
II Congrés UPC Sostenible 2015

ADSORCIÓ DE L'HERBICIDA PARAQUAT EN ALGINAT DE CALCI

Montserrat Ruiz*, **Lourdes Roset****, **Jesús Alberto Barron-Zambrano*****, **Ana M. Sastre******, **Juan Jesús Pérez*******

Departament d'Enginyeria Química
Av. Víctor Balaguer s/n
08800 – Vilanova i la Geltrú, Spain
Phone: +34 93 401 77 78
Pàgina web: <http://www.epsevg.upc.edu>

montserrat.ruiz@upc.edu *, M.Lourdes.Roset@upc.edu **, jesus.alberto.barron@upc.edu ***, ana.maria.sastre@upc.edu ****, juan.jesus.perez@upc.edu *****

Paraules clau: Paraquat, alginat de calci, RB5, PLS.

RESUM

La sostenibilitat de l'ús de l'aigua esta lligada de forma fonamental al seu ús en l'agricultura. L'activitat agrària afecta directament la qualitat de les aigües. Els residus de fertilitzants i de productes fitosanitaris, entre ells els herbicides, constitueixen una font de contaminació del sòl, els quals a través de processos d'escorrentia i infiltració alteren la qualitat de diferents masses d'aigua. La detecció de residus d'herbicides i els seus metabòlits en les aigües dels rius i el mar fa que la eliminació d'aquets productes orgànics, molts d'ells tòxics, s'hagi convertit en un dels problemes mediambientals més importants. Per tal de intentar solucionar aquest problema s'han realitzat nombrosos estudis sobre la eliminació d'aquests compostos mitjançant diferents processos, essent uns del més utilitzats el procés d'adsorció. En les últimes dècades, la utilització de biopolímers com adsorbents per la eliminació de compostos orgànics de les aigües residuals ha demostrat ser eficaç [1].

En aquest treball es presenta l'estudi sobre l'adsorció de l'herbicida paraquat en l'alginat de calci, així com l'efecte de la presència del colorant reactive black 5 (RB5) sobre l'adsorció del paraquat. Hem de tenir en compte que les formulacions comercials contenen a més del propi herbicida altres substàncies com els colorants que eviten la confusió amb altres tipus de begudes. El paraquat és altament tòxic i pel fet de estar carregat positivament s'uneix fortament a les argiles del sòl, al humus i altres compostos orgànics que poden estar presents en el sòl, però no s'adsorbeix en terres sorrenques amb baix contingut de matèria orgànica. En aquest últim cas el paraquat pot ésser alliberat passant a les aigües circumdants al terreny on s'ha aplicat, per escorrentia o infiltració [2].

Les variables que s'han tingut en compte en l'estudi de la capacitat d'adsorció del paraquat en alginat de calci són: el pH, la concentració inicial de paraquat; la velocitat d'agitació; massa d'adsorbent i la concentració de colorant present en la dissolució. Els resultats obtinguts ens han demostrat que l'alginat de calci és eficaç en l'eliminació del paraquat de les dissolucions aquoses. L'adsorció del paraquat es veu influenciada per el pH. Al augmentar el pH augmenta la capacitat d'adsorció del paraquat. La presència de colorant disminueix l'adsorció del paraquat, conservant-se una reducció del 20 i 24% quan s'addicionen 50 i 100 mg/L, respectivament.

En aquest estudi també s'ha realitzat un tractament estadístic dels resultats experimentals, aplicant la tècnica de mínims quadrats parcials (PLS; Partial Least Square) [3-5]. La regressió per mínims quadrats parcials (PLS, Partial Least Squares) fa ser introduïda per Herman Wold (1975) per a ser aplicada a ciències econòmiques i socials, tot i que després ha estat aplicada a moltes altres branques científiques. La metodologia PLS generalitza i combina característiques de l'Anàlisi de Components Principals (PCA) i l'Anàlisi de Regressió Múltiple. L'anàlisi PLS és utilitzat quan volem correlacionar un elevat nombre de descriptors (variables independents), amb un determinat nombre de variables dependents. Els càlculs s'han realitzat amb el programa SIMPCA-P [6], fent possible la valoració de la capacitat d'adsorció, la predicció toxicològica i l'impacta ambiental en processos similars.

ABSTRAT

The removal of hazardous organics materials from wastewater is one of the most important environmental problems concerning modern agriculture today. Biosorption is the accumulation and concentration of pollutants from aqueous solutions by use of biological materials [1]. Organic pesticides residues have been reported in drinking water, agricultural water and groundwater [2]. In agricultural applications, paraquat was frequently used as an herbicide on a wide range of crops. Paraquat (1,1'-dimetil-4,4'-dipyridium chloride), recently unauthorized for the European Union due its high toxicity it is still used in a large number of countries. In this work we purpose calcium alginate as an effective biosorbent for removal of textile dyes. The adsorption of the herbicide paraquat by calcium alginate gel beads was studied at different concentrations and pH levels. The adsorption of paraquat onto calcium alginate gel beads were tested in a mixture of paraquat and blue dye. Reactive Black 5 (RB5, azo dye) was selected as a model dye for verifying the interference on paraquat sorption. The effect of initial dye concentration of aqueous solutions of paraquat was investigated. Partial Least Square (PLS) was used for the treatment of experimental results [3-5]. PLS was introduced by Herman Wold (1975). PLS widen and mix the characteristics of Principal Component Analysis (PCA) and Multiple Linear Regression (MLR). SIMPCA-P software was used for data analysis [6]. As a result, the valuation of adsorption capacity, toxicology prediction and environmental impact can be made.

PART EXPERIMENTAL

L'alginat de sodi va ser subministrat per Sigma-Aldrich. L'àcid alginic és un copolímer format per blocs homopolimèrics de l'àcid mannurònic (M) i l'àcid gulurònic (G). Aquests blocs es troben units covalentment en diferents seqüències, Figures 1-2.

L'elevada reactivitat de l'alginat es deguda a diferents mecanismes:

- L'elevat contingut de grups –OH fa que el polímer sigui hidròfil i que pugui actua com un bon agent quelatant.
- L'alginat de sodi soluble en aigua es transforma en un gel quan els blocs G entren en contacte amb metalls divalents com ara el calci, Figura 3.
- La presència de grups carboxilat fa que l'alginat pugui interaccionar amb compostos catiónics en les solucions bàsiques. El mecanisme d'atracció electrostàtic es el responsable de la forta atracció entre els grups aniónics de l'alginat i els compostos catiónics com ara el paraquat.

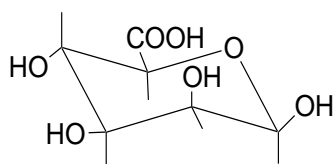


Fig. 1: Àcid mannrònic (M).

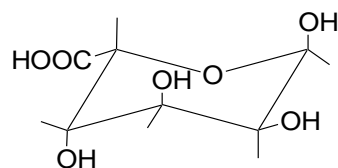


Fig. 2: Àcid gulturònic (G).

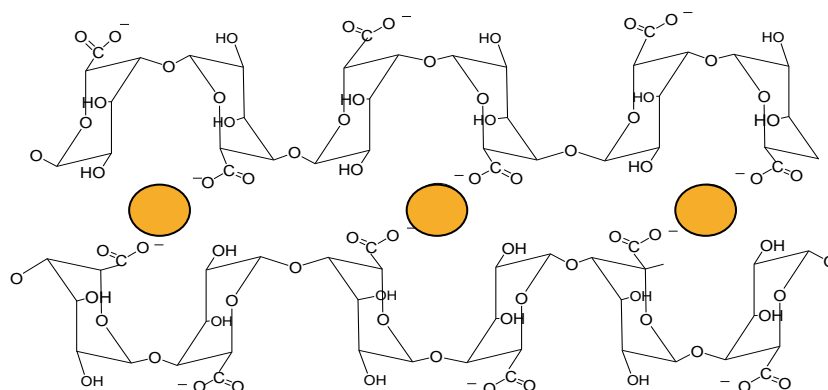


Fig. 3: Alginat de calci

El paraquat amb un 96.5 % de puresa i un 17.7% d'humitat van ser subministrats per Sigma-Aldrich. El paraquat es un herbicida de contacte que malgrat que ha estat prohibit recentment per l'Unió Europea per la seva elevada toxicitat se segueix utilitzant en nombrosos països. El paraquat és un herbicida catiónic, Figura 4. Els adsorbents més utilitzats per la seva eliminació de les aigües residuals són actualment les argiles i el carbó actiu, però la recerca de nous adsorbents que facin possible la seva total eliminació de les aigües segueix sent un tema d'actualitat en toxicologia.

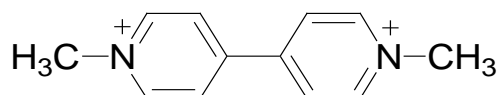


Fig. 4: Paraquat

El colorant Reactive Black 5 (Remazol Black B, $C_{26}H_{21}N_5Na_4O_{19}S_6$), Figura 5, va ser subministrat per Aldrich (France) (C.I. numero: 20505). El seu pes molecular és $991.82 \text{ g mol}^{-1}$. La seva estructura química es pot observar en la Fig. 5. Aquest colorant es caracteritza per ser un colorant diazòic tenint en la seva estructura dos grups sulfat i dos grups sulfat etil sulfona.

Fig. 5: Reactive Black 5

Preparació de les perles d'alginat de calci: Les perles d'alginat de calci es van preparar fent gotejar una solució aquosa d'alginat de sodi al 3.2% (m/v) en 1000 mL d'una solució de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0.05 M. Cada gota de la solució viscosa d'alginat es transforma en una esfera semirígida quan entra en contacte amb la solució de calci. La solució es manté en suau agitació mitjançant un agitador magnètic. Un cop s'han fabricat les perles es deixen en repòs a la nevera tota la nit. Passat aquests temps les perles s'han transformat en esferes rígides, indicant la total penetració del calci en les perles. Les perles utilitzades en aquest treball contenen 0.6 mg d'alginat per perla.

Procés analític: Per poder determinar la concentració de paraquat, a 3 mL de mostra se li afegeix 2 mL de solució de ditionit de sodi al 2% en NaOH 0.1 M. La determinació de la concentració de paraquat es determina a la longitud d'ona de 395 nm utilitzant un espectrofotòmetre (Shimadzu 1603 UV-visible espectrofotòmetre). A continuació s'indica el procés seguit en la determinació de paraquat en presència de RB5.

Influència del paraquat en la determinació de RB5: Per poder observar la influència del paraquat en la determinació del colorant RB5 es van preparar diferents mostres amb una concentració fixa de RB5 (20 mg/L) i amb una concentració variable de paraquat (0-10 mg/L). La absorbància va ser mesurada a la màxima longitud d'ona del colorant, 598 nm. Els resultats experimentals van demostrar que la presència de paraquat no afecta la determinació de la concentració del colorant RB5, doncs l'absorbància mesurada en totes les mostres es va mantenir constant.

Influència del RB5 en la determinació de paraquat: La influència del RB5 en la determinació de paraquat es van preparar varies mostres de concentració fixa de paraquat (6 mg/L) i concentracions variables de RB5 (0-30 mg/L), i es va mesurar l'absorbància d'aquestes mostres a 395 nm en presència de ditionit de sodi 2%. Es va observar que la presència de RB5 augmentava l'absorbància de la mostra i que l'augment observat era proporcional a la concentració de colorant present a la mostra, d'acord a la següent equació:

$$\text{Abs}_{\text{RB5}} = 0.13 [\text{RB5}] \quad (1)$$

Podem deduir que l'absorbància mesurada a 395 nm, es la suma de l'absorbància del complex PQ-ditionit i de l'absorbància del colorant

$$\text{Abs}_{\text{total}} = \text{Abs}_{\text{RB5}} + \text{Abs}_{\text{PQ}} \quad (2)$$

Per poder determinar la concentració de PQ és necessari tenir en compte la concentració del colorant en la mostra a analitzar. La metodologia utilitzada és la següent:

Encara que la concentració de colorant en totes les dissolucions inicials i en equilibri sigui la mateixa, al realitzar l'anàlisi el factor de dilució utilitzat és diferent, per la qual cosa la concentració del colorant en les mostres que s'han d'analitzar no és la mateixa. L'anàlisi es realitza de la següent forma:

- Es determina la concentració de colorant en cada mostra a 598 nm (on el PQ no interfereix en la determinació del colorant) i
- Es determina l'absorbància que aquesta concentració de colorant produiria a 395 nm utilitzant l'equació 1 i es resta el valor obtingut a la absorbància mesurada a 395 nm
- L'absorbància obtinguda després de la resta correspon a l'absorbància del complex PQ-ditionit. A partir d'aquesta absorbància i de la corba de calibració s'obté la concentració de PQ en cada mostra.

Procés experimental: Les solucions de paraquat van ser preparades a partir del diclorur de paraquat (material de referència). El pH de les solucions es va controlar utilitzant solucions (5 M) de àcid clorhídric i hidròxid de sodi.

Per l'obtenció de les isoterms, volums coneguts de la solució de paraquat (100 mL) a concentracions de 10 a 4000 mg/L van ser posades en contacte en quantitats variables d'adsorbent (entre 5 i 1000 mg) a temperatura ambient (20±1 °C). Després de tres dies d'agitació a 150 rpm, les solucions van ser filtrades a través de filtres de membrana de 1.2 µm i els filtrats van ser analitzats utilitzant el mètode espectrofotomètric del ditionit de sodi. La capacitat d'adsorció expressada com mg de paraquat per gram d'adsorbent, es va obtenir utilitzant la següent equació:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_f) \cdot V}{m} \quad (3)$$

on q_e (mg g⁻¹) i C_f (mg·L⁻¹) representen la capacitat d'adsorció i la concentració de paraquat en la solució a l'equilibri, respectivament. C_0 es la concentració inicial (mg/L), V (L) es el volum de la solució i m (g) es la massa de l'adsorbent.

RESULTATS I DISCUSSIÓ

Influència del pH: La Figura 6 ens mostra l'efecte del pH (3 i 7) en l'adsorció del paraquat en perles d'alginat de calci. Quan el pH augmenta, la quantitat de paraquat adsorbit augmenta degut a la presència de carregues negatives en l'adsorbent. A pH 3, l'elevada concentració de H⁺ competeix amb el paraquat per els centre d'unió. A pH 7, el paraquat no té que competir amb els H⁺, mostrant una millor adsorció.

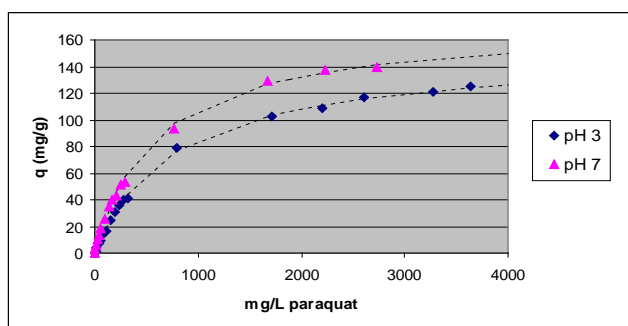


Fig. 6: Influència del pH en l'adsorció del paraquat en perles d'alginat de calci

Influència del colorant RB5 en l'adsorció del paraquat: Les Figures 7 i 8 mostren l'adsorció del paraquat a un pH inicial de 3 i 7 a diferents concentracions de colorant.

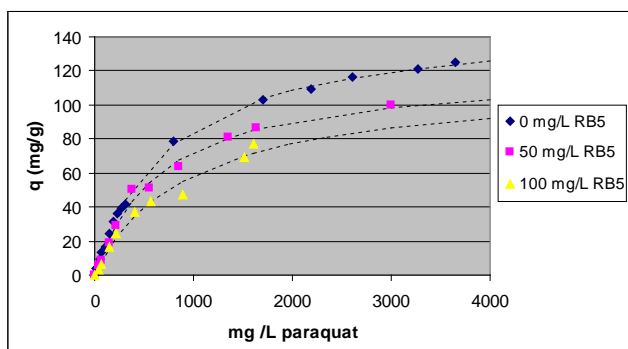


Fig.7: Influència del RB5 en l'adsorció del paraquat en perles d'alginat de calci a pH=3.

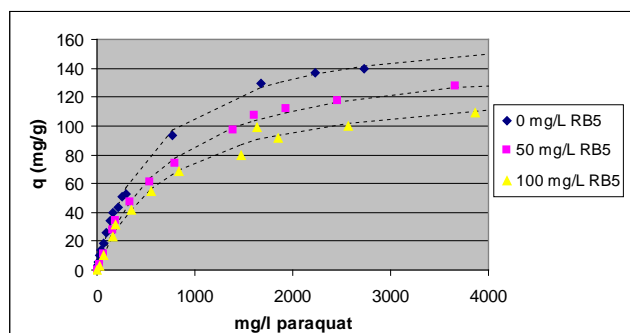


Fig. 8: Influència del RB5 en l'adsorció del paraquat en perles d'alginat de calci, pH=7.

CÀLCULS PLS

Amb l'anàlisi estadístic es pretén trobar la dependència entre les diferents variables, fixant algunes d'elles com a variables independents, en funció de la resta, i poder fer un estudi de la predicció de la capacitat d'adsorció en funció d'aquestes, dels resultats obtinguts i del pes de cadascuna. Com hem indicat anteriorment l'anàlisi PLS és utilitzat quan volem correlacionar un elevat nombre de descriptors (variables independents), amb un determinat nombre de variables dependents.

La regressió PLS es basa en la transició de un nombre elevat de descriptors inicial fins a una nova variable basada en un petit nombre de factors ortogonals (variables latents), és a dir els factors són combinacions lineals ortogonals dels descriptors originals. Las variables latents són elegides de manera que donin la màxima correlació amb la variable dependent. D'aquesta manera el model PLS conté el mínim nombre de components necessari per correlacionar els descriptors i la variable dependent.

En el present estudi els descriptors són els valors de les concentracions inicial ($[PQ]_0$) i finals de paraquat ($[PQ]$, el pH de les mostres, la concentració de RB5 ($[RB5]$), i el factor de dilució (FD) dels diferents experiments. Els càlculs PLS ens permeten obtenir, en primer lloc, la representativitat dels nostres càlculs en la determinació de la capacitat d'adsorció experimental, i en segon lloc, validar un model que ens permeti predir els valors experimentals de la capacitat d'adsorció quan es treballen a unes altres condicions.

En primer lloc es van realitzar els càlculs de mínims quadrats (PLS, Partial Least Squares) amb els descriptors que s'han indicat en el paràgraf anterior i a continuació es va efectuar la correlació entre la capacitat d'adsorció experimental i la previsió obtinguda mitjançant els càlculs PLS. La figura 9 ens mostra l'equació de la correlació obtinguda en l'adsorció del paraquat en alginat de calci quan no hi ha present el colorant ($[RB5] = 0$).

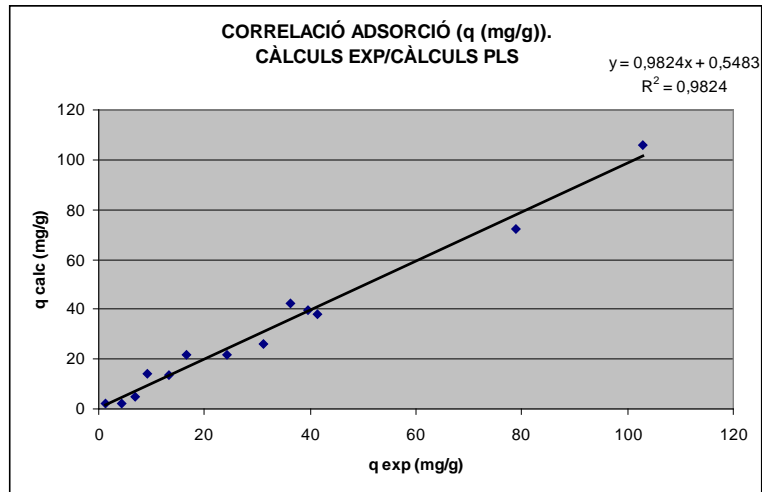


Fig. 9: Correlació entre els valors de la capacitat d'adsorció del paraquat en alginat de calci experimental i l'obtinguda al aplicar els càlculs PLS per diferents pH.

Els resultats obtinguts ens mostren una bona concordança entre els valors experimentals i els calculats amb metodologia PLS, de manera que podem deduir altres capacitats d'adsorció a partir del càlcul numèric efectuat, i la dependència amb les concentracions de Paraquat a diferents pHs.

A continuació es van realitzar els càlculs per diferents concentracions de RB5 a diferents pH, en concret per pH=3 i pH=7, obtenint les següents gràfiques de correlació entre la capacitat d'adsorció experimental i la capacitat d'adsorció prevista mitjançant els càlculs PLS. Les figures 10 i 11 ens mostren la correlació obtinguda a pH 3 i 7, respectivament.

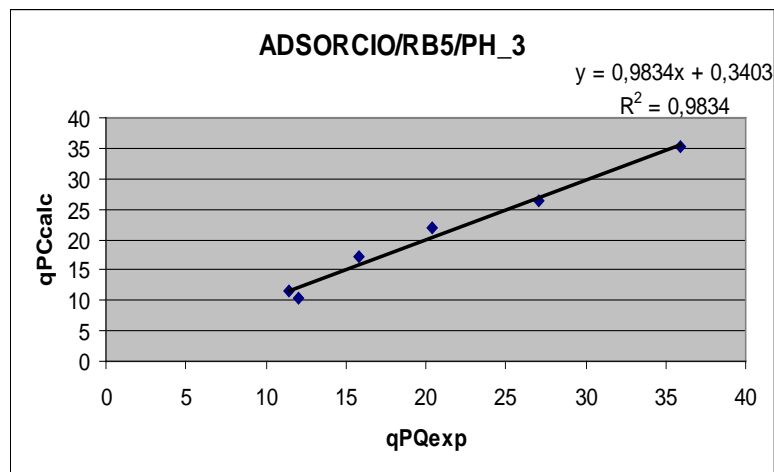


Fig. 10: Correlació entre els valors de la capacitat d'adsorció del paraquat en alginat de calci experimental i l'obtinguda al aplicar els càlculs PLS per diferents concentracions de colorant a pH 3.

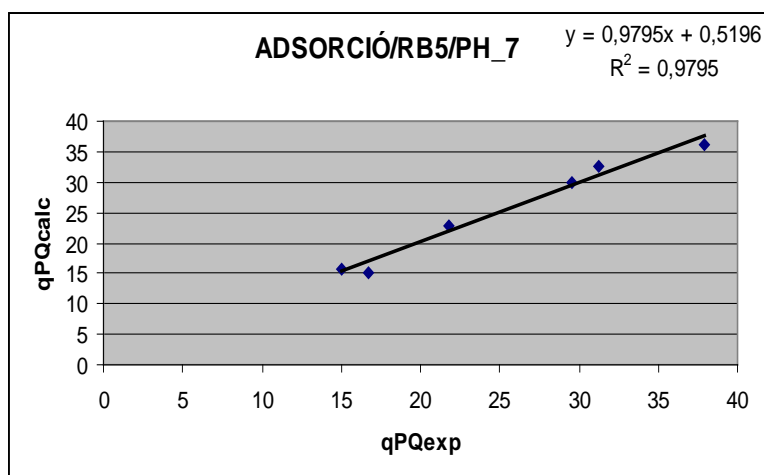


Fig. 11 : Correlació entre els valors de la capacitat d'adsorció del paraquat en alginat de calci experimental i l'obtinguda al aplicar els càlculs PLS per diferents concentracions de colorant a pH 7.

CONCLUSIONS

Els resultats experimentals obtinguts en aquest estudi confirmen que el paraquat pot ser adsorbit en les perles d'alginat de calci. Capacitats d'adsorció de l'ordre de $140\text{-}171\text{ mg g}^{-1}$ han estat obtingudes quan es treballa a elevades concentracions de paraquat. El pH influeix en l'adsorció del paraquat, observant-se que un augment del pH implica un augment de la capacitat d'adsorció. També s'ha pogut comprovar com la presència del colorant disminueix l'adsorció del paraquat en les perles d'alginat de calci degut al seu efecte competitiu. L'aplicació dels càlculs PLS als nostres resultats experimentals ha mostrat una bona correlació.

La bona correlació entre els càlculs experimental i els valors calculats, així com entre les diferents equacions obtingudes ens mostra que és possible validar un model que ens permeti predir els valors experimentals de les capacitats d'adsorció per a diferents pH i diferents concentracions de colorant present en la solució en funció dels descriptors comentats, no obstant l'ampliació de les nostres dades experimentals a diferents pH i a diferents concentracions de colorant RB5 ens permetria obtenir una dependència clara i una millor modelització. D'aquesta manera el model de treball ens permetrà obtenir la capacitat d'adsorció en funció dels descriptors amb que decidim treballar.

Referències

1. Tsai, W.T. ; Lai, C.W. Adsorption of herbicide paraquat by clay mineral regenerated from spent bleaching earth. *Journal of Hazardous Materials*, **134**(1-3), 144-148 (2005).
2. Szygula, A.; Guibal, E.; Ruiz, M.; Sastre, A. Competitive sorption of anionic dyes on chitosan in acidic solutions. *International Journal of Chemical Engineering*, **1** (2-3): 267-268 (2008).
3. Wold, S., Sjöström, M., Eriksson, L. PLS in Chemistry, In: *The Encyclopedia of Computational Chemistry*, Schleyer, P. v. R.; Allinger, N. L.; Clark, T.; Gasteiger, J.; Kollman, P. A.; Schaefer III, H. F.; Schreiner, P. R., Eds., John Wiley & Sons, Chichester, 2006-2020 (1999).

4. Wold, S. and Josefson, M., Multivariate Calibration of Analytical Data, Encyclopedia of Analytical Chemistry, Wiley, 1-27 (2000).
5. Wold, S., Sjöström, M., and Eriksson, L. PLS-Regression: A Basic Tool of Chemometrics, Journal of Chemometrics, (2001).
6. Program SIMCA-P, Versió 10.0.2, 2002, UMETRICS AB.