

## DESARROLLO Y OPTIMIZACIÓN DE UN PROCESO DE REMOCIÓN DE CROMO HEXAVALENTE DE AGUAS DE BAJO COSTO Y MÍNIMO IMPACTO AMBIENTAL

Nicolás Arencibia<sup>1</sup>, Marta I. Litter<sup>1</sup> y Jose L. Marco-Brown<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> IIIA-UNSAM-CONICET, Instituto de Investigación e Ingeniería Ambiental, EHyS-UNSAM, San Martín, Provincia de Buenos Aires, Argentina.

\* J.L.M.B: josemarcobrown@gmail.com

### RESUMEN

Se desarrolló y optimizó un método para la remoción de cromo hexavalente de aguas en dos etapas de bajo costo y de bajo impacto ambiental. La primera etapa se basó en la reducción de Cr(VI) a Cr(III) mediante el uso de extracto acuoso de yerba mate (YM). En esta etapa, se optimizaron los parámetros pH, relación molar YM:Cr(VI) (RM YM/Cr(VI)) y concentración inicial de Cr(VI) (Cr(VI)<sub>i</sub>) mediante metodologías de superficie de respuesta (RSM). Para una solución de Cr(VI)<sub>i</sub> = 10,1 mg L<sup>-1</sup>, los valores óptimos fueron pH 3,0 y RM YM/Cr(VI) = 0,601. La segunda etapa consistió en el agregado de una arcilla con alto contenido de montmorillonita (MMT) como adsorbente y se optimizaron los parámetros pH, masa de MMT (mMMT), y concentración inicial de cromo total (Cr<sub>Ti</sub>). Para una solución de Cr<sub>Ti</sub> = 10,33 mg L<sup>-1</sup>, los valores óptimos fueron pH 3,0 y mMMT = 1,94 g L<sup>-1</sup>.

Además, se obtuvieron los perfiles temporales de reducción de Cr(VI) y de adsorción de Cr(III) en las condiciones óptimas.

**Palabras Clave:** cromo, remoción, reducción, adsorción, yerba mate, montmorillonita.

## **INTRODUCCIÓN**

La presencia de cromo en cuerpos de agua argentinos como el Riachuelo o el Estuario de Bahía Blanca ha sido ampliamente documentada, asociándose la contaminación a actividades metalúrgicas, de curtiembres y otras descargas industriales (Castro et al., 2018; Severini et al., 2018). En los efluentes acuosos, el cromo se encuentra en dos estados de oxidación típicos, cromo hexavalente (Cr(VI)) y cromo trivalente (Cr(III)), de los cuales el Cr(VI) es extremadamente tóxico, carcinogénico y móvil, mientras que el Cr(III) es poco tóxico, un nutriente esencial para los seres humanos y menos móvil en aguas. Por ello, los métodos de remoción de cromo se basan en la reducción de Cr(VI) y posterior inmovilización del Cr(III) resultante. El acoplamiento de la reducción de Cr(VI) con un método de remoción de Cr(III) que sea eficiente y de bajo costo permite la eliminación completa del contaminante sin aumentar el costo del proceso. Específicamente, se pueden utilizar para este fin arcillas naturales económicas como adsorbentes de Cr(III) (Paronetto et al., 2024).

La utilización de extractos de origen natural conteniendo agentes reductores en procesos de remoción de contaminantes es una alternativa innovadora a los procesos convencionales. En este sentido, nuestro grupo de trabajo ha optimizado la extracción de polifenoles con alto poder reductor a partir de extractos acuosos de yerba mate (YM) utilizando metodologías basadas en superficie de respuesta (RSM, Arencibia et al., 2024). Las RSM son útiles para limitar el número de ensayos o reactivos y tienen ventajas respecto de las metodologías de análisis tradicionales tales como una mayor predicción y precisión en los experimentos a realizar, además de ser más económicas y sencillas (Zhang et al., 2019).

En este trabajo se presenta un método para la remoción de Cr(VI) en dos etapas. En la primera etapa, se reduce la especie Cr(VI) a Cr(III) por acción de un extracto acuoso de YM con alto contenido de polifenoles, y en la segunda se remueve el Cr(III) generado utilizando como adsorbente una arcilla con alto contenido en montmorillonita (MMT) (Figura 1).

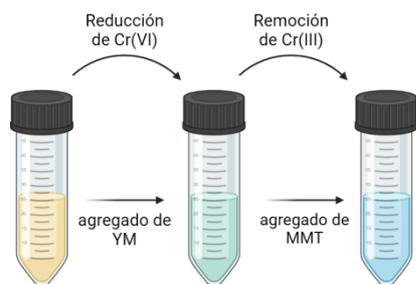


Figura 1. Esquema del proceso de remoción en dos etapas de Cr(VI) en solución acuosa a partir del empleo de extracto de YM y posterior agregado de MMT.

Los parámetros de remoción se optimizaron utilizando RSM en ambas etapas, considerando el impacto de distintos factores. Se realizó un posterior perfil temporal de cada proceso en las condiciones óptimas halladas para cada una de las etapas para determinar el tiempo requerido para la remoción.

## OBJETIVOS

Desarrollar y optimizar un proceso en dos etapas de bajo costo y mínimo impacto ambiental para la remoción de Cr(VI) de soluciones acuosas mediante el empleo de extractos de YM y materiales arcillosos con alto contenido de MMT.

## METODOLOGÍA

### ETAPA I. Reducción de Cr(VI) con extracto de YM

En esta primera etapa, se consideró un diseño experimental de tipo Box-Behnken (BBD) (Box et al., 1960) de dos bloques de 17 experimentos, cada uno con cinco puntos centrales, estudiando el impacto de tres factores en rangos acotados: pH (3,0 - 8,0), relación molar YM:Cr(VI), RM YM/Cr(VI), (0,2 - 5,0) y concentración inicial de cromo hexavalente, Cr(VI)<sub>i</sub> (2,0 - 17,5 mg L<sup>-1</sup>). Los experimentos se realizaron en *batch* bajo agitación a temperatura ambiente (TA) por 24 h. Los sobrenadantes se filtraron y en ellos se determinó la concentración de Cr(VI) final, Cr(VI)<sub>f</sub>. A los datos experimentales se les aplicó un modelo cuadrático y la optimización del modelo se realizó por el método *hill climbing* (StatEase, 2024) considerando

una  $Cr(VI)_f$  de  $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ , minimizando la  $RM_{YM/Cr(VI)}$  y con los parámetros del modelo en el rango explorado.

Luego de optimizado y validado el modelo, se realizó un perfil temporal del decaimiento del  $Cr(VI)$  partiendo de una  $Cr(VI)_i$  de  $10,0 \text{ mg L}^{-1}$  en las condiciones óptimas halladas.

#### *ETAPA II. Remoción de $Cr(III)$ utilizando MMT como adsorbente*

En la segunda etapa, se trabajó con soluciones obtenidas en la etapa I, a las cuales se les incorporó MMT y se ajustó el pH al valor deseado. Se consideró un diseño experimental igual al de la etapa I, estudiando el impacto de tres factores en rangos acotados: pH ( $3,0 - 8,0$ ), masa de MMT por litro de solución,  $m_{MMT}$ , ( $0,05 - 2 \text{ g L}^{-1}$ ) y concentración inicial de cromo total,  $Cr_{Ti}$ , ( $2 - 17,5 \text{ mg L}^{-1}$ ). Los experimentos se realizaron en *batch* bajo agitación a TA por 24 h. Los sobrenadantes se filtraron y en ellos se determinó la concentración de cromo total final,  $Cr_{Tf}$ . A los datos experimentales, se les aplicó un modelo de interacción de dos factores y la optimización del modelo se realizó por el método *hill climbing* considerando una  $Cr_{Tf}$  de  $2,00 \text{ mg L}^{-1}$ , minimizando la  $m_{MMT}$  y con los parámetros del modelo en el rango explorado.

Luego de la optimización y validación del modelo, se realizó un perfil temporal del decaimiento del  $Cr_T$  partiendo de la solución obtenida en la etapa I bajo las condiciones óptimas, con una  $Cr_{Ti}$  de  $10,33 \text{ mg L}^{-1}$  y en las condiciones óptimas halladas en la etapa II.

## **RESULTADOS, ANÁLISIS Y DISCUSIÓN**

#### *ETAPA I. Reducción de $Cr(VI)$ con extracto de YM*

El modelo cuadrático resultante del análisis de los datos (Ecuación 1) del BBD para  $Cr(VI)_f$  como variable de respuesta considerando los tres factores estudiados y sus interacciones como factores significativos se muestra en la Figura 2A. para una solución  $9,75 \text{ mg L}^{-1}$  de  $Cr(VI)_i$ . Se obtuvieron perfiles

similares para el resto de las concentraciones dentro del rango estudiado (datos no mostrados).

$$Cr(VI)_f = -(3,18 \pm 0,06) + (1,68 \pm 0,04) * pH - (1,27 \pm 0,03) * [RM\ YM/Cr(VI)] - (0,67 \pm 0,02) * Cr(VI)_i + (0,28 \pm 0,06) * pH * [RM\ YM/Cr(VI)] + (0,159 \pm 0,005) * pH * Cr(VI)_i - (0,38 \pm 0,01) * [RM\ YM/Cr(VI)] * Cr(VI)_i - (0,15 \pm 0,02) * pH^2 - (1,0 \pm 0,1) * [RM\ YM/Cr(VI)]^2 + (9 \times 10^{-3} \pm 2 \times 10^{-3}) * Cr(VI)_i^2 \quad (1)$$

La validación del modelo se realizó trabajando en las mismas condiciones experimentales del estudio de RSM. Se predijeron los valores de los factores para alcanzar una concentración objetivo de  $Cr(VI)_f$  de  $0,2\ mg\ L^{-1}$  minimizando el  $RM\ YM/Cr(VI)$  en el espacio explorado para una  $Cr(VI)_i = 10,1\ mg\ L^{-1}$ . En estas condiciones,  $pH\ 3,0$  y  $RM\ YM/Cr(VI) = 0,601$ , la concentración final de  $Cr(VI)$  obtenida fue de  $0,1\ mg\ L^{-1}$  (valor medio de tres replicados dentro del intervalo de confianza al 95% predicho).

Adicionalmente, se realizó un perfil temporal del decaimiento de la concentración de  $Cr(VI)$  relativa ( $Cr(VI)/Cr(VI)_i$ ) en la región óptima para determinar el tiempo requerido para la remoción (Figura 2B). Se observó un decaimiento casi completo (98,5%) del  $Cr(VI)$  después de 150 min de reacción.

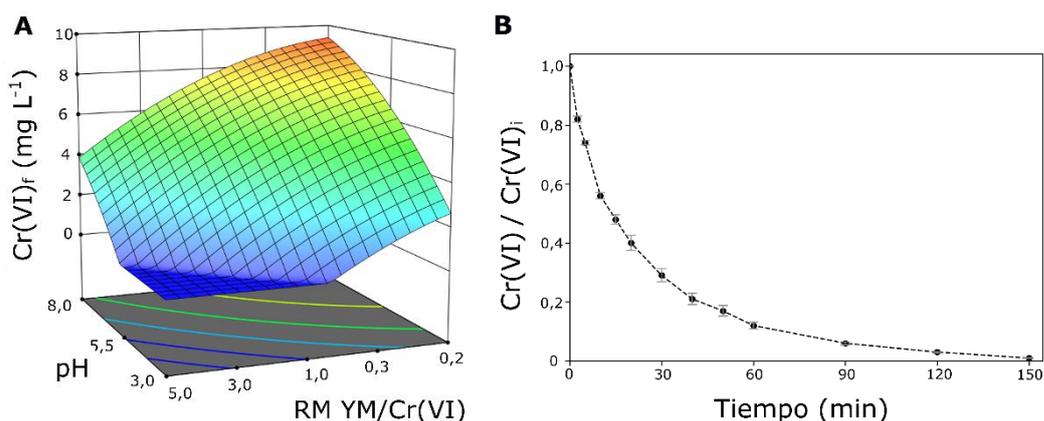


Figura 2. A: Efectos del pH y la  $RM\ YM/Cr(VI)$  en la concentración final de  $Cr(VI)$  según el estudio por RSM para una  $Cr(VI)_i = 9,75\ mg\ L^{-1}$ . B: Perfil temporal de reducción de  $Cr(VI)$  con extracto de YM. La concentración de  $Cr(VI)$  en el tiempo fue normalizada por la  $Cr(VI)_i$ . Condiciones:  $pH\ 3,0$ ,  $RM\ YM/Cr(VI) = 0,600$ ,  $Cr(VI)_i = 10,0\ mg\ L^{-1}$ .

*ETAPA II. Remoción de Cr(III) utilizando MMT como adsorbente*

El modelo lineal reducido de interacción entre dos factores resultante del análisis de los datos (Ecuación 2) del BBD para  $Cr_{Tf}$  como variable de respuesta considerando los tres factores estudiados y sus interacciones como factores significativos se muestran en la Figura 3A para una solución 9,75 mg L<sup>-1</sup> de  $Cr_{Ti}$ . Se obtuvieron perfiles similares para el resto de las concentraciones en el rango estudiado (datos no mostrados).

$$Cr_{Tf} = (4,3 \pm 0,1) - (0,6 \pm 0,1) * pH - (4,3 \pm 0,8) * mMMT + (0,23 \pm 0,01) * Cr_{Ti} + (0,5 \pm 0,1) * pH * mMMT + (0,08 \pm 0,021) * pH * Cr_{Ti} \quad (2)$$

La validación del modelo se realizó trabajando en las mismas condiciones experimentales que las del estudio de RSM. Se predijeron los valores de los factores para alcanzar una concentración objetivo de  $Cr_{Tf}$  de 2,00 mg L<sup>-1</sup> minimizando la mMMT empleada en el espacio explorado para una  $Cr_{Ti} = 10,33$  mg L<sup>-1</sup>. En estas condiciones, pH 3,0 y mMMT = 1,94, la concentración final de  $Cr_T$  obtenida fue de 3,24 mg L<sup>-1</sup> (valor medio de tres replicados dentro del intervalo de confianza al 95% predicho).

Adicionalmente, se realizó un perfil temporal del decaimiento de la concentración de  $Cr_T$  en la región óptima para determinar el tiempo requerido para la remoción (Figura 3B). Se observó un decaimiento muy rápido a los 5 min de reacción llegándose a un 69% de remoción de  $Cr_T$  que luego alcanza lentamente un valor asintótico con 76,5% de remoción a los 150 min de reacción. Esta detención de la remoción podría deberse a la saturación de los sitios del adsorbente.

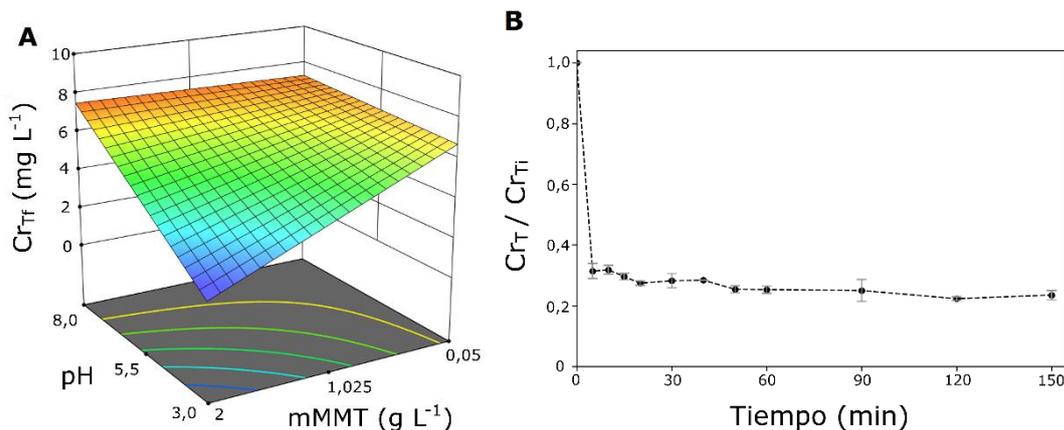


Figura 3. A: Efectos del pH y la mMMT en la concentración de  $Cr_T$  según el estudio por RSM para una  $Cr_{Ti} = 9,75 \text{ mg L}^{-1}$ . B: Perfil temporal de decaimiento de  $Cr_T$  mediante adsorción sobre MMT. La concentración de  $Cr_T$  en el tiempo fue normalizada por la  $Cr_{Ti}$ . Condiciones: pH 3,0, mMMT = 1,91 g L<sup>-1</sup>,  $Cr_{Ti} = 10,2 \text{ mg L}^{-1}$ .

## CONCLUSIONES

Se desarrolló un proceso en dos etapas de bajo costo y mínimo impacto ambiental para la remoción de cromo de aguas. Se aprovecharon las propiedades reductoras de extractos acuosos de yerba mate para reducir Cr(VI) a Cr(III), y se usó una arcilla natural con alto contenido en MMT de origen nacional para remover el Cr(III) en la segunda etapa. Se obtuvieron las condiciones óptimas para la máxima remoción de cromo en ambas etapas del proceso utilizando herramientas basadas en RSM.

El proceso propuesto es potencialmente escalable y podría ser empleado para remover cromo en aguas de desecho industriales en piletas de tratamiento antes del vertido de los efluentes.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Arencibia, N., Gomez-Osuna, F.E., Arencibia, V., Litter, M.I., Marco-Brown, J.L. (2024). Response surface methodology for the green obtention of polyphenols from yerba mate. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 102 (9), 3052 - 3060. <https://doi.org/10.1002/cjce.25236>

- Box, G.E.P., Behnken, D.W. (1960). Some New Three Level Designs for the Study of Quantitative Variables. *Technometrics*, 2, 455-4750.  
<https://doi.org/10.1080/00401706.1960.10489912>
- Castro, L.N., Rendina, A.E., Orgeira, M.J. (2018). Assessment of toxic metal contamination using a regional lithogenic geochemical background, Pampean area river basin, Argentina. *Science of The Total Environment*, 627, 125-133.  
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.01.219>
- Paronetto, G.S., Olivelli, M.S., Montes, M.L., Fernández, M.A., Delfosse, V.C., Marco-Brown, J.L., Candal, R. (2024). One-Pot Green-Synthesis of Supported Reductive Biogenic Iron-Based Materials for the Removal of Cr(VI). *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 63 (4), 1893-1902. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.3c04212>
- Severini, M.D.F., Carbone, M.E., Villagran, D.M. et al. (2018). Toxic metals in a highly urbanized industry-impacted estuary (Bahia Blanca Estuary, Argentina): spatio-temporal analysis based on GIS. *Environ Earth Sci*, 77, 393. <https://doi.org/10.1007/s12665-018-7565-5>
- StatEase, Design-Expert. Recuperado el 01 de febrero de 2024 de <https://www.statease.com/docs/latest/contents/optimization/numerical-optimization-algorithm/>
- Zhang, Y., Tian, Z., Jing, Q., Chen, Y., Huang, X. (2019). Removal of Cr(VI) by modified diatomite supported NZVI from aqueous solution: evaluating the effects of removal factors by RSM and understanding the effects of pH. *Water Science & Technology*, 80 (2), 308-316.  
<https://doi.org/10.2166/wst.2019.275>