

# Contaminazione da arsenico nelle acque potabili: un approccio ecologico mediante nanofibre elettrofilate di alginato di sodio funzionalizzate con chitosan

ANGELINA DONATIELLO<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Affiliation not available

## Abstract

L'arsenico è considerato uno dei contaminanti più pericolosi per i corpi idrici. La contaminazione è dovuta ad una concentrazione eccessiva di arsenico nell'acqua potabile, nelle acque sotterranee e negli alimenti.

L'esposizione all'arsenico da parte dell'uomo proviene sia da fonti naturali che antropiche; tale elemento è presente in natura nell'erosione delle rocce, nell'emissione vulcanica, ma anche in composti sintetici come i pesticidi, fertilizzanti, coloranti tessili, prodotti farmaceutici e soprattutto negli scarichi delle industrie. Inoltre, le proprietà cancerogene e tossiche dell'arsenico comportano notevoli rischi per la salute umana ed è per tale ragione che la contaminazione delle acque è considerata un grave problema di salute pubblica globale.

Urge la necessità di implementare nuove soluzioni di purificazione delle acque, che siano sia efficienti che competitive dal punto di vista della sostenibilità ambientale e della convenienza economica. Viene presentato lo stato dell'arte delle tecnologie disponibili per il trattamento delle acque contaminate da arsenico, ponendo particolare attenzione alla tecnologia a nanofibre elettrofilate a base di alginato di sodio funzionalizzate con chitosan.

## **Arsenico: rischi correlati all'esposizione e tecnologie di trattamento delle acque contaminate**

L'acqua è una risorsa essenziale per gli esseri umani sulla terra, per la loro sopravvivenza, per eseguire qualsiasi attività domestica o qualsiasi processo industriale <sup>1</sup>. Sia i processi naturali che le attività antropiche stanno deteriorando la qualità dei corpi idrici rilasciando in essi specie a base di arsenico <sup>2</sup>. Nella sua forma inorganica, che include l' **arsenito** trivalente [As(III)] e l' **arsenato** pentavalente [As(V)], l'arsenico è una seria minaccia per la salute umana <sup>3</sup>.

Più di 200 milioni di persone in tutto il mondo sono potenzialmente esposte all'elevato livello di arsenico, principalmente dall'Asia e dall'America Latina. Diversi effetti negativi sulla salute, tra cui malattie della pelle (cioè arsenicosi, ipercheratosi, alterazioni della pigmentazione), carcinogenesi e malattie neurologiche dovute all'esposizione all'arsenico <sup>4</sup>, sono riportati in Fig.2. L'Organizzazione Mondiale della Sanità (OMS) ha raccomandato che la concentrazione di arsenico nell'acqua potabile non superi i  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  <sup>5</sup>. L'inquinamento delle acque non solo è uno dei principali fattori di rischio globali per malattie e morti, ma contribuisce anche alla continua riduzione dell'acqua potabile disponibile in tutto il mondo <sup>6</sup>. Infatti, di recente, è stato riferito che 1,2 miliardi di persone non hanno accesso all'acqua potabile per bere <sup>7</sup>.

La contaminazione da arsenico nell'acqua potabile e negli alimenti è un problema serio, soprattutto nei paesi in via di sviluppo <sup>4</sup>. Le misure che vengono adottate in tali luoghi sono per lo più politiche di prevenzione e mitigazione; come misure di prevenzione si cercano fonti alternative di acqua potabile (pozzo profondo, acque superficiali, raccolta di acqua piovana, mentre come misure di mitigazione vengono adottate diete prive di arsenico. Uno studio di Naddeo promuove un sistema innovativo decentralizzato che può essere utilizzato per raccogliere e trattare l'acqua piovana per

uso potabile; sostiene che i sistemi di acqua potabile decentralizzati rappresentano un elemento importante nel processo di raggiungimento degli Obiettivi di Sviluppo del Millennio, poiché i sistemi centralizzati sono spesso inefficienti o inesistenti nei Paesi in via di sviluppo. Il sistema di trattamento sperimentato combina in un'unica unità compatta un processo di filtrazione con una fase di adsorbimento su GAC e una fase di disinfezione UV in un design innovativo (FAD – Filtration Adsorption Disinfection). I costi unitari del FAD sono bassi, soprattutto se confrontati con altre tecnologie di trattamento delle acque e potrebbero diventare una valida opzione per i Paesi in via di sviluppo <sup>8</sup>. Nonostante la disponibilità di tecnologie efficienti per la rimozione dell'arsenico, le piccole comunità rurali dei Paesi in via di sviluppo non sono in grado di impiegare la maggior parte di queste tecnologie a causa del loro alto costo e complessità tecnica <sup>9</sup>.

Al contrario, nei Paesi maggiormente sviluppati per ridurre i rischi correlati all'esposizione all'arsenico vengono implementate tecnologie di trattamento delle acque contaminate, dalle più semplici alle più complesse. I metodi più efficienti sono l'adsorbimento, lo scambio ionico, il fitorisanamento, i processi elettrocinetici e l'elettrocoagulazione, le tecnologie a membrana (nanofiltrazione, elettrodialisi ed osmosi inversa). Tuttavia, tali tecnologie hanno diversi svantaggi; l'adsorbimento è soggetto alla saturazione del letto, lo scambio ionico è eccessivamente costoso a seguito della rigenerazione delle resine, il fitorisanamento è un trattamento che risente dell'influenza del clima e la possibile formazione di sostanze tossiche interferenti con i processi metabolici delle piante, sono i principali punti di debolezza. I processi elettrocinetici, l'elettrocoagulazione, con l'utilizzo di ferro, alluminio o titanio e la tecnologia a membrana sono metodi efficaci nella rimozione dei metalli pesanti. In particolare, la membrana dissolve l'arsenico dall'acqua contaminata senza accumularlo e impedisce ai microbi di passare attraverso <sup>10</sup>. Tra tutte le tecnologie disponibili, l'adsorbimento è stato considerato come il metodo più promettente grazie alla sua convenienza e semplicità di funzionamento (Min, 2016).

Pertanto, al giorno d'oggi non basta che una tecnologia sia economicamente conveniente ed effi-

ciente; è necessario che generi il meno possibile impatti negativi sul comparto ambientale, impiegando al minimo le risorse energetiche. Negli ultimi anni, una maggiore consapevolezza sui problemi di salute pubblica e protezione ambientale, le preoccupazioni sull'uso del suolo, la perdita di risorse e il cambiamento climatico, hanno attirato l'attenzione su strategie di gestione realmente sostenibili <sup>11</sup>; le criticità relative alla disponibilità di risorse idriche incontaminate e al crescente utilizzo di energia hanno svolto un ruolo sempre più importante per le economie sviluppate nel dibattito sulla tutela ambientale ( [Al-Saidi e Elagib, 2017](#) ). Il patto europeo per l'ambiente propone nuovi approcci tecnologici e soluzioni sostenibili nel campo della gestione delle risorse per la tutela dell'ambiente; gli obiettivi principali del Green Deal europeo sono l'uso efficiente delle risorse attraverso la transizione verso un'economia pulita e circolare, il ripristino della biodiversità e la riduzione dell'inquinamento ( [Commissione europea, 2019](#) ). Per raggiungere gli obiettivi del Green Deal europeo, è necessario rivedere le politiche di gestione delle risorse come energia e acqua in tutti i settori dell'economia come industria, produzione e consumo, grandi infrastrutture, trasporti, cibo e agricoltura e gestione dei rifiuti. Allo stesso tempo è fondamentale recuperare risorse dai nostri rifiuti <sup>12</sup>.

Recentemente, il bioassorbimento ha attirato maggiore attenzione perché i biosorbenti sono ecologici e in grado di estrarre elementi tossici in tracce da un grande volume di soluzione <sup>13</sup>. Sono frequenti le applicazioni che sfruttano la capacità adsorbente del chitosan. Il chitosan deriva dalla deacetilazione della chitina, un componente importante dei gusci dei crostacei di gamberi, granchi o gamberetti. La sua non tossicità e biodegradabilità lo rendono un candidato adatto per applicazioni adsorbenti rispettose dell'ambiente, in particolare nella rimozione di [inquinanti organici](#) dall'acqua potabile <sup>141516</sup>. Sebbene la rimozione dei metalli pesanti possa essere ottenuta mediante l'uso di chitosan non modificato, varie modifiche nel chitosan sembrano migliorare le sue proprietà. Il chitosan modificato è preferito per la sua stabilità e maggiore capacità di assorbimento <sup>17</sup>. Ad influenzare il processo di adsorbimento è anche la forma; in uno studio di Ling-Li-Min et al. si osserva che il tempo di equilibrio per l'assorbimento dell'arsenato su CS-ENM e perline

di chitosan è rispettivamente di 0,5 h e 10 h. Ciò indica che la rimozione di As(V) da parte di CS-ENM è molto più rapida di quella da parte delle perline di chitosan nelle stesse condizioni sperimentali. Ciò può essere spiegato dalla differenza di superficie specifica dei due adsorbenti <sup>18</sup>. A differenza dei polimeri sintetici, gli adsorbenti a base di biopolimeri sono preferiti principalmente a causa della loro biocompatibilità e proprietà di biodegradazione.

Tuttavia, il chitosan ha unità ripetute di D-glucosamina rigide con gruppi idrossilici e amminici regolarmente disposti, il che porta a una scarsa elettrospinnabilità <sup>13</sup>. Tale limite può essere superato introducendo un polimero compatibile come PVA (alcol polivinilico). Con lo stesso obiettivo, Ling-Li-Min et al. utilizzano ossido di etilene (PEO) al posto di PVA (alcol polivinilico); l'aggiunta di una piccola quantità di PEO può aumentare la filabilità della soluzione di chitosan. Con l'aumento del contenuto di PEO nella soluzione miscelata di chitosan/PEO, il diametro della fibra è aumentato gradualmente <sup>18</sup>.

## Caso studio

È stata migliorata la tecnologia a membrana in nanofibra elettrofilata (ENM) a base di alcol polivinilico (PVA) e alginato di sodio (SA) rifunzionalizzandola con chitosan (ENM-CS-f-PVA/SA).

Le membrane nanostrutturate mostrano proprietà eccezionali, come un'elevata area superficiale e porosità, nessuna tendenza all'agglomerazione e un'elevata capacità di legame degli inquinanti <sup>19,20</sup>. L'alginato di sodio (SA) è ampiamente impiegato per preparare membrane in nanofibre elettrofilate grazie alla sua **biodegradabilità**, non tossicità, elevata stabilità meccanica e idrofilia<sup>21</sup>. Tuttavia, l'alginato di sodio presenta dei problemi di elettrofilabilità e per tale ragione, per migliorare le prestazioni è stato aggiunto un polimero sintetico come l'alcol polivinilico (PVA). Inoltre, con l'aggiunta di chitosan si osservano diversi miglioramenti nel trattamento; si osserva, ad esempio, il raggiungimento dell'equilibrio in un periodo di tempo inferiore rispetto alla

ENM in PVA/SA (in assenza di chitosan).

Gli esperimenti di adsorbimento sono stati condotti nell'arco di 3,5 ore a temperatura ambiente e pH naturale. Per CS-f-PVA/SA ENM, il processo di adsorbimento è progredito rapidamente e ha quasi raggiunto l'equilibrio entro 90 min. D'altra parte, per il PVA/SA ENM incontaminato, l'equilibrio di adsorbimento viene raggiunto entro 108 min <sup>22</sup>. Uno studio di Katrina C.M. Kwok et al. sviluppa un modello di assorbimento su fiocchi di chitosan e testimonia che il processo di assorbimento dell'arsenato sembra essere completato dopo 30 min <sup>23</sup>. L'elevata velocità di assorbimento iniziale e il breve tempo di equilibrio di adsorbimento suggeriscono che la superficie della membrana in nanofibra di chitosan ha un'alta densità di siti attivi per l'adsorbimento di As(V) <sup>18</sup>.

Le isoterme di adsorbimento sono state descritte mediante i modelli più utilizzati di isoterma non lineare di Langmuir e Freundlich. Il modello isotermico di Freundlich rappresenta l'adsorbimento multistrato e il modello di Langmuir rappresenta l'adsorbimento monostrato. L'adsorbimento di As(III) su CS-f-PVA/SA ENM si adattava meglio al modello isotermico di Freundlich, indicando un meccanismo di adsorbimento multistrato e una superficie eterogenea <sup>22</sup>. Anche uno studio di Veera M. Boddu et al. sostiene che tra i modelli Langmuir e Freundlich, l'equazione di Freundlich fornisce una rappresentazione relativamente migliore di quella di Langmuir <sup>24</sup>. Al contrario, Ling-Li-Min et al. ottengono che i dati sperimentali [sull'isoterma di adsorbimento](#) erano ben adattati al modello di Langmuir e la capacità di adsorbimento massima è risultata essere di 30,8 mg/g a pH 4,4 <sup>18</sup>. Uno studio di C. Gèrente sostiene che ad alte concentrazioni di sorbato, il modello è simile al modello di Freundlich e a basse concentrazioni a quello di Langmuir <sup>25</sup>, per cui indaga un nuovo modello di isoterma, quella di Redlich e Peterson che è una combinazione di Langmuir e Freundlich e l'isoterma di Tempkin, che tiene conto dell'effetto della temperatura. Si ottiene che il modello Langmuir sembra essere il migliore per descrivere i dati sperimentali. Inoltre, Per convalidare la fissazione dell'arsenato sul chitosano in un mezzo naturale, è stata utilizzata un'acqua di sorgente e poiché il suo pH naturale era 7,3, è stato necessario abbassarlo. È ovvio che la pre-

senza di altri ioni induce una diminuzione delle capacità di fissazione. Di conseguenza le capacità massime dedotte dal modello di Langmuir sono sovrastimate rispetto ai dati sperimentali <sup>25</sup>.

Il pH della soluzione svolge un ruolo importante nel comportamento di adsorbimento. Gli ENM incontaminati PVA/SA e CS-f-PVA/SA hanno entrambi mostrato la più alta capacità di adsorbimento di As(III) a pH 6,5-7,5. Un'ulteriore diminuzione o aumento del pH della soluzione ha ridotto la rimozione di As per entrambi gli ENM In condizioni acide e basiche deboli <sup>22</sup>. Con l'aumento del pH, la carica superficiale netta sull'adsorbente diventava meno positiva e persino forze negative e repulsive tra adsorbato anionico e adsorbente che di conseguenza portavano a una diminuzione della capacità di adsorbimento di As(V) <sup>13</sup>. L'ENM CS-s-PVA/SA ha mostrato una capacità di adsorbimento massima di 540,54 mg g<sup>-1</sup> a pH neutro <sup>22</sup>; in accordo con la letteratura, la nanofibra elettrofilata di chitosan (ICS-ENF) ha un'elevata capacità di adsorbimento a pH = 7, il che è molto desiderabile perché la maggior parte dei corpi idrici naturali si trova in condizioni quasi neutre. Un ulteriore studio sintetizza un CCB (biosorbente chitosan composito) per la rimozione di As(V) e As(III). Solo per As(V) la capacità di adsorbimento dipende dal pH della soluzione, aumentando con una diminuzione del pH. In questo studio il pH 4.0 è stato scelto come pH ottimale per la valutazione delle caratteristiche di adsorbimento di As(III) e As(V) sui CCB <sup>24</sup>.

L'adsorbente sviluppato deve essere rigenerabile e riutilizzabile per competere con gli adsorbenti commerciali e queste proprietà sono considerate l'indicatore più cruciale per mostrare le prestazioni di un adsorbente. Il riciclo e la riutilizzabilità di CS-f-PVA/SA ENM sono stati studiati con 0,003 M di NaOH e le prestazioni di adsorbimento di As erano ancora dell'80% dopo 4 volte di riciclo e riutilizzo <sup>22</sup>. Anche Ling-Li-Min et. al ottengono che la capacità di adsorbimento del CS-ENM rigenerato per As(V) è diminuita dopo tre cicli di adsorbimento-desorbimento, il che potrebbe essere dovuto alla resistenza meccanica piuttosto debole del CS-ENM in condizioni acide o alcaline <sup>18</sup>. La rigenerazione dell'adsorbente esaurito con As(V) è stata studiata con soluzioni di NaCl in uno studio basato sulla rimozione dell'arsenico con nanofibre di cellulosa (CNF) <sup>3</sup>.

E' stato esaminato l'effetto degli anioni coesistenti ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SiO}_3^{2-}$ ,  $\text{F}^-$  e  $\text{PO}_4^{3-}$ ) sull'adsorbimento di As(III) da parte dell'adsorbente CS-f-PVA/SA ENM. La presenza di vari anioni concorrenti ha influenzato la capacita di adsorbimento e rimozione di As(III) <sup>22</sup>. Anioni coesistenti, come **solfato**, fosfato, carbonato e fluoro, di solito esistono nell'acqua naturale e potrebbero influenzare l'adsorbimento dell'arsenico su molti adsorbenti <sup>18</sup>. Tra gli anioni testati in uno studio di Gaosheng Zhang et al, il fosfato era il piu grande concorrente dell'arsenico per i siti di adsorbimento sull'adsorbente <sup>26</sup>. Inoltre, le acque superficiali e sotterranee spesso contengono una certa quantita di sostanze organiche naturali (NOM), che possono avere un effetto negativo sul processo di adsorbimento competendo o bloccando i siti di adsorbimento sulla superficie dell'adsorbente. Il motivo e che le **sostanze umiche** sono normalmente caricate negativamente nell'ambiente acquatico naturale e possono essere attratte elettrostaticamente dall'adsorbente caricato positivamente <sup>18</sup>.

## Conclusioni e sviluppi futuri

Nessuna singola tecnica puo fornire una soluzione universale per il trattamento delle acque contaminate da arsenico, poiche ognuna ha i suoi pro, contro e limiti di applicabilita. Gli effetti ambientali negativi delle attivita industriali hanno portato alla ricerca di materiali piu sostenibili ed ecologici per il trattamento delle acque contaminate dall'arsenico. In quest'ottica, si stanno recentemente sviluppando tecniche di adsorbimento che al posto di composti sintetici utilizzano polimeri di origine naturale come materiali adsorbenti, poiche il costo e la mancanza di efficacia post-rigenerazione limitano le loro applicazioni. Il chitosan si presenta come un'ottima alternativa ai sorbenti sintetici ed offre tecniche di trattamento economiche e maggiormente ecosostenibili; la tecnologia a nanofibre elettrofilate con chitosan, alcool polivinilico e alginato di sodio permette di ottenere ottimi risultati in termini di efficienze di rimozione ed inoltre, la capacita di rigenerazione e riutilizzo dell'adsorbente rendono tale tecnologia compatibile con l'ambiente.

## References

1. *Hybrid ozonation process for industrial wastewater treatment: Principles and applications: A review. Journal of Water Process Engineering* vol. 35 value here (2020).
2. Epigenetic modifications from arsenic exposure: A comprehensive review. *Science of The Total Environment* (2021).
3. Nadira Najib, C. C. *Removal of arsenic using functionalized cellulose nanofibrils from aqueous solutions.* vol. 367 256–266 (Journal of Hazardous Materials, 2019).
4. *Environmental arsenic exposure and its contribution to human diseases, toxicity mechanism and management. Environmental Pollution* vol. 289 (2021).
5. OMS. Linee guida per la qualità dell'acqua potabile. *Cronaca dell'OMS* 104–108 (2011).
6. Sreenath Bolisetty, R. M., Mohammad Peydayesh. Tecnologie sostenibili per la purificazione dell'acqua dai metalli pesanti: revisione e analisi. *chimica. Soc. Rev.* **48**, 463–487 (2019).
7. Asif Ayub, Z. A. R. *Arsenic removal approaches: A focus on chitosan biosorption to conserve the water sources. International Journal of Biological Macromolecules* vol. 192 1196–1216 (2021).
8. Vincenzo Naddeo, V. B., Davide Scannapieco. Procedura di valutazione dinamica e integrata per la valutazione ambientale strategica. *Journal of hydrology* **498**, 287–291 (2013).
9. Kabir, C., F. S. Metodi di rimozione dell'arsenico per l'acqua potabile nei paesi in via di sviluppo: sviluppi tecnologici ed esigenze di ricerca. *Environ Sci Pollut Res* 24102–24120 (2017).
10. Arsenic removal technologies and future trends: A mini review. *Journal of Cleaner Production* **278**, (2021).
11. Codigestione anaerobica della frazione organica dei rifiuti solidi urbani (RSU): progressi e sfide. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **93**, 380–399 (2018).

12. Vincenzo Naddeo, G. K. Acqua, energia e rifiuti: il grande patto europeo per l'ambiente. *Science of The Total Environment* **764**, (2021).
13. Nanofibra elettrofilata di chitosano funzionalizzata per un'efficace rimozione di tracce di arsenato dall'acqua. *Sci Rep* **6**, 32480 (2016).
14. J. Desbrières, E. G. *Chitosano per il trattamento delle acque reflue*. vol. 67 7–14 (Polim. interno, 2018).
15. R. Vidal, J. M. Rimozione di inquinanti organici dalle acque reflue utilizzando il chitosano: una revisione della letteratura. *interno J. Ambiente. Sci. Tecnol* **16**, 1741–1754 (2019).
16. Separazione degli antociani estratti dal cavolo rosso per adsorbimento su film di chitosano. *interno J. Biol. Macromol.* **131**, 905–911 (2019).
17. Advancement on modification of chitosan biopolymer and its potential applications. *International Journal of Biological Macromolecules* **152**, 681–702 (2020).
18. Preparation of chitosan based electrospun nanofiber membrane and its adsorptive removal of arsenate from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal* **152**, 132–141 (2015).
19. Xuefen Wang, B. S. H. Electrospun nanofiber membranes. *Current Opinion in Chemical Engineering*, **12**, 62–81 (2016).
20. A critical review on nanomaterials membrane bioreactor (NMs-MBR) for wastewater treatment. *npj Clean Water* **3**, 43 (2020).
21. La morfologia e le proprietà meccaniche delle nanofibre di poli(ossido di etilene) elettrofilate a base di alginato di sodio. *Polim. ing. Sci.* **49**, 52–59 (2009).
22. Chitosan-functionalized sodium alginate-based electrospun nanofiber membrane for As (III) removal from aqueous solution. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **9**, (2021).
23. Novel model development for sorption of arsenate on chitosan. *Chemical Engineering Journal*

**151**, 122–133 (2009).

24. Removal of arsenic (III) and arsenic (V) from aqueous medium using chitosan-coated biosorbent. *Water Research* **42**, 633–642 (2008).

25. Removal of arsenic(V) onto chitosan: From sorption mechanism explanation to dynamic water treatment process. *Chemical Engineering Journal* **158**, 593–598 (2010).

26. Preparazione e valutazione di un nuovo adsorbente di ossido binario Fe-Mn per un'efficace rimozione dell'arsenito. *Water Research* **41**, 1921–1928 (2007).

## Figure Captions

Figure 1. *Acqua, fonte di vita (Fonte: Unsplash)*

Figure 2. *Effetti dell'esposizione all'arsenico sul corpo umano (riadattata da uno studio di Md. Shiblur Rahaman, 2021)*

Figure 3. *Morfologia di PVA/SA ENM incontaminati (a) e di CS-f-PVA/SA ENM (b) (riadattata da uno studio di Md Eman Talukder et al.,2021)*

## Figures



Figure 1: *Acqua, fonte di vita* (Fonte: Unsplash)

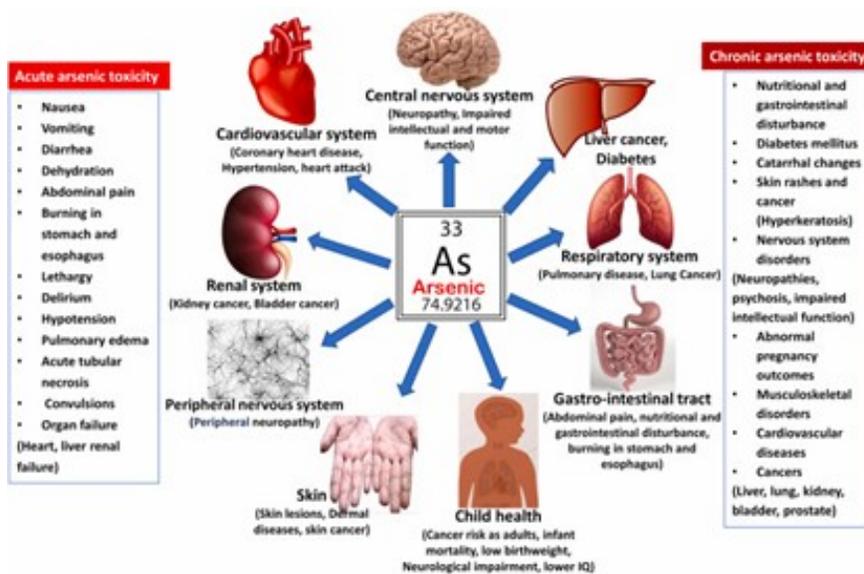


Figure 2: *Effetti dell'esposizione all'arsenico sul corpo umano (riadattata da uno studio di Md. Shiblur Rahaman, 2021)*

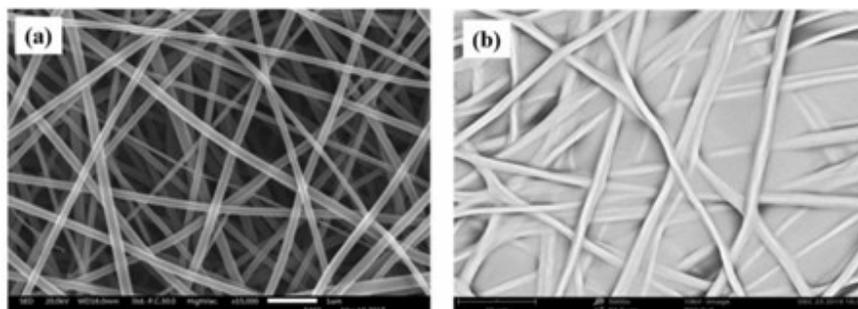


Figure 3: *Morfologia di PVA/SA ENM incontaminati (a) e di CS-f-PVA/SA ENM (b) (riadattata da uno studio di Md Eman Talukder et al.,2021)*