



# REMOCIÓN DE NITRATOS PRESENTES EN AGUAS DE CONSUMO USANDO HIDROGELES BIODEGRADABLES DE QUITOSANO RETICULADO

John Pérez-Calderón<sup>1</sup>; Victoria Santos<sup>2</sup>; Noemí Zaritzky<sup>3</sup>

<sup>1</sup> *Licenciado en Química y Doctor en Ingeniería, CIDCA (Centro de Investigación y Desarrollo en Criotecnología de Alimentos) CONICET-Facultad de Ciencias Exactas UNLP, CIC-PBA, Calle 47 y 116 CP.1900. La Plata- Buenos Aires. Argentina. Lic. John.pecal@gmail.com*

<sup>2</sup> *Ingeniera Química y Doctora en Ingeniería, IPATEC (Instituto Andino Patagónico de Tecnologías Biológicas y Geoambientales)- CONICET-Universidad Nacional del Comahue .Quintral 1250 CP.8400 Bariloche, Argentina. mvsantosd@gmail.com*

<sup>3</sup> *Ingeniero Químico y Doctora en Ciencias Químicas, CIDCA- CONICET-Facultad de Ciencias Exactas UNLP, CIC-PBA, Calle 47 y 116. La Plata Depto. de Ingeniería Química- Facultad de Ingeniería (Univ. Nacional de La Plata, Argentina), Calle 1 y 47 La Plata CP.1900 zaritzkynoemi@gmail.com*

## Abstract

*Cross-linked Oxalic acid/Chitosan Hydrogels (HG<sub>s</sub>QO) were synthesized and tested for the adsorption of nitrate in contaminated water. SEM, N<sub>2</sub> adsorption/desorption and FTIR-ATR were used for the characterization of the new material. The FTIR-Spectra results evidenced electrostatic interactions between protonated amino groups of chitosan and oxalate ions duo to ionic crosslinked. The tests showed that the adsorbent is efficient in a wide range of pH (4-7), in these conditions the removal of nitrate occurred by electrostatic interactions, this was verified by analyzing the change of Z-potential before and after the adsorption process. Several models of adsorption kinetics were tested and the pseudo-second order model was the best fit. The experimental adsorption capacity at equilibrium ( $Q_e$ ) was high (22.03 mg.g<sup>-1</sup>) in comparison with other adsorbent materials based on chitosan. It can be concluded that HG<sub>s</sub>QO are alternative materials for nitrate removal.*

*Keywords: Crosslinked Chitosan; Hydrogels, Adsorption, Nitrate Removal*

## Introducción

El exceso de nitrato es un problema que afecta las fuentes hídricas (superficiales y subterráneas). Las causas más directas son el uso de fertilizantes nitrogenados y el tratamiento inadecuado de los efluentes generados por actividades agroindustriales; además de esto se suma la ocurrencia natural bio-geoquímica (Ahlgren y col., 2008). La alta concentración de nitrato en el agua causa problemas de eutrofización. En el caso de la salud humana produce daños hepáticos y la conversión de la hemoglobina en metahemoglobina afectando el transporte de oxígeno en el cuerpo (conocido como el síndrome del niño azul) (Fewtrell, 2004). Los métodos tradicionales para la eliminación de nitratos incluyen tratamientos biológicos y fisicoquímicos. El proceso de desnitrificación biológica es lento para aguas residuales industriales que contienen altas concentraciones de nitrato (van Rijn y col., 2006). Dentro de los métodos fisicoquímicos la adsorción es una de la técnica más usada, por tal motivo investigar en el desarrollo de nuevos adsorbentes amigables con el medioambiente es

importante.

El quitosano (QS) es un hetero-polisacárido formado por cadenas de  $\beta$ -(1-4)-D-glucosamina (unidades de acetiladas) y N-acetil-D-glucosamina (unidad acetilada); la presencia de grupos aminos protonados ( $NH_3^+$ ) le confiere características de biopolímero policationico. Usando QS se pueden sintetizar adsorbentes como hidrogeles (HG), los cuales poseen naturaleza higroscópica, insolubilidad y alta capacidad de hinchamiento convirtiéndolos en un buen material para el tratamiento de agua (Sinha & Chakma, 2019). La modificación del QS a través de reacciones de reticulación iónica genera HGs con un amplio performance de adsorción. Dentro de los reticulantes iónicos se encuentra el ácido oxálico (AO), que es un ácido dicarboxílico que se produce naturalmente en plantas como el té negro (Ghosh & Ali, 2012), esto hace que su toxicidad sea baja en comparación con otro tipo de reticulantes. El uso de HGs de QS reticulado iónicamente para la remoción de iones nitrato genera una estrategia eco-compatible.

## Objetivos

Los objetivos del trabajo fueron: (a) sintetizar hidrogeles de quitosano reticulado con ácido oxálico (HG<sub>s</sub>QO); (b) caracterizar la microestructura del material obtenido; (c) determinar el porcentaje de remoción (%RM) y la capacidad de adsorción (Q) de los HG<sub>s</sub>QO para la adsorción de nitrato variando condiciones de ensayo; (d) evaluar la capacidad adsorbente de HG<sub>s</sub>QO en sistemas batch con presencia de nitrato modelando las correspondiente cinética de adsorción del proceso; (e) caracterizar las interacciones presentes en el proceso de adsorción usando diferentes técnicas como: espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier con reflexión atenuada total (FTIR-ATR) y potencial-Z (PZ).

## Metodología

### *Síntesis de los hidrogeles*

Los hidrogeles de quitosano reticulado con ácido oxálico (HG<sub>s</sub>QO) se elaboraron usando quitosano Sigma-Adrich con grado de desacetilación de 79.5%. La síntesis consistió en dos pasos: (i) *Disolución y reticulación del QS en presencia de ácido oxálico*: Se preparó una solución de QS al 2.5 % (m.v<sup>-1</sup>) disolviendo este en ácido oxálico (10% m.v<sup>-1</sup>), la mezcla se sometió a agitación constante durante 12 h a 50 °C. (ii) *Coacervación en medio alcalino del QS reticulado*: Para esto se goteó la solución de QS reticulado sobre una solución básica de hidróxido de sodio 1M, utilizando una bomba peristáltica Minipuls 3 (Gilson, Francia). Los hidrogeles formados por precipitación se lavaron con agua destilada, posteriormente se secaron a 55°C en una estufa de convección forzada durante 24 h. La caracterización de los HG<sub>s</sub>QO se realizó usando FTIR-ATR, microscopía electrónica de barrido (SEM), porosimetría de inclusión de adsorción/desorción de N<sub>2</sub> y PZ.

### *Estudio de la adsorción de Nitrato*

Los experimentos de adsorción fueron llevados a cabo evaluando el %RM (Ec.1) y la Q (Ec.2) en diferentes condiciones de ensayo (dosis del adsorbente, valores de pH).

$$\%RM = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \times 100 \quad (1) \qquad Q = \frac{(C_0 - C_f)}{W} \times V \quad (2)$$

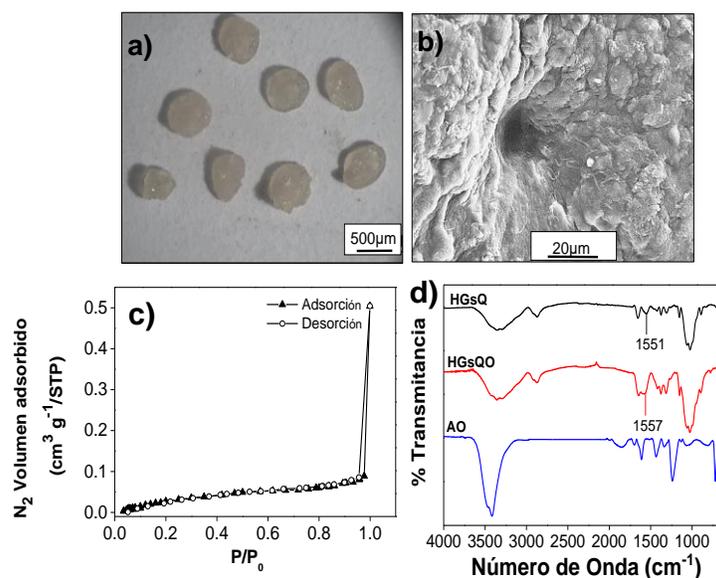
Donde  $C_0$  es la concentración inicial de la solución (mg.L<sup>-1</sup>),  $C_f$  es la concentración final,  $V$  es el volumen de la solución (L) y  $W$  es la dosis de HG<sub>s</sub>QO (g). Los experimentos tipo consistieron en usar como adsorbato 50 mL de solución de Nitrato. La  $C_f$  de nitrato se determinó mediante el método W-

846 9210A (EPA, 2007) usando un electrodo de ion selectivo para nitrato modelo 9707BNWP (Thermo Scientific Orion). La cinética de adsorción se analizó por medio de regresiones no-lineales usando los modelos de Pseudo-primer orden (Ps1), Pseudo-segundo orden (Ps2), Elovich y modelo mixto de difusión y adsorción (MSR-DK); para establecer la bondad del ajuste de los modelos se calculó en cada caso el error porcentual absoluto medio (%e) y coeficiente de determinación ( $R^2$ ).

## Resultados y Discusión

### Caracterización de los Hidrogeles de Quitosano reticulado

La Fig.1 muestra los resultados obtenidos para la caracterización de los HGsQO. A partir de observaciones microscópicas (Fig. 1-a) se calculó el diámetro medio usando el software Image-J, dando como resultado 0.43 mm (DE=0.06). Por medio de las imágenes obtenidas por SEM de la superficie (Fig.1-b) se pudo observar la presencia de una estructura porosa heterogénea.



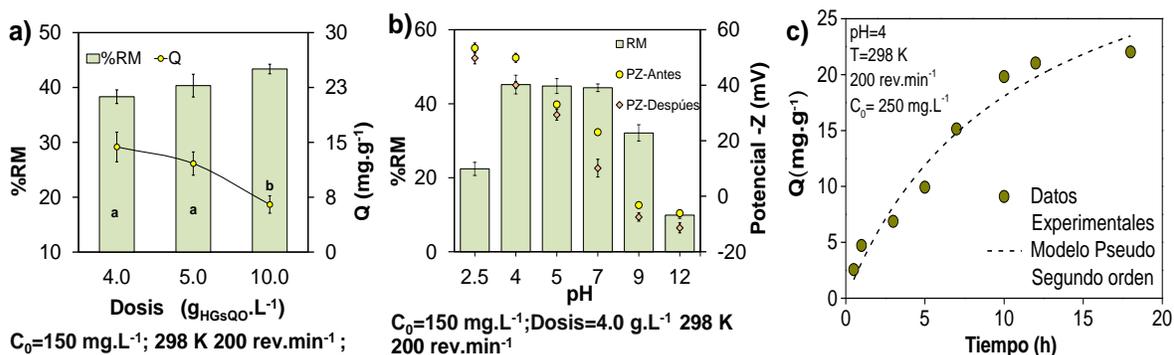
**Figura 1. Micrografías de Hidrogeles de Quitosano (HGSO) reticulado con ácido oxálico (AO) obtenido a partir de: a) Estereomicroscopio, b) SEM del área superficial. c) Isotherma de adsorción/desorción de N<sub>2</sub> de HGSO. d) Espectros FTIR-ATR de HGSO, hidrogeles de quitosano sin reticular (HGQ) y AO.**

Las propiedades microestructurales se determinaron por medio del método de adsorción/desorción de N<sub>2</sub> de los cuales se obtuvo la isoterma (Fig.1-c), con estos resultados y por medio del método BET se calculó el diámetro de poro promedio y el área superficial siendo 10.77 nm y 0.2895 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> respectivamente; según el tamaño de poro el bio-adsorbente se clasifica como mesoporoso. Se obtuvieron los espectros FTIR-ATR (Fig 1-d) de HGSO, Hidrogeles de quitosano sin reticular (HGQ) y AO. El espectro de HGSO presentó cambios con respecto a las HGQ, estos se evidenciaron en el corrimiento y deformación de la banda que solapa la flexión del grupo amino del QS en 1551 cm<sup>-1</sup> a 1557 cm<sup>-1</sup> del espectro de HGSO, esto se debe a la interacción de los aniones oxalatos provenientes del AO que interactúan electrostáticamente con los grupos aminos protonados del QS generando la reticulación iónica (Fadzallah y col., 2014).

### Adsorción del Nitrato usando Hidrogeles de Quitosano reticulado

Se analizó la variación de la dosis de HGSO para la adsorción del nitrato (Fig.2-a). Con una dosis de 4.0 g<sub>HGSO</sub>.L<sup>-1</sup> a las 10 h de se observó un %RM=38.32 (DE=1.25) el cual no presentó diferencias

significativas con la dosis de 5.0  $\text{g}_{\text{HG}_{\text{s}}\text{QO}}\cdot\text{L}^{-1}$ . Con respecto a la Q, esta disminuyó significativamente al pasar de dosis de 4 a 10  $\text{g}_{\text{HG}_{\text{s}}\text{QO}}\cdot\text{L}^{-1}$  debido a la necesidad de usar más material adsorbente.



**Figura 2. a) Variación del porcentaje de remoción (%RM) y capacidad de adsorción (Q) en función de la dosis HG<sub>s</sub>QO después de 10h de contacto. b) Efecto del pH del medio en %RM y Potencial-Z. Diferencia significativa entre las muestras (P≤0.05) comparación de medias LSD-Fisher. c) Cinéticas de adsorción del nitrato usando HG<sub>s</sub>QO. La línea punteada representan los resultados de la regresión no-lineal del modelo que mejor ajustó**

Se estudió la variación del %RM con respecto al pH del medio acuoso (Fig.2-b). Con respecto a la variación del pH en los rangos de 4-7 no se observaron diferencias en el %RM, en este rango la mayoría de los grupos aminos se encuentran libres para interactuar con las moléculas del nitrato posibilitando la adsorción. Debido a la naturaleza policationica del QS se producen durante la adsorción interacciones intermoleculares con el ion nitrato con la consiguiente remoción (Chatterjee & Woo, 2009). Con el fin de establecer la naturaleza de las interacciones entre los iones nitrato y los grupos aminos protonados del QS presentes en hidrogel se estudió la variación del PZ del material antes y después de la adsorción a diferentes pH (Fig.2-b); según los resultados se puede indicar que el punto isoeléctrico del material ( $\text{pH}_{\text{IEP}}$ ) se ubicó entre pH 7-9 tanto antes como después de la adsorción, por tal motivo la interacción presente entre el material adsorbente y el nitrato se debe a interacciones electrostáticas (Chatterjee & Woo, 2009).

Se estudió la cinética de adsorción del ion nitrato; según los resultados obtenidos (Fig 2-c) la capacidad de adsorción en el equilibrio ( $Q_e$ ) experimental a las 10 h de proceso fue  $22.03 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , este valor es más alto que los reportados para otros materiales de QS tales como adsorbentes de QS reticulado con iones  $\text{Fe}^{3+}$  ( $Q_e=9.72 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) (Hu y col., 2015). Los coeficientes de los modelos cinéticos de adsorción junto con %e y  $R^2$  se presentan en la Tabla 1; se establece que el modelo que mejor ajusta con los datos experimentales corresponde a Ps2 orden.

**Tabla 1. Parámetros de modelos cinéticos de adsorción para nitrato. Condiciones de ensayo:  $C_0=150 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $\text{pH}=4$ ; 200 rev.min-1; 298 K**

Ps1 orden				Ps2 orden				Elovich			
$Q_e$	$k_1$	$R^2$	%e	$Q_e$	$k_2$	$R^2$	%e	$\beta$	$\alpha$	$R^2$	%e
26.9	0.12	0.96	5.66	37.4	0.003	0.96	1.48	0.081	3.9	0.95	2.28
Intrapartícula intrapartícula								MSR/DCK			
$k_{D1}$	c1	$R^2$	%e	$k_{D2}$	c2	$R^2$	%e	$k \times 10^{-3}$	$\tau \times 10^{-2}$	$R^2$	%e
4.46	0.31	0.96	4.5	6.2	2.1	0.94	0.88	1.03	4.5	0.95	3.3

Unidades de los parametros usados para los modelos

$Q_e$  [ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ]  $k_1$  y  $k_2$  [ $\text{min}^{-1}$ ]  $\alpha$  [ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ ]  $k_{D1}$  y  $k_{D2}$  [ $\text{mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{min}^{0.5})^{-1}$ ]  $k$  [ $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ ]  $\tau$  [min]

## Conclusiones

Se sintetizó y caracterizó un hidrogel de Quitosano reticulado (HG<sub>s</sub>QO), el cual fue utilizado satisfactoriamente como material adsorbente del ion nitrato. Por medio de la determinación del p<sub>H</sub><sub>IEP</sub> y el PZ del material antes y después de la adsorción se estableció la presencia de interacciones electrostáticas entre HG<sub>s</sub>QO y el contaminante. A partir de los resultados de performance de adsorción alcanzados se puede afirmar que HG<sub>s</sub>QO podría utilizarse como un material eco-compatible para la remoción de nitrato en aguas destinadas al consumo humano.

## Referencias

- Ahlgren, S., Baky, A., Bernesson, S., Nordberg, Å., Norén, O., & Hansson, P.A., 2008. Ammonium nitrate fertiliser production based on biomass – Environmental effects from a life cycle perspective. *Bior. Techno.* 99(17), 8034–8041.
- Chatterjee, S., & Woo, S. H., 2009. The removal of nitrate from aqueous solutions by chitosan hydrogel beads. *J. Hazard. Mater.*, 164(2–3), 1012–1018. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.09.001>
- EPA, 2007. SW-846 Test Method 9210A: Potentiometric Determination of Nitrate in Aqueous Samples with an Ion-Selective Electrode. Retrieved March 30, 2020, from Hazardous Waste Test Methods / SW-846
- Fadzallah, I. A., Majid, S. R., Careem, M. A., & Arof, A. K., 2014. A study on ionic interactions in chitosan-oxalic acid polymer electrolyte membranes. *J. Membr. Sci.*, 463, 65–72.
- Fewtrell, L., 2004. Drinking-water nitrate, methemoglobinemia, and global burden of disease: a discussion. *Environ Health Perspect.*, 112(14), 1371–1374.
- Ghosh, A., & Ali, M. A., 2012. Studies on physicochemical characteristics of chitosan derivatives with dicarboxylic acids. *J. Mater. Sci.*, 47(3), 1196–1204. <https://doi.org/10.1007/s10853-011-5885-x>
- Hu, Q., Chen, N., Feng, C., & Hu, W., 2015. Nitrate adsorption from aqueous solution using granular chitosan-Fe<sup>3+</sup> complex. *Appl. Surf. Sci.*, 347, 1–9.
- Sinha, V., & Chakma, S., 2019. Advances in the preparation of hydrogel for wastewater treatment: A concise review. *J. Environ. Chem. Eng.*, 7(5), 103295.
- Van Rijn, J., Tal, Y., & Schreier, H. J., 2006. Denitrification in recirculating systems: Theory and applications. *Aquac Eng.*, 34(3), 364–376.