

Study of arsenic adsorption through the application of chitosan obtained from shrimp (*Penaeus kerathurus*)

Estudio de la adsorción de arsénico mediante la aplicación de quitosano obtenido de langostino (*Penaeus kerathurus*)

Jonathan Almirón, Mg.¹, Marcela Lopez-Chavez, Mg.¹, Alejandro Silva-Vela, Dr.¹, Paul Huanca-Zuñiga, Dr.¹ y Danny Tupayachy-Quispe, Dr.²

¹Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa, Perú, jalmiron@unsa.edu.pe, mlopezc@unsa.edu.pe, asilva@unsa.edu.pe, phuanca@unsa.edu.pe

²Universidad Católica de Santa María, Perú, dtupayachy@ucsm.edu.pe

Abstract-: *In the present investigation, the adsorption of arsenic in chitosan, which was obtained from shrimp, was evaluated. The optimal conditions (chitosan concentration, particle size, temperature and contact time) for the adsorption process of arsenic ions present in an artificial solution were determined, which allowed determining the arsenic concentration in different stages of chitosan adsorption, and in this way, it was possible to obtain the kinetic behavior of the arsenic adsorption process on the polymer under study.*

It was determined that chitosan is a good adsorbent for arsenic ions, obtaining an adsorption of 92.74%. The influence of the chitosan granulometry in the process was not significant since when working with 200 mesh a value of 92.74% of arsenic adsorption in chitosan was reported and without grinding the chitosan the result obtained was 87.46%. Regarding the working temperature, it can be determined that this does have a great influence on the adsorption process, it could be concluded that at a temperature of 20°C, better recovery ranges for arsenic ions were obtained, which was also determined in the reaction kinetics.

Keywords—*Chitosan, adsorption, reaction kinetics.*

Resumen-: *En la presente investigación se evaluó la adsorción de arsénico en quitosano, que se obtuvo del langostino. Se determinaron las condiciones óptimas (concentración de quitosano, tamaño de partícula, temperatura y tiempo de contacto) para el proceso de adsorción de iones de arsénico presentes en una solución artificial, lo que permitió determinar la concentración de arsénico en las diferentes etapas de adsorción de quitosano, y de esta manera, se pudo obtener el comportamiento cinético del proceso de adsorción de arsénico sobre el polímero en estudio.*

Se determinó que el quitosano es un buen adsorbente de iones arsénico, obteniendo una adsorción del 92.74%. La influencia de la granulometría de quitosano en el proceso no fue significativa ya que al trabajar con malla 200 se reportó un valor de 92.74% de adsorción de arsénico en quitosano y sin moler el quitosano el resultado

obtenido fue 87.46%. En cuanto a la temperatura de trabajo, se puede determinar que esta sí tiene una gran influencia en el proceso de adsorción, se pudo concluir que a una temperatura de 20°C se obtuvieron mejores rangos de recuperación de iones arsénico, lo cual también se determinó en la cinética de reacción.

Palabras clave: *quitosano, adsorción, cinética de reacción.*

I. INTRODUCCION

En la tierra los recursos hídricos consisten en un 2.5% de agua dulce, de la cual alrededor del 30% es agua subterránea, que se utiliza para beber, irrigar y con fines industriales a nivel mundial. Pero lamentablemente la creciente urbanización e industrialización, hace que el arsénico sea liberado con facilidad, la cual es generada por diversas fuentes de contaminación, entre ellas están las descargas de residuos mineros o de la agricultura con el uso de plaguicidas de arsénico, presentando una seria amenaza para la calidad del agua subterránea y considerándose un posible problema ambiental y de salud pública para millones de personas en todo el mundo [1]. El arsénico (As) está clasificada como la primera entre 20 sustancias altamente peligrosas, según la Agencia para el Registro de Sustancias Tóxicas y Enfermedades [2]. A nivel mundial, se ha informado que alrededor de 200 millones de personas corren el riesgo de intoxicación debido a la ingestión de aguas subterráneas contaminadas con As, principalmente en países del sur y sudoeste de Asia [3], detectándose que la concentración de As en aguas subterráneas era superior a los límites máximos indicados por la Organización Mundial de la Salud (OMS) [4]. La acumulación crónica de arsénico inorgánico puede tener efectos graves en la salud, especialmente en el aparato gastrointestinal, respiratorio, piel, hígado y cardiovascular [5].

Digital Object Identifier: <http://dx.doi.org/10.18687/LACCEI2021.1.1.331>
ISBN: 978-958-52071-8-9 ISSN: 2414-6390
DO NOT REMOVE

La toxicidad del arsénico está aparentemente relacionada con su estado de especiación y oxidación. En el agua, las especies de As inorgánicas son principalmente arsenito (As (III)) y arsenato (As (V)) y las especies orgánicas son el ácido dimetil-arsénico, el ácido monometilarsónico y la arsenobetaina [6]. Mientras que la especie química del As depende principalmente del pH y del potencial redox (Eh). El arsenito predomina en agua alcalina (pH > 7.5) con condiciones reducidas, mientras que el As (V) existe en pH ácido en ambientes oxidados [6]. En comparación con el As (V), el As (III) es 60 veces más tóxico que el As (V), mientras que las especies de As orgánicas son 70 veces menos tóxicas que las especies de As inorgánicas [7].

La contaminación del agua natural por arsénico es un problema mundial y se ha convertido en un desafío para los científicos del mundo, desarrollando tecnologías adecuadas y eficaces para la remediación del agua contaminada con As.

Estas tecnologías incluyen la nanofiltración, coagulación/floculación, técnicas electroquímicas, precipitación química e intercambio iónico y la separación por membrana. Actualmente se utiliza el carbón activado para la eliminación de metales pesados de soluciones acuosas, pero existe amplios estudios de investigación sobre adsorbentes polisacáridos, los cuales son abundantes, renovables y biodegradables. Entre ellos está el quitosano, obtenido de la quitina, el más abundante aminopolisacárido existente en el medio ambiente [8].

La quitina es el segundo polisacárido natural más ubicuo después de la celulosa, y se encuentra como una cadena lineal de alto peso molecular de unidades de N-acetil-D-glucosamina (GlcNAc). Las principales fuentes comerciales de quitina son los desechos de conchas de camarón, langostas, krill y cangrejo [9].

El quitosano es un derivado obtenido de la quitina por desacetilación, en un biopolímero no tóxico, biocompatible y fácilmente degradable [9]. Además, puede considerarse un sorbente de bajo costo porque su procesamiento es simple y abunda en la naturaleza, también tiene la capacidad de eliminar cationes con un pH neutro. Así mismo tiene la capacidad de eliminar formas aniónicas de metales pesados, está relacionada con las propiedades ácido-base del quitosano, que conduce a un comportamiento catiónico en condiciones ácidas dependiendo del Grado de Desacetilación (GD) del polímero [10].

El objetivo de esta investigación fue determinar la adsorción de Arsénico utilizando quitosano obtenido de la cabeza del Langostino (*Penaeus kerathurus*). Para dicha investigación se ha determinado las condiciones óptimas (concentración de quitosano, tamaño de partícula, temperatura y tiempo de contacto) para el proceso de adsorción de iones arsénico presente en una solución artificial, lo que permitió determinar la concentración de arsénico en diferentes etapas de adsorción del quitosano, y finalmente el comportamiento cinético del proceso de adsorción del arsénico sobre el polímero en estudio. Adicionalmente el quitosano fue caracterizado

mediante Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (EITF) y Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).

II. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

A. Materiales

El quitosano fue obtenido de desechos del langostino, con un peso molecular de 800kDa, una viscosidad intrínseca de 60 cP, porcentaje de humedad 11%, porcentaje de cenizas 1.8% y porcentaje de nitrógeno 7.5%.

El arsénico fue preparado en 500 ml de agua utilizando 0.255 ml de solución concentrada de As.

B. Caracterización de las muestras

La Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (EITF), fue aplicada para identificar los grupos funcionales presente en el quitosano. El equipo utilizado fue de la marca Perkin Elmer modelo Fourier. Así mismo utilizando el espectro se pudo determinar el índice de cristalinidad.

Para determinar el Grado de Acetilación (GA) se aplicó diferentes ecuaciones como se puede ver en la Tabla 1, las cuales son proporcionadas en la literatura [11]. Como herramienta para determinar la GA se utilizó el software Essential FTIR.

TABLA I
ECUACIONES EITF PARA LA DETERMINACIÓN DE GA

Nº	GA (%)	GA (rango)	Referencias
I	$35.461A_{1550}/A_{2878}$	10–95%	[12] [13]
II	$75.188A_{1655}/A_{3450}$	40–60%	[14]
III	$115A_{1655}/A_{3450}$	40–60; ~70%	[14] [15]

Las muestras de quitosano fueron caracterizadas por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) con el objetivo de observar y caracterizar la superficie, de esta manera se obtuvo información de su morfología. El equipo utilizado fue un EVO-MA10.

C. Método experimental

Se preparó 100 ml de ácido clorhídrico al 0.2 N, con el fin de controlar el pH ácido, el cual se mantuvo entre 5 y 6. Para la preparación de la solución estándar se utilizó 0.255 ml de solución concentrada de As en 500 ml. El quitosano utilizado en el proceso de adsorción fue molido y luego pasado en un Ro-Tap. El tamizado fue realizado en bandejas de mallas 200, 100 y 45.

TABLA II
ENSAYOS PRELIMINARES

Código	Tiempo (h)	Temperatura (°C)	Malla	Quitosano (g)
QP-1	Solución Artificial			
QP-2	1	30	200	0.4

QP-3	2	30	200	0.4
QP-4	3	30	200	0.4
QP-5	1	20	200	0.4
QP-6	2	20	200	0.4
QP-7	3	20	200	0.4

La primera evaluación realizada fue para determinar el tiempo óptimo de adsorción de As en función de la temperatura. El tamaño de partícula y la cantidad de quitosano fueron variables fijas como se puede ver en la Tabla II. El proceso fue realizado mediante una agitación permanente y se monitoreo el pH de forma permanente.

La determinación de la cantidad de iones As adsorbidos, fue evaluado en función de la modificación de diferentes variables como el quitosano, temperatura y tamaño de partícula, el diseño experimental se puede ver en la Tabla III.

TABLA III
ENSAYOS DE ADSORCIÓN

Código	Quitosano (g)	Temperatura (°C)	Malla
Q-1	0.2	20	45
Q-2	0.2	20	200
Q-3	0.2	30	45
Q-4	0.2	30	200
Q-5	0.4	20	45
Q-6	0.4	20	200
Q-7	0.4	30	45
Q-8	0.4	30	200

En función de los resultados obtenidos se procedió a construir la curva de cinética de adsorción y para determinar el orden de reacción se utilizó la ecuación formula (1).

$$\log t_f = (1-\alpha) \log C_{A0} + \log[F^{1-\alpha}-1 / K(\alpha-1)] \quad (1)$$

Donde:

t_f : tiempo de vida fraccionada

F: vida fraccionada

C_{A0} : concentración inicial del reactante

α : orden de reacción

K: constante de velocidad de reacción específica aparente

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A. Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier del quitosano

En el espectro de quitosano se observaron bandas de los grupos funcionales característicos de la molécula de quitosano, se hace evidente la aparición de la banda del grupo amino a 1600cm^{-1} y se observa una mejor definición en las bandas de los grupos OH a 3480cm^{-1} y N-H a 2895cm^{-1} . También se aprecian las bandas del grupo C-H a 2315cm^{-1} , grupo Piranósico a 700cm^{-1} .

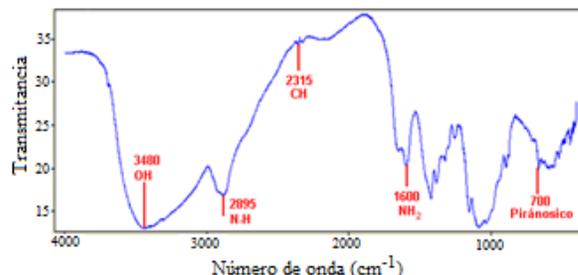


Fig. 1 EITF del quitosano

La determinación GA fue calculada mediante la aplicación de las fórmulas de la Tabla I, obteniéndose como resultado 6.42% por lo tanto el GD es de 93.58%.

El índice de cristalinidad se determinó por espectroscopia de infrarrojo, en la relación de la absorbancia de $A_{1423\text{cm}^{-1}}/A_{897\text{cm}^{-1}}$, donde $A_{1423\text{cm}^{-1}}$ y $A_{897\text{cm}^{-1}}$ corresponden a las partes cristalinas y amorfas respectivamente [16]. El resultado obtenido fue de 0.86.

B. Evaluación de los resultados obtenidos

En la Tabla IV encontramos los resultados obtenidos al evaluar el tiempo óptimo de trabajo para determinar la mayor recuperación de As en quitosano, donde se puede deducir que la mayor recuperación fue obtenida en un tiempo de 3h de trabajo.

TABLA II
EVALUACIÓN DEL TIEMPO ÓPTIMO DE TRABAJO

Código	Arsénico (mg/L)	Adsorción de As en Quitosano (%)
QP-1	0.303	-
QP-2	0.095	68.65
QP-3	0.087	71.29
QP-4	0.070	76.90
QP-5	0.058	80.86
QP-6	0.040	86.80
QP-7	0.022	92.74

También podemos deducir que la temperatura puede ser un factor importante en la adsorción, como se puede ver en la Fig. 2 la mayor tasa de recuperación fue obtenida a 20°C .

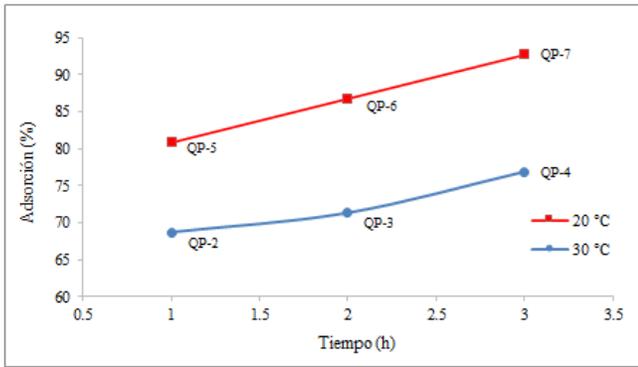


Fig. 4 Arsénico adsorbido en quitosano evaluado entre 20°C y 30 °C

Con la información obtenida en la Tabla IV se procedió a plantear el procedimiento de evaluación propuesto en la Tabla III, los resultados obtenidos de la adsorción de As en quitosano se pueden visualizar en la Tabla V.

TABLA V
ADSORCIÓN DE AS EN QUITOSANO

Código	Adsorción de As en Quitosano (%)
Q-1	87.79
Q-2	87.13
Q-3	79.54
Q-4	80.53
Q-5	92.74
Q-6	92.74
Q-7	81.52
Q-8	84.16

De los resultados obtenidos Tabla V se evaluó el análisis estadístico mediante el programa STATGRAPHICS a fin de obtener los efectos estimados. La Fig. 3 nos revela que la temperatura cumple un efecto importante en la adsorción, a 20°C se obtuvo un mayor porcentaje de adsorción. El peso del quitosano es otra variable importante del proceso a controlar, a mayor cantidad de quitosano se observa que presenta un ligero incremento en la adsorción. Para el caso de apertura de las mallas no es significativa ya que la adsorción de arsénico es irrelevante.

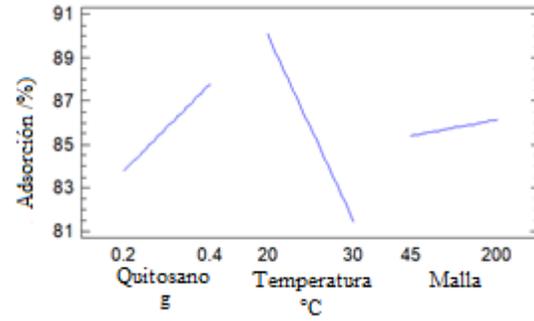


Fig. 3 Efectos principales para la adsorción de As en quitosano

Con la finalidad de conocer mejor el comportamiento del quitosano, se evaluó la cinética de reacción de la adsorción de As en quitosano, para este análisis se trabajó con los datos obtenidos en la Tabla IV. La Fig. 4 nos muestra la cinética de adsorción la cual nos muestra que a 20°C la cinética es mejor que a 30°C.

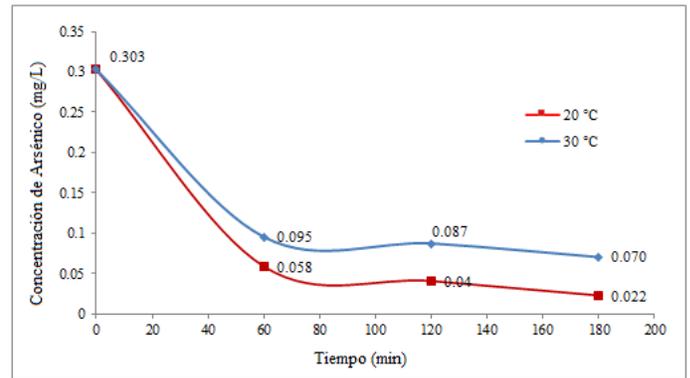


Fig. 4 Cinética de adsorción de As en Quitosano

Para la obtención de la cinética de adsorción linealizada presentada en la Fig. 5, se trabajó con la concentración al 75% de vida fraccionada y el tiempo necesario en minutos, estos en función logarítmica. Según estos parámetros y los datos obtenidos en la Fig. 5 se procedió a aplicar la ecuación (1) para poder determinar el orden de reacción. Pudiendo concluir que a 20°C se presenta cinética de adsorción de pseudo segundo orden y a 30°C la cinética de adsorción es de pseudo primer orden.

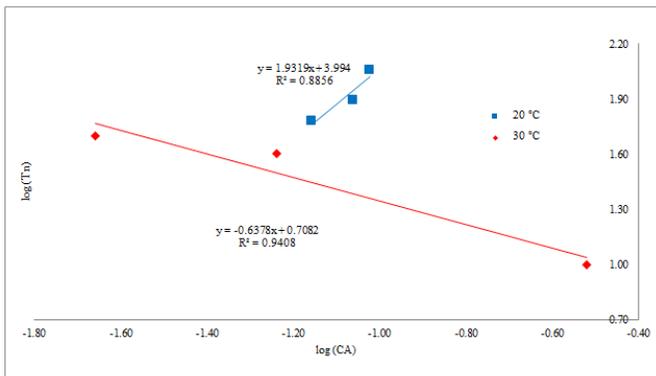


Fig. 5 Cinética de adsorción linealizada

C. Caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido.

Para conocer la morfología del quitosano, está fue evaluada en su estado inicial, antes de ser molida. En la Fig. 6a se observa la superficie del quitosano como una estructura microporosa y fibrosa, en la figura 6b, se observa un poro en la superficie del quitosano y en la figura 6c, se observa la parte transversal de la superficie de la muestra de quitosano, donde se muestra las fibrillas.

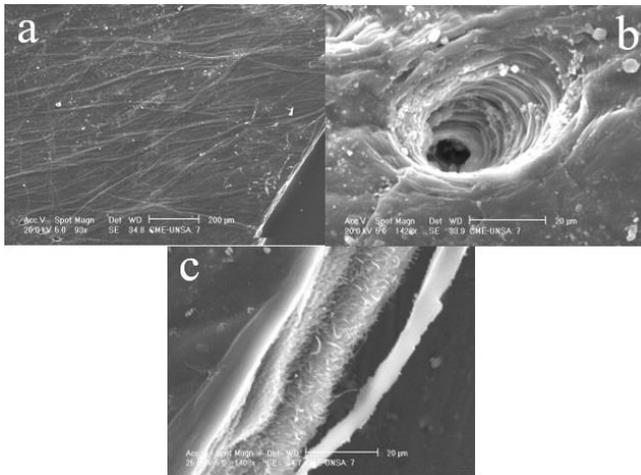


Fig. 6 MEB del quitosano sin ser molida

El quitosano luego del proceso de molienda fue analizado por MEB, con la finalidad de identificar si este proceso pudiese generar algún cambio en su morfología. La Fig. 7a presenta la superficie del quitosano como una estructura microporosa, y fibrosa, en la Fig. 7b se puede observar la parte transversal de la superficie del quitosano, donde se puede apreciar una concavidad, la cual expone a la vista a las fibrillas. De esta manera podemos indicar que no se presenta cambios significativos entre la muestra sin moler y molida.

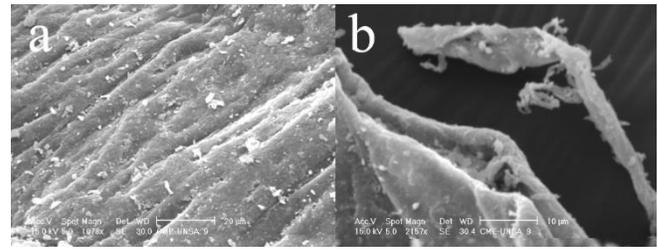


Fig. 7 MEB del quitosano molida

La Fig. 8 presenta a la muestra de quitosano luego de realizado el ensayo de adsorción, en la Fig. 8a, podemos observar a la superficie de la muestra del quitosano como fibras trenzadas. Mientras en la Fig. 8b, se observa la parte transversal de la superficie de la muestra del Quitosano, mostrándose capas plegadas. Finalmente podemos indicar que existe una diferencia entre las muestras antes del ensayo y después del ensayo de adsorción.

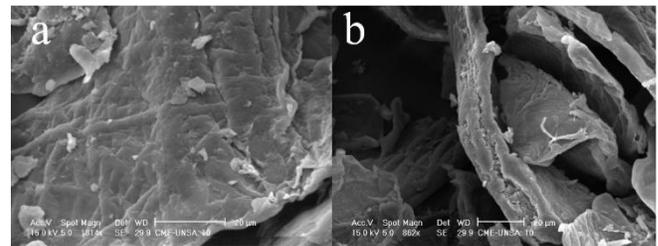


Fig. 8 MEB de la muestra de quitosano con arsénico

IV. CONCLUSIONES

El quitosano es un buen adsorbente de iones arsénico, donde se obtuvo valores de capacidad máxima de adsorción del quitosano igual al 92.74%.

En el proceso de adsorción de metales sobre quitosano se forman enlaces químicos debido a la coordinación que existe entre los iones metálicos y el grupo amino (NH_2) del quitosano, por lo tanto, se trata de un proceso de quimisorción en donde la adsorción es monocapa.

El porcentaje de recuperación de arsénico en quitosano en malla 45 y 200 es de 92.74%, y la adsorción de arsénico en quitosano sin pasar por mallas fue de 87.46%, lo que indica que no hay una diferencia significativa.

La temperatura es una variable importante, podemos concluir que a temperatura de 20°C se obtuvo mejor recuperación de iones arsénico.

En el análisis de cinética de reacción de la adsorción de As en Quitosano, la velocidad de reacción específica a temperatura ambiente es directamente proporcional mientras que a temperatura de 30°C se invierte.

REFERENCIAS

- [1] M. Raza, F. Hussain, J. Y. Lee, M. B. Shakoor, and K. D. Kwon, "Groundwater status in Pakistan: A review of contamination, health risks, and potential needs," *Critical Reviews in Environmental Science*

- and Technology, vol. 47, no. 18, 2017, doi: 10.1080/10643389.2017.1400852.
- [2] K. W. Jaggard, A. Qi, and S. Ober, "Possible changes to arable crop yields by 2050," *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, vol. 365, no. 1554, 2010, doi: 10.1098/rstb.2010.0153.
- [3] M. B. Shakoor et al., "Unraveling health risk and speciation of arsenic from groundwater in rural areas of Punjab, Pakistan," *Int. J. Environ. Res. Public Health*, vol. 12, no. 10, 2015, doi: 10.3390/ijerph121012371.
- [4] N. K. Niazi et al., "Arsenic removal by perilla leaf biochar in aqueous solutions and groundwater: An integrated spectroscopic and microscopic examination," *Environ. Pollut.*, vol. 232, 2018, doi: 10.1016/j.envpol.2017.09.051.
- [5] R. K. Upreti, A. Kannan, and A. B. Pant, "Experimental exposure of arsenic in cultured rat intestinal epithelial cells and cell line: Toxicological consequences," *Toxicol. Vitr.*, vol. 21, no. 1, 2007, doi: 10.1016/j.tiv.2006.07.016.
- [6] J. J. Lemonte, J. W. Stuckey, J. Z. Sanchez, R. Tappero, J. Rinklebe, and D. L. Sparks, "Sea Level Rise Induced Arsenic Release from Historically Contaminated Coastal Soils," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 51, no. 11, 2017, doi: 10.1021/acs.est.6b06152.
- [7] M. B. Shakoor et al., "Remediation of arsenic-contaminated water using agricultural wastes as biosorbents," *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, vol. 46, no. 5, 2016, doi: 10.1080/10643389.2015.1109910.
- [8] L. Dambies, T. Vincent, and E. Guibal, "Treatment of arsenic-containing solutions using chitosan derivatives: Uptake mechanism and sorption performances," *Water Res.*, vol. 36, no. 15, 2002, doi: 10.1016/S0043-1354(02)00108-2.
- [9] F. Roudet, J. Almirón Baca, and B. Chavez Cruz, "Obtención de películas biodegradables mediante la Gestión de Residuos Orgánicos que contienen Almidón y Quitosano," 2020, doi: 10.18687/laccei2020.1.1.402.
- [10] L. Pontoni and M. Fabbicino, "Use of chitosan and chitosan-derivatives to remove arsenic from aqueous solutions - A mini review," in *Carbohydrate Research*, 2012, vol. 356, doi: 10.1016/j.carres.2012.03.042.
- [11] K. Van De Velde and P. Kiekens, "Structure analysis and degree of substitution of chitin, chitosan and dibutylchitin by FT-IR spectroscopy and solid state ^{13}C NMR," *Carbohydr. Polym.*, vol. 58, no. 4, 2004, doi: 10.1016/j.carbpol.2004.08.004.
- [12] T. Sannan, K. Kurita, K. Ogura, and Y. Iwakura, "Studies on chitin: 7. I.r. spectroscopic determination of degree of deacetylation," *Polymer (Guildf.)*, vol. 19, no. 4, 1978, doi: 10.1016/0032-3861(78)90256-2.
- [13] T. A. Khan, K. K. Peh, and H. S. Ch'ng, "Reporting degree of deacetylation values of chitosan: The influence of analytical methods," *J. Pharm. Pharm. Sci.*, vol. 5, no. 3, 2002.
- [14] R. A. A. Muzzarelli and R. Rocchetti, "The Determination of the Degree of Acetylation of Chitosans by Spectrophotometry," in *Chitin in Nature and Technology*, 1986.
- [15] R. Ferrus and P. Pages, "Water retention value and degree of crystallinity by infrared absorption spectroscopy of caustic-soda-treated cotton," 1977.
- [16] M. L. Duarte, M. C. Ferreira, M. R. Marvão, and J. Rocha, "An optimised method to determine the degree of acetylation of chitin and chitosan by FTIR spectroscopy," *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 31, no. 1-3, 2002, doi: 10.1016/S0141-8130(02)00039-9.