

UNIVERSIDAD NACIONAL DE SAN MARTÍN
COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA
INSTITUTO DE TECNOLOGÍA
“Prof. Jorge A. Sabato”

Estudio de la síntesis y caracterización de nanocompuestos formados por nanopartículas de hierro y óxidos de hierro inmovilizadas en esferas de alginato de calcio. Evaluación de la reactividad para la remoción de Cr(VI) en agua

Franco Niro

Directora
Dra. Ing. Natalia Quici
Codirectora
Ing. Fabiana Elena García

Trabajo de seminario – Ingeniería en Materiales
República Argentina
2021

Índice

Resumen	4
Abstract.....	4
1 Introducción.....	6
1.1 Cromo como agente contaminante	6
1.2 Métodos de remoción	6
1.2.1 Intercambio iónico	6
1.2.2 Técnicas de adsorción	7
1.2.3 Tecnologías de membrana	7
1.2.4 Biorremediación	7
1.3 Nanopartículas de hierro cerovalente	7
1.3.1 Estructura de las nanopartículas	8
1.3.2 Proceso de remoción	9
1.3.3 Inmovilización	11
1.3.4 Comparación de eficiencias al inmovilizar.....	12
1.4 Caracterización de los NCs	12
1.4.1 Microscopía electrónica de barrido	13
1.4.2 Difracción de rayos X (DRX)	13
1.4.3 Fluorescencia de rayos X por reflexión total (TXRF)	14
1.4.4 Espectroscopía Raman	14
1.4.5 Estudio cinético	15
2 Materiales y métodos.....	16
2.1 Materiales utilizados.....	16
2.2 Síntesis de los nanocompuestos	16
2.3 Método de determinación de Cr(VI)	17
2.4 Método de determinación de Cr _{total}	18
2.5 Experimentos de remoción	18
3 Resultados	19
3.1 Prueba de reactividad: NSTAR@AL.....	19
3.1.1 Remoción de Cr(VI)	19
3.1.2 Evolución de Cr _{total}	21
3.2 Prueba de reactividad: NSTAR@AL + Alginato	22
3.2.1 Remoción de Cr(VI)	22
3.2.2 Evolución de Cr _{total}	24
3.3 Prueba de reactividad: Alginato.....	26
3.3.1 Remoción de Cr(VI)	26
3.3.2 Evolución de Cr _{total}	27

3.3.3	Remoción de Cr(III).....	28
3.4	Caracterización de muestras sólidas.....	29
3.4.1	Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	29
3.4.2	Difracción de rayos X (DRX).....	30
3.4.3	Espectroscopía Raman.....	31
3.5	Resumen resultados	31
4	Discusiones.....	32
5	Conclusiones	34
6	Referencias.....	35

Resumen

Entre los contaminantes comunes presentes en aguas residuales provenientes de actividades industriales se encuentra el cromo hexavalente, Cr(VI), el cual se considera un contaminante debido a los efectos adversos que provoca en organismos. En el ser humano, puede generar asma bronquial, úlceras y cánceres nasales y pulmonares, alergias de piel, problemas reproductivos y de desarrollo, entre otros.

Uno de los métodos aplicados para eliminar el Cr(VI) presente en aguas es el uso de nanopartículas (NPs) de hierro cerovalente (nFe), el cual permite llevarlo a un estado menor de oxidación, Cr(III), que posee solubilidad y movilidad menor en soluciones acuosas, y es menos tóxico. Sin embargo, el uso de estas nanopartículas trae aparejada la dificultad de separarlas del medio una vez finalizada la remediación. Dado que este paso encarece su uso, en este trabajo se optó por la inmovilización de las nanopartículas en una matriz polimérica formando un nanocompuesto (NC) de tamaño milimétrico fácil de retirar de los líquidos tratados.

En el presente trabajo se estudió la síntesis y la caracterización de nanocompuestos formados por nanopartículas de hierro cerovalente, inmovilizadas en una matriz de alginato (AL), empleando datos previamente obtenidos en la División Química de la Remediación Ambiental de la CNEA. La síntesis se realizó a partir de alginato de sodio al que se le agregó las nanopartículas de hierro para formar una suspensión que luego fue añadida gota a gota en una solución de cloruro cálcico para promover la polimerización del alginato. La caracterización consistió en ensayos de actividad de remoción de Cr(VI) en distintas condiciones de reacción y en el estudio de las muestras sólidas utilizando microscopía electrónica de barrido (SEM), difracción de rayos X (DRX) y espectroscopía Raman.

Los experimentos de remoción se realizaron en reactores tipo *batch*, con agitación y temperatura constantes. Para ello, se introdujeron los nanocompuestos sintetizados en una solución de cromo hexavalente y se midió la evolución de la concentración del mismo en el tiempo. Se realizaron tres tipos de experimentos de remoción: (1) sobre nanocompuestos conteniendo hierro cerovalente, (2) sobre esferas sintetizadas únicamente con alginato junto a nanocompuestos conteniendo hierro cerovalente, y (3) sobre esferas compuestas solo de alginato de manera de poder elucidar el mecanismo de reacción.

Finalmente, se determinó la capacidad de remoción de Cr(VI) por parte de las nanopartículas de hierro cerovalente inmovilizadas en alginato, se realizó un estudio cinético de la reacción de remoción, se pudo corroborar la estructura de las nanopartículas de hierro a partir del estudio de las muestras sólidas y se propuso un mecanismo de reacción.

Abstract

Hexavalent chromium Cr(VI) is an usual pollutant in waste waters as result of many industrial activities, and causes several adverse effects on biological organisms. In humans, it can cause bronchial asthma, nasal and lung ulcers and cancers, skin allergies, reproductive and developmental problems, among other harmful effects.

One of the methods used to remove Cr(VI) present in water is the use of zerovalent iron nanoparticles (nZVI), which can promote the reduction of Cr(VI) to a lower oxidation state, Cr(III), presenting lower toxicity and lower solubility and mobility in aqueous solutions than Cr(VI). However, the use of these nanoparticles has the disadvantage of a difficult separation from the medium once the remediation is completed. To avoid this expensive separation step, this work was focused on the study of the immobilization

of the nanoparticles in a polymeric matrix, forming a millimetric nanocomposite (NC) to achieve a simple separation post removal.

In the present work, the synthesis and characterization of nanocomposites formed by zerovalent iron nanoparticles, immobilized in an alginate matrix (AL), was studied, using data previously obtained in the División Química de Remediación Ambiental, CNEA. The synthesis was performed adding iron nanoparticles to a sodium alginate solution forming a suspension that was then added dropwise in a calcium chloride solution, to promote the polymerization of the alginate. The NCs were characterized by Cr(VI) removal experiments in different reaction conditions and the study of the solids by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and Raman spectroscopy.

The removal experiments were carried out in batch type reactors, with constant stirring and temperature. The synthesized nanocomposites were introduced into a hexavalent chromium solution and the evolution of its concentration over time was measured. Three types of experiments were carried out: (1) using nanocomposites containing zerovalent iron, (2) using spheres synthesized only from alginate together with nanocomposites containing zerovalent iron, and (3) using spheres composed only of alginate in order to elucidate the reaction mechanism.

Finally, the ability to remove Cr(VI) by the zerovalent iron nanoparticles immobilized in alginate was determined, a kinetic study of the removal reaction was carried out, the structure of the iron nanoparticles could be corroborated from the study of solid samples and a reaction mechanism was proposed.

1 Introducción

1.1 Cromo como agente contaminante

La eliminación de la presencia de cromo de efluentes industriales es una temática ambiental de gran importancia debido a los efectos que este agente químico produce en el funcionamiento de los organismos. Se ubica luego del plomo, el cadmio y el mercurio en la serie de metales más tóxicos. Entre los efectos que causa en el cuerpo humano podemos mencionar perforación del tabique nasal, asma, bronquitis, neumonitis, inflamación de la laringe y el hígado, y un aumento de la incidencia de cáncer de pulmón. También puede causar alergias de piel, dermatitis, necrosis cutánea y corrosión cutánea [1].

En las últimas décadas, ha aumentado la cantidad de Cr en ecosistemas terrestres y acuáticos debido al amplio uso en distintas actividades tales como el galvanizado, el curtido de pieles, la industria papelería, de tinturas y pigmentos, de películas y fotografía, la preservación de maderas y la producción de aleaciones metálicas, entre muchas [1].

A pesar de que el cromo posee once estados de oxidación posibles, los que poseen mayor estabilidad en la naturaleza y, por lo tanto, mayor impacto ambiental, son los correspondientes al Cr(III) y al Cr(VI). En sistemas acuosos, el Cr(III) se encuentra como $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{OH}_2^+$ hidrolizado y formando complejos, mientras que el Cr(VI), que se encuentra como CrO_4^{2-} , HCrO_4^- o $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ según el pH.

La ingesta diaria de Cr(III) en pequeñas cantidades (50 a 200 μg) es esencial para el funcionamiento del metabolismo de la glucosa y no representa un problema tóxico [2]. Sin embargo, el Cr(VI) presenta una gran toxicidad y, en particular, su efecto cancerígeno viene dado por la alta capacidad de penetración del ión cromato (CrO_4^{2-}) en membranas celulares y nucleares, mientras que para el Cr(III), las células son relativamente impermeables al mismo [3]. Una vez dentro de la célula, se piensa que el Cr(VI) se reduce a Cr(III) generando intermediarios inestables como Cr(IV) y Cr(V), agentes de oxígeno activo y radicales orgánicos, los cuales pueden interactuar fácilmente con el ADN promoviendo la formación de células cancerígenas y produciendo otros efectos adversos en los organismos [1, 3].

Teniendo todos estos factores en cuenta, la Organización Mundial de la Salud sugiere un máximo de cromo total en agua potable de 0,05 mg/L [4].

1.2 Métodos de remoción

Si bien este trabajo se enfoca en una de las técnicas para la remoción de Cr(VI) de medios acuosos, a continuación se describen otras metodologías relevantes utilizadas para lograr este objetivo.

1.2.1 Intercambio iónico [5]

Se considera un método fisicoquímico capaz de remover Cr en pequeños sistemas, basado en el intercambio de iones de un sustrato, como resinas sintéticas, con la especie de Cr en solución. Se encontró que intercambiadores catiónicos son efectivos en la remoción de Cr(III), mientras que los aniónicos son apropiados para la remoción de Cr(VI).

Si se encuentran las dos especies en solución, se utiliza un proceso de dos pasos debido a la carga positiva del ión Cr(III) y a la carga negativa del ión Cr(VI). En este proceso, inicialmente se intercambia el Cr(III) con una resina catiónica, seguido de una aniónica para remover el Cr(VI).

Las principales desventajas de este método son la necesidad de regenerar las resinas periódicamente con hidróxido de sodio, la posibilidad de deposición de materiales

sólidos sobre la superficie de las resinas (*fouling*) y el efecto sobre la eficiencia de remoción debido a la presencia de otros iones en el medio que interactúan con las resinas.

Este método posee las siguientes ventajas, es fácil de llevarse a cabo, es de alta confianza y efectividad, puede utilizarse en instalaciones grandes y pequeñas y existe una gran variedad de resinas, específicas para cada contaminante.

1.2.2 Técnicas de adsorción [5]

Este método de remoción se basa en la adsorción del agente contaminante sobre la superficie de distintos materiales. Tiene la capacidad no solo de remover efectivamente los metales en solución, sino también aquellos que se encuentran formando complejos orgánicos que no son fáciles de remover por otros métodos.

Uno de los materiales más utilizado en este método es el óxido de hierro amorfo que tiene una eficiencia de remoción mayor que los procesos de remoción basados en precipitación. Este óxido en ocasiones se utiliza depositado en la superficie de arenas de cuarzo, las cuales son capaces de remover cromo de aguas residuales.

Otro material ampliamente utilizado es el carbón activado ya que tiene una gran afinidad por los metales pesados. Dada esta afinidad se realizaron estudios en escala de laboratorio para determinar la efectividad de remoción de Cr(III) y Cr(VI).

Otros materiales en estudio para la remoción por adsorción son el polvo de piritita, el carbón mineral y el animal y las arenas cubiertas de óxido de manganeso.

1.2.3 Tecnologías de membrana [5]

El uso de membranas, en particular las basadas en ósmosis inversa, es considerado uno de los mejores métodos para la remoción de cualquiera de las especies de Cr. La efectividad de la remoción por ósmosis inversa varía entre el 60 y el 90% para el Cr(VI), y entre el 90 y 100% para el Cr(III).

Una de las grandes desventajas de esta tecnología es que el proceso para mantener las membranas libres de *fouling* puede ser un gran costo inicial y de mantenimiento. Por lo que se recomienda el uso de materiales resistentes a la corrosión como el acero inoxidable, el PVC y la fibra de vidrio.

1.2.4 Biorremediación [6]

Esta tecnología de remoción está basada en la absorción y adsorción de los agentes contaminantes en distintos sustratos de origen biológico. Entre los biosorbentes utilizados comúnmente podemos citar el uso de hongos, algas y bacterias (células en crecimiento, en reposo o muertas). Las ventajas más importantes que posee esta técnica de remoción son el bajo costo, la alta remoción del metal, la posible regeneración del biosorbente y la posibilidad de recuperar el metal una vez removido.

La complejidad de la estructura de los microorganismos sugiere que existen muchas formas en las que el metal puede ser capturado por la célula. Varios de los mecanismos involucrados en la remoción incluyen la ligadura a la superficie de la célula, la precipitación fuera de la célula, la acumulación intracelular, la oxidación, la reducción y la metilación/desmetilación de las especies que se pretende remover del medio.

1.3 Nanopartículas de hierro cerovalente

Otra tecnología que se propone para lograr la remoción del Cr(VI) es el uso de hierro cerovalente, el cual viene siendo ampliamente estudiado en los últimos años con resultados prometedores [7].

Se ha encontrado efectivo el uso de hierro cerovalente para la remediación de una amplia variedad de contaminantes, entre ellos se encuentran los metales, los policlorobifenilos (PCBs), los pesticidas clorados, los compuestos nitro aromáticos y los nitratos. Los estudios realizados sobre estos contaminantes, se llevaron a cabo en la forma de barreras reactivas permeables, las cuales son efectivas en evitar que los contaminantes

ingresen en una determinada zona. Sin embargo, no se enfocan en remediar el origen de la contaminación y las aplicaciones están limitadas debido a restricciones de construcción [7].

Un gran avance en el uso de hierro cerovalente fue la capacidad de sintetizar nanopartículas (nFe) [8]. La importancia de este avance está basada en que las nFe tienen una alta superficie específica, resultando en una mayor velocidad y capacidad de remoción por unidad de masa de partícula, que aquellas partículas en la escala de los micrones. Otra ventaja de las nanopartículas es que son capaces de penetrar en medios cuyos poros detendrían a partículas más grandes, permitiendo que alcancen zonas subsuperficiales hasta el origen de la contaminación [7].

1.3.1 Estructura de las nanopartículas [7]

Las nanopartículas formadas de hierro cerovalente generalmente tienen un diámetro menor a 100 nm. En soluciones acuosas forman una capa externa de oxihidróxidos de hierro, por lo que se dice que las nFe presentan una estructura tipo núcleo-cáscara, como se puede observar en la Figura 1.

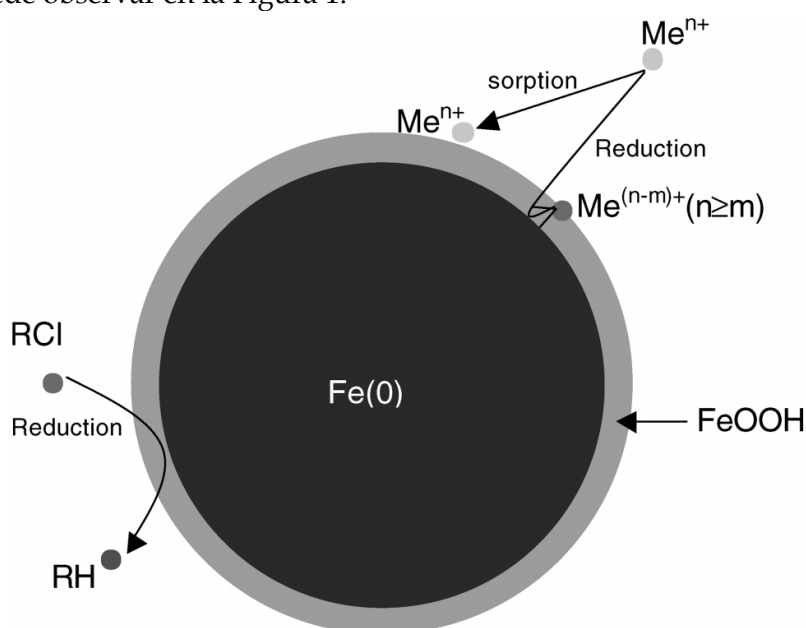


Figura 1: Modelo de la estructura tipo núcleo-cáscara de una nanopartícula de hierro, estando formado el núcleo por hierro cerovalente y la cáscara por hidroxi(óxidos) de hierro. Extraído de [9].

La fina capa externa de óxido permite la transferencia electrónica desde el hierro metálico directamente a través de defectos, indirectamente a través de la banda de conducción del óxido o a través del Fe^{2+} estructural o adsorbido, manteniendo la capacidad de reducción de las partículas.

La síntesis de estas nanopartículas puede llevarse a cabo por distintos métodos, entre ellos está el método electroquímico, el basado en sonoquímica, el de reducción en fase gaseosa y el de reducción en fase líquida. Estos dos últimos métodos son los comúnmente más utilizados en la síntesis de nFe para usos de remediación en los cuales las nFe desarrollan rápidamente una estructura tipo núcleo-cáscara debido a la reacción con el agua o el aire. Sin embargo, pueden tener diferencias en el tamaño de partícula, en el área superficial, en el grado de cristalinidad y en el espesor y composición del óxido exterior.

Las variaciones en todas estas propiedades de las nanopartículas de hierro pueden llevar a distintos comportamientos respecto a la reactividad y a la degradación, afectando de esta manera la capacidad de remoción, por lo que el control de estas características es de gran importancia al momento de obtener la reactividad buscada.

1.3.2 Proceso de remoción

El tratamiento de aguas para remover metales y metaloides contaminantes, por lo general, se lleva a cabo utilizando los mecanismos de precipitación, electrólisis, oxidación química, ozonización, adsorción o quelación. El uso de hierro cerovalente es una tecnología de remoción aplicable a un amplio rango de contaminantes incluyendo metales y metaloides en agua. Su uso combina propiedades como afinidad a ciertos iones óxidos, carga superficial y potencial redox que, junto a su estabilidad y bajo costo, permiten su uso en diversos sistemas. En la Figura 2 se muestran los posibles mecanismos de reacciones de remoción de metales y metaloides que ocurren en la superficie de las $n\text{Fe}$ [10].

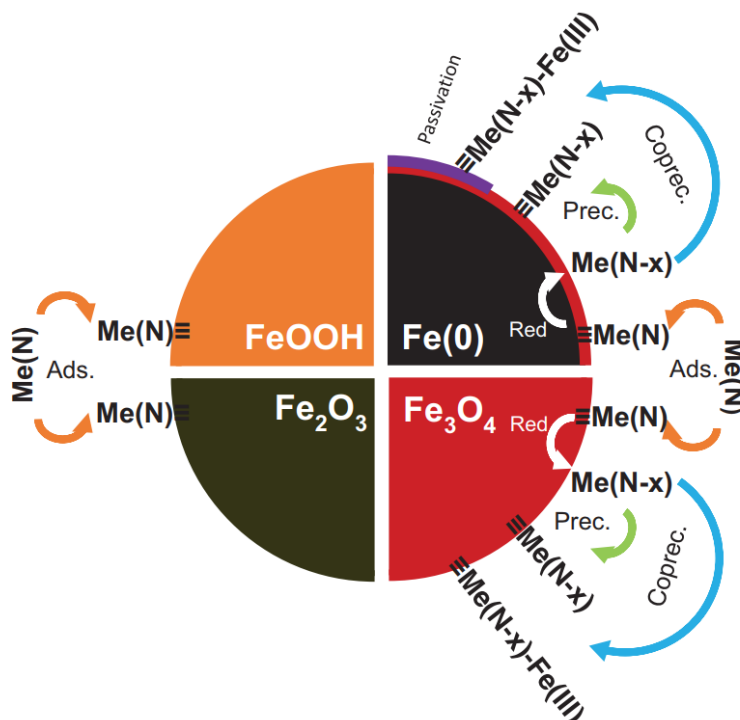


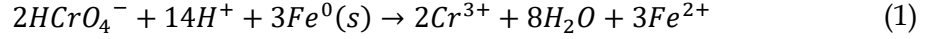
Figura 2: Reacciones propuestas para la remoción de metales y metaloides en la superficie de $n\text{Fe}$. Extraído de [10]. M: metal o metaloide, N: estado de oxidación.

El proceso de remoción de Cr(VI) está principalmente basado en dos fenómenos, la reducción del estado de oxidación del cromo en solución y la adsorción o incorporación de los productos de reducción en la estructura externa de las partículas de hierro cerovalente.

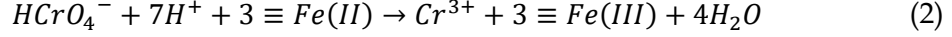
Los metales en estado de valencia cero son capaces de donar electrones para promover la reducción redox de otras especies químicas presentes en solución acuosa. En este trabajo, el interés está en lograr la remoción de Cr(VI) de la solución. Analizando los potenciales de reducción del cromo y del hierro, se observa que el hierro metálico es un buen reductor capaz de promover la transformación del Cr(VI) en Cr(III) ya que el potencial estándar de reducción de la cupla $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe(0)}$ es $E^0 = -0,44 \text{ V}^*$ y la de la cupla $\text{HCrO}_4^-/\text{Cr}^{3+}$ es $E^0 = 1,36 \text{ V}$ [11].

Según trabajos anteriores del grupo [12] realizados a pH 3, el principal camino propuesto para la remoción de Cr(VI) en solución acuosa comprende la reducción heterogénea del Cr(VI) sobre la superficie del Fe(0) a través de la transferencia de electrones (Ecuación (1)). Cabe destacar que en esta condición de pH, el Cr(VI) se encuentra como HCrO_4^- mientras que el Cr(III) se encuentra mayoritariamente como Cr^{3+} [13].

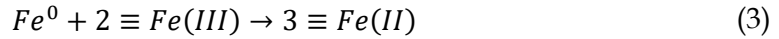
* En este trabajo se emplean potenciales de reducción estándares tomando el electrodo normal de hidrógeno como electrodo de referencia.



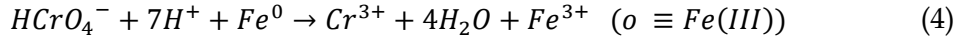
Otro camino posible para la reducción del Cr(VI) (Ecuación (2), [14]) se basa en la reacción con el Fe(II) que se encuentra adsorbido en la superficie de la nanopartícula, ya que, a pH 3, tiene mayor poder reductor en el sólido ($\equiv Fe(II)$) que en solución (Fe^{2+}) [15]. Esto indica que también puede haber reducción del Cr(VI) cuando interactúa con Fe^{2+} en solución, pero con menor capacidad de reducción [12]. La ecuación correspondiente a este último caso tiene la misma estequiometría que la Ecuación (2).



El $\equiv Fe(III)$ producido en la superficie es capaz de reaccionar con el hierro metálico de la partícula, regenerando al $\equiv Fe(II)$ como se indica en la Ecuación (3), permitiendo que la remoción pueda continuar [12].



De esta manera, la ecuación global de la reducción de Cr(VI) a partir de la interacción con las nanopartículas de hierro cerovalente es la siguiente [12].



Una vez que ocurre esta reducción a Cr(III), el mismo precipita en la superficie de las nFe en forma de $Cr(OH)_3$ amorfo o como Fe(III)-Cr(III) hidroxí(óxidos). La presencia de estos sólidos está asociada con la pasivación de la superficie de las nanopartículas, lo que lleva a que no sea posible continuar con la reducción del Cr(VI) [12]. Los compuestos sólidos formados se detallan en las Ecuaciones (5), (6) y (7). Un resumen del proceso de remoción y de la formación de los compuestos pasivantes se presenta en la Figura 3.

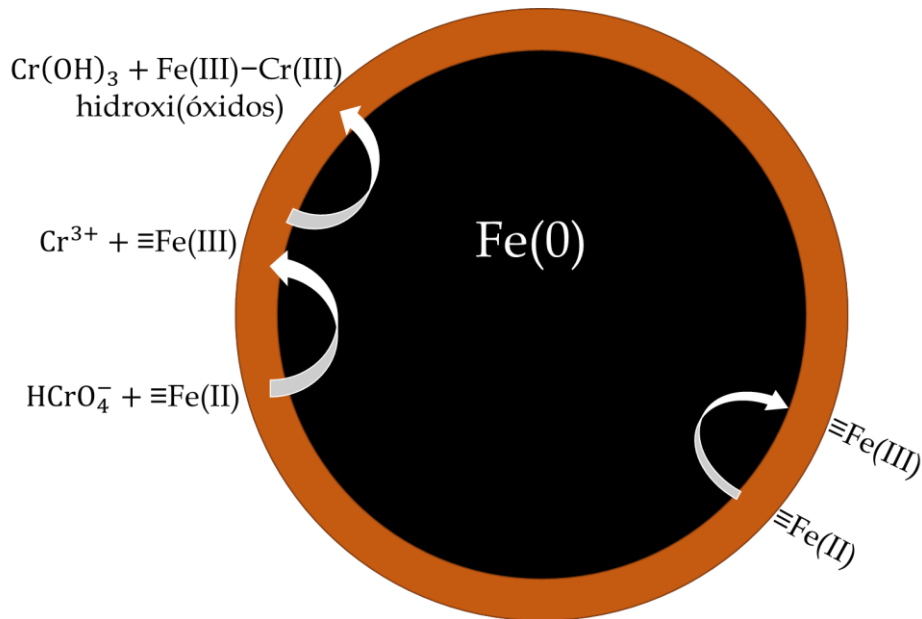
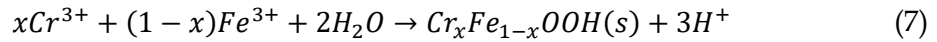
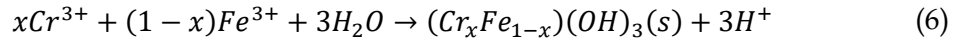
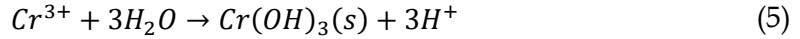


Figura 3: Estructura de las nanopartículas de Fe(0) y reacciones químicas en la remoción de Cr(VI), basado en [10].

En estudios previos de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) [12], realizados sobre las nFe antes y después de llevar a cabo los experimentos de remoción, se determinó que la única especie de cromo presente en la superficie es Cr(III), en concordancia con el hecho de que el Cr(VI) no se adsorbe, y si lo hace, se reduce rápidamente sobre la superficie.

Esta pasivación de la superficie de las partículas de hierro es una de las causas por la que se opta a utilizar nanopartículas, donde el área específica es mucho mayor, aumentando la capacidad de reducción para una misma cantidad de hierro cerovalente.

1.3.3 Inmovilización

Si bien el uso del hierro cerovalente en forma de nanopartículas mejora la eficiencia de remoción respecto de partículas con tamaños dentro de los micrones, un gran problema que surge al momento de utilizarlas es la aglomeración entre ellas debido a fuerzas magnéticas y de van der Waals. Otro inconveniente presente es la oxidación debido a la reacción con compuestos que no son el objetivo de remoción [16]. Estos efectos implican que el área específica disminuye, perdiendo una de las características principales de las nFe y que la capacidad de remover el agente químico deseado se ve limitada. Una solución para evitar estos inconvenientes es la dispersión de estas nanopartículas en una matriz polimérica.

Estudios realizados con materiales conformados por nanopartículas soportadas en matrices poliméricas muestran que la eficiencia de remoción de contaminantes no disminuye significativamente y que la presencia de estos polímeros podrían ayudar a la remoción, si existe una afinidad química y/o física entre la superficie del polímero [16-24]

En el desarrollo de este trabajo se realizó la inmovilización de las nFe en una matriz de alginato de calcio, el cual es un polímero de origen natural que se obtiene de la reacción de alginato de sodio con cloruro de calcio (CaCl_2). El término alginato es utilizado para nombrar a las sales derivadas del ácido algínico. Este ácido es un polisacárido presente en las algas marinas pardas [25].

El alginato es único en sus propiedades como emulsificante, espesante, estabilizador y formador de geles y películas, por lo que es ampliamente utilizado en industrias alimenticias y farmacéuticas. Entre estas aplicaciones podemos mencionar su uso como excipiente en la administración de fármacos, como apósitos de heridas, como material de impresión dental y en algunas formulaciones para prevenir el reflujo gástrico entre otras aplicaciones [25].

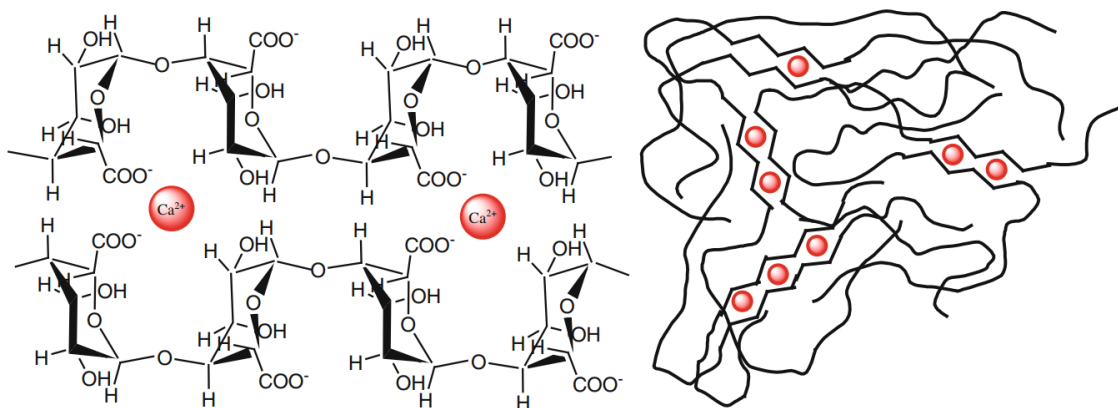


Figura 4: Bloques del ácido algínico (en negro) y la afinidad al Ca^{2+} formando cadenas poliméricas.

Dentro de la cadena molecular que forma al alginato, distintos bloques tienen una alta afinidad por iones polivalentes como el calcio (Ca^{2+}), el estroncio (Sr^{2+}) y el bario (Ba^{2+}), entre otros, como se muestra en la Figura 4. Es esta afinidad es la que lleva a la

polimerización entre distintas ramas de moléculas de alginato, logrando que precipite en forma de gel. Es posible controlar el grado de polimerización a partir del control del tiempo que se mantiene en solución, ya que se debe permitir la difusión del catión dentro del volumen de la partícula formada para que la polimerización continúe [25].

1.3.4 Comparación de eficiencias al inmovilizar

En la Tabla 1 se muestra un resumen de distintos trabajos realizados que estudian el efecto de la inmovilización de las nFe sobre la eficiencia de remoción. En muchos casos no se dispuso de la información necesaria para obtener los valores de eficiencia de remoción en unidades de mg de Cr(VI) removido por g de nFe, por lo que se los expresa en porcentaje de reducción de concentración de Cr(VI).

Tabla 1: Estudio bibliográfico de la influencia de la inmovilización de nFe sobre la eficiencia de remoción.

PAN: Poliacrilonitrilo, GNS: nanoláminas de grafeno, QS: quitosano, CNT: nanotubos de carbono, R: resina, PDA: polidopamina, PDOPA: poli L-DOPA, PVA: alcohol polivinílico, ECH: epíclorhidrina.

Referencia	Material	Eficiencia de remoción (mg Cr(VI)/g nFe)		Tiempo reacción (min)
		nFe libres	nFe inmov.	
Sciscenko y col. [17]	nFe@PAN	28	28	250
Li y col. [18]	nFe@GNS	10	17,5	60
Liu y col. [19]	nFe@QS	4	4	60
Vilardi y col. [20]	nFe@CNT	3,33	2,71	24 h
Fu y col. [21]	nFe@R	90% red.	88,1% red.	60
Bezbaruah y col. [16]	nFe@AL ($NO_3^- - N$)	73% red.	73% red.	120
Liu y col. [22]	nFe@PAN/PDA	45% red.	99,3% red.	120
	nFe@PAN/PDOPA		100% red.	
Sun y col. [23]	nFe@AL	65,7% red.	52,7% red.	8 h
	nFe@PVA-AL		43,4% red.	
Liu y col. [24]	nFe@QS	----	90% red.	----
	nFe@ECH-QS		90% red.	

Bezbaruah y col. [16] sintetizaron esferas de alginato con nFe inmovilizadas y las usaron para la remoción de $NO_3^- - N$. En la Tabla 1, se puede observar que no hubo disminución de la capacidad de remoción (expresada en porcentaje de reducción de $[NO_3^- - N]$) de las nFe al ser inmovilizadas.

Como se evidencia en la Tabla 1, la inmovilización no causa un deterioro significativo de la reactividad de las nFe. Dos casos son de especial interés ya que se obtuvieron remociones mayores al aplicar la inmovilización que con las partículas libres. En el caso de Li y col. [18], la deposición de las nFe en las nanoláminas de grafeno podría mejorar su estabilidad, mientras que la combinación del Cr(VI) con el grafeno facilitaría la transferencia de cargas hacia las nFe, retardando la pasivación de la superficie de las mismas y aumentando la capacidad de remoción. El otro caso relevante es el de Liu y col. [22], donde trabajaron con nFe depositadas en membranas de poliacrilonitrilo (PAN) a las cuales se les agregó grupos funcionales de la polidopamina (PDA) y de poli L-DOPA (PDOPA) aumentando notablemente las remociones alcanzadas, respecto a las nFe libres.

1.4 Caracterización de los NCs

En este trabajo se sintetizaron nanocompuestos conformados por nFe soportadas en una matriz de alginato que luego fueron caracterizados para evaluar la distribución

de las nFe y la estructura del soporte. A continuación, se describen brevemente los fundamentos de la técnicas analíticas empleadas.

1.4.1 Microscopía electrónica de barrido [26]

La microscopía electrónica de barrido (SEM, Scanning Electron Microscopy) es una de las técnicas de caracterización más versátiles ya que permite determinar la morfología de la microestructura y la composición química de la muestra.

El equipo consta de una fuente de haces de electrones y una serie de imanes que cumplen la función de lente, dirigiendo y focalizando el haz en distintas zonas de la muestra. Debido a que el haz de electrones se focaliza en una porción muy pequeña de la muestra, se realiza un barrido de toda una área determinada.

La formación de las imágenes depende de la adquisición de señales como electrones retrodispersados, electrones secundarios y rayos X característicos. Todas estas señales son producidas por la interacción entre el haz de electrones y la muestra.

Los electrones incidentes que son difractados en un ángulo mayor a 90° son llamados electrones retrodispersados y producen una señal que permite generar la imagen de la muestra. Estos electrones poseen una energía mayor a 50 eV, y permiten obtener información interna de la muestra. Son aquellos electrones provenientes de la fuente que colisionan con los núcleos atómicos de la muestra de forma elástica, por lo que el electrón conserva gran parte de su energía original.

El otro tipo de señal ampliamente utilizado son los electrones secundarios. Cuando el haz de electrones primario proveniente de la fuente de electrones impacta contra la muestra, ioniza los átomos de la superficie y puede causar la emisión de electrones de la muestra débilmente unidos. Estos electrones son llamados secundarios y tienen energías entre 3 y 5 eV, por lo que solo pueden escapar aquellos que se encuentren a unos pocos nm de la superficie. Por este motivo, estos electrones dan una buena información sobre la topología con una buena resolución.

El tercer tipo de radiación es el de rayos X característicos que permite obtener información sobre la composición química de la muestra estudiada.

1.4.2 Difracción de rayos X (DRX) [27]

Los rayos X (RX) son radiación electromagnética con energías entre 200 eV y 1 MeV. Son producidos en vacío cuando el filamento de un cátodo es calentado a muy altas temperaturas, a las cuales se produce la emisión de electrones. Estos electrones son acelerados por un campo eléctrico y bombardean al metal que forma el ánodo. Si el electrón incidente tiene la energía suficiente para remover un electrón de las capas internas de un átomo del ánodo, el átomo quedará en un estado excitado. Cuando un electrón de una capa externa reemplaza al electrón removido, se emitirá energía en forma de fotón de rayos X de una determinada longitud de onda y con energía igual a la diferencia de los niveles electrónicos. La energía del RX es característica del metal objetivo y a este tipo de radiación se llama radiación fluorescente.

Se produce difracción cuando estos RX interactúan con una red cristalina. De la interacción de los RX con los átomos se produce una difracción de estas ondas electromagnéticas que modifica la fase de los RX de salida. Debido a la interferencia que ocurre entre estas ondas, cuando ocurre que la fase es la misma para todas las ondas, se da interferencia constructiva que se denomina difracción.

El método más utilizado para la caracterización de materiales usando DRX consiste en llevar la muestra a forma de polvo. Idealmente, la muestra debe tener una gran cantidad de granos pequeños y orientados de forma aleatoria. En este método la fuente de RX irradia sobre la muestra y junto con el detector realizan un barrido de ángulos. A partir de los datos recolectados se arman difractogramas que permiten determinar las fases y las estructuras cristalinas presentes en la muestra.

Los difractogramas consisten un gráfico donde se representa la intensidad de la señal en las ordenadas, en unidades arbitrarias, y el ángulo de difracción en las abscisas. Esta representación muestra picos en el patrón de difracción que corresponden a los RX difractados por una familia de planos de la red cristalina específica. La intensidad es proporcional al número de fotones de RX de una energía particular que fue contado por el detector, a cada ángulo de difracción. La posición y la intensidad de los picos depende de la estructura cristalina del material, permitiendo determinar la estructura y el parámetro de red del material que se está analizando.

1.4.3 Fluorescencia de rayos X por reflexión total (TXRF) [28]

Este tipo de espectroscopía se basa en los mismos principios físicos desarrollados en la sección de DRX (Sección 1.4.2).

Se parte de una fuente de RX que irradia sobre la superficie de una muestra a un ángulo pequeño, tal que el haz incidente de RX se refleje completamente sobre esta superficie. Debido a la interferencia del haz primario con el reflejado por la superficie, se forma un campo de ondas estacionarias. Cuando una muestra se coloca dentro de este campo, es excitada hasta irradiar RX (fluorescencia) proporcional a la intensidad del campo estacionario.

Para obtener la mayor fluorescencia, la muestra debe estar ubicada completamente dentro del campo de ondas estacionarias y debe ser granular para evitar la reflexión total dentro de la misma. El espesor óptimo es de alrededor de los 100 nm y no debe tener una masa superior a unos pocos μg .

Estos RX emitidos por la muestra son recibidos por un detector y, ya que cada espectro es característico de cada elemento, es posible determinar la composición química de la muestra. Esta técnica tiene la característica de poder detectar variaciones muy pequeñas en la concentración de la muestra.

Para poder llevar a cabo la cuantificación de los elementos detectados, se utiliza un estándar interno (ei) el cual se coloca junto con la muestra a una concentración conocida. El elemento que compone al estándar no debe estar presente en la muestra estudiada. Las concentraciones de los elementos presentes se pueden obtener a partir de la Ecuación (8).

$$c_x = \frac{N_x/S_x}{N_{ei}/S_{ei}} * c_{ei} \quad (8)$$

Dónde c_x y c_{ei} son las concentraciones del elemento a determinar y del estándar interno, respectivamente; N_x y N_{ei} son las intensidades netas del elemento a determinar y del estándar interno, respectivamente; y S_x y S_{ei} son las sensibilidades relativas del elemento a determinar y del estándar interno, respectivamente.

El límite de detección de esta técnica está en el orden de los 10^9 átomos por cm^2 para metales de transición.

1.4.4 Espectroscopía Raman [29]

Es un tipo de espectroscopía utilizada para detectar vibraciones en moléculas y obtener información sobre estructuras químicas, para identificar sustancias a partir de sus patrones de difracción característicos y para determinar cuantitativamente o semicuantitativamente la cantidad de una sustancia en una muestra.

Los fotones que interactúan con la materia, pueden ser absorbidos, difractados o pueden atravesarla sin interactuar. Si la energía de un fotón incidente corresponde a la energía entre el menor estado de energía y la energía de un estado excitado, el fotón será absorbido y la molécula pasará a ese estado de mayor energía.

En la espectroscopía Raman, el foco se hace en la información obtenida a partir de irradiar a la muestra con radiación de una determinada frecuencia, la cual es difractada por las variaciones en los estados de excitación de la molécula estudiada. Cuando la interacción entre el fotón y una molécula de la muestra deja a esta última en un estado de energía excitado, y al fotón con menor energía, se dice que es un caso de difracción Stokes Raman. De forma opuesta, cuando la molécula queda en un estado de energía menor que el inicial, y por lo tanto al fotón con mayor energía, se trata de difracción anti-Stokes Raman.

El ensayo consiste en realizar un barrido de frecuencias para obtener el espectro de esa muestra en particular. A partir de este espectro y conociendo los espectros y los rangos de vibración de muestras patrón, es posible determinar la composición química de la muestra.

1.4.5 Estudio cinético [30]

El mecanismo de una reacción química consiste en una sucesión de ecuaciones químicas que describen cada uno de los pasos elementales e individuales que conforman esa reacción. En nuestro caso, los descritos en la Sección 1.3.2. A partir del estudio de la velocidad con que se consumen los reactivos o se forman los productos, en función de variables como la concentración, temperatura, presión o pH, entre otros, es posible establecer una ley de velocidad empírica, que relaciona la velocidad de la reacción con el cambio de dichas variables.

Las leyes de velocidad son expresiones algebraicas en términos de concentraciones molares instantáneas. Tomando como ejemplo la reacción descrita en la Ecuación (9), podemos suponer que la ley empírica de velocidad de la reacción determinada experimentalmente toma la forma de la Ecuación (10).



$$velocidad = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[R]}{dt} = \frac{d[P]}{dt} = k[A]^m[R]^n \quad (10)$$

Donde la velocidad es la derivada de la concentración de A , de R o de P con respecto al tiempo. Ya que las concentraciones de A y R disminuyen conforme avanza la reacción, sus términos tienen signo negativo. En esta expresión, k es la constante de velocidad, m es el orden de la reacción respecto de A y n es el orden de la reacción respecto de R . El orden general o global de la reacción es $p = m + n$.

El caso más sencillo de analizar matemáticamente es aquel donde la reacción es de primer orden respecto de solo un componente. Sin embargo, este no es el caso más común ya que habitualmente los análisis se basan en reacciones que incluyen por lo menos dos especies. Estas reacciones suelen ser de órdenes superiores y con mecanismos complejos. Para salvar este inconveniente, muchos métodos cinéticos útiles se aplican bajo condiciones que permiten simplificar las leyes de velocidad complejas hasta una forma análoga a la de una reacción de primer orden global. Aquellas reacciones que permitan dicha simplificación son llamadas de pseudo primer orden.

En estos casos la Ecuación (10) queda dependiendo de solo un reactivo y resolviendo la ecuación se puede llegar a la Ecuación (11).

$$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt \quad (11)$$

En este trabajo se pretende corroborar que la cinética de remoción de Cr(VI) es de pseudo primer orden, por lo que se grafica el logaritmo natural de la concentración de Cr(VI) normalizada, en función del tiempo, esperando encontrar una recta cuya pendiente sea la constante de velocidad.

2 Materiales y métodos

2.1 Materiales utilizados

Para la síntesis de los NCs, se utilizaron nFe comerciales provistas por Nanoiron s.r.o. Estas nanopartículas se presentan en forma de polvo con un tamaño de partícula entre 50 y 65 nm, tienen un contenido de Fe entre 65 y 80% en peso y un área específica de 25 m²/g. Estas partículas son estables en el aire ya que poseen una capa inorgánica compuesta de magnetita (Fe₃O₄).

Las nFe fueron inmovilizadas en una matriz de alginato. Se utilizó alginato de sodio Kelkosol provisto por la empresa Kelko Company. El dicromato de potasio (K₂Cr₂O₇) fue adquirido de Mallinckrodt Pharmaceuticals, la acetona de Productos Ane-dra y el ácido (orto) fosfórico de Biopack® Productos Químicos.

2.2 Síntesis de los nanocompuestos

La síntesis se basó en el trabajo de Bezbaruah y col. [16]. Se agregaron 0,24 g de alginato de sodio en 12 mL de agua desoxigenada (Milli-Q). La solución de alginato (AL) se agitó con burbujeo de N₂ para lograr la completa disolución del sólido y para desplazar el oxígeno en solución, evitando la posible oxidación de las nFe. Esta solución se dejó reposar durante 30 min para permitir que escaparan las burbujas de N₂ restantes. Luego, se agregaron 0,12 g de NSTAR ([Fe(0)] = 224 g/L). La solución se agitó y se colocó en un baño de ultrasonido para obtener una suspensión muy bien homogeneizada a través de la vibración mecánica impuesta por el ultrasonido. Esta suspensión es la indicada como a) en la Figura 5.

Finalmente, la suspensión de NSTAR@AL se añadió gota a gota en una solución de cloruro cálcico al 3,5% (v/v) (7,8 g de CaCl₂ · 2 H₂O en 120 mL de agua Milli-Q, solución b) en la Figura 5) utilizando una pipeta de 1000 µL. Las esferas de NSTAR@AL formadas se dejaron en la solución durante 4 horas con el fin de dejarlas endurecer y luego se enjuagaron y almacenaron en agua Milli-Q. Las esferas sintetizadas tuvieron un 2% (m/m) de hierro total.

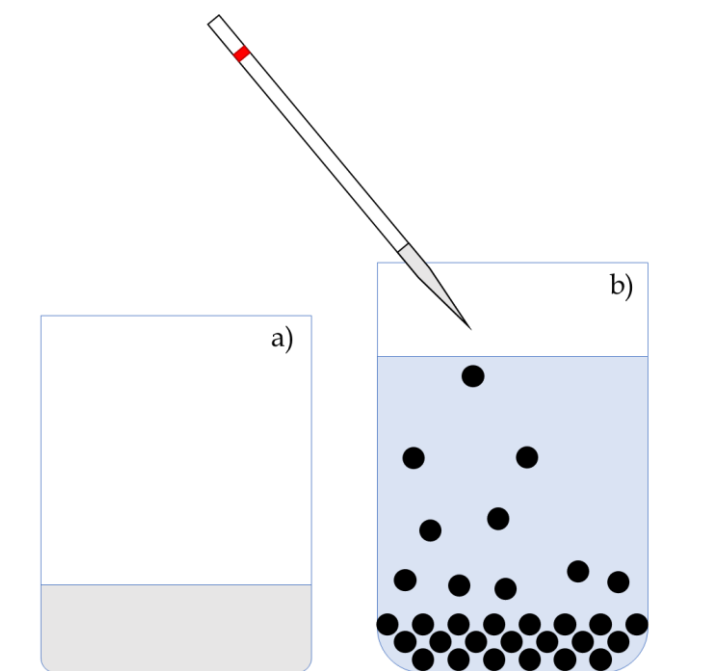


Figura 5: Esquema de síntesis. a) suspensión de 0,12 g NSTAR y 0,24 g alginato de sodio en 12 mL de agua desoxigenada Milli-Q. b) solución de cloruro cálcico al 3,5% (v/v) (7,8 g de CaCl₂ · 2 H₂O en 120 mL de agua Milli-Q).

2.3 Método de determinación de Cr(VI)

Antes de realizar los experimentos de remoción, fue necesario contar con una técnica analítica confiable que permita cuantificar el Cr(VI) en solución. Con este objetivo, se utilizó una técnica espectrofotométrica [31] que tiene un rango de aplicación de concentraciones entre 0,01 y 0,5 mg/L. Esta técnica consiste en tomar una alícuota de solución con Cr(VI) y añadirla dentro de un matraz de 10 mL, al cual luego se agrega 1 mL de H₃PO₄ (dilución 1:1 con agua Milli-Q) y 1 mL de solución de 2,5 g de difenilcarbazida/L acetona. Se completa el volumen con agua Milli-Q. El Cr(VI) reacciona con la difenilcarbazida en medio ácido, formando un producto de color rojo-violeta cuya intensidad es proporcional a la concentración de Cr(VI). El tiempo de reacción es de 15 a 30 minutos para permitir el desarrollo del color. Luego se mide la absorbancia a 540 nm en un equipo espectrofotométrico (T80+ PG Instruments Ltd.).

Para realizar la curva de calibración se prepararon 10 mL de una solución patrón de concentración 200 µM de Cr(VI) a partir de 0,294 mg de la sal de cromo K₂Cr₂O₇. Luego se realizaron diluciones estándar de concentraciones 0,2; 0,5; 1; 5; 10 y 20 µM de Cr(VI), las cuales se midieron utilizando la técnica espectrofotométrica descrita.

A partir de los datos de absorbancia obtenidos de las diluciones, fue posible obtener la curva de calibración teniendo en cuenta la Ley de Lambert-Beer [32]. Esta ley nos dice que la absorbancia es directamente proporcional a la concentración de la especie absorbente de la muestra según la Ecuación (12). En nuestro caso, siendo la especie absorbente el compuesto formado por el Cr(VI) y la difenilcarbazida.

$$A = \varepsilon * b * c \quad (12)$$

Donde la absorbancia, A , es adimensional, la concentración de la muestra, c , suele expresarse en moles por litro y la longitud de trayecto óptico, b , se expresa comúnmente en centímetros. La cantidad ε , se llama absorptividad molar y es una característica de las sustancias que indica cuánta luz se absorbe a una determinada longitud de onda.

Se obtuvo entonces la curva de calibración, representada en la Figura 6, a partir de los datos de absorbancia en función de la concentración de las diluciones. Para que esta curva de calibración sea válida, debe ser obtenida a partir de al menos cuatro diluciones de Cr(VI) entre 0 y 10 µM (0 y 0,5 mg/L) y debe estar dentro del rango donde la absorbancia varía linealmente con la concentración.

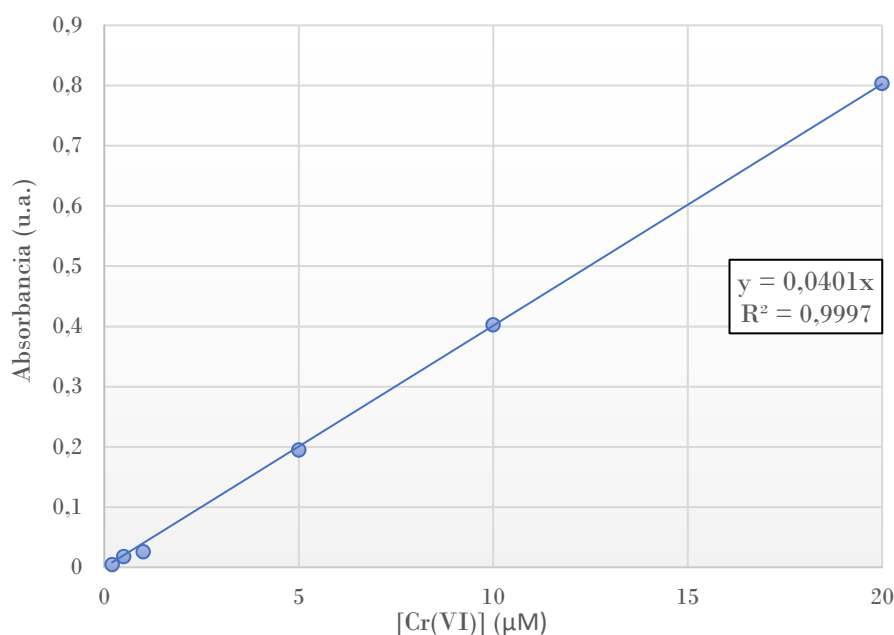


Figura 6: Curva de calibración lineal para la cuantificación de Cr(VI).

A lo largo de los ensayos de remoción se tomaron alícuotas de la solución de 500 μM que se llevaron a un volumen de 10 mL. Luego se midió la absorbancia de estas muestras y, teniendo en cuenta la regresión lineal de la curva de calibración, fue posible obtener la variación de la concentración Cr(VI) de cada ensayo.

2.4 Método de determinación de Cr_{total}

A medida que ocurre la remoción de Cr(VI), la especie de Cr que aparece en solución es la de Cr(III), la cual no se detecta por la misma técnica de espectrofotométrica utilizada para el Cr(VI), por lo que se mide la concentración de Cr_{total} , la cual es la suma entre $[\text{Cr(VI)}]$ y $[\text{Cr(III)}]$. La determinación de la $[\text{Cr}_{\text{total}}]$, en cada ensayo, se realizó a través de la técnica espectroscópica de TXRF, con un equipo Bruker S2 Picofox, utilizando 1 mg/L Ga como estándar interno. Para realizar la medición, se tomaron muestras de 500 μL y se llevaron a un volumen de 1 mL en tubos tipo Eppendorf adecuados. El equipo entregó los resultados de concentración expresados en mg/L.

2.5 Experimentos de remoción

Las pruebas de remoción realizadas sobre los distintos NCs fueron realizadas en un reactor tipo *batch*, con un volumen de reacción de 100 mL, con agitación magnética constante y a temperatura constante de 25 °C. Las condiciones de relación molar fueron altas (RM Fe:Cr = 55) y se partió de una concentración de Cr(VI) igual a 64 μM . Los ensayos se realizaron a pH 3, de acuerdo con resultados obtenidos con anterioridad en el grupo de trabajo con nanopartículas libres [12].

Ya sabiendo la cantidad de NCs a agregar para cada caso, se realizaron los experimentos de remoción que tuvieron una hora de tiempo de reacción, durante la cual se fueron extrayendo muestras de 500 μL a distintos tiempos. Cada experimento se realizó por duplicado o cuádruplicado para tener una mejor estadística de la cinética del proceso de remoción.

3 Resultados

3.1 Prueba de reactividad: NSTAR@AL

El primer experimento realizado para evaluar la capacidad de remoción de Cr(VI) fue empleando 1 g de esferas de NSTAR@AL, en las condiciones detalladas en la Sección 2.5.

3.1.1 Remoción de Cr(VI)

Los resultados de absorbancia obtenidos durante la remoción se detallan en la Tabla 2.

Tabla 2: Resultados obtenidos de la determinación de remoción de Cr(VI) con NSTAR@AL, mediante espectrofotometría.

Tiempo (min)	Absorbancia (u.a.)			
	Original	Duplicado	Triplicado	Cuadriplicado
0	0,128	0,130	0,127	0,127
5	0,125	0,121	0,112	0,111
10	0,101	0,113	0,091	0,075
20	0,056	0,100	0,052	0,030
30	0,009	0,009	0,014	0,001
40	0	0,006	0,004	0,001
50	0	0,005	0,004	0
60	0	0,003	0,002	0

Con el objetivo de evaluar si la cinética de la reacción puede ajustarse a pseudo primer orden, se elaboraron curvas cinéticas con los datos obtenidos de concentración en función del tiempo, empleando la técnica analítica descrita en la Sección 2.3. El paso siguiente fue calcular el promedio de concentraciones para cada tiempo de extracción de muestra y obtener los valores de desvío estándar. Con estos datos se obtuvieron las curvas de cinética de remoción mostradas en la Figura 7.

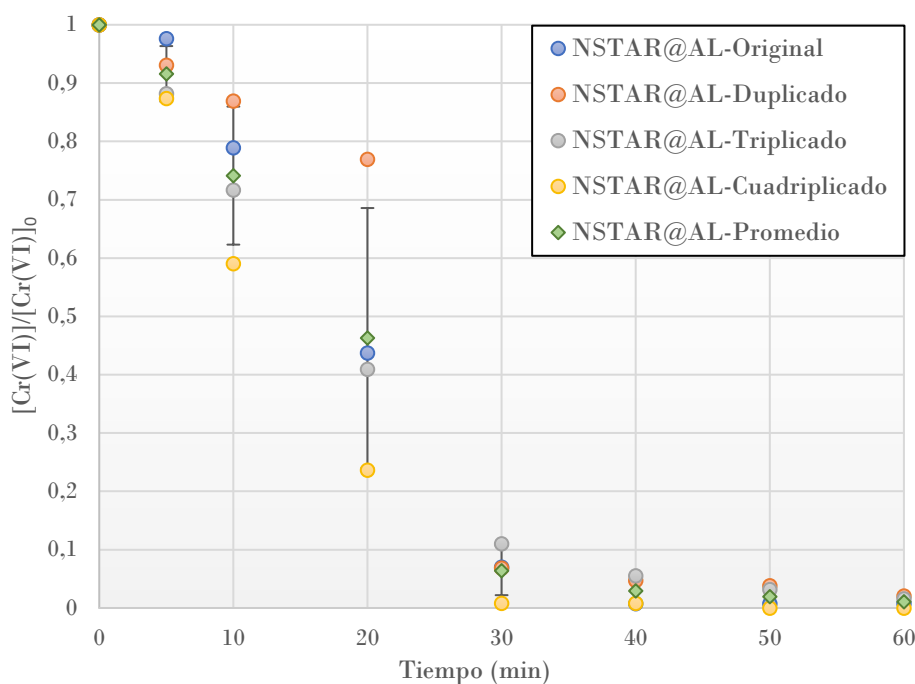


Figura 7: Variación de $[\text{Cr(VI)}]$ normalizada en función del tiempo, en la remoción de Cr(VI) con NSTAR@AL. $[\text{Cr(VI)}]_0 = 64 \mu\text{M}$, masa de NSTAR@AL = 1 g, RM (Fe:Cr(VI))= 55, pH = 3, T = 25 °C, reactor *batch* y agitación constante.

A partir de este gráfico se consideraron igual a cero los valores para los tiempos de 40, 50 y 60 minutos y se descartaron los siguientes resultados debido a estar fuera del desvío estándar:

- 5 minutos: original.
- 10 minutos: duplicado y cuadruplicado.
- 20 minutos: duplicado.
- 30 minutos: cuadruplicado.

Una vez descartados estos datos experimentales, se obtuvo el nuevo promedio corregido mostrado en la siguiente figura.

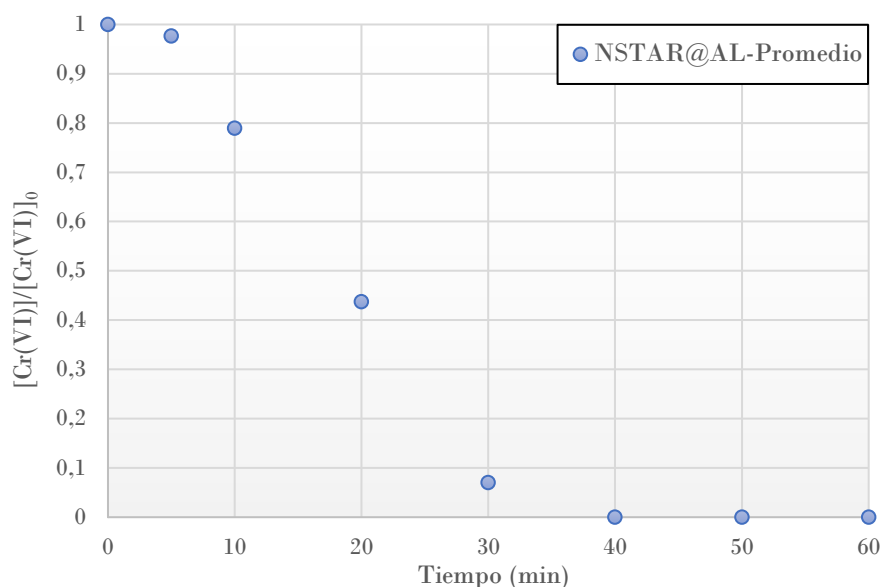


Figura 8: Promedio corregido de la variación de $[\text{Cr(VI)}]$ normalizada en función del tiempo, en la remoción de Cr(VI) con NSTAR@AL. $[\text{Cr(VI)}]_0 = 64 \mu\text{M}$, masa de NSTAR@AL = 1 g, RM (Fe:Cr(VI))= 55, pH = 3, T = 25 °C, reactor *batch* y agitación constante.

Se procedió entonces a realizar el ajuste cinético del nuevo promedio encontrado. Para esto se graficó la evolución en el tiempo del logaritmo natural del promedio de la concentración normalizada (Figura 9), esperando obtener una recta que pase por el origen de coordenadas y donde su pendiente sea la constante de velocidad k .

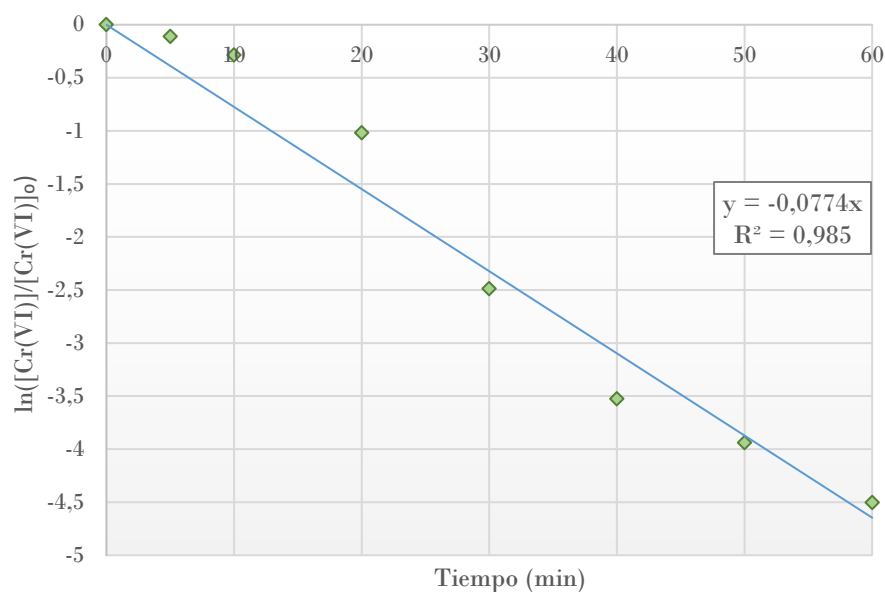


Figura 9: Ajuste cinético de la remoción de Cr(VI) con NSTAR@AL. $[\text{Cr(VI)}]_0 = 64 \mu\text{M}$, masa de NSTAR@AL = 1 g, RM (Fe:Cr(VI))= 55, pH = 3, T = 25 °C, reactor *batch* y agitación constante.

3.1.2 Evolución de C_{rtotal}

Las muestras obtenidas en los triplicados y cuádruplicados del experimento también fueron analizadas para determinar la concentración de C_{rtotal} utilizando la técnica de TXRF explicada en la Sección 1.4.3. Los valores obtenidos se muestran en la Tabla 3, en la cual se detallan también los valores calculados para $[Cr(III)]$, obtenidos a partir de la resta entre $[C_{rtotal}]$ y $[Cr(VI)]$ para cada uno de los tiempos de extracción.

Tabla 3: Determinación de C_{rtotal} , en la remoción de $Cr(VI)$ con NSTAR@AL, mediante la técnica TXRF y la determinación de $[Cr(III)]$, por diferencia de $[C_{rtotal}]$ y $[Cr(VI)]$.

Tiempo (min)	Triplicado		Cuádruplicado	
	$[C_{rtotal}]$ (mg/L)	$[Cr(III)]$ (mg/L)	$[C_{rtotal}]$ (mg/L)	$[Cr(III)]$ (mg/L)
0	3,150	-0,143	2,989	-0,304
5	3,15	0,245	3,792	0,913
10	3,306	0,946	2,854	0,909
20	2,536	1,817	2,354	1,576
30	2,006	1,643	1,907	1,881
40	1,958	1,776	1,812	1,786
50	1,828	1,724	1,610	1,610
60	3,480	3,428	1,522	1,522

Dado que los valores obtenidos para $[Cr(III)]$ para el estado inicial son negativos, se consideró $[C_{rtotal}]$ igual a $[Cr(VI)]$ para tiempo cero, debido a que una concentración negativa es un resultado absurdo. Estos valores deben estar dado por errores en las mediciones, sumado a que $[Cr(VI)]$ y $[C_{rtotal}]$ fueron medidas por técnicas distintas.

La Figura 10 muestra la dependencia de $[C_{rtotal}]$ (obtenido como promedio de los valores obtenidos para los experimentos triplicado y cuádruplicado). Analizando este gráfico, se observa que los valores correspondientes a los 5 minutos del cuádruplicado y a los 60 minutos del triplicado se desvían fuertemente de los valores lógicos esperados en el experimento, probablemente debido a errores de medición. Eliminando estos valores, y aplicando la modificación descrita anteriormente para tiempo cero, se volvió a calcular el promedio de $[C_{rtotal}]$ y se obtuvieron los promedios de $[Cr(VI)]$ y de $[Cr(III)]$, representados en la Figura 11.

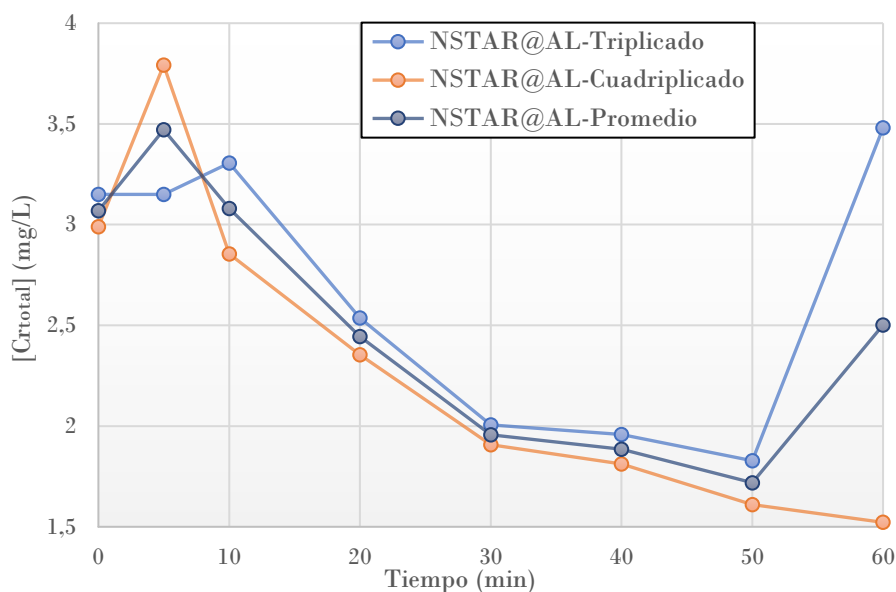


Figura 10: Variación de $[C_{rtotal}]$ en función del tiempo, en la remoción de $Cr(VI)$ con NSTAR@AL. $[Cr(VI)]_0 = 64 \mu M$, masa de NSTAR@AL = 1 g, RM (Fe:Cr(VI))= 55, pH = 3, T = 25 °C, reactor *batch* y agitación constante.

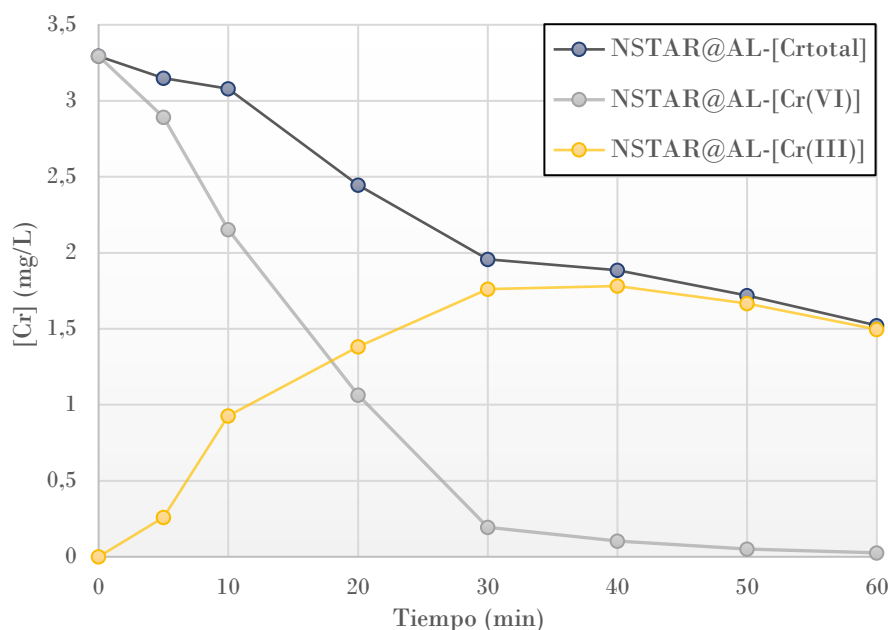


Figura 11: Promedios de $[\text{Cr(VI)}]$, $[\text{Cr(III)}]$ y $[\text{Cr}_{\text{total}}]$, en la remoción de Cr(VI) con NSTAR@AL. $[\text{Cr(VI)}]_0 = 64 \mu\text{M}$, masa de NSTAR@AL = 1 g, RM (Fe:Cr(VI))= 55, pH = 3, T = 25 °C, reactor *batch* y agitación constante.

De la Figura 11, se puede confirmar la capacidad de los NCs sintetizados para remover el Cr(VI) en solución, a partir de reducirlo a un estado de oxidación menor (Cr(III)). También se puede observar que, en las condiciones experimentales empleadas, se logra una reducción de la concentración total de Cr en solución, pero no su eliminación completa, como se evidencia por la presencia de Cr(III) en solución.

3.2 Prueba de reactividad: NSTAR@AL + Alginato

Para conocer la influencia del alginato en la remoción de Cr(VI) , se sintetizaron esferas constituidas únicamente por alginato utilizando el mismo método descrito en la Sección 2.2. pero sin incorporar nFe y se realizaron experimentos en condiciones experimentales a los descritos en la sección 2.5 pero adicionando además de NSTAR@AL, 1 g de esferas compuestas solo de alginato.

3.2.1 Remoción de Cr(VI)

Luego de realizar por duplicado el experimento de remoción de Cr(VI) combinando 1 g de NSTAR@AL + 1 g de esferas sólo de alginato, se obtuvieron los siguientes resultados de absorbancia (Tabla 4).

Tabla 4: Resultados obtenidos de la determinación de remoción de Cr(VI) con esferas de NSTAR@AL más esferas de AL, mediante espectrofotometría.

Tiempo (min)	Absorbancia (u.a.)	
	Original	Duplicado
0	0,129	0,124
5	0,118	0,113
10	0,115	0,097
20	0,080	0,072
30	0,047	0,053
40	0,024	0,037
50	0,002	0,022
60	0	0,006

A partir de estos resultados se obtuvieron los valores correspondientes a $[\text{Cr(VI)}]$ para cada ensayo y se los graficó junto al promedio con su desvío estándar correspondiente, representados en la Figura 12.

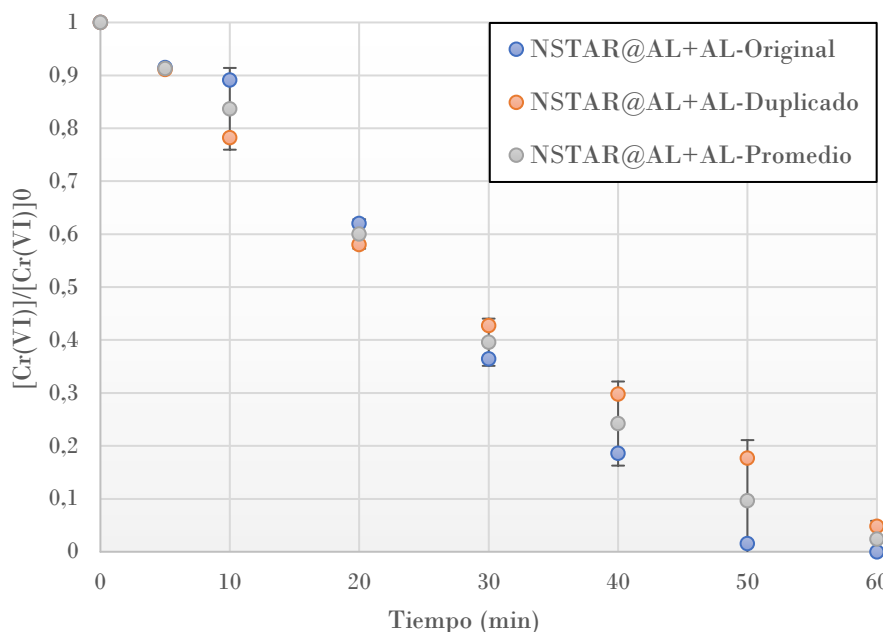


Figura 12: Remoción de Cr(VI) con NSTAR@AL+AL. $[\text{Cr(VI)}]_0 = 64 \mu\text{M}$, masa de NSTAR@AL = 1 g, masa de AL = 1 g, RM (Fe:Cr(VI))= 55, pH = 3, T = 25 °C, reactor *batch* y agitación constante.

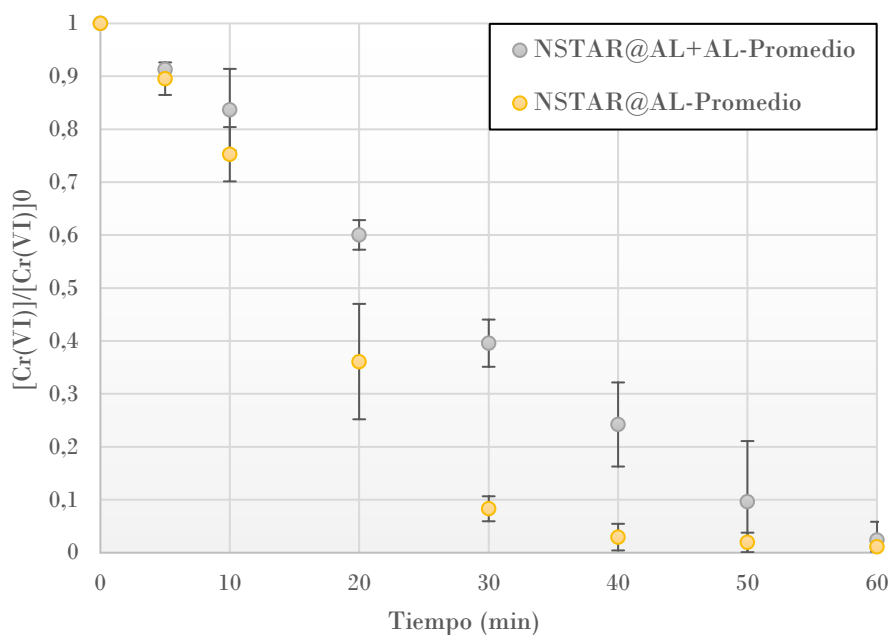


Figura 13: Comparación de promedios de remoción de Cr(VI) utilizando NSTAR@AL+AL y NSTAR@AL. Sin esferas sólo de alginato: $[\text{Cr(VI)}]_0 = 64 \mu\text{M}$, masa de NSTAR@AL = 1 g, RM (Fe:Cr(VI))= 55, pH = 3, T = 25° C, reactor *batch* y agitación constate. Con esferas solo de alginato agregado: mismas condiciones agregando 1 g de AL.

La Figura 13, compara la curva promedio obtenida para este experimento con la obtenida al usar sólo NSTAR@AL (obtenida en la Sección 3.1.1). Se puede observar que el agregado de alginato tiene influencia en la cinética de remoción del Cr(VI) pero la remoción de Cr(VI) final alcanzada permanece constante.

3.2.2 Evolución de C_{rtotal}

Posteriormente, se realizaron mediciones de C_{rtotal} por TXRF para los experimentos original y duplicado. Los resultados obtenidos se detallan en la Tabla 5 junto con los valores calculados de $[Cr(III)]$ a partir de la resta entre $[C_{rtotal}]$ y $[Cr(VI)]$. En esta tabla se muestran los valores crudos obtenidos, en los cuales se presentan valores negativos de concentración que no tienen sentido físico. Como se mencionó anteriormente, este resultado puede estar dado por el hecho de que se utilizan distintos métodos para medir $[Cr(VI)]$ y $[C_{rtotal}]$.

Tabla 5: Valores de $[C_{rtotal}]$ y $[Cr(III)]$, para los experimentos de remoción de $Cr(VI)$ con NSTAR@AL+AL. $[C_{rtotal}]$ determinado por TXRF y $[Cr(III)]$ calculado por diferencia de $[C_{rtotal}]$ y $[Cr(VI)]$.

Tiempo (min)	Original		Duplicado	
	$[C_{rtotal}]$ (mg/L)	$[Cr(III)]$ (mg/L)	$[C_{rtotal}]$ (mg/L)	$[Cr(III)]$ (mg/L)
0	3,26	-0,08	2,98	-0,23
5	3,18	0,12	2,98	0,05
10	2,11	-0,87	2,39	-0,12
20	2,60	0,52	2,63	0,76
30	2,06	0,84	1,34	-0,03
40	1,72	1,10	1,83	0,87
50	1,12	1,07	1,10	0,53
60	1,12	1,12	1,31	1,15

La Figura 14 muestra la variación de la concentración de C_{rtotal} para el ensayo original y para el duplicado.

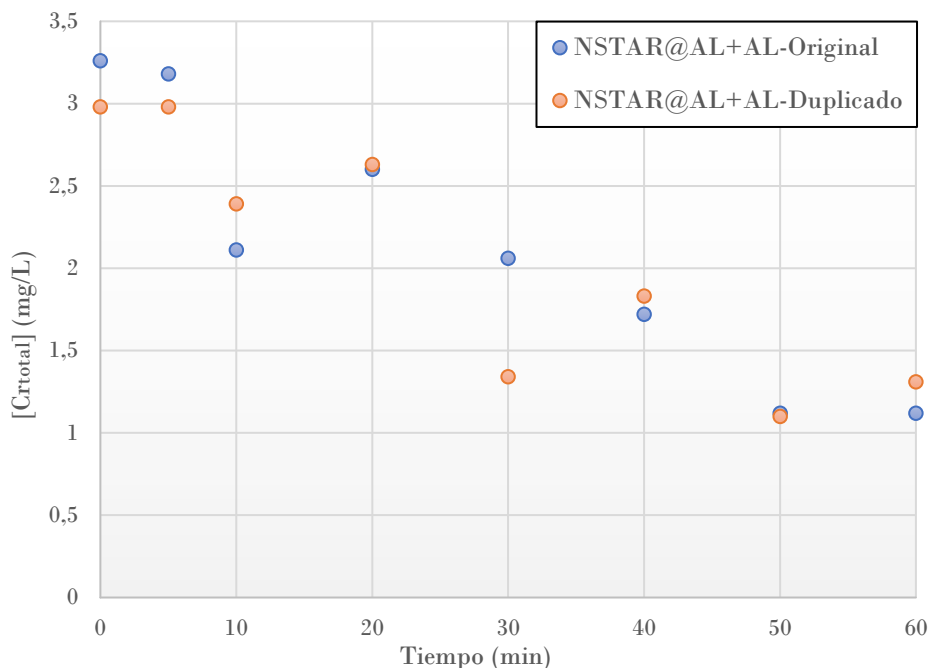


Figura 14: Variación de $[C_{rtotal}]$ en función del tiempo, en la remoción de $Cr(VI)$ con NSTAR@AL+AL. $[Cr(VI)]_0 = 64 \mu M$, masa de NSTAR@AL = 1 g, masa de AL = 1 g, RM (Fe:Cr(VI))= 55, pH = 3, T = 25 °C, reactor *batch* y agitación constante.

Para utilizar estos datos en la obtención de la concentración de $Cr(III)$, se eliminaron los valores para los 10 minutos de ensayo y se los reemplazó por el promedio entre los valores correspondientes a 5 y 20 minutos, tanto para el experimento original como el duplicado. Esta modificación se realiza debido a que ambos valores se alejan de la tendencia marcada por sus vecinos y ya que al compararlos con los obtenidos para la

concentración de Cr(VI) estos últimos resultan ser mayores. Este mismo criterio y procedimiento se aplicó al valor correspondiente a los 30 minutos del duplicado. También se consideró que el valor de la $[Cr_{total}]$ es igual a la $[Cr(VI)]$ para tiempo cero.

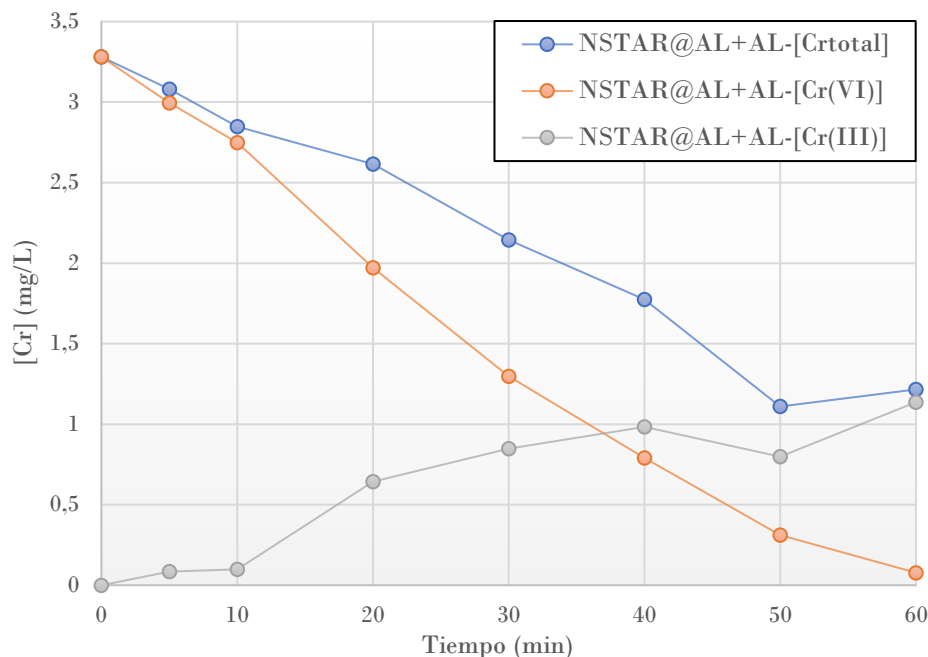


Figura 15: Promedios de $[Cr(VI)]$, $[Cr(III)]$ y $[Cr_{total}]$, en la remoción de Cr(VI) con NSTAR@AL+AL. $[Cr(VI)]_0 = 64 \mu M$, masa de NSTAR@AL = 1 g, masa de AL = 1 g, RM (Fe:Cr(VI))= 55, pH = 3, T = 25 °C, reactor *batch* y agitación constante.

Analizando la Figura 15, podemos observar que a los 60 minutos de ensayo se alcanza una remoción casi completa de Cr(VI) a partir de su reducción a Cr(III). Se puede apreciar también una reducción de la $[Cr_{total}]$ en solución, pero sin lograr su remoción completa, debido a la presencia de Cr(III) en solución.

Una mejor comparación se observa en la Figura 16 donde se grafican las mismas curvas que en la Figura 15, pero incluyendo aquellas obtenidas en la Sección 3.1.2, correspondientes a los ensayos realizados sobre esferas compuestas de NSTAR@AL. En ambas condiciones experimentales se logró una remoción casi completa de Cr(VI) y una reducción de $[Cr_{total}]$. Sin embargo, el Cr sigue presente en solución como Cr(III). Al comparar las dos condiciones, se puede determinar que en el caso de NSTAR@AL+AL, la velocidad de reducción de Cr(VI) a Cr(III) fue menor y que se obtuvo una mayor remoción de Cr_{total} en solución.

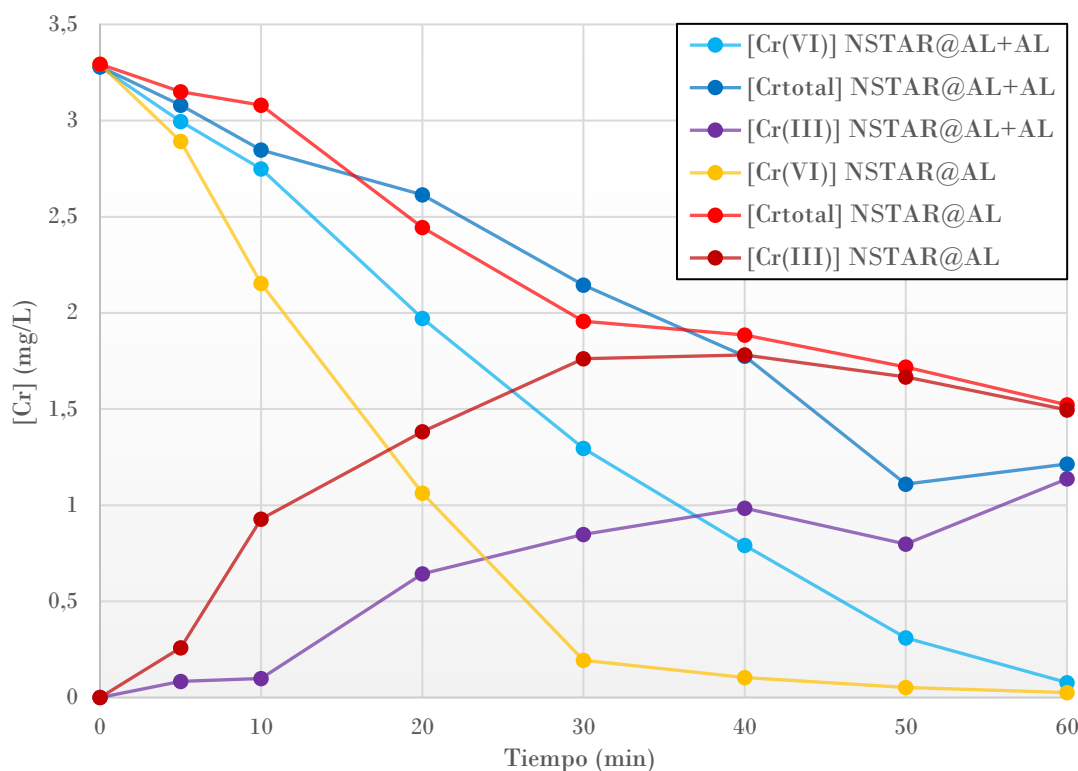


Figura 16: Comparación de resultados de remoción de Cr(VI) con NSTAR@AL con y sin agregado de AL. Sin alginato: $[\text{Cr(VI)}]_0 = 64 \mu\text{M}$, masa de NSTAR@AL = 1 g, RM (Fe:Cr(VI))= 55, pH = 3, T = 25° C, reactor *batch* y agitación constante. Con alginato agregado: mismas condiciones agregando 1 g de AL.

3.3 Prueba de reactividad: Alginato

El tercer ensayo de reactividad se realizó sobre las esferas compuestas únicamente por alginato, con el objetivo de analizar el rol del alginato en la remoción de Cr(VI).

3.3.1 Remoción de Cr(VI)

El experimento se realizó por duplicado, las condiciones y los métodos aplicados fueron los indicados en la Sección 2.5, pero utilizando únicamente 1 g de esferas compuestas solo de alginato. Se obtuvieron los siguientes resultados de absorbancia.

Tabla 6: Resultados obtenidos de la determinación de remoción de Cr(VI) con AL, mediante espectrofotometría.

Tiempo (min)	Absorbancia (u.a.)	
	Original	Duplicado
0	0,129	0,129
5	0,128	0,129
10	0,127	0,121
20	0,129	0,127
30	0,128	0,129
40	0,129	0,129
50	0,129	0,129
60	0,129	0,129

A partir de estos datos de absorbancia se obtiene la variación en el tiempo de la concentración de Cr(VI) graficada en la Figura 17. En este mismo gráfico se agregan el promedio con su respectivo error y el promedio obtenido con el uso de NCs formados por NSTAR@AL, obtenido en la Sección 3.1.1.

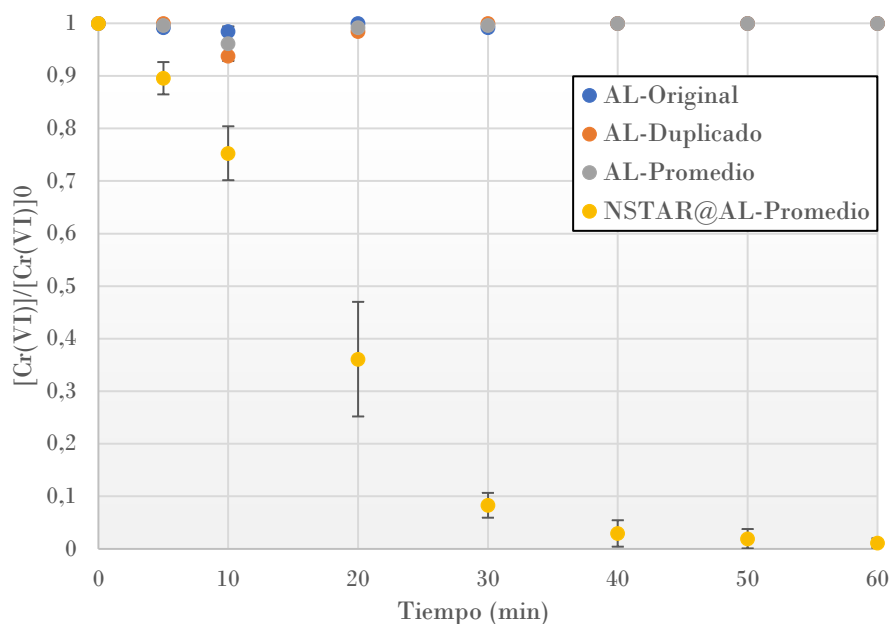


Figura 17: Remoción de Cr(VI) con AL. $[\text{Cr(VI)}]_0 = 64 \mu\text{M}$, masa de AL = 1 g, pH = 3, T = 25° C, reactor *batch* y agitación constante. Comparado con promedio de remoción de Cr(VI) con NSTAR@AL.

Este gráfico nos sugiere que el alginato no tiene capacidad de remoción de Cr(VI) ya que la concentración de este último no varía a lo largo del experimento. Comparando con los resultados obtenidos en la remoción utilizando NSTAR@AL, se puede observar la gran influencia que tienen las nanopartículas de hierro en la reducción de la concentración de Cr(VI).

3.3.2 Evolución de Cr_{total}

Posteriormente, se realizaron mediciones de concentración de Cr_{total} a través de TXRF para ambos experimentos. Se obtuvieron los siguientes resultados que se detallan junto a los valores obtenidos de $[\text{Cr(III)}]$ a partir de la resta entre $[\text{Cr}_{\text{total}}]$ y $[\text{Cr(VI)}]$. Al igual que los casos anteriores, los valores negativos de concentración no son válidos y pueden estar dados por que la medición de $[\text{Cr}_{\text{total}}]$ y de $[\text{Cr(VI)}]$ se obtienen por distintos métodos analíticos.

Tabla 7: Resultados obtenidos de la determinación de Cr_{total} , en la remoción de Cr(VI) con AL, mediante la técnica TXRF y la determinación de $[\text{Cr(III)}]$, por diferencia de $[\text{Cr}_{\text{total}}]$ y $[\text{Cr(VI)}]$.

Tiempo (min)	Original		Duplicado	
	$[\text{Cr}_{\text{total}}]$ (mg/L)	$[\text{Cr(III)}]$ (mg/L)	$[\text{Cr}_{\text{total}}]$ (mg/L)	$[\text{Cr(III)}]$ (mg/L)
0	3,53	0,18	3,44	0,10
5	2,70	-0,62	2,93	-0,41
10	3,07	-0,22	2,63	-0,51
20	2,47	-0,87	3,76	0,47
30	2,82	-0,50	3,05	-0,29
40	2,77	-0,57	2,80	-0,54
50	2,59	-0,75	3,12	-0,22
60	3,19	-0,15	3,13	-0,21

La Figura 15 muestra la evolución de la concentración del Cr_{total} y del Cr(III) en función del tiempo.

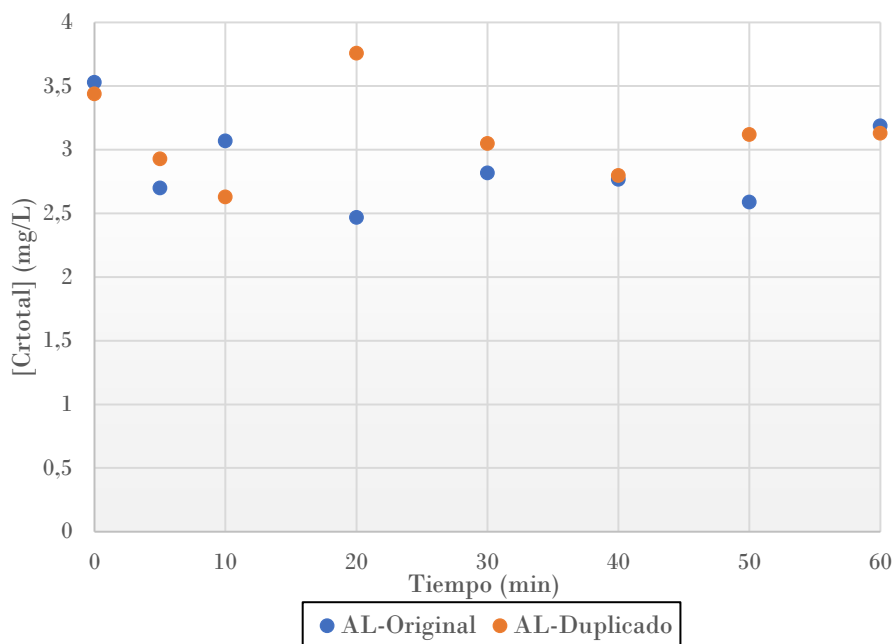


Figura 18: Variación de $[Cr_{total}]$ en función del tiempo, en la remoción de Cr(VI) con AL. $[Cr(VI)]_0 = 64 \mu M$, masa de AL = 1 g, pH = 3, T = 25 °C, reactor batch y agitación constante.

En este gráfico se puede observar que la variación de Cr_{total} es prácticamente nula y que los valores (Tabla 7) obtenidos para Cr(III) son casi todos negativos, indicando que no hubo reducción del Cr(VI).

3.3.3 Remoción de Cr(III)

A diferencia de los experimentos de remoción realizados con nanocompuestos, para el caso de esferas solo compuestas de alginato se estudió la capacidad de las mismas de remover Cr(III), realizando una prueba de remoción con las mismas condiciones que las descritas en la Sección 2.5, con la diferencia que se partió de $[Cr(III)] = 60 \mu M$.

El experimento de remoción se realizó en 50 minutos de tiempo de reacción. Se fueron extrayendo muestras para medir por la técnica TXRF. Se realizaron las mediciones de Cr_{total} para los experimentos original y duplicado obteniéndose los resultados de la Tabla 8.

Tabla 8: Resultados obtenidos de la determinación de remoción de Cr(III) con AL, mediante TXRF.

Tiempo (min)	$[Cr_{total}]$ (mg/L)	
	Original	Duplicado
0	3,10	3,11
5	2,92	3,00
10	2,68	2,84
20	2,70	2,73
30	2,35	2,40
40	2,29	2,42
50	2,31	2,46

Dado que se parte de una solución donde la especie de cromo de interés es Cr(III) se considera que las medidas de concentración de Cr_{total} son equivalentes a las concentraciones de Cr(III). A partir de estos valores se elaboró la Figura 16 que muestra el cambio de la concentración de Cr(III) en función del tiempo.

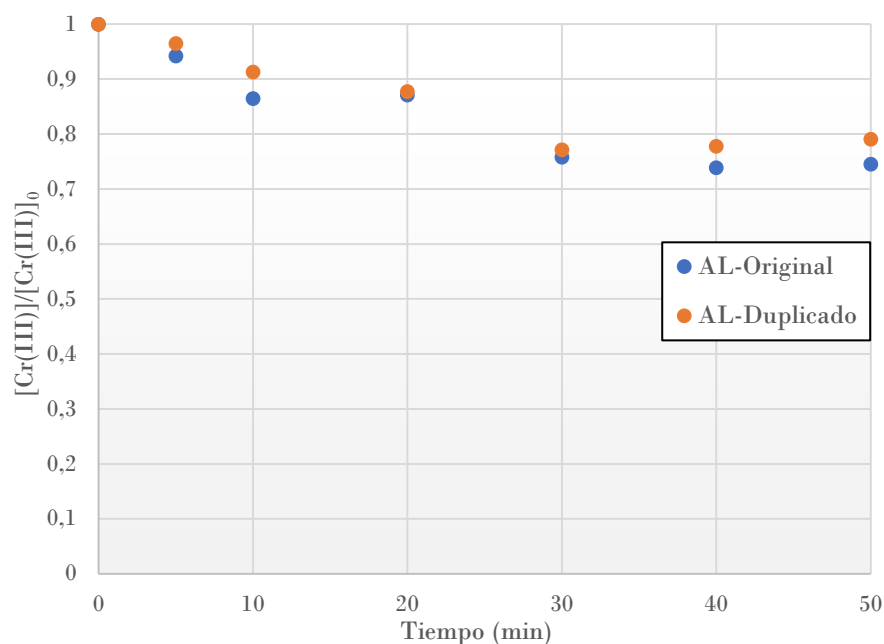


Figura 19: Remoción de Cr(III) con AL. $[\text{Cr(III)}]_0 = 60 \mu\text{M}$, masa de AL = 1 g, pH = 3, T = 25 °C, reactor *batch* y agitación constante.

Como puede observarse, se alcanza una remoción promedio del 23,2% del Cr(III) en solución empleando las esferas formadas únicamente por alginato. Esto nos indica que el Cr(III) tiene una cierta afinidad por el alginato.

3.4 Caracterización de muestras sólidas

Las esferas sintetizadas de NSTAR@AL, junto a las sintetizadas únicamente de alginato, fueron caracterizadas utilizando las técnicas analíticas de microscopía electrónica de barrido (SEM, Sección 1.4.1), difracción de rayos X (DRX, Sección 1.4.2) y espectroscopía Raman (Sección 1.4.4). Previo a realizar las mediciones, las muestras fueron secadas en un desecador cerrado al vacío conteniendo sílica gel.

3.4.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El análisis de SEM se realizó sobre las esferas de NSTAR@AL y de solo alginato. Las imágenes obtenidas se muestran en la Figura 20.

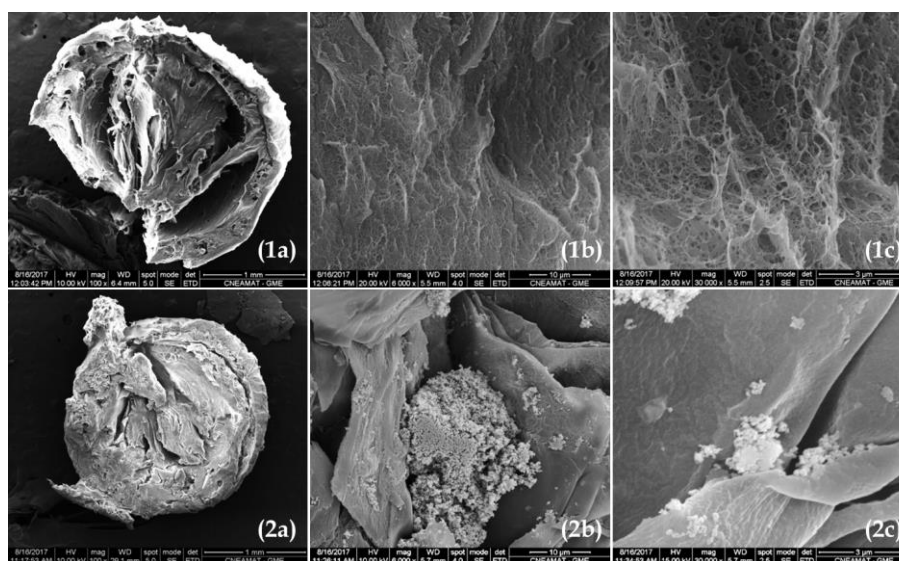


Figura 20: Imágenes SEM (1) esferas de solo AL y (2) esferas de NSTAR@AL. (a) centro de las esferas ($\times 100$), (b) interior de la esfera ($\times 6000$) y (c) interior de la esfera con mayor aumento ($\times 30000$).

Comparando las morfologías de estos dos tipos de esferas, se determinó que aquellas sintetizadas con NSTAR tuvieron un tamaño de poro menor que aquellas sintetizadas únicamente de alginato.

También se pudo determinar que las esferas de NSTAR@AL presentaron las nFe en forma de aglomerados dispersos en la matriz de alginato. Algunos de estos aglomerados estaban formados por pocas decenas de nanopartículas, mientras que otros por varios miles. Esta aglomeración podría causar una disminución en el área específica, que a su vez puede provocar una reducción de la eficiencia y de la velocidad de remoción, ya que parte reactiva de las nFe queda aislada del contaminante que se busca reducir.

Una característica que comparten ambos tipos de esferas, es la capa externa caracterizada por su mayor densidad respecto al interior, donde la porosidad es mucho mayor.

3.4.2 Difracción de rayos X (DRX)

Los difractogramas obtenidos de las esferas de NSTAR@AL y de solo alginato se muestran en la Figura 21. En la Figura 22 se muestra el difractograma realizado sobre las NSTAR libres.

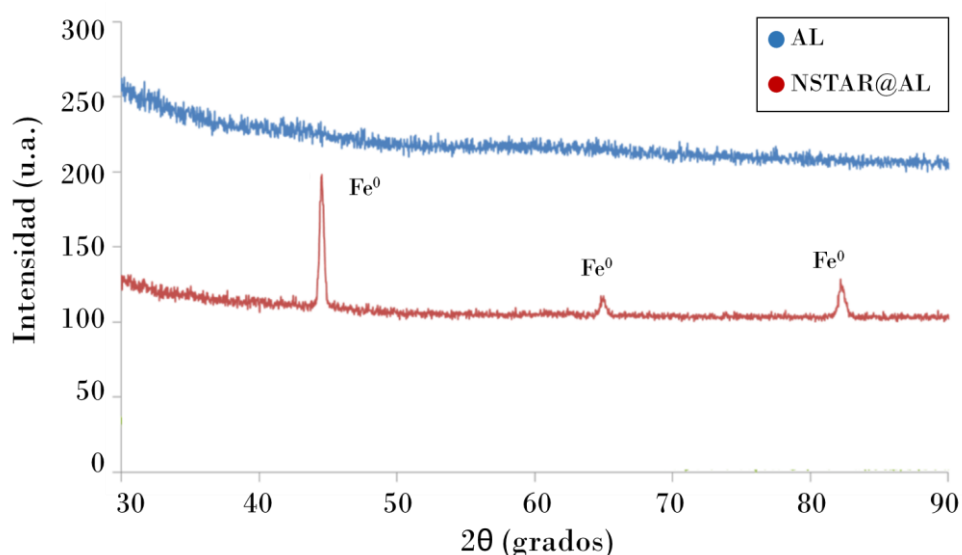


Figura 21: Difractogramas de esferas solo AL, NSTAR@AL. Fe^0 indica la fase de hierro cerovalente.

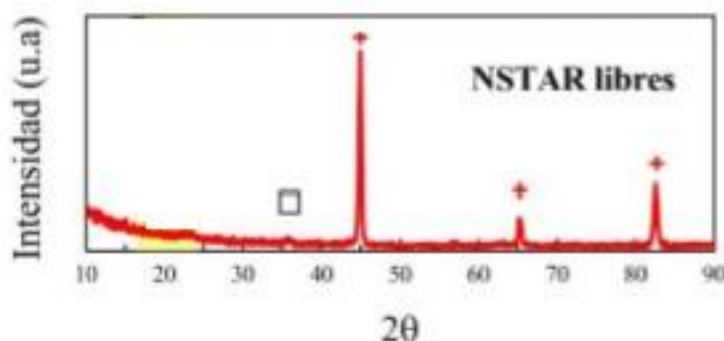


Figura 22: Difractograma de la muestra patrón NSTAR. El pico correspondiente a □ y +, corresponden a α -Fe y magnetita.

En la Figura 21 se puede observar la fase amorfa del alginato, ya que el mismo es un polímero que no forma fase cristalina en las condiciones en que fue sintetizado, mientras que en el difractograma correspondiente a las NSTAR@AL, se observan los picos característicos de la fase cristalina del hierro cerovalente, corroborando la presencia de las nFe en estos NCs, no habiéndose detectado magnetita por esta técnica.

3.4.3 Espectroscopía Raman

El análisis por Raman se realizó en esferas de solo AL y en esferas sintetizadas de NSTAR@AL. En la Figura 23 se muestran los espectros correspondientes a las muestras y al patrón de magnetita.

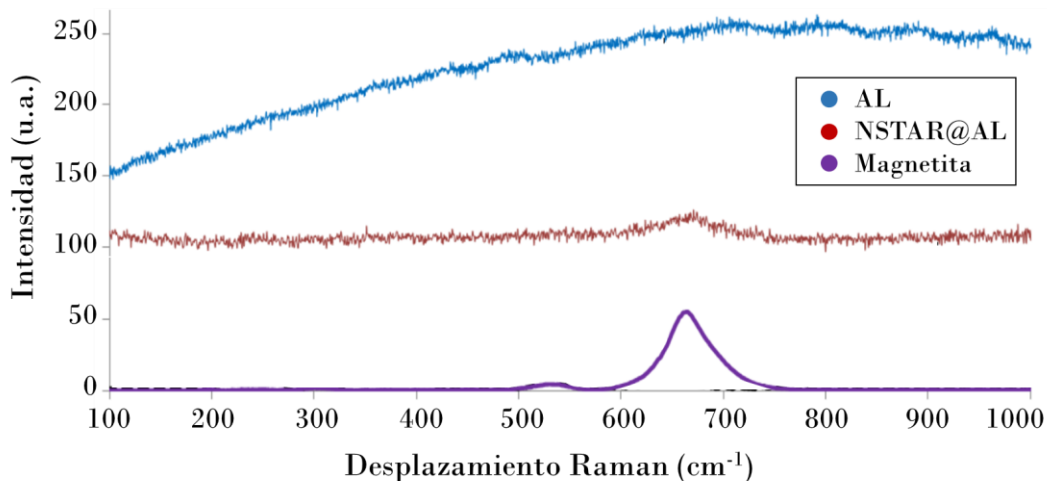


Figura 23: Espectros Raman de esferas de NSTAR@AL y solo de AL, junto al patrón de magnetita.

Se puede observar que en el espectro correspondiente a las NSTAR@AL se presenta el pico de la fase magnetita, confirmando la preservación de los óxidos formados sobre la superficie de las nFe comerciales luego de la síntesis.

3.5 Resumen resultados

Los resultados de remoción obtenidos para cada una de las condiciones experimentales se resumen en la Tabla 9, donde se muestra la cantidad inicial y final de C_{rtotal} en μmoles y la cantidad de C_{rtotal} removido en μmoles y en % reducido.

Tabla 9: Comparación de resultados de remoción de Cr en los distintos experimentos.

	NSTAR@AL		NSTAR@AL+AL		Alginato Cr(VI)		Alginato Cr(III)	
$C_{rtotal0}$	6,4	μmol	6,3	μmol	6,4	μmol	6,0	μmol
$C_{rtotalf}$	2,9	μmol	2,3	μmol	6,4	μmol	4,6	μmol
C_{rtotal}	3,5	μmol	4	μmol	0	μmol	1,4	μmol
removido	54,7	%red.	63,5	%red.	0,0	%red.	23,2	%red.

Para los casos de NSTAR@AL y NSTAR@AL+AL el C_{rtotal} inicial corresponde a la concentración de Cr(VI) inicial, mientras que el C_{rtotal} final es la concentración de Cr(III) en solución.

4 Discusiones

Se realizó un ajuste cinético sobre la remoción de Cr(VI) con NSTAR@AL para evaluar si la cinética de la reacción correspondía a una de pseudo primer orden en la Sección 3.1.1. A partir de este ajuste se obtuvo un coeficiente R^2 cercano a uno, sin embargo, al analizar los datos experimentales, se observó que muchos quedan consecutivamente de un lado o del otro de la recta, como se puede observar en la Figura 9. Este análisis nos sugiere que el comportamiento real de la cinética de remoción de Cr(VI) no puede ser interpretado como de pseudo primer orden.

En las pruebas de remoción realizadas empleando sólo esferas de NSTAR@AL (Sección 3.1), se obtuvo una remoción de Cr(VI) casi completa a los 30 minutos de reacción y una remoción de C_{rtotal} del 54,7%. Para el caso de las pruebas utilizando NSTAR@AL+AL (Sección 3.2), la remoción de Cr(VI) alcanzó valores similares a los 60 minutos de reacción pero la remoción de C_{rtotal} fue mayor, 63,5%. El hecho de que se logre la misma remoción de Cr(VI) en mayor tiempo, nos indicaría que la presencia de alginato solo tiene efecto sobre la velocidad de remoción, pero no sobre la capacidad de remoción de Cr(VI) por parte de las nFe. Una forma de explicar el efecto del alginato sobre la velocidad de reacción es postular que la presencia mayor masa de alginato (al agregar esferas sólo de alginato se duplica la masa del soporte) dificulta el transporte del Cr(VI) desde el seno de la solución hacia las nFe. Esta suposición está respaldada por los resultados obtenidos por de Montesinos y col. [12], donde experimentos de remoción de Cr(VI) utilizando nFe libres mostraron que la velocidad de remoción fue mucho más alta que la encontrada en este trabajo al utilizar las nFe inmovilizadas en una matriz de alginato. Cabe destacar que la relación molar (Fe:Cr) utilizada en este trabajo es de 55 mientras que la utilizada por Montesinos y col. fue de 3, indicando que aun incrementando la relación molar en gran medida, hay una gran diferencia de velocidades de remoción.

Al comparar los estudios de la remoción de Cr(VI) y de Cr(III) usando solo esferas de alginato (Sección 3.3.1 y Sección 3.3.3, respectivamente), se puede observar que en el experimento con Cr(III) se logró una reducción de 23,2%, mientras que no hubo remoción de Cr(VI). Esto nos indicaría que existe una cierta afinidad física y/o química entre el alginato y el Cr(III), pero no entre el alginato y el Cr(VI). Este resultado explica el aumento en la reducción de $[C_{rtotal}]$ en solución, obtenido en el caso de NSTAR@AL+AL (63,7% red. C_{rtotal}) respecto al caso de NSTAR@AL (54,7% red. C_{rtotal}), ya que el aumento de la cantidad de alginato, permitiría atrapar más Cr(III) y reducir su concentración en solución.

Como proceso de remoción de Cr(VI) es posible proponer distintos mecanismos. Un mecanismo podría estar basado en la absorción o adsorción del Cr(VI) en el alginato, pero esto es fácilmente descartado por los resultados obtenidos en la Sección 3.3.1, donde no se obtuvo variación de la concentración de Cr(VI) cuando se realizaron ensayos de remoción solo con esferas de alginato. Otra posibilidad sería la adsorción de Cr(VI) sobre la superficie de las nFe, pero Montesinos y col. [12], descartaron esta posibilidad a partir de estudios de XPS (espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X) en los cuales se determinó que solo el Cr(III) está presente en la superficie de las nFe.

El proceso de remoción que se postula en este trabajo se basa en la reducción del estado de oxidación del Cr(VI) y en la adsorción y/o absorción de los productos de remoción en los NCs. La reducción del Cr(VI) a Cr(III) a partir de la oxidación del hierro cerovalente, se evidencia en los ensayos realizados con NSTAR@AL, en los cuales la presencia de Cr(VI) se reduce casi completamente pero por TXRF aún se detecta Cr en solución, indicando que el Cr(VI) cambió su estado de oxidación a Cr(III), que es la especie más estable en las condiciones de los experimentos de remoción. La gran influencia en la remoción por parte de las nFe queda demostrada al comparar la remoción nula de

Cr(VI) obtenida al trabajar con esferas solo de alginato, con la remoción casi completa de Cr(VI) utilizando NSTAR@AL, como se puede observar en la Figura 17. La absorción o adsorción de los productos de remoción sobre los NCs se comprueba por la disminución de la concentración del C_{total} en todos los ensayos de remoción, excepto en el caso de remoción de Cr(VI) utilizando esferas solo de alginato. Este resultado, junto al descrito sobre la incorporación de Cr(III) en las nFe, nos indica que solo los productos obtenidos en la reducción de Cr(VI) son adsorbidos o absorbidos por los NCs.

Finalmente, se pudo comprobar la capacidad de dispersar las nFe, por parte de la matriz de alginato, al realizar la caracterización de las partículas por medio de SEM. También se observó que aquellas esferas con NSTAR presentaron un tamaño de poro menor que las compuestas solo de alginato. Del estudio realizado por DRX, se verificó la presencia de la fase correspondiente al hierro cerovalente y, a partir de la espectroscopía Raman, se comprobó la preservación de la magnetita.

5 Conclusiones

Los experimentos de remoción de Cr(VI) usando NSTAR@AL demostraron que los nanocompuestos sintetizados tienen potencial para ser usados para el tratamiento de aguas contaminadas con Cr(VI).

Los experimentos indicaron que se produce Cr(III) como producto de la remoción y que este tiene afinidad con el alginato, ayudando a la remoción del Cr en solución.

El estudio cinemático de la reacción de remoción, permite llegar a la conclusión de que no se puede hablar, en este caso, de una reacción de pseudo primer orden.

Los ensayos realizados con el agregado de esferas de alginato a la reacción de remoción de Cr(VI) con los nanocompuestos, demostró que el alginato solo reduce la velocidad de remoción pero no la capacidad máxima de remoción de las nanopartículas de hierro. Se pudo comprobar también, que el agregado de alginato aumentó la remoción de Cr en solución, debido a la afinidad antes mencionada.

Se postuló y se corroboró un proceso de remoción basado en la reducción redox de Cr(VI) a Cr(III) y la posterior incorporación de los productos de remoción en los nanocompuestos.

A partir de la caracterización de las muestras sólidas, se pudo verificar la presencia de la fase de hierro cerovalente y de magnetita, y la dispersión de las nFe en la matriz de alginato.

6 Referencias

- [1] B. Saha y C. Orvig, «Biosorbents for hexavalent chromium elimination from industrial,» *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 254, n° 23-24, p. 2959-2972, 2010.
- [2] A. D. Dayan y A. J. Paine, «Mechanisms of chromium toxicity, carcinogenicity and allergenicity: Review of the literature from 1985 to 2000,» *Human & Experimental Toxicology*, vol. 20, n° 9, pp. 439-451, 2001.
- [3] M. D. Cohen, B. Kargacin, C. B. Klein y M. Costa, «Mechanisms of Chromium Carcinogenicity and Toxicity,» *Critical Reviews in Toxicology*, vol. 23, n° 3, pp. 255-281, 1993.
- [4] World Health Organization, *Guidelines for Drinking-water Quality*, vol. Fourth Edition Incorporating the first addendum, Geneva, 2017.
- [5] S. K. Sharma, B. Petrusevski y G. Amy, «Chromium removal from water: a review,» *Journal of Water Supply: Research and Technology – AQUA*, vol. 57, n° 8, pp. 541-553, 2008.
- [6] M. Sen y M. G. Dastidar, «Chromium removal using various biosorbents,» *Journal of Environmental Health Science & Engineering*, vol. 7, pp. 182-190, 2010.
- [7] D. O'Carroll, B. Sleep, M. Krol, H. Boparai y C. Kocur, «Nanoscale zero valent iron and bimetallic particles for contaminated site remediation,» *Advances in Water Resources*, vol. 51, p. 104-122, 2013.
- [8] C. B. Wang y W. X. Zhang, «Synthesizing Nanoscale Iron Particles for Rapid and Complete Dechlorination of TCE and PCBs,» *Environ. Sci. Technol.*, vol. 30, n° 7, pp. 2154-2156, 1997.
- [9] X. Li, D. W. Elliot y W. Zhang, «Zero-Valent Iron Nanoparticles for Abatement of Environmental Pollutants: Materials and Engineering Aspects,» *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, vol. 31, n° 4, pp. 111-122, 2006.
- [10] N. Quici, J. M. Meichtry y V. N. Montesinos, «Use of Nanoparticulated Iron Materials for Chromium, Arsenic and Uranium Removal from Water,» de *Iron Nanomaterials for Water and Soil Treatment*, M. I. Litter, N. Quici y J. M. Meichtry, Edits., Singapur, Pan Stanford Publishing, 2018. ISBN: 978-981-4774-67-3 (impreso), 978-981-4669-49-8 (eBook), pp. 177-200.
- [11] M. Gheju, «Hexavalent Chromium Reduction with Zero-Valent Iron (ZVI) in Aquatic Systems,» *Water Air Soil Pollut*, vol. 222, p. 103-148, 2011.
- [12] V. N. Montesinos, N. Quici, E. B. Halac, A. G. Leyva, G. Custo, S. Bengio, G. Zampieri y M. I. Litter, «Highly efficient removal of Cr(VI) from water with nanoparticulated zerovalent iron: Understanding the Fe(III)-Cr(III) passive outer layer structure,» *Chemical Engineering Journal*, vol. 244, pp. 569-575, 2014.
- [13] B. Beverskog y I. Puigdomenech, «Revised pourbaix diagrams for chromium at 25-300°C,» *Corrosion Science*, vol. 39, n° 1, pp. 43-57, 1997.
- [14] F. d. S. Coelho, J. D. Ardisson, F. C. Moura, R. M. Lago, E. Murad y J. D. Fabris, «Potential application of highly reactive Fe(0)/Fe₃O₄ composites for the reduction of Cr(VI) environmental contaminants,» *Chemosphere*, vol. 71, n° 1, pp. 90-96, 2008.
- [15] A. F. White y M. L. Peterson, «Reduction of aqueous transition metal species on the surfaces of Fe(II) -containing oxides,» *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 60, n° 20, pp. 3799-3814, 1996.
- [16] A. N. Bezbaruah, S. Krajangpan, B. J. Chisholm, E. Khan y J. J. E. Bermudez, «Entrapment of iron nanoparticles in calcium alginate beads for groundwater

remediation applications,» *Journal of Hazardous Materials*, vol. 166, nº 2-3, p. 1339-1343, 2009.

- [17] I. Sciscenko, V. Luca, C. P. Ramos, T. B. Scott, V. N. Montesinos y N. Quici, «Immobilization of nanoscale zerovalent iron in hierarchically channelled polyacrylonitrile for Cr(VI) remediation in wastewater,» *Journal of Water Process Engineering*, vol. 39, 2021.
- [18] X. Li, L. Ai y J. Jiang, «Nanoscale zerovalent iron decorated on graphene nanosheets for Cr(VI) removal from aqueous solution: Surface corrosion retard induced the enhanced performance,» *Chemical Engineering Journal*, vol. 288, pp. 789-797, 2016.
- [19] T. Lui, L. Zhao, D. Sun y X. Tan, «Entrapment of nanoscale zero-valent iron in chitosan beads for hexavalent chromium removal from wastewater,» *Journal of Hazardous Materials*, vol. 184, nº 1-3, pp. 724-730, 2010.
- [20] G. Vilardi, T. Mpouras, D. Dermatas, N. Verdone, A. Polydera y L. D. Palma, «Nanomaterials application for heavy metals recovery from polluted water: The combination of nano zero-valent iron and carbon nanotubes. Competitive adsorption non-linear modeling,» *Chemosphere*, vol. 201, pp. 716-729, 2018.
- [21] F. Fu, J. Ma, L. Xie, B. Tang, W. Han y S. Lin, «Chromium removal using resin supported nanoscale zero-valent iron,» *Journal of Environmental Management*, vol. 128, pp. 822-827, 2013.
- [22] P. Liu, X. Wang, J. Ma, H. Liu y P. Ning, «Highly efficient immobilization of NZVI onto bio-inspired reagents functionalized polyacrylonitrile membrane for Cr(VI) reduction,» *Chemosphere*, vol. 220, pp. 1003-1013, 2019.
- [23] Y. Sun, C. Lei, E. Khan, S. S. Chen, D. C. Tsang, Y. S. Ok, D. Lin, Y. Feng y X. Li, «Nanoscale zero-valent iron for metal/metalloid removal from model hydraulic fracturing wastewater,» *Chemosphere*, vol. 176, pp. 315-323, 2017.
- [24] T. Liu, Z.-L. Wang, L. Zhao y X. Yang, «Enhanced chitosan/Fe⁰-nanoparticles beads for hexavalent chromium removal from wastewater,» *Chemical Engineering Journal*, Vols. %1 de %2189-190, pp. 196-202, 2012.
- [25] S. Thomas, P. M. Visahk y A. P. Mathew, *Advances in Natural Polymers*, Springer, 2013.
- [26] W. Zhou, R. Apkarian, Z. L. Wang y D. Joy, «Fundamentals of Scanning Electron Microscopy (SEM),» de *Scanning Microscopy for Nanotechnology*, New York, NY, Springer, 2006.
- [27] C. Suryanarayana y M. G. Norton, *X-Ray Diffraction: A Practical Approach*, Springer Science & Business Media, 2013.
- [28] M. Schmeling, «Totalreflection X-rayfluorescence,» *Physical Sciences Reviews*, vol. 4, nº 7, 2019.
- [29] E. Smith y G. Dent, *Modern Raman Spectroscopy: A Practical Approach*, Wiley, 2019.
- [30] D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler y S. R. Crouch, *Fundamentos de Química analítica*, Thomson, 2005.
- [31] ASTM Standard D 1687, *Standard Test Methods for Chromium in Water*, 2002.
- [32] D. C. Harris, *Análisis químico cuantitativo*, 1992.