

## SINTESIS DE RESINAS DE RESINAS DE INTERCAMBIO IONICO PARA LA REMOCION DE ARSENICO DEL AGUA

Rossi, Ezequiel<sup>1</sup>, Cosenza, Vanina<sup>2</sup>, Navarro, Diego<sup>2,3</sup>, Stortz, Carlos<sup>2,3</sup>, Fidalgo de Cortalezzi, María Marta<sup>1,3</sup>, Errea, María Inés<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> ITBA, Departamento de Ingeniería Química, Centro de Ingeniería de Medio Ambiente Instituto Tecnológico de Buenos Aires-Departamento de Ingeniería Química. Madero 399, C1106-Ciudad de Buenos Aires, Argentina, email: merrea@itba.edu.ar.<sup>2</sup> Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, Pabellón 2 - Ciudad Universitaria, C1428-Ciudad de Buenos Aires, Argentina.<sup>3</sup> CONICET

### Introducción

La intoxicación crónica por ingestión de arsénico ocasiona lesiones cutáneas características tales como alteraciones de la pigmentación, hiperqueratosis palmoplantar, además de enfermedades respiratorias, neurológicas, cardiovasculares y diversos tipos de cáncer. Se debe, en la mayoría de los casos, a la ingesta de agua que contiene una proporción de arsénico mayor a la permitida por el Código Alimentario Nacional (10 µg/l), límite que es ampliamente superado en numerosas regiones de nuestro país.

Esta problemática hace imprescindible la búsqueda permanente de nuevas metodologías que permitan remover el arsénico de las aguas destinadas al consumo humano ó animal.

En este contexto, en este trabajo se presenta la síntesis de una serie de resinas de intercambio aniónico y los resultados preliminares obtenidos al evaluarlas como agentes de captura de arsénico.

Uno de los principales desafíos asociados al proyecto es lograr la retención selectiva de arsénico a partir de un medio en el cuál coexiste con una proporción muy alta de otras especies aniónicas (sulfatos, cloruros, fosfatos, carbonatos, etc.)

En un trabajo previo<sup>1</sup>, Dambies, *et al*, sintetizaron una resina de intercambio iónico sustituyendo los grupos cloruro del cloruro de polivinilbencilo por 1-desoxi-1-metilamino-D-glucitol. Esta resina presentó alta afinidad y selectividad frente al As (V).

Estos resultados, nos alentaron a sintetizar una serie de resinas relacionadas variando el aminoalditol unido al polímero para comparar la selectividad y eficiencia de las mismas con las reportadas por Dambies.

Analizar la selectividad y eficiencia de los nuevos intercambiadores puede contribuir también a la elucidación del mecanismo de acción de este tipo de resinas como agentes de captura selectiva de arsénico.

### Parte Experimental

#### *Síntesis de los aminoalditales:*

Los aminoalditales (Fig. 1) se obtuvieron por aminación reductiva de los correspondientes azúcares utilizando  $\alpha$ -picolina borano como agente reductor<sup>2</sup>, con un rendimiento promedio del 70%.

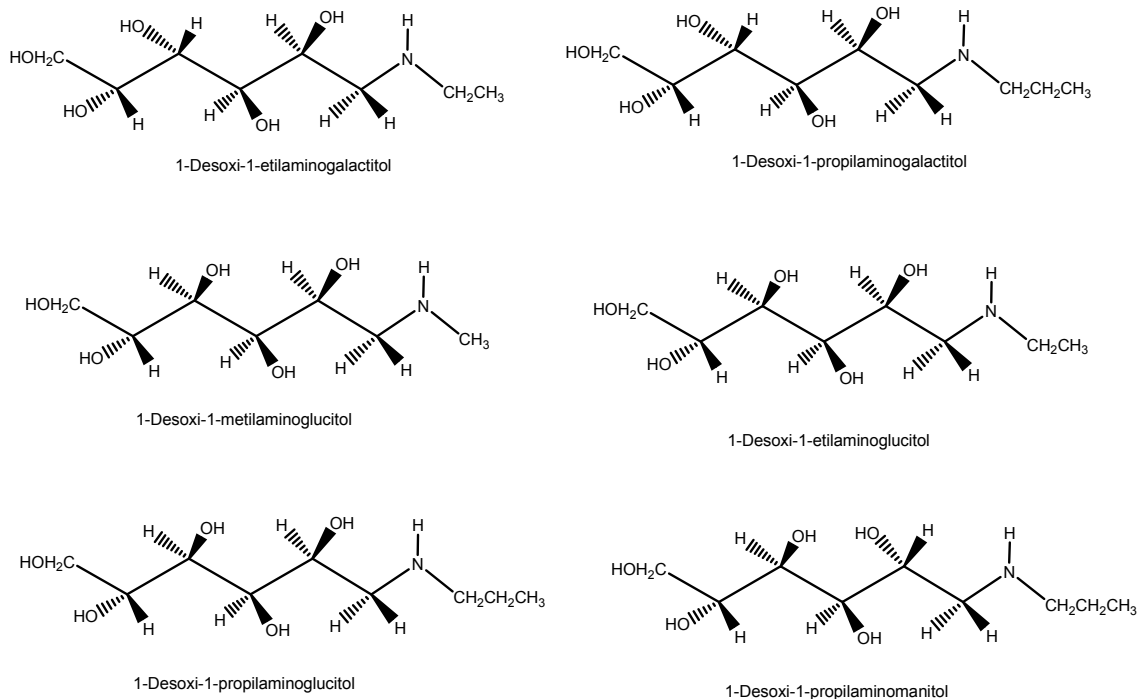


Figura 1. Aminoalditoles utilizados

#### *Síntesis de las resinas:*

Las modificaciones sintéticas de las resinas se llevaron a cabo exitosamente por tratamiento de cloruro de polivinilbencilo comercial (Aldrich, grado de entrecruzamiento 1%, tamaño de partícula 149-297  $\mu\text{m}$ ), con el correspondiente aminoalditol en una relación molar 1:3 polímero/amina, en un medio de dioxano/agua (10:1) a reflujo durante 30 horas. El contenido de nitrógeno de las resinas se determinó por microanálisis (Analizador elemental Exeter CE-440).

Para realizar la evaluación de los intercambiadores, los mismos se acondicionaron mediante tratamiento con HCl 1M.

#### *Evaluación de los intercambiadores:*

- Determinación de la capacidad total empírica:* se colocaron 200 mg de las resinas en erlenmeyers conteniendo 50 ml de solución de NaOH (25 mM). Los mismos se taparon y dejaron con agitación constante durante 24 hs. Finalizado el tiempo de agitación se analizó la concentración de NaOH del sobrenadante por titulación con HCl (25 mM), utilizando fenolftaleína como indicador.
- Determinación de la capacidad para retener arsénico:* se colocaron 50 mg de las resinas en erlenmeyers conteniendo 50 ml de solución de As (160 ppm, pH 4,5). Los mismos se taparon y dejaron con agitación constante durante 24 hs. Finalizado el tiempo de agitación se analizó la concentración de As del sobrenadante por Absorción atómica en llama (Thermo ICE3000).

## Resultados

Los resultados obtenidos, se presentan en la siguiente tabla:

Resina	Aminoalditol	Contenido de Nitrógeno (mmol/g)	Capacidad Total Empírica (meq OH <sup>-</sup> / g de resina)	Retención de Arsénico (meq As/g de resina)	mg de As/g de resina
NMDGlc	<i>N</i> -Metil-D-Glcol	1,83	1,53	0,48	36,0
NEDGlc	<i>N</i> -Etil-D-Glcol	1,58	1,24	0,38	28,5
NPDGlc	<i>N</i> -Propil-D-Glcol	1,76	1,37	0,32	24,0
NEDGal	<i>N</i> -Etil-D-Galol	1,82	1,32	0,45	33,8
NPDGal	<i>N</i> -Propil-D-Galol	1,64	1,34	0,32	24,0
NPDMan	<i>N</i> -Propil-D-Manol	1,76	1,01	0,20	15,0

## Discusión de resultados

Si bien, tanto el grado de entrecruzamiento como el tamaño de partícula de la matriz polimérica eran menores a los de la matriz utilizada por Dambies (grado de entrecruzamiento 2%, tamaño de partícula 250-425  $\mu\text{m}$ ), la capacidad máxima de retención de arsénico en la resina NMDGlc es similar a la informada por él. Este hecho permite descartar que cualquiera de nuestras observaciones respecto al comportamiento de los nuevos intercambiadores puedan verse influidas por la matriz insoluble.

Comparando la capacidad de retención de arsénico de las resinas se puede observar que:

1. La capacidad disminuye al aumentar el número de carbonos del grupo alquilo unido al nitrógeno
2. A igual resto alquilo, la capacidad varía al variar la configuración de los carbonos del aminoalditol. Si se compara la NPDMan con la NPDGlc ó NPDGal se observa que al invertirse la configuración del C-2 (el más próximo al grupo amonio), la capacidad de la resina disminuye marcadamente.

Estas observaciones sugieren que los grupos hidroxilos de los aminoalditales podrían interactuar vía enlaces de hidrógeno con el anión arseniato facilitando su acercamiento al ión amonio. La disposición espacial de los grupos hidroxilos, que es dependiente de la configuración de los carbonos del aminoalditol, es clave en la eficiencia de dicha interacción. A su vez al aumentar el tamaño de los grupos hidrofóbicos, estas interacciones se verían dificultadas disminuyendo la eficiencia del intercambiador.

A su vez, si comparamos los resultados obtenidos para las NEDGlc y NEDGal se puede observar que esta última posee una mayor capacidad de retención. Esto sugiere que una resina sustituida por 1-desoxi-1-metilaminogalactitol podría ser más eficiente para la remoción de arsénico que la NMDGlc, propuesta por Dambies.

## Referencias

1. Dambies, Laurent, Salinaro Richard y Alexandratos, Spiro, *Environ. Sci. Technol.* **2004**, 38, 6139-6146.
2. Cosenza, Vanina A., Navarro, Diego A. y Stortz, Carlos A. *ARKIVOC* **2011** (vii) 182-194.