

Síntesis, caracterización y evaluación de la remoción de Arsénico en matrices de quitosano con hierro

Synthesis, characterization and evaluation of Arsenic removal on chitosan matrices with iron

Cintia C. Lobo¹, Josefina Castellari¹, Jorge E. Colman Lerner², Nora C. Bertola¹, Noemi E. Zaritzky^{1,3}

1. Centro de Investigación y Desarrollo en Criotecología de Alimentos (CIDCA-UNLP-CONICET-CIC) Calle 47, La Plata (B1900AJJ), Argentina.
2. Centro de Investigaciones en Ciencias Aplicadas (CINDECA-UNLP-CONICET-CIC), calle 47 N° 257, La Plata (B1900AJK), Argentina.
3. Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata, calle 47 y 116 s/n, La Plata (1900), Argentina.

E-mail: zaritzkyoemi@gmail.com

Resumen

La contaminación con Arsénico (As) en aguas subterráneas de la llanura Chaco-Pampeana constituye un riesgo potencial por ingesta para 4 millones de personas. Debido a los graves efectos del As sobre la salud la Organización Mundial de la Salud ha recomendado un límite máximo permitido de 0,01 mg/L de As. En el presente trabajo se sintetizaron matrices de quitosano conteniendo iones férricos en concentraciones 0,7 y 11,2 % p/p de Fe⁺³ por gelificación ionotrópica (matrices Q-Fe) y por liofilización (matrices LQ-Fe). Estas matrices presentaron diferencias en su microestructura y el espectro FTIR obtenido post adsorción de As indicó la posible interacción electrostática entre los grupos amino de matrices Q-Fe y LQ-Fe con As. Las matrices sintetizadas fueron efectivas en la remoción de 0,3 mgAs/L obteniéndose valores finales inferiores a la norma establecida por la OMS. Cuando se analizó la capacidad de adsorción se observó un leve incremento para la matriz liofilizada con 11,2 % p/p de Fe⁺³ en la matriz. Finalmente, estas matrices pueden constituir un material adsorbente emergente y sustentable para la remoción de As.

Palabras clave: Matrices, adsorción quitosano, arsénico.

Abstract

Contamination with Arsenic (As) in groundwater of the Chaco-Pampeana plain constitutes a potential risk for ingestion for 4 million people. Due to the serious effects of As on health, the World Health Organization (WHO) has recommended a maximum limit of 0,01 mg/L of As. In the present work, chitosan matrix containing ferric ions (Fe⁺³) in concentrations 0,7 and 11,2% w/w were synthesized, by ionotropic gelation (Q-Fe matrices) and by lyophilization (LQ-Fe matrices). These matrices showed differences in their microstructure and the FTIR spectrum obtained after the adsorption of As, indicated the possibility of electrostatic interactions between the amino groups of Q-Fe and LQ-Fe matrices with As. The synthesized matrices were effective in the removal of 0,3 mgAs/L obtaining final values lower than the limits established by the WHO. When the adsorption capacity was analyzed, the lyophilized matrix with 11,2% w/w Fe⁺³ in the matrix showed higher values. Finally, these matrices could constitute an emerging and sustainable adsorbent material for the removal of As.

Keywords: Matrix, adsorption, chitosan, arsenic.

1. Introducción

La contaminación con Arsénico (As) ocurre por la liberación de As a suelos y acuíferos debido a procesos naturales como fenómenos volcánicos y desintegración de rocas. A su vez, las actividades humanas como la minería, los procesos industriales,

la fundición de metales, la producción de pesticidas y de preservadores de madera aportan una contaminación adicional en suelos y acuíferos (Nicolli et al. 2012). La presencia de As en aguas subterráneas empleadas para consumo es un tema de gran preocupación en varios países tales como: Argentina, Estados Unidos, China, Chile, Taiwán,

México, Argentina, Polonia, Canadá, Hungría, Nueva Zelanda, Japón e India (Paoloni et al. 2009). En Argentina el As se encuentra presente en aguas subterráneas en alrededor de un millón de km² de diferentes áreas de la Puna y la Llanura Chaco-Pampeana (Nicolli et al. 2008). Por lo tanto, en esta región se estima que 4 millones de personas están expuestas a altas concentraciones de As. La presencia de 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 (Kowalski, 2014). 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. El quitosano puede considerarse un material de bajo costo dado que puede obtenerse como subproducto de la industria pesquera. Este biopolímero puede ser moldeado en varias formas tales como: membranas, micro-esferas, perlas de gel, películas, y matrices porosas, con una relación área/masa que maximiza la capacidad de adsorción. Si bien, el quitosano puede utilizarse como adsorbente para la eliminación de As de agua, presenta baja capacidad de adsorción (Kwok et al. 2014). La combinación de quitosano con óxidos de hierro (Fe⁺³) tales como óxido férrico hidratado amorfo y cristalino ha sido propuesta para incrementar la efectividad de remoción de As (Ravenscroft et al. 2011). Por lo tanto, el objetivo del presente trabajo fue sintetizar matrices de quitosano con iones férrico mediante gelificación ionotrópica y liofilización, caracterizar su estructura y evaluar la remoción de As en aguas.

2. Materiales y métodos

Síntesis de matrices no porosas de quitosano con iones férrico (Q-Fe) esféricas

El quitosano empleado fue disuelto en la solución de Fe(NO₃)₃·9H₂O y ácido acético a 50°C bajo agitación constante. Se realizaron dos soluciones diferentes de Fe(NO₃)₃·9H₂O 0.1 y 1,6% p/v para formar hidrogeles de quitosano con hierro que contenían 0,7 y 11,2% p/p de Fe⁺³. Las matrices esféricas (Q-Fe) se

formaron por medio de goteo en Na(OH) 0.5 M y se mantuvieron en agitación en la solución de NaOH 2 h para lograr la estabilización de la matriz, luego fueron lavadas con agua destilada varias veces hasta pH=7. Finalmente, se secaron en estufa convectiva (Drying Oven Modelo DHG-9123A) a 40°C hasta peso constante (Lobo et al. 2020). Estas matrices Q-Fe se denominaron 0.7 Q-Fe y 11.2 Q-Fe, de acuerdo al contenido de Fe⁺³ en la matriz.

Síntesis de matrices porosas de quitosano con iones férrico (LQ-Fe)

El hidrogel con 0,7 y 11,2% p/p de Fe⁺³ se obtuvo mediante el procedimiento descrito para matrices no porosas Q-Fe. Una vez obtenido cada 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 una vez obtenidas las matrices porosas secas se neutralizaron en Na(OH) 0.5 M por 2 h, por último, fueron lavadas varias veces con agua destilada hasta pH=7. Las matrices porosas obtenidas por liofilización (LQ-Fe) se denominaron 0.7 LQ-Fe y 11.2 LQ-Fe, de acuerdo al contenido de Fe⁺³ en la matriz.

Caracterización de las matrices no porosas Q-Fe y porosas LQ-Fe

La microestructura y composición de matrices Q-Fe y LQ-Fe 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, las matrices Q-Fe y LQ-Fe, pre y post adsorción de As fueron analizadas por espectroscopía infrarroja con reflectancia total atenuada (ATR-FTIR Nicolet). El rango de número de onda analizado fue 500 - 4000 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 As(V) 0,3 mg/L de As inicial, utilizando las siguientes concentraciones de matrices: Q-Fe 0.7 y 11.2 de 1 g/L, 0.7 LQ-Fe de 1,3 g/L y 11.2 LQ-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. Se determinó el porcentaje de remoción como:

$$\%Remoción = \frac{C_i - C_t}{C_i} * 100 \quad (1)$$

donde C_i y C_t son las concentraciones de As (mg/L) iniciales y en el tiempo t (24h). La cantidad de As(V) (mg) adsorbido por unidad de masa de matriz (g) fue determinado como:

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

donde q corresponde a la capacidad de adsorción de As(V) a 24 h (mgAs/(gmatriz), C_i y C_t mantienen las definiciones anteriores, m la masa seca del adsorbente adicionado (g) y V (L) el volumen de la solución. La concentración de As fue determinada mediante un espectrómetro de absorción atómica (Shimadzu AA-7000) equipado con una lámpara de cátodo hueco para medir las concentraciones de As. La generación del hidruro se obtuvo tratando la muestra que contenía As con una solución de borohidruro de sodio (NaBH_4) en medio ácido (HCl 6 N). La curva de calibración (2, 10, 20 y 50 $\mu\text{g/L}$) se realizó a partir de una solución stock estándar de As 1000 mg/L (Accustandard).

3. Resultados y Discusión

Síntesis y características estructurales de matrices Q-Fe y L-QFe

La disolución de quitosano en 0,7 y 11,2% p/p de Fe^{+3} permitió obtener hidrogeles homogéneos con una intensidad de color que se incrementó en función de la concentración de hierro. A partir de los hidrogeles obtenidos, se sintetizaron matrices Q-Fe (0.7 y 11.2 Q-Fe) mediante gelificación iónica. En esta técnica, el polisacárido de quitosano se disuelve en una solución ácida acuosa para obtener el catión de quitosano. A continuación, el quitosano solubilizado se añade en forma de gota a gota a una solución de Na(OH) bajo agitación continua. Debido a la formación de complejos entre especies con carga opuesta, el quitosano sufre una solidificación y precipita en forma de partículas esféricas. Las matrices Q-Fe sintetizadas fueron esféricas con un diámetro aproximado para de 1,3 mm. En la Figura 1 (a,b) se observa que las matrices Q-Fe hidratadas mostraron una forma aproximadamente esférica con incremento de intensidad de color en función de la concentración de hierro en la matriz de manera similar a la observada en el hidrogel. Se analizó la morfología de la superficie de las matrices secas con distinta proporción de hierro mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). Como se muestra en la Figura 1 (c-d) las matrices Q-Fe presentaron una estructura externa uniforme y no porosa. Mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido acoplada a un detector de rayos X de dispersión de energía se obtuvo el espectro SEM-EDS de hierro y As en las matrices de 0.7 y 11.2 Q-Fe post adsorción de una solución de 0,3 mg/L de As. En el espectro EDS de la matriz 0.7 Q-Fe se obtuvo un pico

correspondiente al hierro (Figura 2a), como puede observarse en la Figura 2b la intensidad del pico para hierro incrementó su altura debido a la mayor concentración de hierro en la matriz 11.2 Q-Fe. Además, en ambas muestras se observó la presencia de As como resultado del proceso de adsorción de As en las matrices Q-Fe analizadas.

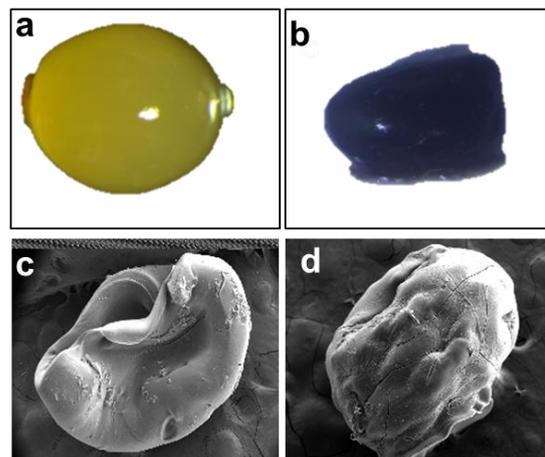


Figura 1. Análisis de microestructura matrices no porosas Q-Fe post adsorción de As. a) y b), Micrografía de estereomicroscopio; d) y e), Micrografía SEM de la superficie. Matrices: 0.7 Q-Fe (a, c), y 11.2 Q-Fe. (b, d).

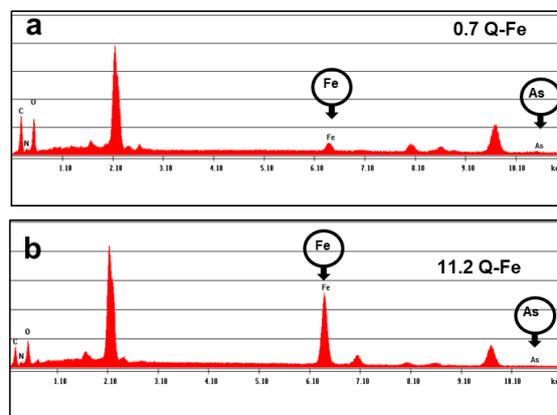


Figura 2. Espectro de microanálisis por EDS. a) Matrices 0.7Q-Fe y b) Matrices 11.2 LQ-Fe.

Las matrices porosas de quitosano con hierro (LQ-Fe) se sintetizaron por medio de la técnica de liofilización. En este método la estructura porosa se formó mediante el proceso de congelación del hidrogel quitosano con distintas proporciones de hierro (0.7 y 11.2 LQ-Fe) y la posterior sublimación del agua bajo condiciones de vacío (liofilización) (Dragan y Dinu, 2020). Las matrices 0.7 y 11.2 LQ-Fe liofilizadas obtenidas se colocaron en una solución de NaOH 0.5 M por 2 h esto permitió neutralizar el pH 2.5 empleado en la disolución del hidrogel quitosano con hierro. En la Figura 3 a,b se observa que las matrices LQ-Fe tuvieron una forma cilíndrica

debido al molde empleado en su síntesis y un incremento de intensidad de color en función de la concentración de hierro en la matriz de manera similar las matrices Q-Fe. Las matrices LQ-Fe presentaron un diámetro de 0,9 mm y la altura 10 mm, aproximadamente. En la Figura 3 c,d se puede observar una estructura de tipo porosa y similar para ambas matrices LQ-Fe. En la Figura 4 a,b se muestran los espectros SEM-EDS de matrices 0.7, y 11.2 LQ-Fe post adsorción de una solución de 0,3 mg/L de As. Al igual que en las matrices Q-Fe, se obtuvo un pico correspondiente al hierro con una intensidad creciente en función de la concentración de hierro en la matriz LQ-Fe analizada. Además, en muestras 0.7 LQ-Fe y 11.2 LQ-Fe analizadas post adsorción de As se observó la presencia de As como resultado del proceso de adsorción.

Por otro lado, se analizaron los cambios en los grupos funcionales de matrices Q-Fe y LQ-Fe pre y post adsorción de As.

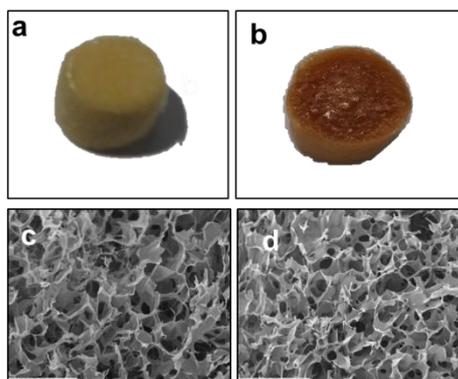


Figura 3. Análisis de microestructura, SEM de matrices porosas LQ-Fe post adsorción de As. a) y b), Micrografía de estereomicroscopio; d) y e), Micrografía SEM de la superficie. Matrices: 0.7 LQ-Fe (a, c), y 11.2 LQ-Fe (b, d).

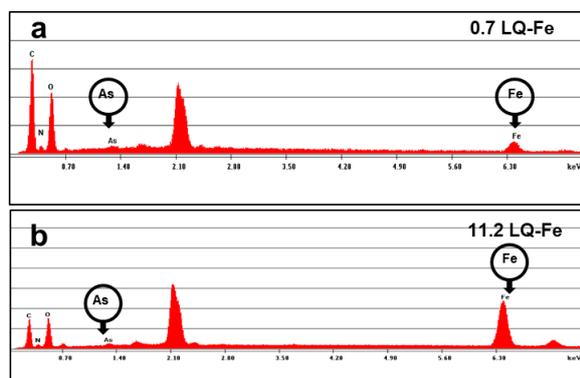


Figura 4. Espectro de microanálisis por EDS. a) Matrices 0.7 Q-Fe y b) Matrices 11.2 LQ-Fe.

En las Figura 5 se encuentra el espectro obtenido mediante FTIR para quitosano, matrices Q-Fe y matrices porosas LQ-Fe pre y post adsorción de As.

El análisis de las bandas se centró en el intervalo de número de onda entre 1800-1200 cm^{-1} . En el espectro FTIR de quitosano, la banda en 1651 cm^{-1} se asigna a la flexión del grupo NH_2 ; la banda a 1563 cm^{-1} corresponde al grupo NH_2 de la amida II y a 1420 cm^{-1} a la flexión OH corresponde al grupo alcohol primario. Asimismo, la absorción a 1374 cm^{-1} se corresponde a la flexión O-H y a 1149 cm^{-1} al estiramiento C-N (Wang, Xu et al. 2014, Pérez-Calderón, Santos et al. 2018).

Estos máximos descriptos son característicos del espectro FTIR para quitosano. Como se puede observar en la Figura 5a la presencia de estas bandas características del biopolímero quitosano permanecieron prácticamente sin cambios en las matrices 0.7Q-Fe y 11.2 Q-Fe tanto en muestras sin contacto con As como en matrices Q-Fe post adsorción de As. Sin embargo, en ambas matrices Q-Fe después de la adsorción de As se observó que la intensidad de la banda a 1563 cm^{-1} disminuyó. Esto pudo deberse a la interacción electrostática entre los grupos de As y NH_2 . Cho et al. (2012), observaron una disminución en la intensidad de las amidas y las bandas de amina, después de la adsorción de As en un adsorbente formado por quitosano/arcilla/ Fe_3O_4 .

En el espectro de las matrices 0.7 y 11.2 LQ-Fe (Figura 5b) se observan varias modificaciones respecto del espectro de quitosano tales como un leve desplazamiento del pico de 1651 cm^{-1} del doblez de tijera del grupo amino a 1637 cm^{-1} en el espectro de la matriz 0.7 LQ-Fe y a 1628 cm^{-1} en el espectro de la matriz 11.2 LQ-Fe. Asimismo, el pico correspondiente al grupo Amida II presente en Q a 1563 cm^{-1} presenta un leve desplazamiento a 1151 y 1528 cm^{-1} para la matriz 0.7 y para 11.2 LQ-Fe, respectivamente. Los picos correspondientes a amida I ($-\text{NH}_2$) con flexión simétrica “tijera” de amida I en 1375 y 1420 cm^{-1} , presentaron cambios de intensidad en la matriz 11.2 LQ-Fe. Además, como puede observarse los espectros FTIR de matrices LQ-Fe presentaron marcadas modificaciones post adsorción de As. En la matriz 0.7 LQ-Fe se observó un desplazamiento del pico de 1563 cm^{-1} del doblez de tijera del grupo amino a 1560 cm^{-1} y una disminución de intensidad. Esta variación también se observó en el espectro de la matriz 11.2 LQ-Fe y puede atribuirse a una interacción electrostática entre arseniato y el grupo amino del quitosano. Además en ambas matrices LQ-Fe post adsorción de As se evidenció una disminución en las bandas a 1420, 1375 cm^{-1} correspondientes a amida I ($-\text{NH}_2$) con flexión simétrica “tijera” de amida I.

Los cambios observados en las bandas correspondientes a grupo amino en las matrices Q-Fe y LQ-Fe post adsorción de As pueden corresponder a interacciones electrostáticas entre el ión arseniato y

el grupo amino presente en la matriz favorecidas por el pH empleado (pH 5.10).

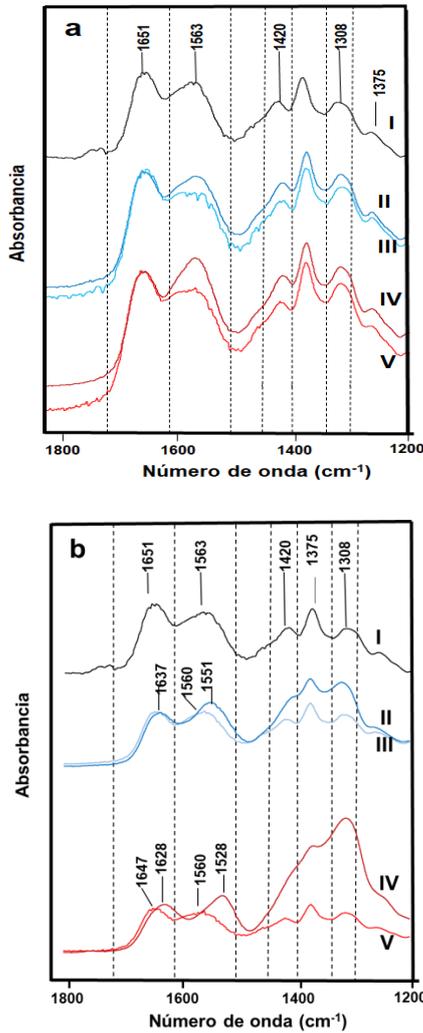


Figura 5. Espectros FTIR de matrices no porosas Q-Fe y matrices porosas LQ-Fe. a) Matrices Q-Fe, en el espectro I. Quitosano, II. 0.7Q-Fe, III. 0.7 Q-Fe post adsorción de As, IV. 11.2 Q-Fe, V. 11.2 LQ-Fe post adsorción de As. b) Matrices LQ-Fe, en el espectro I. Quitosano, II. 0.7 LQ-Fe, III. 0.7 LQ-Fe post adsorción de As, IV. 11.2 LQ-Fe, V. 11.2 LQ-Fe post adsorción de As.

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. En todas las matrices Q-Fe y LQ-Fe con distinta proporción de hierro, se obtuvieron concentraciones finales de As inferiores al límite establecido por la OMS de 0,01mg/L. En la Figura 6 se encuentran los porcentajes de remoción (Figura 6a) y la capacidad de adsorción (q, Figura 6b) para matrices Q-Fe y LQ-Fe. Como puede observarse el porcentaje de remoción obtenido fue similar: 97.9 ± 0.16 y 94.2 ± 0.19 para matrices no porosas 0.7 Q-Fe y porosas 0.7 LQ-Fe, respectivamente. La

capacidad de adsorción (q) calculada fue levemente superior en matrices 0.7 Q-Fe $0,29 \pm 0,003$ mgAs/g matriz seca respecto de las matrices 0.7 LQ-Fe ($0,22 \pm 0,0004$ mgAs/g matriz seca). En cambio, la remoción de As en matrices no porosas 11.2 Q-Fe y porosas 11.2 LQ-Fe fue superior a la obtenida con matrices de menor proporción de hierro. En ambos casos el porcentaje de remoción fue superior a 98%. Además, cuando la concentración de hierro fue mayor la matriz liofilizada se obtuvo un leve incremento de la capacidad de adsorción; q fue de $0,28 \pm 0,003$ mgAs/g matriz seca y $0,30 \pm 0,003$ mgAs/g matriz seca, para matrices 11.2 Q-Fe y 11.2 LQ-Fe, respectivamente.

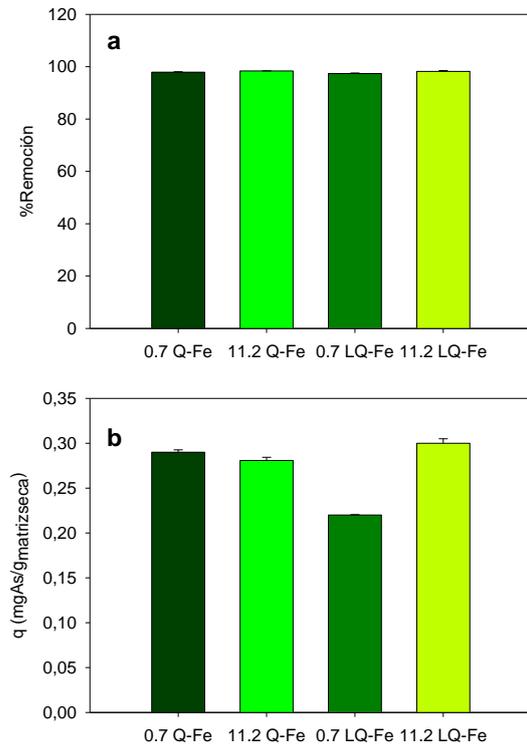


Figura 6. a) Porcentaje de remoción de remoción de 0.3 mgAs/L en matrices Q-Fe y LQ-Fe. b) Capacidad de adsorción (q; mgAs/gmatrizseca) para matrices Q-Fe y LQ-Fe.

4. Conclusiones

Se sintetizaron matrices de quitosano con distinta proporción de 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. En ambas matrices la estructura no se vio modificada por un incremento de la concentración de hierro en la matriz. El espectro FTIR en todas matrices conservó los picos y bandas características del biopolímero quitosano. En cambio, el espectro FTIR obtenido post adsorción de As en matrices Q-Fe y LQ-Fe presentó variaciones

en la intensidad de los picos correspondientes al grupo amino, indicando la posible interacción electrostática entre los grupos amino de 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. Se observó que el incremento de hierro y la formación de una estructura de tipo porosa incrementan levemente la capacidad de adsorción de la matriz. Finalmente, las matrices sintetizadas constituyen un material emergente para el desarrollo de sistemas de remoción de As en aguas subterráneas.

5. Referencias

- Cho, D.-W., B.-H. Jeon, C.-M. Chon, Y. Kim, F. W. Schwartz, E.-S. Lee and H. Song (2012). "A novel chitosan/clay/magnetite composite for adsorption of Cu (II) and As (V)." *Chemical Engineering Journal* 200: 654-662.
- Dragan, E. S. and M. V. Dinu (2020). "Advances in porous chitosan-based composite hydrogels: Synthesis and applications." *Reactive and Functional Polymers* 146: 104372.
- Kowalski, K. P. (2014). *Advanced arsenic removal technologies review*. Chemistry of Advanced Environmental Purification Processes of Water, Elsevier: 285-337.
- Kwok, K. C., L. F. Koong, G. Chen and G. McKay (2014). "Mechanism of arsenic removal using chitosan and nanochitosan." *Journal of colloid and interface science* 416: 1-10.
- Lobo, C., J. Castellari, J. Colman Lerner, N. Bertola and N. Zaritzky (2020). "Functional iron chitosan microspheres synthesized by ionotropic gelation for the removal of arsenic (V) from water." *International Journal of Biological Macromolecules* 164: 1575-1583.
- Nicolli, H. B., J. Bundschuh, M. d. C. Blanco, O. C. Tujchneider, H. O. Panarello, C. Dapena and J. E. Rusansky (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.
- Nicolli, H., O. Tujchneider, M. Paris, M. Blanco and A. Barros (2008). *Sources and mobility of arsenic in groundwater from centre-north plain of Santa Fe Province, Argentina*. Proceedings of the 2nd. International Congress: Arsenic in the environment: "Arsenic from Nature to Humans.
- OMS, Organización Mundial de la Salud (2011). "Guidelines for Drinking-Water Quality." World Health Organization 4.
- Paoloni, J. D., M. E. Sequeira, M. E. Espósito, C. E. Fiorentino and M. d. C. Blanco (2009). "Arsenic in *Water Resources of the Southern Pampa Plains, Argentina*." *Journal of Environmental and Public Health* 2009: 216470.
- Pérez-Calderón, J., M. V. Santos and N. Zaritzky (2018). "Reactive RED 195 dye removal using chitosan coacervated particles as bio-sorbent: Analysis of kinetics, equilibrium and adsorption mechanisms." *Journal of Environmental Chemical Engineering* 6(5): 6749-6760.
- Ravenscroft, P., H. Brammer and K. Richards (2011). *Arsenic pollution: a global synthesis*, John Wiley & Sons.
- 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.