

# NANOCOMPUESTOS DE USO AMBIENTAL FORMADOS POR NANOPARTÍCULAS DE HIERRO CEROVALENTE INMOVILIZADAS EN ALGINATO. SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y EMPLEO EN LA REMOCIÓN DE CROMO

Fabiana E. García<sup>1\*</sup>, Marguerite Parnis<sup>2</sup>, Nahuel Montesinos<sup>1</sup> y Natalia Quici<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Centro Atómico Constituyentes (CNEA, CONICET), Av. Gral. Paz 1499, B1650LWP, San Martín, Buenos Aires, Argentina. <sup>2</sup>École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, 240 Avenue du Professeur Emile Jeanbrau, 34090, Montpellier France. \*fabielenagarcia@gmail.com

## Introducción

La formación de nanocompuestos (NCs) por inmovilización de nanopartículas de hierro cerovalente (FeNPs) en soportes poliméricos adecuados, es una vía para facilitar su uso en el tratamiento de contaminantes acuosos en sistemas de flujo continuo. Un contaminante de interés es el Cr(VI), presente en aguas residuales de procesamiento industrial del cromo de alta movilidad en agua y toxicidad. En los últimos años, ha resultado de interés emplear biopolímeros como soportes de origen natural. Entre ellos, el alginato (AL) [1] surge como alternativa. En este trabajo, se realizó la síntesis de NCs empleando dos tipos de FeNPs comerciales e inmovilizadas en AL, caracterización de los NCs (microscopía electrónica de barrido (SEM), difracción de rayos X (DRX) y espectroscopía Raman) y el empleo en la remoción de Cr(VI) y Cr(III). Los NCs resultan materiales promisorios para el desarrollo de dispositivos de remoción en flujo.

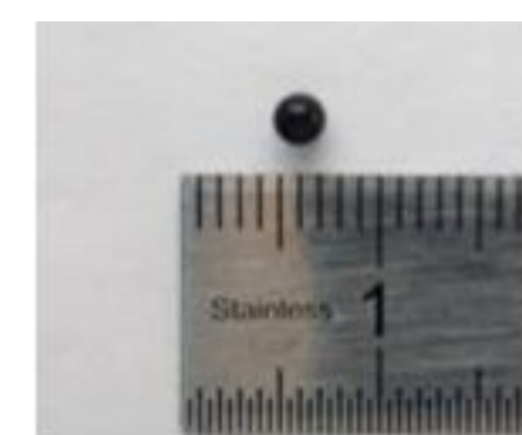
## Síntesis de NCs

En la síntesis se usaron dos tipos de FeNPs comerciales provistas por la empresa Nanoiron s.r.o.: N25, en polvo y con una densa capa de magnetita externa y N25, en suspensión acuosa y con una capa externa de magnetita porosa e irregular. Ambas fueron inmovilizadas en alginato de sodio (Kelkosol provisto por la empresa Keltone). En el procedimiento de síntesis se utilizaron 20 g/L de alginato de sodio (NaAL), como precursor y CaCl<sub>2</sub> 1,6 M como coagulante, ambos en solución acuosa.

Se obtuvieron esferas milimétricas conteniendo 50% de FeNPs, que se conservaron en atmósfera inerte durante 4 h, y luego fueron lavadas y preservadas en agua milliQ desoxigenada hasta su uso.



Setup experimental

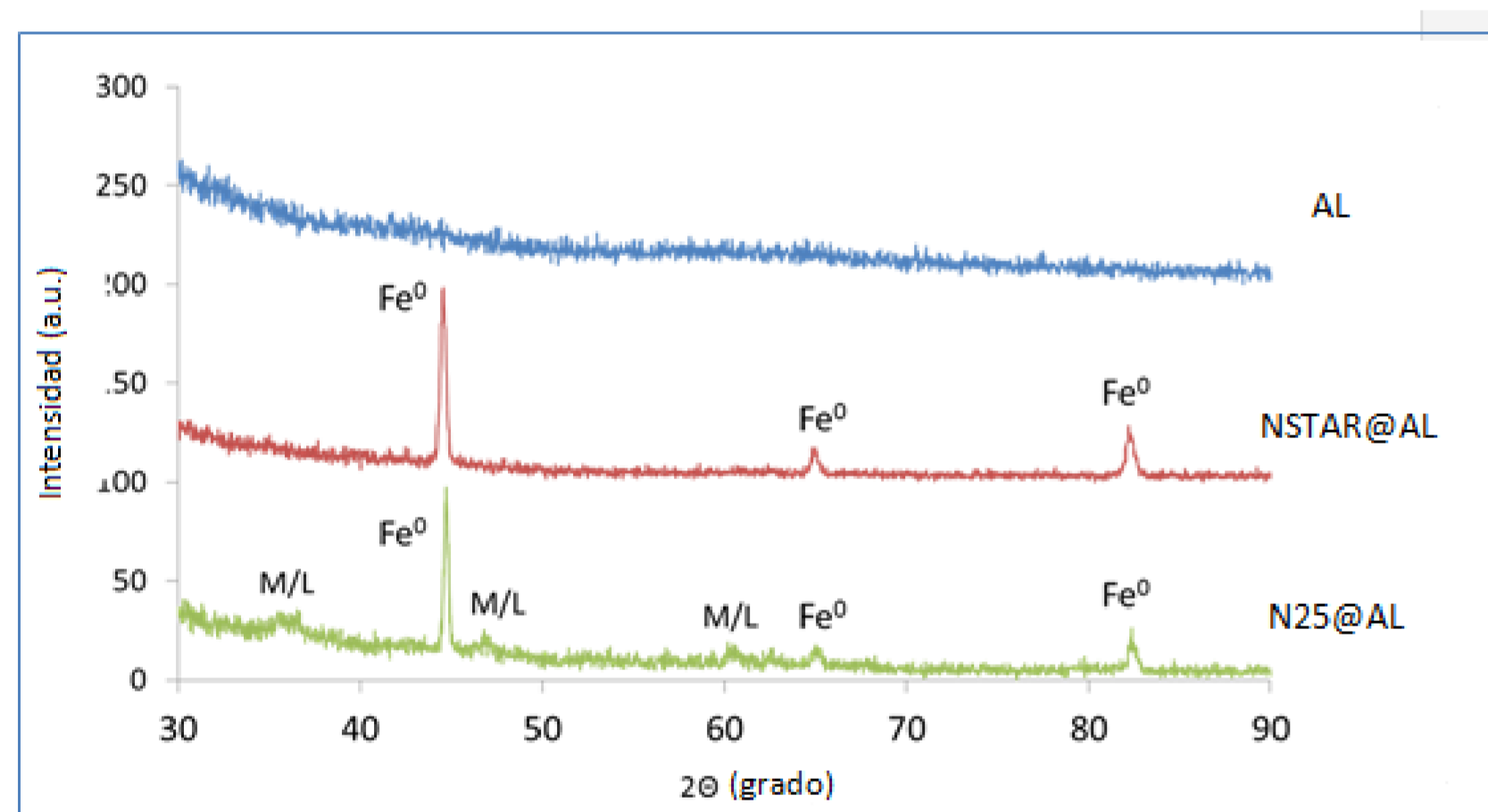


Composición, tamaño de N25 y N25

FeNPs	Composición	Tamaño (nm)
N25	Fe(0) ≥ 65-80 % Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ≤ 20-35 %	50-65
N25	Fe(0) = 80-85 % Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> = 15-20 %	40-65

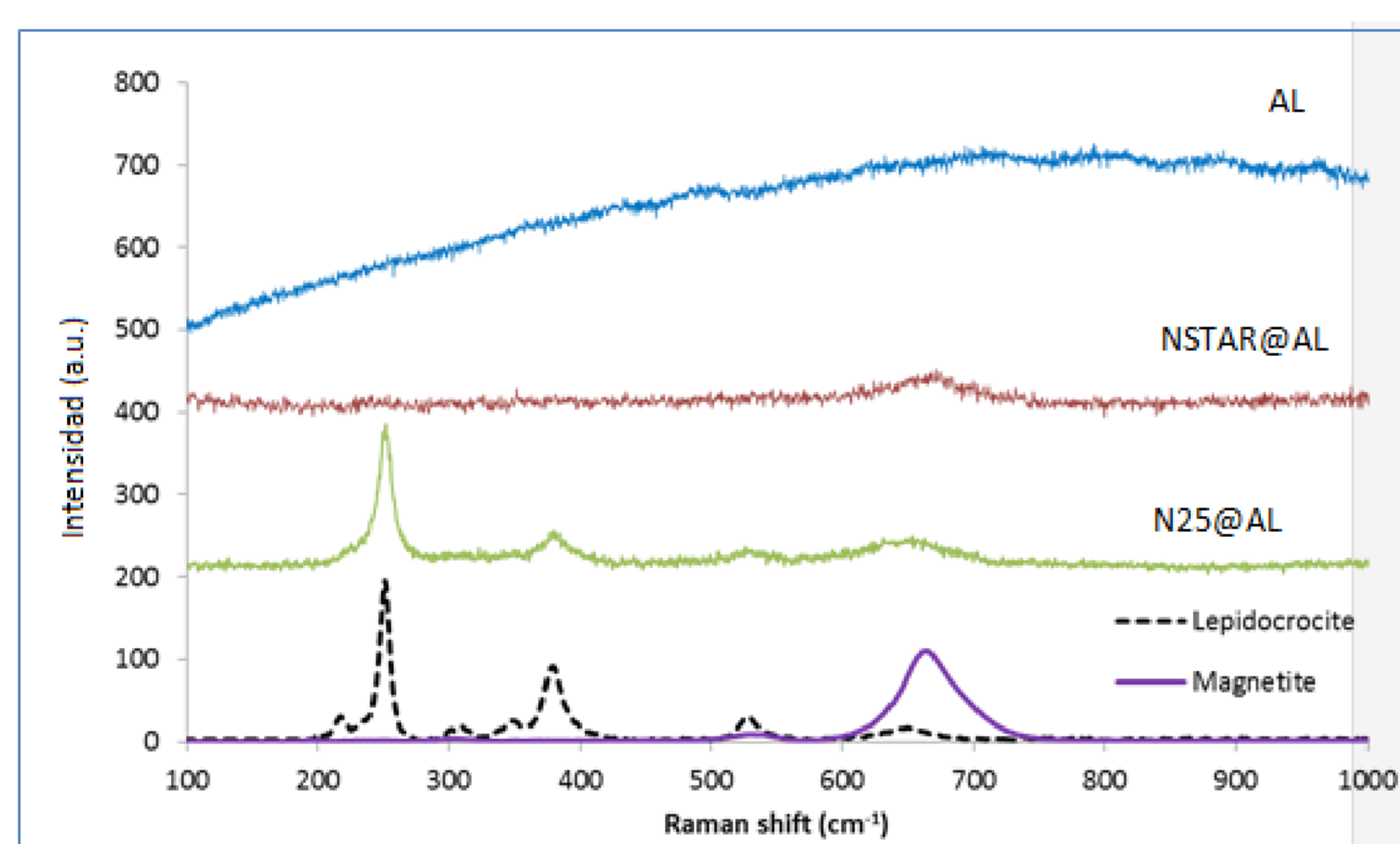
## Resultados

### DRX



DRX de esferas de AL, N25@AL y N25@AL. Fe<sup>0</sup> se utiliza para indicar la fase de hierro cerovalente. L indica la fase de lepidocrocita y M identifica las fases de magnetita/maghemita.

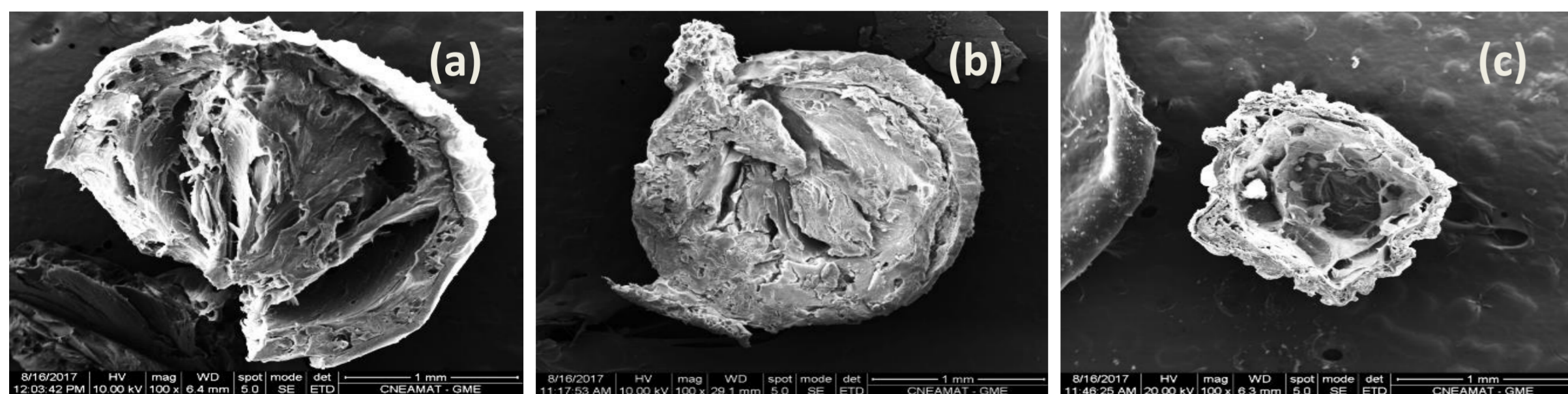
### Raman



Espectros Raman de AL, N25@AL y N25@AL.

- En los espectros DRX, las esferas de AL sin hierro mostraron una estructura amorfa.
- Estos análisis confirmaron que en las N25@AL y N25@AL se conserva Fe<sup>0</sup> como fase principal y presencia de magnetita.
- En los espectros Raman, se evidenció la presencia de lepidocrocita sólo para el caso de N25@AL en comparación con N25@AL.

### SEM



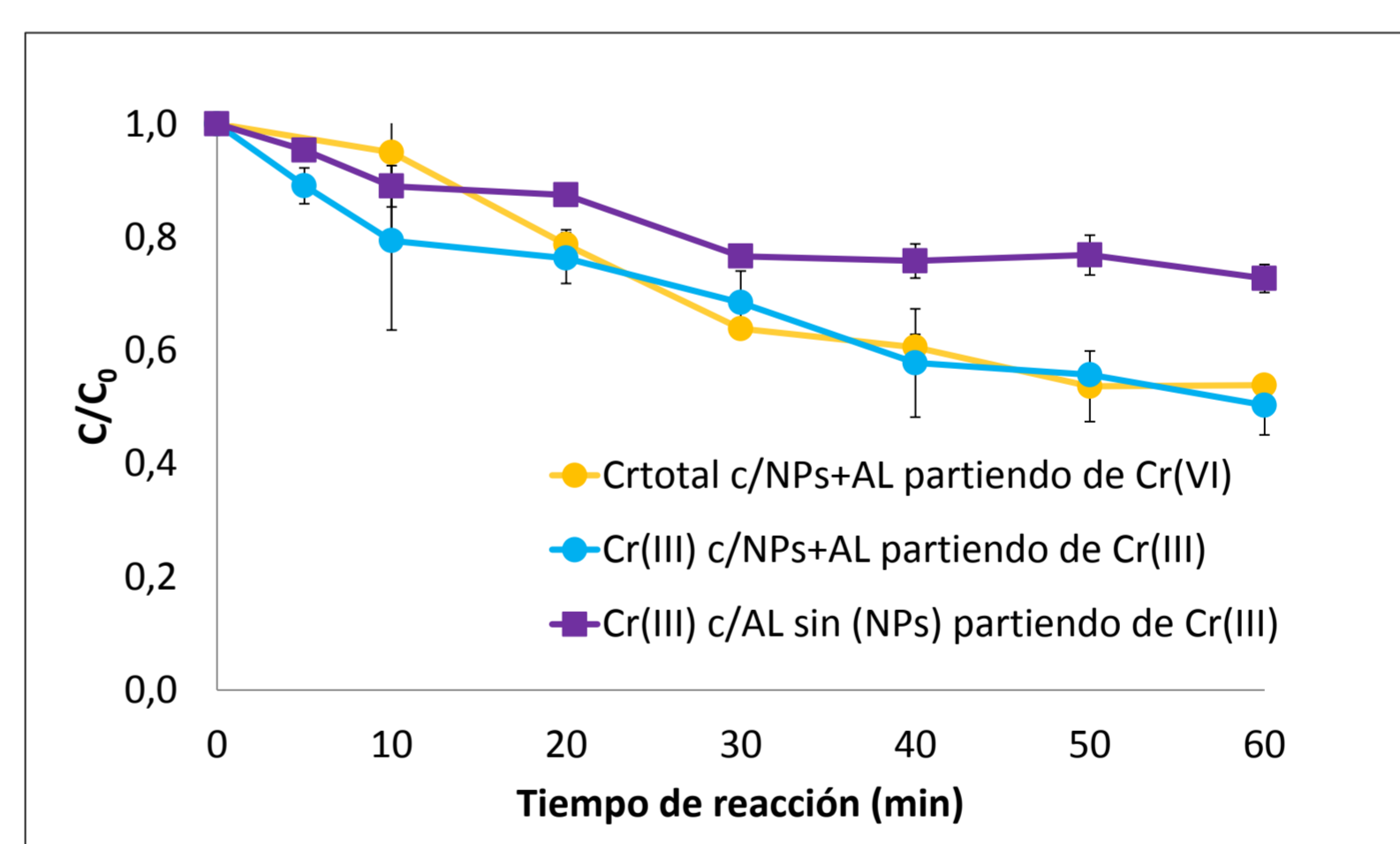
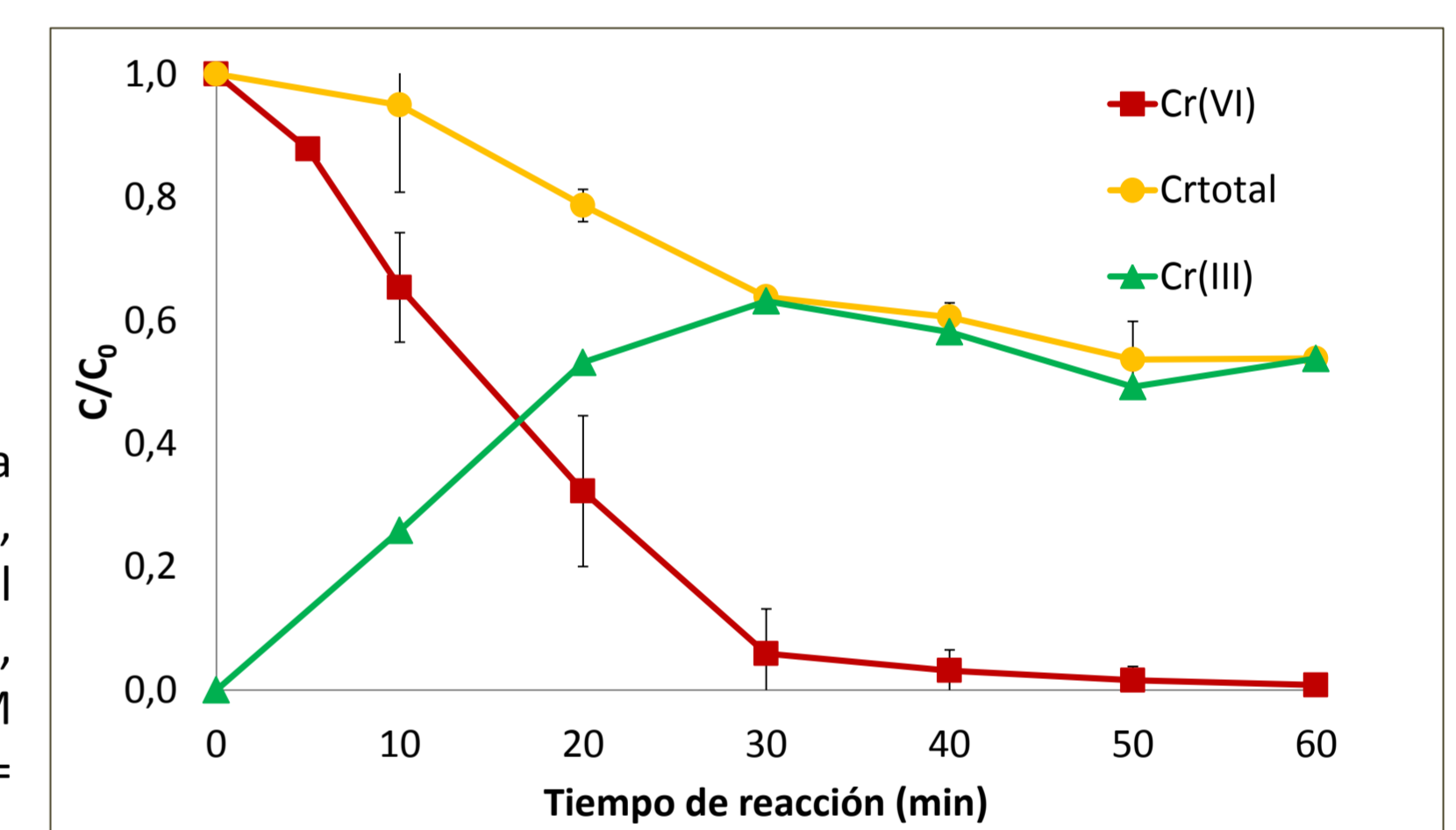
Imágenes SEM de los NCs. (a) AL, (b) N25@AL y (c) N25@AL.

- La imagen (a) muestra la heterogeneidad del tamaño de los poros en las perlas de alginato.
- El análisis por SEM de las esferas sugirió la presencia de agregados micrométricos de las FeNPs.
- Se comprobó que el grado de aglomeración de las nanopartículas depende del tipo de FeNPs empleadas en la síntesis, siendo mayor la aglomeración en el caso de las N25, imágenes (b) y (c).

## Eficiencia de remoción

### Partiendo de Cr(VI)

Evolución de la concentración de Cr(VI), Cr(III) y Cr<sub>total</sub> en función del tiempo. [Cr(VI)]<sub>0</sub> = 64 μM, N25@AL = 1 g, RM (Fe:Cr(VI)) = 55, pH = 3 y T = 25 °C.



### Comparación entre experimentos partiendo de Cr(III) y Cr(VI)

Evolución de la concentración de Cr(III) y Cr<sub>total</sub> en función del tiempo. [Cr(VI)]<sub>0</sub> = 64 μM y [Cr(III)]<sub>0</sub> = 60 μM, AL = 1 g, N25@AL = 1 g, RM (Fe:Cr(VI)) = 55 y RM (Fe:Cr(III)) = 59, pH = 3 y T = 25 °C.

- Partiendo de Cr(VI), se obtuvo una remoción de Cr(VI) del 100% a los 60 min de reacción y se detectó formación de Cr(III), evidenciando un primer paso de reducción de Cr(VI) por reacción con las NPs.
- Partiendo de Cr(III) se obtuvo 45% de remoción en 60 min y se evidenció la adsorción del Cr(III) en AL como fenómeno principal por resultados obtenidos empleando esferas de AL sin NPs.
- En ambos casos (partiendo de Cr(VI) o Cr(III)) se obtuvieron remociones de Cr<sub>total</sub> similares en 1 h de experimento.
- Se observa en los perfiles donde se comparan experimentos partiendo de Cr(III) y Cr(VI), que todo lo que queda en solución como Cr<sub>total</sub> es Cr(III).
- La remoción de Cr(III) con AL (partiendo de Cr(III)), dio una remoción del 27% a los 60 minutos de reacción y eso se debe a la adsorción sobre las esferas de AL.

## Conclusiones

- Los resultados de SEM, mostraron una mejor dispersión de las FeNPs en N25@AL lo que puede atribuirse a una menor aglomeración en el primer paso de la síntesis (N25 es una suspensión que asegura menos aglomeración de las nZVI que las N25).
- Los análisis de DRX y Raman permiten concluir que en la muestra N25@AL están presentes las fases de magnetita y Fe<sup>0</sup> mientras que en la muestra N25@AL están presentes Fe<sup>0</sup>, lepidocrocita y magnetita. Esto se puede explicar por el hecho de que el N25 es muy reactivo.
- Se logró la inmovilización exitosa de FeNPs manteniendo mayoritariamente la fase Fe<sup>0</sup>, lo cual hace que los NCs sean aptos para su uso en el tratamiento de aguas contaminadas.
- Las nanopartículas inmovilizadas conservan su reactividad y eso permitió que la remoción de Cr(VI) sea total.
- La cinética de Cr(III), demuestra que el Cr(VI) es mayormente removido por reducción a Cr(III) en presencia de N25@AL.
- Ambos resultados de Cr<sub>total</sub> (partiendo de Cr(VI) y Cr(III)), corroboran que las nanopartículas N25@AL, actúan con la misma reactividad sea cual fuese la especie de cromo de partida.

### Referencias

[1] A. N. Bezbaruah, S. rajangpan, B. J. Chisholm, E. Khan, J. J. Elorza Bermudez, J. Hazard. Mater., 2009, 166, 1339.