



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



4° Simposio Iberoamericano de Adsorción

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

## **Micropartículas de fosfato de hierro(II) bio-sintetizadas y su utilización en procesos de remediación de Cr(VI).**

**G.S. Paronetto<sup>a\*</sup>**, M. Olivelli<sup>a</sup>, M.L. Montes<sup>b</sup>, M. Fernández<sup>c</sup>, R. Candal<sup>a</sup> y J.L. Marco-Brown<sup>a</sup>

<sup>a</sup> *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.*

<sup>b</sup> *IFLP, CONICET, CCT La Plata, CC 67, 115 y 49, 1900 La Plata, Argentina.*

<sup>c</sup> *CETMIC- CONICET- CCT La Plata, CICBA, Cam. Centenario y 506, 1897, La Plata, Argentina.  
sofiaparonetto@gmail.com*

### **Resumen**

La contaminación de los ambientes acuáticos por la presencia de metales es un problema por resolver en la actualidad y en los años que están por venir, tanto a nivel local como a nivel mundial. El estudio y desarrollo de sistemas capaces de remover los contaminantes presentes en el agua con bajos costos de materia prima y del proceso en sí mismo se perfila como una de las posibilidades más apropiadas al respecto. En este trabajo se sintetizaron micropartículas de fosfato de hierro(II) sin soportar (mFe) y soportadas sobre arcilla (mFeMMT) utilizando un método novedoso y de bajo impacto ambiental. Los materiales sintetizados se caracterizaron por SEM, EDS, espectroscopia Mössbauer y DRX, y se evaluó la capacidad de éstos en procesos de remoción de Cr(VI) y cromo total.

**Palabras clave:** micropartículas, hierro, arcillas, cromo, reducción avanzada, adsorción.

### **Introducción**

La presencia de cromo en cursos de agua se asocia a actividades metalúrgicas, de curtiembres y descargas industriales. El Cr(VI) resulta nocivo para el ambiente y para el consumo humano. Es importante buscar estrategias para su remoción. El uso de partículas de hierro en bajo estado de oxidación permite la reducción del Cr(VI) a Cr(III) a través de procesos de reducción avanzada [1]. La inmovilización de micro o nanopartículas en un soporte resulta indispensable para evitar su coalescencia, aumentar el contacto de estas con el contaminante en solución y, de esa manera mejorar la eficiencia del proceso de remoción. El uso de arcilla, montmorillonita (MMT), como soporte, puede resultar beneficioso debido a su potencial capacidad de remover Cr(III) y capacidad para estabilizar partículas conteniendo Fe en bajo estado de oxidación [2].

La síntesis de partículas nano o micrométricas de hierro en bajo estado de oxidación típicamente requiere el uso de reductores fuertes. Existen alternativas suaves que involucran el empleo de reductores extraídos de plantas [1], e incluso biosíntesis basadas en microorganismos hierro reductores [3].

En este sentido, se planteó en este trabajo la biosíntesis y caracterización de micropartículas (mFe) y mFe soportadas sobre montmorillonita (mFeMMT), y el estudio de estos materiales en proceso de remediación de Cr(VI) y cromo total.

### **Materiales y métodos**

Las mFe se sintetizaron vía reducción de Fe(III) utilizando consorcios microbianos hierro-reductores aislados de humedales del bajo Delta del Paraná. Actualmente se está trabajando en la identificación del consorcio microbiano a través de técnicas metagenómicas para conocer las especies presentes. La síntesis de las mFe se realizó inoculando el consorcio microbiano en medio de cultivo conteniendo Fe(III) y  $\text{PO}_4^{3-}$ , en presencia o ausencia del soporte (MMT), manteniendo en agitación durante 6 semanas bajo un ambiente anóxico. Los materiales se

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

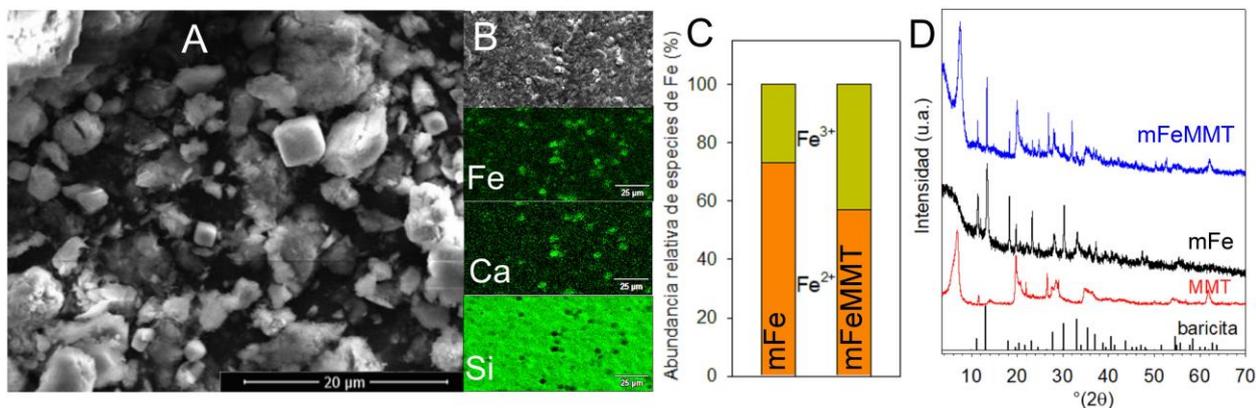
separaron y lavaron con etanol, se liofilizaron y se guardaron bajo atmósfera de N<sub>2</sub> previo a su utilización. A continuación, fueron caracterizados mediante técnicas como SEM, EDS, espectroscopia Mössbauer (EsM) y DRX.

Las cinéticas de remoción de Cr(VI) utilizando los materiales se realizaron en sistemas “batch”, 2hs, 25°C, pH= 4 y agitación a 330 rpm. Se varió la dosis de material y la concentración inicial de Cr(VI) ([Cr(VI)]<sub>0</sub>) en presencia y ausencia de O<sub>2</sub> disuelto. La dosis material/solución de Cr(VI) se normalizó por el contenido de Fe de cada material. Las concentraciones de Cr(VI) y Cr(III), pH y el potencial de oxidación-reducción (ORP) fueron determinados en el tiempo. Las concentraciones de Cr(VI) y cromo total se determinaron por espectroscopía UV-visible (complejo con 1,5-difenilcarbazida) y absorción atómica, respectivamente. La concentración de Cr(III) removido se determinó por diferencia entre cromo total y Cr(VI).

**Resultados y discusión**

En la Figura 1 se muestra una imagen obtenida por SEM de la muestra mFeMMT (A), un mapeo elemental obtenido por EDS de la muestra mFeMMT (B), la abundancia relativa de especies Fe(II) y Fe(III) en las muestras mFe y mFeMMT (C) y los difractogramas de rayos X obtenidos para los materiales y el soporte (D).

A partir de la caracterización de los materiales se determinó la presencia de una variedad de baricita cálcica (Ca, Fe<sup>2+</sup>)<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O de morfología cúbica, dispersa sobre la superficie de la MMT. A partir del análisis por EsM se determinó que las partículas se encuentran parcialmente oxidadas.



**Figura 1.** (A) Imagen SEM de mFeMMT, (B) Mapeo elemental (EDS) de mFeMMT, (C) porcentaje de especies de Fe en mFe y mFeMMT determinadas por EsM y (D) DRX de muestras MMT, mFe y mFeMMT.

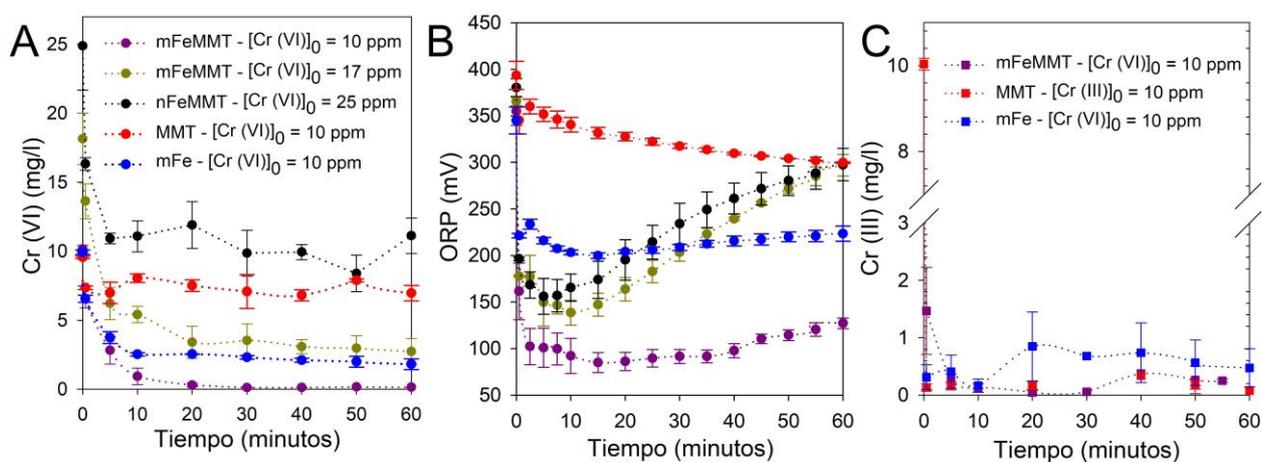
En la Figuras 2A y 2B se muestran las curvas de remoción de Cr(VI) y las curvas de ORP respectivamente, utilizando los materiales mFe, mFeMMT y MMT, variando [Cr(VI)]<sub>0</sub>.

En la Figura 2A se observa que el material de soporte, MMT, posee capacidad de remover parcialmente el Cr(VI). Este proceso ocurre a través de mecanismos de adsorción. Por otro lado se observa que el material con mayor capacidad de remover Cr(VI) de solución fue el basado en micropartículas soportadas mFeMMT. Este material combina el poder reductor de las micropartículas de hierro en estado de oxidación reducido con la capacidad de adsorción del soporte (MMT). En la Figura 2B se observa que el potencial de reducción es apreciablemente menor para los sistemas con mFeMMT.

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

En la Figura 2C se presenta la concentración de Cr(III) en solución determinada durante el proceso de remoción de 10 ppm de Cr(VI), empleando los materiales mFe y mFeMMT. En el mismo gráfico se superpone una curva de remoción de Cr(III) empleando MMT como adsorbente. En todos los casos se trabajó a pH = 4,0 y ausencia de O<sub>2</sub>. Los resultados indican claramente que la gran mayoría del Cr(III) generado por reducción de Cr(VI) se adsorbe sobre el sistema adsorbente-reductor. La figura ilustra además sobre la alta capacidad de remoción de Cr(III) por parte de la MMT.

Adicionalmente, se determinó que la dosis óptima del material mFeMMT para la remoción de Cr(VI) es de 2,4 gL<sup>-1</sup> para 10 ppm Cr(VI), con una remoción de cromo total > 99,5% a pH = 4,0 luego de 20 minutos de reacción, con y sin O<sub>2</sub> disueltos.



**Figura 2.** (A) Cinéticas de remoción de Cr(VI). (B) Variación de ORP con el tiempo de reacción. (C) Remoción de Cr(III). Dosis de material: mFe (0,8 gL<sup>-1</sup>), mFeMMT (2,4 gL<sup>-1</sup>) y MMT (2,4 gL<sup>-1</sup>). [Cr(VI)]<sub>0</sub>=10 ppm, pH= 4, ausencia de oxígeno.

## Conclusiones

El análisis de las curvas de ORP y cinéticas de remoción de Cr(VI) utilizando los materiales mFe, mFeMMT y MMT indicó que el abatimiento en la concentración de Cr(VI) se debe principalmente a un proceso de reducción del Cr(VI) a Cr(III) seguido por un proceso de adsorción de Cr(III) en todos los materiales testeados y en menor medida por procesos de adsorción de Cr(VI) sobre MMT. El material sintetizado posee una excelente performance en procesos de remoción de Cr(VI) y cromo total, siendo potencialmente adecuado para la remediación de agua conteniendo este contaminante.

## Referencias

- García, F., Senn, A., Meichtry, J. Scott, T., Pullin, H., Leyva, A. Halac, E., Ramos, C., Sacanell, J., Mizrahi, M., Requejo, F. y Litter, M., *Iron-based nanoparticles prepared from yerba mate extract. Synthesis, characterization and use on chromium removal.* Journal of Environmental Management 235, 1-8 (2019).
- 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.* Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management 16, 100563 (2021).
- Glasauer, S., Weidler, P., Langley, S., Beveridge, T., *Controls on Fe reduction and mineral formation by a subsurface bacterium.* Geochimica et Cosmochimica Acta 67, 1277-1288 (2003).