

## REMOCIÓN DE ANIONES DE SOLUCIONES ACUOSAS SOBRE HIDROGELES DE QUITOSANO RETICULADO CON FORMALDEHÍDO

### REMOVAL OF ANIONS FROM AQUEOUS SOLUTIONS ON CHITOSAN HYDROGELS RETICULATED WITH FORMALDEHYDE

Chan-Sánchez J.G.<sup>1\*</sup>, Castro-Gámez A.<sup>2</sup>, Medellín-Castillo N.A.<sup>3</sup>, Ramírez-Gaspar A.L.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Instituto Tecnológico de Villahermosa. Carretera Villahermosa-Frontera km 3.5, Ciudad Industrial CP 86010 Villahermosa Tabasco México

<sup>2</sup>Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de San Luis Potosí

<sup>3</sup>Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de San Luis Potosí

\*jesuschan95@gmail.com

#### RESUMEN

Este trabajo describe la síntesis de diversos hidrogeles que son presentados como una alternativa para la remoción de aniones en soluciones acuosas. La caracterización de los hidrogeles ha sido a base de quitosano (Q) al 1, 2, 3 %m/v, preparados mediante reticulación química con formaldehído (F) al 1, 3, 10 %v/v, en solución acuosa de ácido acético (AA) al 1, 5, 10 %v/v. El efecto del agente reticulante, quitosano y ácido acético sobre la remoción de fluoruros y bromuros de soluciones acuosas ha sido estudiado. Además, varias pruebas de adsorción en lote se llevaron a cabo para determinar la capacidad de adsorción de cada hidrogel. El hidrogel denominado como 10AA/1F/3Q ha presentado la mayor capacidad de remoción de fluoruros y bromuros, el cual ha sido preparado con soluciones de ácido acético al 10 %v/v, formaldehído al 1 %v/v y quitosano al 3 %v/v, siendo las capacidades de adsorción de 24.54 y 4.14 mg/g para bromuros y fluoruros, respectivamente. A un pH de solución de 5 y temperatura de 25 °C, la metodología propuesta para la remoción de fluoruros y bromuros empleando hidrogeles de quitosano reticulados con formaldehído ha sido considerada adecuada y demostrada por medio de espectroscopia infrarroja. Los resultados de las pruebas de

remoción empleando los hidrogeles de quitosano han demostrado que entre mayor sea la concentración de quitosano y menor la concentración de formaldehído, los hidrogeles tendrán una mayor capacidad de remoción de estos aniones en solución acuosa.

**Palabras clave:** Adsorción, Bromuros, Caracterización fisicoquímica, Fluoruros, Soluciones Acuosas.

## ABSTRACT

This work describes the synthesis of several hydrogels that are presented as an alternative for the removal of anions in aqueous solutions. The characterization of the hydrogels has been based on chitosan (Q) at 1, 2, 3 % w/v, prepared by chemical cross-linking with formaldehyde (F) at 1, 3, 10 %v/v, in aqueous solution of acetic acid (AA) at 1, 5, 10 %v/v. The effect of the crosslinking agent, chitosan and acetic acid on the removal of fluorides and bromides from aqueous solutions has been studied. In addition, several batch equilibrium tests were carried out to determine the adsorption capacity of each hydrogel. The hydrogel named as 10AA/1F/3Q has presented the highest capacity for the removal of fluorides and bromides, which has been prepared with solutions of acetic acid at 10 %v/v, formaldehyde at 1 %v/v and chitosan at 3 %w/v, with an adsorption capacity of 24.54 mg/g and 4.14 mg/g for bromides and fluorides, respectively. At a solution pH of 5 and a temperature of 25 °C, the proposed methodology for the removal of fluorides and bromides using chitosan hydrogels reticulated with formaldehyde has been considered adequate and demonstrated by the infrared spectroscopy. The results of the removal tests using chitosan hydrogels have shown that the higher the concentration of chitosan and the lower the concentration of

formaldehyde, the hydrogels will have a greater capacity on the removal capacity of these anions in aqueous solution.

**Keywords:** Adsorption, Bromides, Physical-chemical characterization, Fluorides, Aqueous solutions.

## INTRODUCCIÓN

El agua es un recurso finito y el requisito básico para la sostenibilidad de todos los seres vivos. Por otro lado, el agua subterránea es la fuente de agua potable más apropiada y ampliamente utilizada, pero debido a las actividades del hombre su calidad es cada vez menor [1]. El agua potable debe de estar libre de cualquier componente que sea nocivo para la salud humana.

El ion bromato es un compuesto químico tóxico que se forma a partir de los bromuros durante la desinfección de agua mediante procesos de ozonización. En determinadas ocasiones, puede formarse bromato en soluciones concentradas de hipoclorito que es utilizado para desinfectar el agua

de consumo. Una de las rutas más efectiva y viable para la remoción del ion bromato es la eliminación del bromuro en el proceso de purificación del agua antes de pasar a la ozonización [2]. En 1990, la Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC) clasificó al ion bromato ( $\text{BrO}_3^-$ ) como carcinógeno, mutágeno y teratógeno [3]. Hay diversos métodos existentes para la remoción de los bromuros de soluciones acuosas. Por ejemplo, se han empleado resinas poliméricas como la resina MIEX la cual puede ser usada como un adsorbente efectivo; sin embargo, el proceso de adsorción es afectado por los iones cloruros, sulfatos y por la alcalinidad del agua [4]. Las esferas de carbón impregnadas con plata en los

poros (SLPCSs) resultan ser buenos adsorbentes para los bromuros, pero cuando son regeneradas no cumplen las expectativas de adsorción debido a que se presentan cambios internos en la estructura [2]. El carbón activado es otro material adsorbente práctico en el tratamiento de aguas. Sin embargo, el carbón activado natural es propenso a favorecer el crecimiento de los microorganismos en el agua [5].

En algunas regiones del mundo, el ion fluoruro está presente en grandes cantidades en aguas subterráneas, así como en superficiales. La fluorosis dental y esquelética, las caries dentales y diversas lesiones en glándulas endócrinas son algunos efectos de la ingesta constante de aguas con altas concentraciones de fluoruro [6]. Debido a la importancia de mantener los niveles de fluoruros por debajo de los límites máximos permisibles, diversos métodos han sido aplicados para la remoción de

fluoruros del agua. El uso de carbonizado de hueso de animales es una opción favorable para la remoción de fluoruros en el agua ya que es un material de bajo costo y su capacidad de adsorción no es afectada por la presencia de otros aniones a excepción del carbonato [7].

Los hidrogeles han generado el interés de la comunidad científica debido a su potencial para remover iones de soluciones acuosas. Los hidrogeles son redes tridimensionales entrecruzadas de polímeros con propiedades hidrofílicas debido a la presencia de grupos -OH, -COOH, -CONH<sub>2</sub> y -NH<sub>2</sub> en su estructura. Estos materiales, son capaces de absorber grandes cantidades de líquidos. Para su preparación se necesita de un monómero, un iniciador y un agente entrecruzante [8].

La remoción de sustancias nocivas para la salud en soluciones acuosas es posible gracias al fenómeno superficial

conocido como adsorción. El hidrogel es un adsorbente que puede acumular iones  $F^-$  y  $Br^-$  en su superficie. Actualmente, los hidrogeles pueden ser utilizados en diversas aplicaciones como materiales absorbentes y/o adsorbentes, microcápsulas, recubrimientos, ligantes de productos farmacéuticos, etc. Los hidrogeles están compuestos de monómeros, los cuales son moléculas de bajo peso molecular que forman macromoléculas llamadas polímeros. Entre los polímeros biodegradables se encuentra el quitosano, el cual es un polisacárido lineal que proviene de la quitina, la cual conforma los exoesqueletos de los crustáceos. Recientemente, se ha prestado interés a los hidrogeles de quitosano, los cuales han sido estudiados en la remoción de algunos contaminantes presentes en las aguas residuales y potables, por ejemplo, metales pesados como el cobre [9]. Además, estos materiales,

poseen propiedades fisicoquímicas que le permiten considerarse potenciales adsorbentes de aniones de soluciones acuosas [10].

Existen diferentes tipos de síntesis de un hidrogel como la polimerización en bulto, polimerización en solución con agente entrecruzante, polimerización en suspensión, polimerización mediante irradiación y mediante injertos sobre una superficie [8]. Los hidrogeles se pueden clasificar en dos categorías basadas en el tipo de entrecruzamiento entre sus redes: entrecruzamiento químico y entrecruzamiento físico. La primera categoría se caracteriza porque sus redes se unen permanentemente y las redes de la segunda categoría son temporales, las cuales surgen de entrelazamientos de las cadenas de polímeros o interacciones como las interacciones iónicas, enlaces de hidrógeno, o interacciones hidrofóbicas. El método de entrecruzamiento químico

parece ser mejor debido a la fuerza entre las redes poliméricas del hidrogel en presencia de una solución acuosa. [8].

Por lo anterior, el presente estudio tiene como objetivos: (1) establecer una metodología de síntesis de hidrogeles a base de quitosano reticulado con formaldehído; (2) definir los efectos de las variables de síntesis como la concentración del quitosano, del ácido acético y del formaldehído sobre la remoción de fluoruros y bromuros; (3) analizar la eficiencia del hidrogel para la remoción de fluoruros y bromuros de soluciones acuosas.

## **METODOLOGÍA**

### *Materiales y reactivos*

En este estudio, el quitosano, con grado de desacetilación del 99.9 % fue proporcionado por la empresa Sigma Aldrich; el ácido acético glacial, de grado analítico fue suministrado por la

empresa GOLDEN BELL y el formaldehído, al 37 % de pureza, fue facilitado por la empresa CTR SCIENTIFIC. Las 27 muestras de hidrogeles fueron sintetizadas variando la concentración de ácido acético CH<sub>3</sub>COOH (1, 5 y 10 %v/v), quitosano (1, 2 y 3 %m/v) y formaldehído (1, 3 y 10 %v/v). Los hidrogeles han sido sintetizados de acuerdo a la metodología basada en la propuesta por Sadhegi et al [11]: Una determinada cantidad de quitosano fue pesada y agregada a la respectiva solución de ácido acético. Después, las mezclas se agitaron manualmente hasta que el quitosano se disolvió completamente. Diferentes cantidades de formaldehído (1, 3 y 5 mL) fueron agregadas a la solución de quitosano y ácido acético. Enseguida, las muestras se agitaron manualmente con un agitador de vidrio por 10 minutos. Posteriormente, los hidrogeles fueron colocados en una

estufa con aire circundante a 25 °C por 24 horas y después a 60 °C por 24 horas para finalmente ser enjuagados varias veces con agua desionizada hasta alcanzar un pH del agua de lavado entre 5 y 6 y así remover las impurezas contenidas en los hidrogeles.

#### *Determinación de las capacidades de adsorción*

Las pruebas de equilibrio de adsorción en lote, para determinar la capacidad de remoción de cada uno de los 27 hidrogeles sintetizados en la remoción de fluoruros y bromuros en solución acuosa, fueron realizadas mediante el procedimiento siguiente: Para el estudio de los bromuros, 30 mL de una solución de Br<sup>-</sup> de 100 mg/L fueron transferidos a viales de centrifuga con capacidades de 50 mL y a cada vial se le agregó 0.05 g de su respectivo hidrogel en estado cristalino. Para el caso de la remoción de fluoruros, el mismo volumen fue transferido a los viales pero la

concentración de la solución de fluoruros fue de 10 mg/L, después 0.05 g de cada hidrogel fueron agregados a cada vial. Los viales con las soluciones fueron transferidos a un baño termostático con agua a una temperatura de 25°C, regulado por un recirculador marca *PolyScience modelo MX-CA11B*.

Los viales, conteniendo las soluciones y los hidrogeles, fueron sumergidos parcialmente en el baño y fueron dejadas hasta alcanzar el equilibrio, el cual se determinó preliminarmente en 5 días. Durante este tiempo, las soluciones contenidas en los viales se ajustaron a un pH en el rango de 5 y 6 empleando soluciones de NaOH y HCl 0.01, 0.1 y 1.0 N. El pH fue medido diariamente mediante un pHmetro *Thermo SCIENTIFIC, modelo Orion 3 STAR*.

La capacidad de adsorción de fluoruros o bromuros de los hidrogeles fue

estimada a partir de un balance de masa que se representa matemáticamente como:

$$q = \frac{V(c_0 - c_f)}{m}$$

Donde  $q$  es la masa de fluoruro o bromuro adsorbido por unidad de masa de adsorbente (mg/g),  $c_0$  es la concentración inicial de bromuro o fluoruro (mg/L),  $c_f$  la concentración final o en el equilibrio de bromuro o fluoruro (mg/L),  $V$  es el volumen total de las soluciones de bromuros o fluoruros (L) en el adsorbedor de lote y  $m$  la masa del material adsorbente (g).

#### *Análisis de aniones en solución acuosa*

La concentración de fluoruros en solución acuosa fue determinada por un método potenciométrico utilizando un potenciómetro marca *THERMO Electron Corporation, modelo Orion 420 A+*, y un electrodo selectivo de ion fluoruro marca *COLE PARMER*. La curva de calibración fue preparada con seis soluciones

estándares de concentraciones de 1, 3, 5, 8, 10 y 12 mg/L de fluoruro.

Por otro lado, para la cuantificación de bromuros en solución acuosa, siete soluciones estándares de concentraciones de 5, 10, 20, 50, 80, 100 y 150 mg/L fueron preparadas para generar la curva de calibración utilizando un potenciómetro y un electrodo selectivo de ion bromuro marca *HANNA instruments modelo HI4102*.

#### *Espectroscopía de Infrarrojo con técnica ATR*

Para la caracterización de los hidrogeles de quitosano reticulados con formaldehído, la prueba de Espectroscopía de Infrarrojo con técnica ATR fue realizada para una identificación de los grupos funcionales del quitosano y de los hidrogeles de quitosano, así como un estudio de las interacciones entre los contaminantes y la matriz reticulada. Los espectros



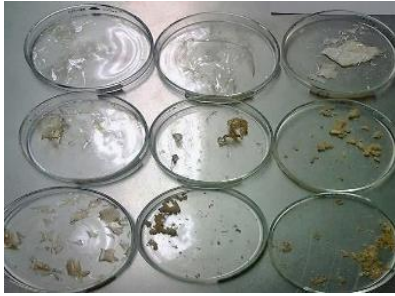
infrarrojo IR de los hidrogeles en estado deshidratado fueron obtenidos utilizando un espectrofotómetro de infrarrojo *Thermo SCIENTIFIC, modelo NICOLET iS10* con técnica de reflectancia total atenuada (ATR). Las muestras fueron molidas hasta un tamaño muy fino y montadas como una película delgada sobre el portamuestras del equipo. El análisis fue efectuado en un rango de longitud de onda de 4000 a 500  $\text{cm}^{-1}$  y con una resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$  y 32 escaneos. El espectro del quitosano fue comparado con el espectro del hidrogel con mayor capacidad de remoción sin adsorbato y con cada tipo de adsorbato (fluoruro y bromuro).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Síntesis de hidrogeles de quitosano

En la **Figura 1** se puede observar una fotografía de nueve hidrogeles sintetizados con ácido acético 1 %v/v, quitosano 1, 2 y 3 %m/v (de izquierda a

derecha aumenta la concentración de quitosano) y formaldehído 1, 3 y 10 %v/v (de arriba a abajo aumenta la concentración de formaldehído). Los nueve hidrogeles son mostrados en estado cristalino después de haber sido secados a 60°C por 24 horas. Los hidrogeles con menor concentración de formaldehído presentaron un aspecto transparente formando películas finas; mientras que los que tuvieron una mayor concentración de formaldehído fueron de forma granular y de color ámbar fuerte. La intensidad del color del hidrogel fue afectada por la concentración del quitosano ya que entre más quitosano había, el hidrogel tenía un color más denso. Por otro lado, el aspecto de los hidrogeles no fue afectado por la concentración de ácido acético; por ende la apariencia de los hidrogeles con 5 % y 10 % de ácido fue similar.



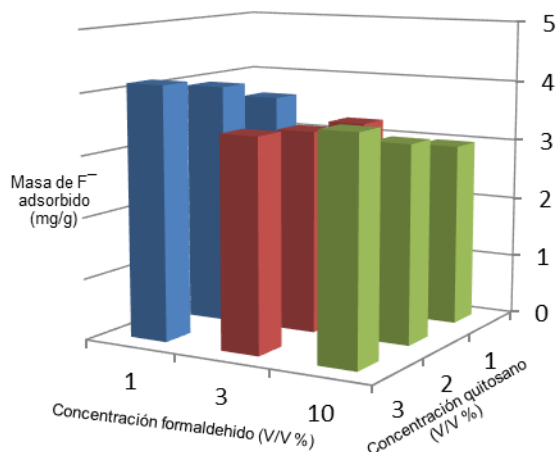
**Figura 1.** Hidrogeles en estado cristalino

### *Capacidad de adsorción de aniones*

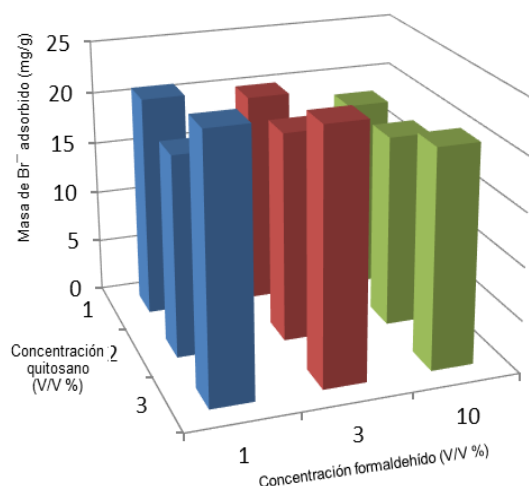
En general, se determinó que las capacidades de adsorción de fluoruros y bromuros de los hidrogeles sintetizados a diversas concentraciones de quitosano, formaldehído y ácido acético, no fueron afectadas por la concentración de ácido acético pero si se apreció que a la concentración de 10 % de ácido acético se obtuvo la mayor capacidad de adsorción.

El mejor hidrogel para la retención de una mayor cantidad de F<sup>-</sup> o Br<sup>-</sup> en su superficie fue aquel que se sintetizó con una concentración del 10 % de ácido acético, 3 % quitosano y 1 % formaldehído. De acuerdo a los resultados de las pruebas de capacidad

de remoción de fluoruros o bromuros, las capacidades máximas de adsorción fueron de 24.54 mg/g y 4.14 mg/g para bromuros y fluoruros, respectivamente. En las **Figuras 2** y **3**, para una concentración de ácido acético al 10 %, se puede observar que a mayor concentración de quitosano, se incrementa la capacidad de remoción de fluoruros y bromuros. Hernández et al [9] mencionan que al incrementar la cantidad de quitosano en la síntesis de hidrogeles se puede favorecer la remoción de metales pesados tales como el Cu. Con respecto al agente entrecruzante, a una concentración más baja se logró una mejor remoción.



**Figura 2.** Hidrogeles sintetizados con C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub> 10 % usados en la remoción de F<sup>-</sup>.

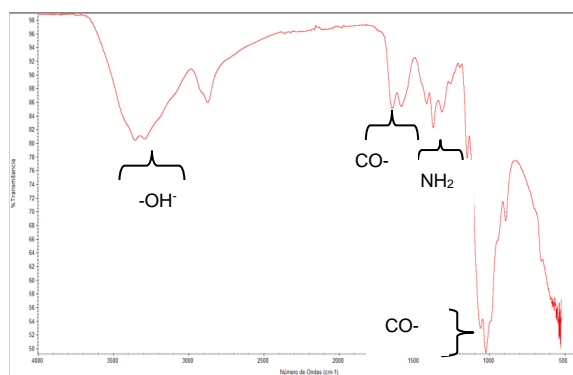


**Figura 3.** Hidrogel con C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub> 10 % usados en la remoción de Br<sup>-</sup>.

### *Espectroscopía al infrarrojo ATR*

La finalidad de esta técnica ha sido obtener información sobre los grupos funcionales presentes en el quitosano y en el hidrogel sintetizado más eficiente antes y después de la remoción de F<sup>-</sup> y

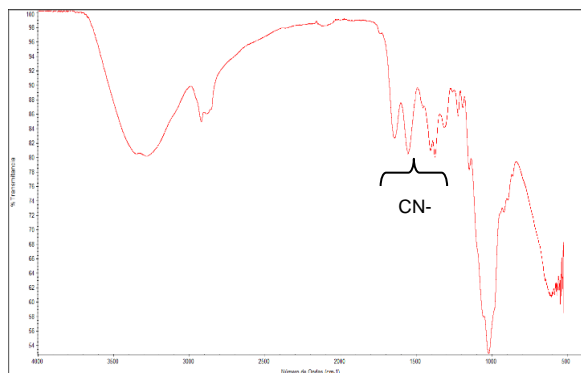
Br<sup>-</sup> en soluciones acuosas. En la **Figura 4**, se muestran los picos característicos del quitosano, los cuales están localizados aproximadamente a 3356.57 cm<sup>-1</sup> para el grupo hidroxilo, a 1375.25 cm<sup>-1</sup> para el grupo amino, a 1649.90 cm<sup>-1</sup> para el grupo carbonilo y a 1026.49 cm<sup>-1</sup> por el alargamiento de este último.



**Figura 4.** Espectro infrarrojo del quitosano

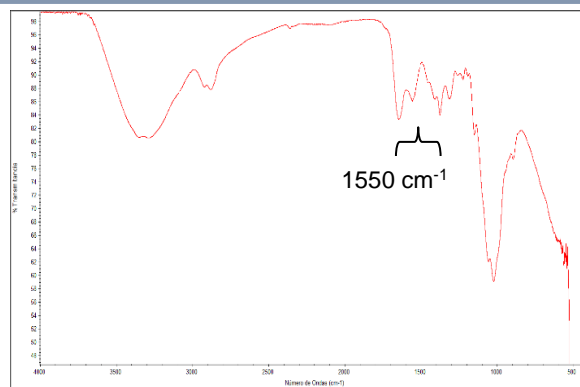
En la **Figura 5** se muestran los picos característicos del hidrogel con una concentración 10 % ácido acético, 3 % quitosano y 1 % formaldehído. La mayoría de los picos han sido similares al espectro infrarrojo del quitosano, con excepción de un pico a 1557.37 cm<sup>-1</sup> que se produce por los enlaces imino

formados durante el proceso de entrecruzamiento entre los grupos amino del quitosano y el grupo aldehído del formaldehído [11].

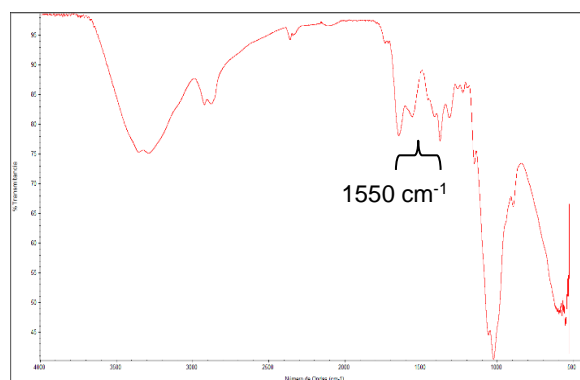


**Figura 5.** Espectro infrarrojo del hidrogel 10 %, 1 %, 3 %

En las **Figura 6** y **7** se muestran los espectros del hidrogel saturados con bromuros y fluoruros, respectivamente, en ellos se puede observar que son similares al espectro del hidrogel sin saturar con fluoruro o bromuro (Figura. 5) a excepción de un pico largo a  $1550\text{ cm}^{-1}$  en donde se aprecian cambios debido a la interacción de estos aniones con los grupos imino de los hidrogeles.



**Figura 6.** Espectro infrarrojo del hidrogel con Br⁻ adsorbido



**Figura 7.** Espectro infrarrojo del hidrogel con F⁻ adsorbido

## CONCLUSIONES

Los hidrogeles de quitosano reticulados con formaldehído han sido sintetizados en este estudio mediante la polimerización en solución con agente entrecruzante (formaldehído), su concentración ha sido variada, así como la del polímero (quitosano) y del iniciador (ácido acético). El hidrogel

sintetizado con una concentración de 10 % de ácido acético, 3 % quitosano y 1 % formaldehído fue el que presentó la mayor capacidad de adsorción de fluoruros y bromuros en solución acuosa. Los hidrogeles fueron más efectivos al aumentar la concentración del quitosano y al disminuir la del formaldehído. El ácido acético no tuvo efecto sobre la capacidad de remoción de estos materiales. Un pH alto o bajo podrían disminuir o aumentar la eficacia de la remoción de aniones en soluciones acuosas, así como lo pudiera hacer otro agente reticulante.

## REFERENCIAS

- [1] Ashraf, S., Abbas F., Ibrahim M., Rashid U., Khalid S., Ahmad H.R., Hakeem K. R., & Majeed T. (2015). Application of GIS for the identification and demarcation of selective heavy metal concentrations in the urban groundwater. *J. Geogr. Sci.*, 25: 225-235. DOI: 10.1007/s11442-015-1164-0
- [2] Gong C., Zhang Z., Qian Q., Liu D., Cheng Y. & Yuan G. (2013). Removal of bromide from water by adsorption on silver-loaded porous carbon spheres to prevent bromate formation. *Chem. Eng. J.*, 218: 333–340. DOI: 10.1016/j.cej.2012.12.059
- [3] Cui M., Choi J., Lee Y., Ma J., Kim D., Choi J., Jang M. & Khim J. (2017). Significant enhancement of bromate removal in drinking water: Implications for the mechanism of sonocatalytic reduction. *Chem. Eng. J.*, 317: 404–412. DOI: 10.1016/j.cej.2017.02.051
- [4] Ding L., Deng H., Wu C. & Han, X. (2012). Affecting factors, equilibrium, kinetics and thermodynamics of bromide removal from aqueous solutions by MIEX resin. *Chem. Eng. J.*, 181–182: 360–370. DOI: 10.1016/j.cej.2011.11.096
- [5] Gong C., Zhang Z., Qian Q., Liu D., Cheng Y. & Yuan G. (2013). Removal of bromide from water by adsorption on silver-loaded porous carbon spheres to prevent bromated formation. *Chem. Eng. J.*, 218: 333-340. DOI: 10.1016/j.cej.2012.12.059
- [6] Zhang J., Chen N., Su P., Li, M. & Feng C. (2017). Fluoride removal from aqueous solution by Zirconium-Chitosan/Graphene Oxide Membrane. *React. Funct. Polym.*, 114: 127–135. DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2017.03.008
- [7] Medellín-Castillo N. A., Leyva-Ramos R., Ocampo-Pérez R., García- De la Cruz R. F., Aragón-Piña A., Martínez-Rosales J. M., Guerrero-Coronado R.M. & Fuentes-Rubio Laura (2007). Adsorption of fluoride from water solution on bone char. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46(26):

9205–9212. DOI:  
10.1021/ie070023n

- [8] Ahmed E. M. (2015). Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review. *J. Adv. Res.*, 6(2): 105–121. DOI: 10.1016/j.jare.2013.07.006
- [9] Hernández I., Herver R., Olivos M. & Márquez C. (2016). Elaboración de un hidrogel a partir de quitosano para la eliminación de metales pesados (Cu) en una muestra modelo de agua. *Revista de Simulación y Laboratorio*, 3 ( 9): 16-21.
- [10] Kashma S., Kaith B.S., Kumar V., Susheel K., Kumar V. & Swart H.C. (2014). Water retention and dye adsorption behavior of Gg-cl poly(acrylic acid aniline) based conductive hydrogels. *Geoderma*, 232 - 234: 45-55. DOI: 10.1016/j.geoderma.2014.04.035
- [11] Sadeghi, M., Hanifpour F., Taheri R., Javadian H. & Ghasemi M. (2016). Comparison of using formaldehyde and carboxy methyl chitosan in preparation of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> superparamagnetic nanoparticles-chitosan hidrogel network: Sorption behavior toward bovine serum albumin. *Process Saf. Environ.*, 102: 119–128. DOI: 10.1016/j.psep.2016.03.005