



V Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental
Argentina y Ambiente 2023



4º Simposio Iberoamericano de Adsorción

Ambiente y Adsorción integrados para la comprensión y solución de problemas específicos

Remoción de Cr(VI) utilizando compósitos basados en nanopartículas de Fe

N. Arencibia^{a*}, R. Crane^b, M. Litter^a y J.L Marco-Brown^a

^a IIIA-UNSAM-CONICET, Instituto de Investigación e Ingeniería Ambiental, Escuela de Hábitat y Sostenibilidad, Campus Miguelete, 25 de mayo y Francia, 1650-San Martín, Argentina.

^b Camborne School of Mines, College of Engineering, Mathematics and Physical Sciences, University of Exeter, Penryn, Cornwall, TR10 9FE, UK.

nico.aren@gmail.com

Resumen

El diseño y estudio de compósitos capaces de remover contaminantes de agua por procesos de adsorción combinados con procesos de reducción avanzada es una metodología promisoriosa en el área de remediación ambiental. En este trabajo, se sintetizaron compósitos basados en nanopartículas de hierro sin soportar (g-FeNPs) y soportadas sobre montmorillonita (g-FeMMT) utilizando un método de química verde basado en el uso de extractos de yerba mate y sales de hierro. Se optimizaron los parámetros para obtener los extractos y se estudió la dependencia de los parámetros de síntesis con la capacidad de los materiales en la remoción de cromo hexavalente y cromo total. Los compósitos se caracterizaron por TEM.

Palabras clave: nanopartículas basadas en hierro, montmorillonita, cromo, adsorción, reducción avanzada, yerba mate.

Introducción

Diversas actividades industriales producen y descargan al ambiente desechos acuosos conteniendo iones metálicos, con un fuerte y negativo impacto ambiental. El uso de materiales basados en hierro para la remoción de contaminantes en agua es un tema de interés desde hace varios años¹. En particular, se ha reportado la remoción de Cr(VI) en solución empleando nanopartículas preparadas a partir de extractos naturales y sales de hierro (g-FeNPs)².

La inmovilización de las nanopartículas en un soporte es indispensable para evitar su coalescencia, aumentar su contacto con el contaminante mejorando el proceso de remoción, y evitar la contaminación del cuerpo de agua a tratar con las propias nanopartículas. El uso de minerales arcillosos como la montmorillonita (MMT) como soporte puede resultar beneficioso por su capacidad para remover contaminantes de agua y estabilizar las nanopartículas³.

En este trabajo, se sintetizaron g-FeNPs libres y soportadas sobre MMT (g-FeMMT) a partir de extractos de yerba mate (YM) y se estudió el uso de estos materiales en la remoción de Cr(VI) y cromo total (Cr_{tot}) de soluciones acuosas.

Materiales y métodos

El extracto de YM se obtuvo por macerado de hojas secas comerciales en agua desmineralizada bajo ultrasonido a temperatura controlada. Las condiciones de extracción se optimizaron mediante una metodología de respuesta de superficie variando tiempo de extracción, relación masa de YM/volumen de agua, y temperatura. La concentración de polifenoles del extracto (TPC) se determinó mediante el método de Folin-Ciocalteu y se expresó como mg L⁻¹ de equivalentes de ácido gálico (GAE)². Se utilizó una arcilla natural rica en montmorillonita (>99%)³ como material soporte (MMT). Para la preparación de los compósitos g-FeMMT, se preparó una suspensión de 0,39 g de MMT en 20 mL de Fe 0,1 M (Fe(II), FeSO₄·7H₂O, o Fe(III), FeCl₃·6H₂O), agitando durante 24 h. Luego se mezcló 4 mL de la suspensión anterior con 40 mL de extracto de YM, a 25°C, bajo agitación y atmósfera de N₂. La obtención de las g-

Ambiente y Adsorción integrados para la comprensión y solución de problemas específicos

FeNPs libres se realizó de forma similar, pero en ausencia de MMT. El extracto de YM utilizado en la síntesis se obtuvo a partir de 15 g de YM suspendida en 100 mL de agua bajo sonificado durante 5 min a 90 °C. La relación masa de YM/volumen de agua fue ligeramente mayor al límite superior de la zona explorada por el análisis de respuesta de superficie ya que el valor de TPC predicho por el modelo era válido para estos parámetros y se quería garantizar un buen rendimiento en la reacción. Las suspensiones obtenidas se guardaron bajo atmósfera de N₂. Los compósitos fueron caracterizados mediante TEM en forma sólida luego de la evaporación del solvente. En la Tabla 1, se muestran las condiciones de síntesis de cada material.

Tabla 1. Condiciones de síntesis de los materiales preparados

<i>Muestra (suspensión)</i>	<i>Tipo de material</i>	<i>Fe</i>
YM1	g-FeNPs	III
YM2	g-FeNPs	II
YM4	g-FeMMT	III
YM5	g-FeMMT	II

Las cinéticas de remoción de Cr(VI) utilizando los compósitos se realizaron en *batch*, agregando 32 mL de suspensión de g-FeNPs o g-FeMMT a 200 mL de una solución de Cr(VI) 10 mg L⁻¹, a pH 3 (con HCl), 25°C, agitación a 330 rpm y bajo atmósfera de N₂. Durante el curso de las reacciones (120 min), se siguieron periódicamente el pH y el potencial de oxidación-reducción (ORP), y se tomaron y filtraron muestras para la determinación de cromo disuelto. Las concentraciones de Cr(VI) y Cr_{tot} se determinaron por espectroscopía UV-visible a 540 nm mediante el método de la 1,5-difenilcarbocida y absorción atómica, respectivamente. La concentración de Cr(III) se determinó por diferencia entre Cr_{tot} y Cr(VI).

Tanto para la síntesis de los compósitos como en los ensayos de remoción de Cr(VI), la agitación se realizó con un agitador vertical de paletas. Se burbujeó N₂ durante todo el experimento para garantizar una baja concentración de O₂ disuelto, el cual puede afectar los procesos rédox involucrados³.

Resultados y discusión

Resultados no mostrados indicaron que la concentración de los polifenoles totales extraídos de la YM fue 20% mayor empleando ultrasonido que sin sonificado y que la agitación no influía en la extracción. Por otro lado, el estudio de respuesta de superficie (Figura 1A) indicó que a 90 °C, por 5 min y con una relación masa de YM/volumen de agua de 120 g L⁻¹ se obtiene la mayor concentración de polifenoles (9600 mg GAE L⁻¹), que duplica la reportada recientemente para una extracción a 90 °C, 50 g L⁻¹ y 60 min². Mediante TEM, se determinó que las nanopartículas g-FeNPs obtenidas se encuentran aglomeradas, mientras que las g-FeMMT se encuentran parcialmente aglomeradas y parcialmente dispersas en el soporte. En ambos casos, se obtuvieron diámetros entre 50 y 100 nm (Figura 1B como ejemplo de la muestra YM4).

En los ensayos de remoción de cromo, se observó un descenso en el potencial de reducción lo que indica un mecanismo reductivo de remoción del Cr(VI). En las Figuras 2A y 2B, se indican los perfiles temporales de remoción de Cr(VI) y Cr_{tot}, que muestran una remoción casi total de Cr(VI) en todos los casos pero una baja remoción de Cr_{tot}, lo que indica que la mayor parte queda en solución como Cr(III). Particularmente, se obtiene una mayor capacidad de remoción de Cr(VI) con nanocompósitos sintetizados a partir de una solución de Fe(II) en presencia y ausencia de soporte (YM2 y YM5) y partiendo de Fe(III) en presencia de MMT (YM4); esta

Ambiente y Adsorción integrados para la comprensión y solución de problemas específicos

última muestra posee, además, una de las mayores capacidades de remoción de Cr_{tot} . Estos resultados concuerdan con resultados no publicados del grupo de investigación que indican que la MMT es activa en la remoción de $Cr(VI)$ y $Cr(III)$ mediante mecanismos de adsorción.

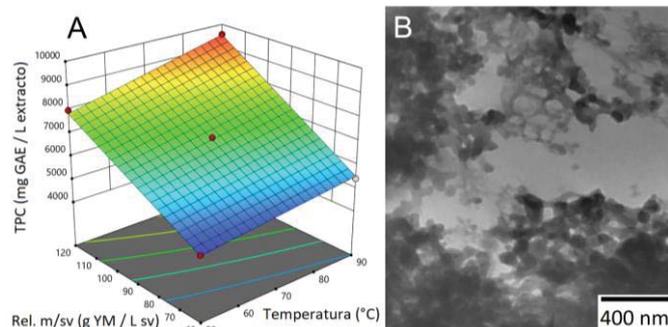


Figura 1. (A) Efectos de temperatura y relación masa de YM/volumen de agua en la concentración de polifenoles totales. (B) Imagen TEM de la muestra YM4.

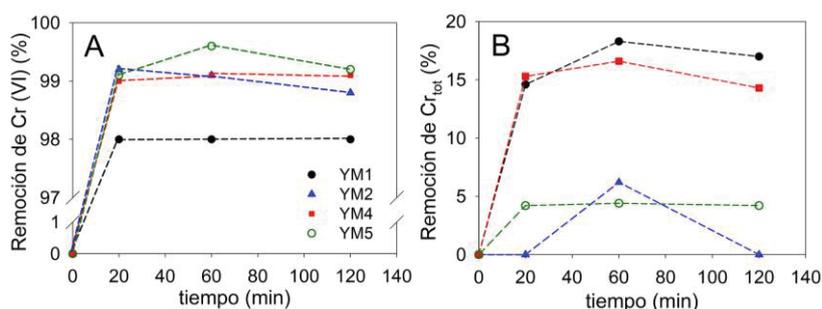


Figura 2. Perfiles temporales de remoción (en porcentaje) de (A) $Cr(VI)$ y (B) Cr_{tot} .

Conclusiones

Se optimizó el método de extracción de polifenoles de YM a través de un estudio de respuesta de superficie, que indicó que la mayor concentración de polifenoles ($9600 \text{ mg GAE L}^{-1}$) se obtiene a $90 \text{ }^\circ\text{C}$ y con una relación masa de YM/volumen de agua de 120 g L^{-1} durante 5 min bajo sonicado. Se sintetizaron nanopartículas a partir de extractos de YM y sales de $Fe(II)$ y $Fe(III)$ soportadas o no en MMT.

Se determinó que la remoción de $Cr(VI)$ en solución utilizando los compósitos preparados ocurre principalmente por reducción de $Cr(VI)$ a $Cr(III)$ y adsorción de $Cr(III)$. Se determinó, además, que el compósito con mayor capacidad de remoción fue el preparado a partir del extracto con $Fe(III)$ y soportado sobre MMT.

Referencias

- 1- Litter, M.I., Quici, N., & Meichtry, M. (Eds.). *Iron Nanomaterials for Water and Soil Treatment*. Pan Stanford Publishing Pte. Ltd., New York. (2018).
- 2- García, F.E., Senn, A.M., Meichtry, J.M., Scott, T.B., Pullin, H., Leyva, A.G., Halac, E.B., Ramos, C.P., Sacanell, J., Mizrahi, M., Requejo, F.G., Litter, M.I., *Iron-based nanoparticles prepared from yerba mate extract. Synthesis, characterization and use on chromium removal*, *J. Environ. Manage.* 235, 1 (2019).
- 3- Marco-Brown, J., Valiente, R., Ramos, C., Fernández, M., Candal, R., *Stable nZVI-based nanocomposites for adsorption and reduction processes: The case of U(VI) removal*. *Environ. Nanotechnol. Monit. Manag.* 16, 100563 (2021).