

(a) Departamento de Eficiencia Energética y Biotecnología Ambiental, Centro Atómico Bariloche, Comisión Nacional de Energía Atómica, ARGENTINA (b) Departamento Físicoquímica y Control de la Calidad, Centro Atómico Bariloche, Comisión Nacional de Energía Atómica, ARGENTINA. (c) Instituto de Investigaciones e Ingeniería Ambiental y Escuela de Ciencia y Tecnología, Universidad Nacional de San Martín, ARGENTINA. (d) Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, ARGENTINA
mbprados@conicet.gov.ar

INTRODUCCIÓN

Por otro lado, está documentado que la reducción disimilatoria de Fe(III) en ambientes anóxicos por varios géneros de bacterias conduce a la formación de minerales de Fe(II), como vivianita $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$, siderita FeCO_3 y magnetita Fe_3O_4 .

MATERIALES Y MÉTODOS

1. Biosíntesis y caracterización de Cristales

Se emplearon viales de 50 ml con: 45 ml medio de cultivo DMSZ 579 (dador de electrones y fuente de carbono: acetato de sodio; aceptor de electrones: citrato de Fe(III); este medio contiene fosfatos y carbonatos). 5 ml de cultivo en fase exponencial ($DO_{600nm} = 0,3$ de una comunidad microbiana enriquecida). Previo a la inoculación, se burbujearon los viales con una solución 80:20 de $N_2:CO_2$ para generar una atmosfera anaeróbica. Los viales se cultivaron en una incubadora a 30 °C, por replicado. El control experimental consistió en un vial con inóculo esterilizado por autoclave a 121 °C durante 20 min. La evolución de formación de cristales se realizó por inspección visual a fin de no alterar el proceso. Los precipitados se removieron a **17, 34, 90 y 415 días** y se caracterizaron por microscopía electrónica de barrido (*SEM FEI-INSPECT*), espectroscopia de dispersión de energía de rayos-X (*EDS*) y difracción de rayos X (*DRX*, CuK radiation, Panalytical Empyrean). Los sobrenadantes se caracterizaron por microscopía óptica.

RESULTADOS

1. Biosíntesis de Cristales de /ivianita y Siderita

Se puede observar en la Figura 1 la variación en el color del medio de cultivo al producirse la reducción de Fe(III) a Fe(II) acoplada a la oxidación de acetato, durante la respiración celular de la comunidad bacteriana.



Fig. 1: Viales de biosíntesis de cristales a 17 días. Izquierda: vial control, inoculado con comunidad bacteriana autoclavada. Derecha: vial inoculado con la comunidad activa.

2. Caracterización de Cristales de Vivianita y Siderita

El medio de síntesis contenía fosfatos y carbonatos; y el Fe(III) comenzó a reducirse por la acción de la comunidad bacteriana Fe-reductora. Las bacterias actuaron como “semillas” para inducir el proceso de formación de cristales que fueron identificados como cristales de vivianita y siderita de acuerdo a la caracterización mostrada en la Figura 2.

3. Remoción de Cr(VI) empleando Cristales de Vivianita y Siderita

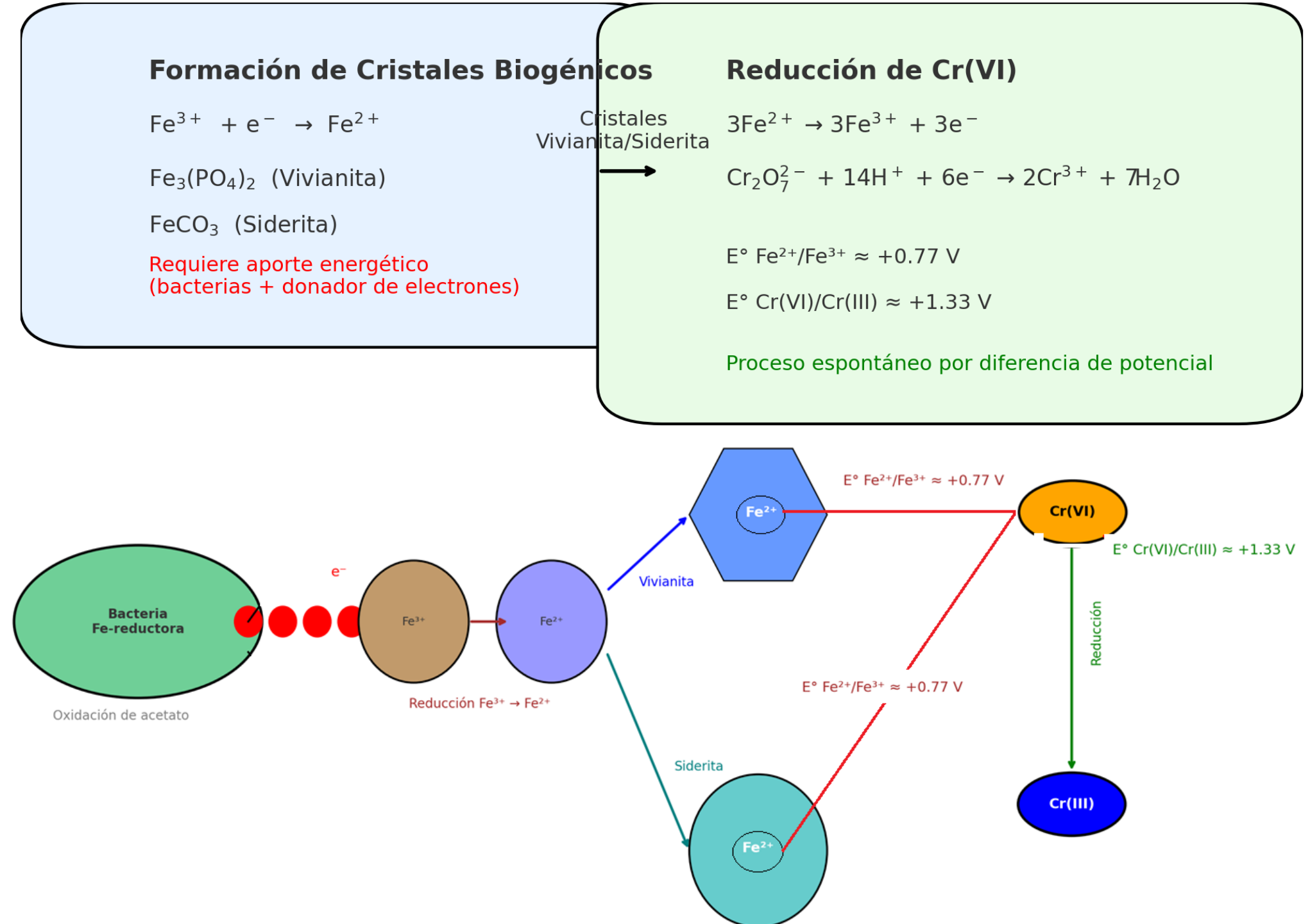
Debido a la diferencia de potenciales redox del Fe(II) presente en la estructura cristalina y del Cr(VI) en solución, se indujo la reducción espontánea de este último. Se puede observar en la Figura 3 se observa que, a los 5 días de ensayo, la concentración de Cr(VI) fue inferior al límite de detección de la técnica y solo 3,32 mg/L permanecían en la solución como Cr(III), según lo estimado por la determinación de Cr total. Esto indica que una fracción del Cr se incorporó en la estructura cristalina. Resultados no presentados, obtenidos al ensayar con cristales de 34 días previamente secados y luego resuspendidos, indicaron que la reducción de Cr(VI) también fue completa. En este caso, parte del Fe de la estructura cristalina se redisolvió y la concentración de Cr total resultó inferior a 20 mg/L, lo que evidencia la incorporación del Cr en la estructura mineral. Adicionalmente, en la Figura 3B se muestra que la reducción de 10 mg/L de Cr(VI) en cristales de 415 días fue completa: la concentración quedó por debajo del límite de detección y la concentración de Cr total fue de 3,40 mg/L. El difractograma de rayos X evidenció la presencia de CrPO_4 .

CONCLUSIONES

Los cristales biogénicos de Fe(II) (vivianita y siderita), obtenidos a partir de comunidades microbianas del río Reconquista, demostraron capacidad para remover Cr(VI) en condiciones acuosas. La reducción de Cr(VI) a Cr(III) fue completa en diferentes tiempos de síntesis de los cristales, con incorporación parcial del cromo en la estructura mineral. El análisis por DRX evidenció la formación de CrPO_4 , confirmando la inmovilización del contaminante en fase sólida. Estos resultados resaltan el potencial de los cristales biogénicos como una estrategia innovadora y de bajo costo para la remediación ambiental de aguas contaminadas con Cr(VI).

OBJETIVO

Evaluar la aplicación de cristales biogénicos de Fe(II), sintetizados por una comunidad microbiana enriquecida a partir de sedimentos del río Reconquista (Buenos Aires, Argentina), para la remoción de Cr(VI) en aguas contaminadas.



2. Remoción de Cr (VI) empleando cristales biogénicos

Se emplearon los viales con cristales biogénicos a 34 y 415 días, detallados anteriormente. A los mismos se les añadió Cr(VI) como $K_2Cr_2O_7$ en diferentes concentraciones: 10, 20 y 100 mg/L. En ningún momento del ensayo se removieron los cristales del medio de síntesis. Se tomaron muestras del sobrenadante a $t = 0$ horas, $t = 6$ horas y $t = 5$ días. Se determinó la concentración de Cr(VI) mediante técnica colorimétrica estandarizada, la concentración de cromo total en solución se determinó mediante espectroscopía de absorción atómica (Perkin-Elmer Analyst200) y la concentración de Fe(II) en solución mediante técnica colorimétrica estandarizada. Finalmente, a los 5 días de ensayo se removieron los cristales y se caracterizaron nuevamente.

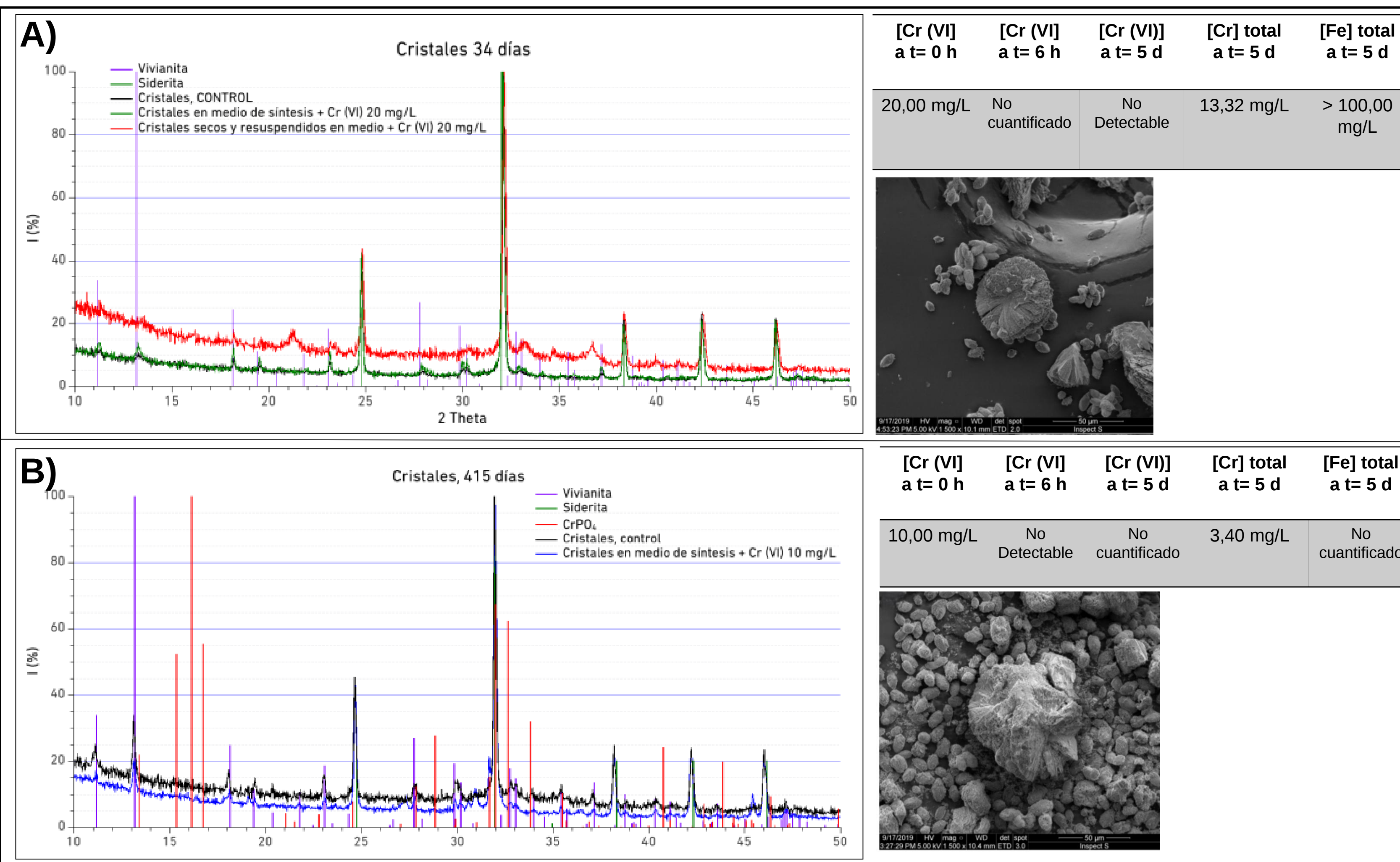
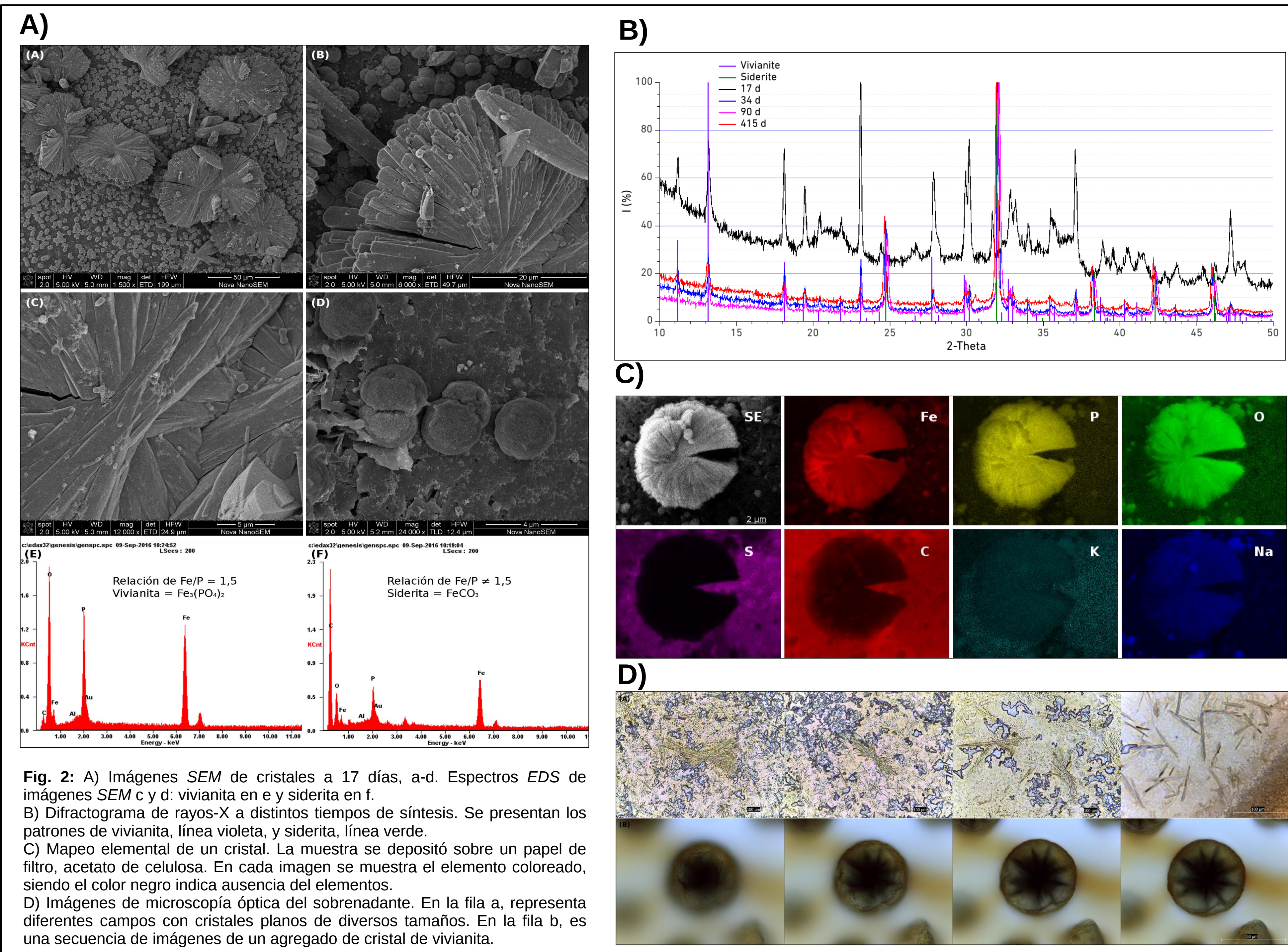


Fig. 3: A) Cristales con tiempo de síntesis de 34 días con 20 mg/L de Cr (VI). Se presenta difractograma de rayos-X, línea color verde, con patrones de vivianita y siderita. En línea color negra se presenta los cristales control, sin Cr (VI). Imágenes SEM de cristales a $t = 5$ días. Concentración de Cr (VI), Cr total y Fe total en mg/L a tiempo indicado. En los sobrenadantes de los viales con los cristales biogénicos. La síntesis de cristales se realizó a pH 7 en presencia de 3,12 g/L de Fe(II). B) Se presenta la misma caracterización que en la indicada en A) en cristales con tiempo de síntesis de 415 días con 10 mg/L de Cr (VI).

REFERENCIAS

- [1] J. A. K. F. Fredrickson y col. «Biogenic iron mineralization accompanying the dissimilatory reduction of hydrous ferric oxide by a groundwater bacterium». *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62.19 (1998), págs. 3239-3257.
- [2] D. R. Lovley y col. «Dissimilatory Fe(III) and Mn(IV) reduction». *Advances in Microbial Physiology* 49. September (2004), págs. 219-286.
- [3] E. W. Rice, R. B. Baird, A. D. Eaton. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 20th. American Public Health Association / American Water Works Association, Water Environment Federation, 1999.
- [3] S. Bae y col. «Molecular identification of Cr (VI) removal mechanism on vivianite surface». *Environmental Science and Technology* 52.18 (2018) págs. 10647-10656.