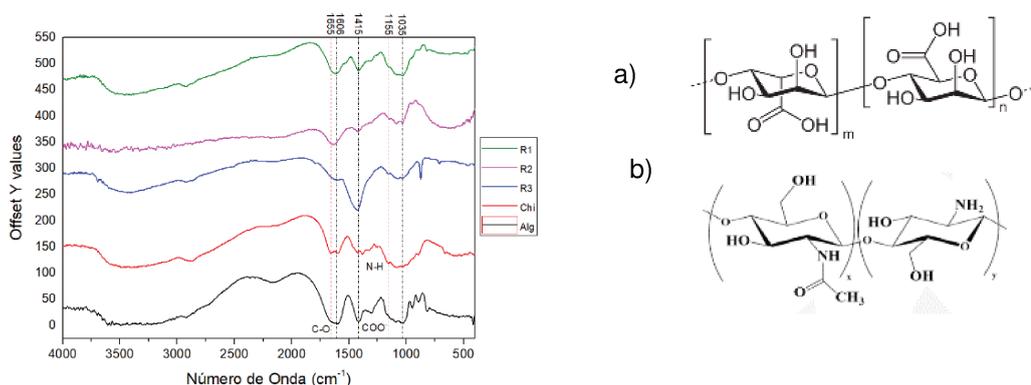


Figura 1. Espectro FTIR: a) Alg: alginato de sodio, b) Chi: quitosano, Alg-Chi: c) R1, d) R2, e) R3

Las imágenes obtenidas por microscopio óptico permiten evidenciar las diferencias en la morfología de los sólidos obtenidos mediante la ruta 1, 2 y 3 (figura 2).

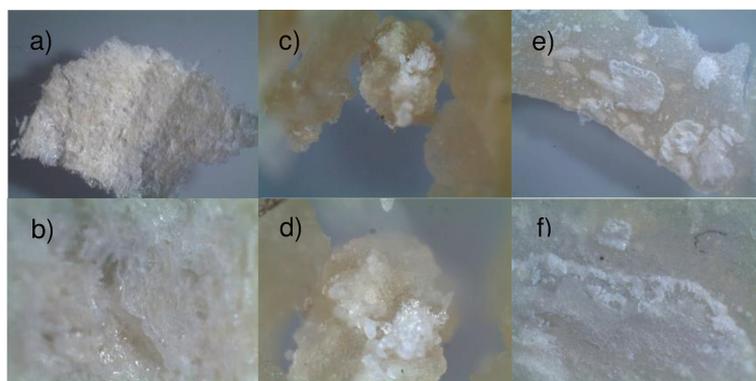


Figura 2. Imágenes microscopio óptico: Alg-Chi obtenido por ruta 1 con diferentes aumentos: a) 4,0 x, b) 8,0 x, Alg-Chi obtenido por ruta 2 c) 4,0 x, d) 8,0 x, Alg-Chi obtenido por ruta 3 e) 4,0 x, f) 8,0 x.

La muestra R1 se obtiene como una fibra de baja densidad respecto a los sólidos R2 y R3. El R2 se muestran aglomerados de color blanco (alginato) sobre aglomerados de color naranja (quitosano), por su parte el R3 presenta islas de alginato dispersas sobre el quitosano.

En lo referente a los ensayos de adsorción se puede observar que a medida que se incrementa la concentración de la solución inicial, aumenta la capacidad de adsorción de los sólidos (Tabla 1). El pH en estos ensayos no ha sido una variable fijada, pero se determina en las partículas R3 la adsorción total del contaminante para las concentraciones evaluadas en un rango de pH entre 3,80 y 6,00.

La eficiencia de adsorción de cobre para el adsorbente R3 está entre el 90% y el 100% con una capacidad máxima de adsorción de 90 mg/g, en segunda instancia el material R2 presento una

remoción del 53% al 67% y un Q_e máximo de 53,5 mg/g, y por último el material R1 obtuvo una eficiencia entre el 35% y 50% para los rangos de concentración evaluados.

Tabla 1. Ensayos de adsorción del compuesto de alginato y quitosano.

R1		
Conc. Inicial (mg/L)	pH	Q_e (mg/g)
50	3,83	24,5
100	3,43	34,8
R2		
50	5,2	33,8
100	3,8	53,5
R3		
50	6,09	50
100	3,80	90

CONCLUSIONES

El objetivo principal de este estudio fue encontrar la ruta adecuada para la síntesis de un adsorbente resistente, económico, biodegradable, con alto rendimiento para la adsorción y poder regenerativo obtenido por inmovilización de quitosano en alginato para la remoción de cobre en soluciones acuosas.

La evaluación sistemática en uno de los pasos de reacción fundamentales permitió optimizar la ruta de síntesis de un material adsorbente económico, eficiente, biodegradable y resistente para la adsorción de cobre. La ruta 3 permite obtener partículas de quitosano con islas de alginato las cuales evidencia alta remoción de cobre (90-100%) y buenas capacidades de adsorción del contaminante 90 mg/g. En los espectros FTIR se pueden evidenciar señales que proporcionan los grupos funcionales característicos del alginato y el quitosano. La disminución en la intensidad de las señales a 1655 y 1606 cm^{-1} correspondientes al grupo amida y de 1555 cm^{-1} pertenecientes al grupo amino del quitosano, podrían dar una indicación de que la reacción se podría estar dando entre los grupos amino y carboxilo del quitosano y alginato, por ende se observa un ensanchamiento y un incremento en la intensidad de la señal a 1415 cm^{-1} que proporciona el grupo COO^- . La caracterización del material obtenido requiere otros estudios de caracterización para fortalecer las hipótesis establecidas, de todas formas es un compuesto que ha demostrado una interesante eficiencia de adsorción frente a un contaminante común en las aguas residuales como lo es el cobre.

BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

- Ahmad M., Manzoor K., Ikram, S., 2017. *Ijbiomac*, 105, 190–203.
- Crini G., 2005. *Prog. Polym. Sci.*, 30, 38–70.
- Florido S., Valderram C., Arévalo, J., Arlvalo, J., Casas I., Martínez M., Miralles N., 2010. *Chem. Eng. J.*, 156, 298-304.
- Kuczajowska M., Filipkowska U., Józwiak T., 2020. *J. Env. Chem. Eng.*, 8, 103878.
- Rice E., Baird R., Eaton A., 2017. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 23th Edition. APHA, AWWA, WEF. 3500-Cu B, 24.
- Utkarsh U, Sreedhar I., Satyapaul A., Chetan M., Anitha K., 2021. *Carb. Polym.*, 251, 1 117000.
- Volpin F., Fons E., Chekli L., Kim, J., Jang, A., Shon, H., 2018. *Process Safety and Environmental Protection*, 117, 523–532.
- Wang M., Payne K., Tong, S., Ergas, S., 2018. *Water Research*, 142, 65–74.