



LA MOVILIZACIÓN DE LOS ÓXIDOS DE HIERRO Y DE CROMO: UNA MEZCOLANZA DE QUÍMICA, BIOLOGÍA Y GEOLOGÍA*

Miguel A. Blesa

Instituto de Investigación e Ingeniería Ambiental, Universidad Nacional de San Martín. Email: miblesa7@gmail.com

*Trabajo presentado por M. A. Blesa en oportunidad de su incorporación como Académico Titular de la ANCFN (20 de octubre de 2020) (<https://www.youtube.com/watch?v=dvIdBetebo0>)

Palabras clave

Ciclo biogeoquímico
del hierro
Descontaminación
de superficies
metálicas
Síntesis suave de
materiales

Resumen Tanto el hierro como el cromo forman en medios acuosos iones en estado de oxidación 2+, 3+ y 6+; la oxidación del Cr(III) es más fácil y su reducción es más difícil en comparación con el hierro(III). La tendencia a la hidrólisis aumenta en ambos elementos al aumentar el estado de oxidación. Asociada a esta propiedad, la solubilidad de las correspondientes sales también varía apreciablemente: las sales de Fe^{2+} y Cr^{2+} son muy solubles, y también lo son los ferratos y cromatos; en cambio tanto Fe^{3+} como Cr^{3+} forman en agua precipitados insolubles, excepto en medios apreciablemente ácidos. Una forma adicional bien conocida de aumentar la solubilidad de las sales de hierro(III) –y de cualquier metal– es la complejación con ligandos adecuados. El hierro pertenece al grupo que tiene especial afinidad por los ligandos que tienen grupos carboxilato –los ácidos policarboxílicos en general y también los derivados del catecol. Estas simples consideraciones químicas fueron la base del desarrollo de procesos de descontaminación de superficies metálicas de instalaciones nucleares; también juegan un rol central en la bioquímica del hierro, y en su ciclo biogeoquímico. En el caso del cromo, estos conceptos definen su comportamiento como contaminante de aguas naturales. Estos aspectos muestran la fuerte interrelación de las ciencias químicas, biológicas y geológicas, así como su impacto en las ciencias ambientales.

Keywords

Iron biogeochemical cycle
Decontamination of metal surfaces
Soft synthesis of materials

Abstract The mobilization of iron and chromium oxides: a mixture of chemistry, biology, and geology.

Both iron and chromium in aqueous media form ions in oxidation states 2+, 3+ and 6+; oxidation of Cr(III) is easier than that of Fe(III), whilst its reduction is more difficult. Hydrolysis becomes more important in both elements as the oxidation state increases. Linked to this property, solubility of the salts varies appreciably: Fe²⁺ and Cr²⁺ salts are very soluble, and the same is true for ferrate(VI) and chromate(VI). On the other hand, Fe³⁺ and Cr³⁺ form in water insoluble precipitates except in rather acidic media. An additional way to increase the solubility of the Fe(III) and Cr(III) salts is through complexation with adequate ligands. Iron belongs to the group of metals exhibiting special affinity for ligands containing carboxylate groups – polycarboxylic acids, and also catechol derivatives. These simple ideas were the basis for the development of chemical decontamination processes of metal surface in nuclear facilities. They also play a key role in the behavior of iron in biological systems and in its global biogeochemical cycle. In the case of chromium, these concepts define its behavior as a contaminant in water bodies. A strong link is therefore established between chemistry, biology and geology, and also on environmental sciences.

1. Introducción

La Química, la Ciencia Central según algún libro de texto, sigue teniendo una centralidad muy notable, proveyendo herramientas para otras ciencias, con lo que aparece muy entremezclada con la Física, la Biología y la Geología. Esa mezcla aparece en especial en los ámbitos que son a mi modo de ver las verdaderas fronteras actuales del conocimiento, y también las fronteras de las nuevas tecnologías. Es así que la Química está fuertemente asociada con la Física en el desarrollo de nuevos materiales, en especial nanomateriales, está fuertemente asociada con la Geología en la comprensión del Ciclos Biogeoquímicos (y muchos otros temas), y, lógicamente, está fuertemente asociada con la Biología en todas las ramas de la Biología Molecular.

¿Hay algo interesante en el hierro, elemento que el hombre ha venido manipulando desde hace 3.200 años o más? Comenzaré mostrando cómo las más elementales de las propiedades químicas del hierro en medios acuosos juegan un papel importante en el comportamiento global del planeta y en la propia química de la vida. Después describiré un proyecto tecnológico que ilustra los mismos aspectos de la química del hierro. La mayoría de la información relevada es bastante antigua, pero su tratamiento conjunto demuestra la ubicuidad –en el ambiente, en la biología y en la tecnología– de

los mecanismos de óxido-reducción, ácido-base, de complejación y de disolución-precipitación de los compuestos de hierro. Trataré de mostrar que el delicado balance de estos procesos está presente mucho más de lo que parece a simple vista en el funcionamiento del planeta y de la vida. Y, por supuesto, en la tecnología.

2. La visión de los químicos inorgánicos del comportamiento del hierro en agua

Se suele resumir el comportamiento del hierro en agua con el correspondiente diagrama de Pourbaix, o diagrama E_H/pH . Estos diagramas muestran las zonas de prevalencia (campos de estabilidad) de las distintas especies químicas en el plano definido por el pH y por potencial redox de la solución (Fig. 1).

Interesa especialmente el campo de estabilidad del óxido férrico sólido. Se ve en la Fig. 1 que su solubilidad es una fuerte función del pH y del potencial redox. Excepto en soluciones muy ácidas o en potenciales muy altos, predominan los óxidos sólidos: la solubilidad es muy baja. Las flechas señalan las formas de desestabilizar termodinámicamente a los óxidos: la disolución oxidativa (flecha negra), la disolución ácida (flecha azul) y la disolución reductiva (flecha roja).

Una forma adicional bien conocida de aumentar la solubilidad de las sales de hierro(III) –y de cualquier metal- es la complejación con ligandos adecuados. El hierro pertenece al grupo que tiene especial afinidad por los ligandos que tienen grupos carboxilato –los ácidos policarboxílicos en general y también los derivados del catecol. Los geólogos y químicos que estudian aguas naturales están bien familiarizados con los diagramas de Pourbaix modificados por la presencia de complejantes.

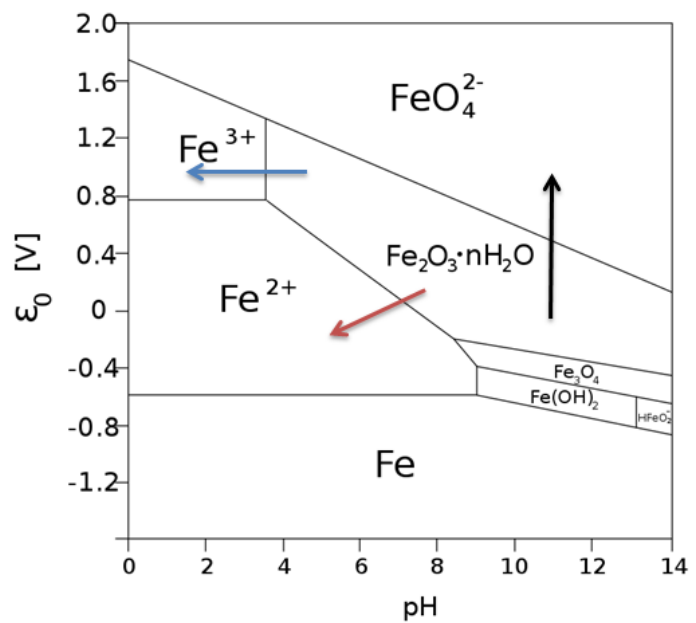


Fig. 1. Diagrama de Pourbaix para el hierro, con $[Fe] = 1 M$. De: Western Oregon University (<https://people.wou.edu/~courtna/ch412/pourbaix.htm>)

Muestro un ejemplo de cómo se distribuye las distintas especies de hierro(III) disuelto en presencia de un ácido dicarboxílico, en este caso el ácido propiliminodiacético, en función del pH (Fig. 2). Puede apreciarse que por encima de pH 3 la fracción del hierro disuelto como Fe^{3+} es muy pequeña.

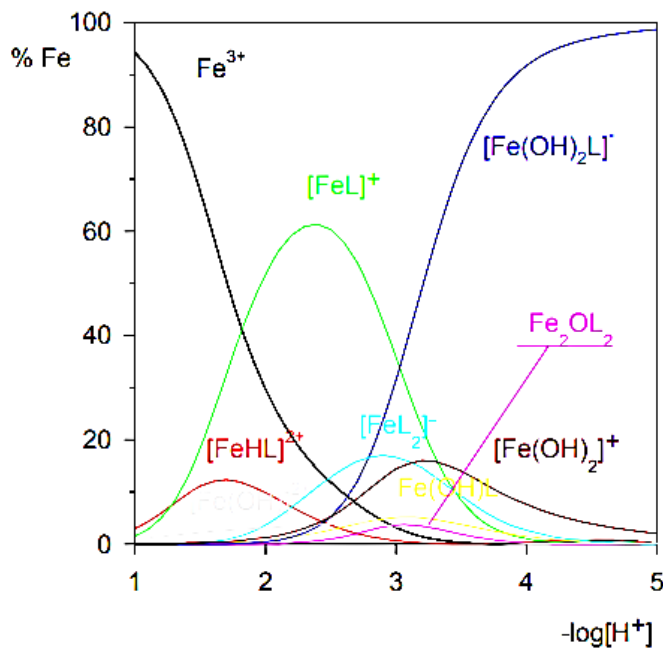


Fig. 2. Especiación de Fe(III) en soluciones equimolares de PIDA y Fe(III), $2 \times 10^{-3} M$. De: Sánchez Suárez (1996).

Toda esta descripción es una descripción termodinámica, que describe los procesos factibles, pero no entra en el tema de la velocidad del proceso de disolución (o a la inversa, de precipitación). Los químicos saben muy bien que el hierro(II) es mucho más lábil que el hierro(III): puede romper las uniones químicas con los átomos que lo rodean mucho más rápidamente, y así formar nuevas uniones. Es fácil disolver un óxido ferroso, pero mucho más trabajoso es disolver un óxido férrico, especialmente si es bien cristalino. Podemos colocar a ese óxido en condiciones en las que debería disolverse, pero la velocidad del proceso sería tan baja que no ocurriría nada.

Todo esto, de libro de texto elemental, tiene fuertes implicancias en Bioquímica, en Geoquímica y en Tecnología Nuclear, como veremos a continuación.

3. El ciclo global del hierro: *eppur si muove*

Pocos elementos químicos son más conocidos que el hierro. El hombre los sintetizó en estado elemental y a partir de allí fabricó todas las aleaciones que son en buena medida la base de muchas de sus ingenios.

En la naturaleza el hierro está presente esencialmente como sulfuros y como óxidos -la hematita, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ que tiene el hierro en estado de oxidación 3+, y la magnetita, Fe_3O_4 que tiene el hierro en dos estados de oxidación, 3+ y 2+. El hierro elemental -metálico- es una rareza, fruto de meteoritos como el del Campo del Cielo, o como producto de la laboriosidad humana. Algunas de las primeras armas hechas de hierro emplearon hierro meteórico, mucho antes de lo que hemos dado en llamar la Edad de Hierro, allá en los finales de la prehistoria. En este trabajo hablaremos esencialmente de los óxidos de hierro y de las transformaciones que sufre en soluciones acuosas. Como todo elemento químico, el hierro no se crea ni se destruye, pero cambia de forma y se mueve en el ambiente en un ciclo cerrado, el ciclo biogeoquímico del hierro. La Fig. 3 muestra el ciclo global del hierro.

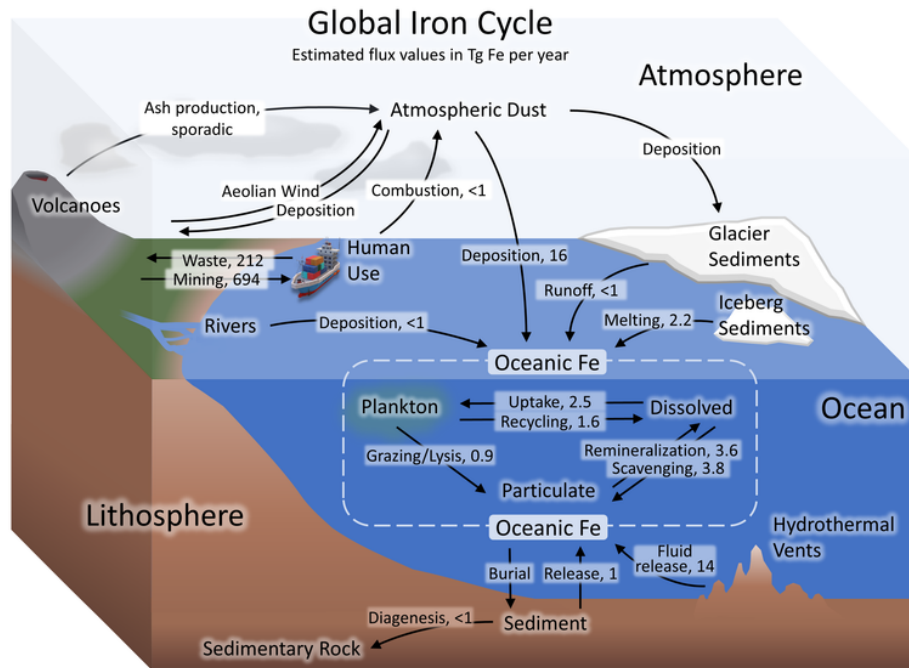


Fig. 3. Ciclo biogeoquímico global del hierro. De: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Iron_cycle7.png.

Si centramos la mirada en el agua del mar abierto, vemos que la fuente principal de hierro, del orden de 20 Tg por año ($1 \text{ Tg} = 10^{12} \text{ g}$) es el depósito de polvos atmosféricos con óxidos de hierro(III). También hay un aporte importante de sales ferrosas disueltas que llegan desde los venteos hidrotermales. El rectángulo en el mar describe la actividad biológica. Allí es central el proceso de disolución de los óxidos de hierro(III), proceso en el cual intervienen sustancias biológicas complejantes, que son capaces de atrapar los bajísimos niveles de hierro(III) disueltos en equilibrio con los óxidos. Estas sustancias son los sideróforos, descritos más adelante. También los procesos de reducción a hierro(II) favorecen la disolución; estos procesos de disolución reductiva son especialmente importantes. Finalmente, la reprecipitación y entierro provee el camino de eliminación del hierro que llega desde la atmósfera. El sumidero principal es la incorporación de hierro a los sedimentos.

En el mar abierto, las concentraciones de hierro disuelto en el agua son minúsculas. En la actualidad, los valores son inferiores a 1 nanomol por kg en aguas profundas, y tan bajo como 0,07 nanomoles por kg en superficie. Se visualiza pues un ciclo en superficie: la actividad biológica captura el escaso hierro disponible, lo usa, y sus detritos después lo transportan hacia aguas profundas. El tiempo de residencia del hierro disuelto en el mar es del orden de 100 años.

La productividad primaria de los organismos fotosintéticos en los océanos está limitada por la biodisponibilidad de hierro, y eso a su vez limita la capacidad del océano de absorción de dióxido de carbono atmosférico, proceso que podría ser el principal sumidero del exceso de CO₂ atmosférico de origen antrópico.

El oxígeno atmosférico, originado por la fotosíntesis es el que determina que el hierro accesible en la llamada zona crítica sea hierro(III), en forma de sólidos muy poco solubles.

La Fig. 3 es una foto de la situación actual, pero no siempre la situación fue así. La Fig. 4 muestra el árbol de la vida, la forma en la cual las especies fueron apareciendo, aumentando gradualmente la complejidad de la urdimbre de seres vivos.

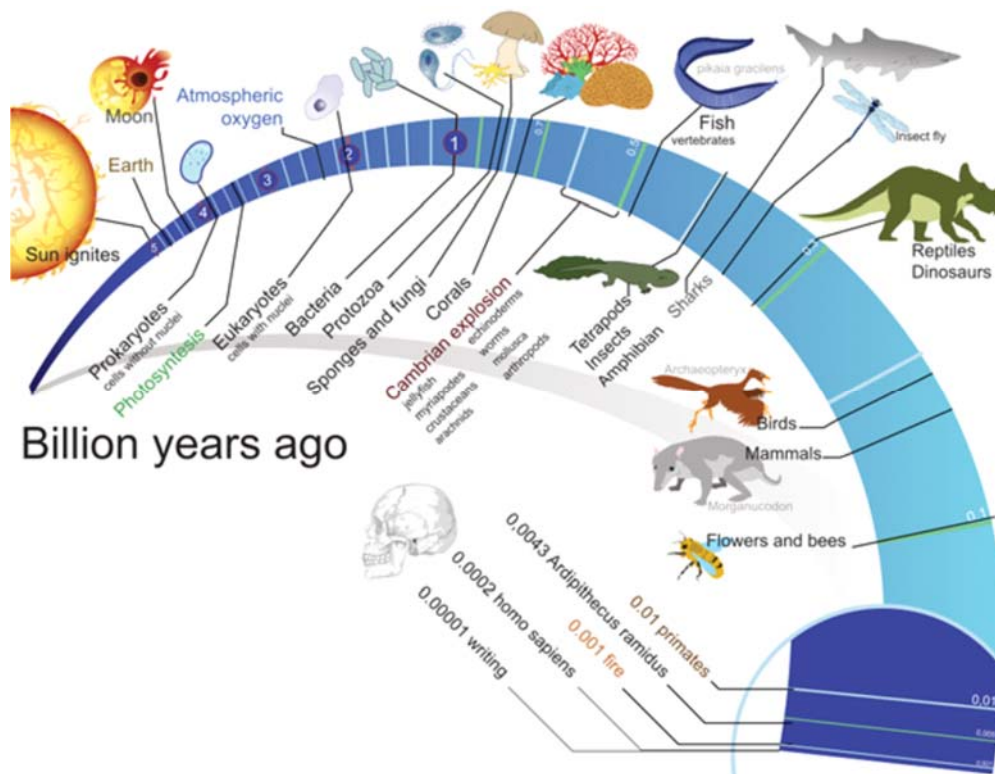


Fig. 4. El árbol de la vida. El oxígeno atmosférico apareció hace unos 2400 millones de años. De NASA (<https://trs.jpl.nasa.gov/bitstream/handle/2014/49495/CL%2318-1948.pdf?sequence=1&isAllowed=y>).

Allí está marcada la aparición de oxígeno. Hace unos 2.400 millones de años tuvo lugar la Gran Oxidación –la liberación de oxígeno fotosintético a la atmósfera. La Fig. 5 muestra la evolución de los niveles de oxígeno en la atmósfera.

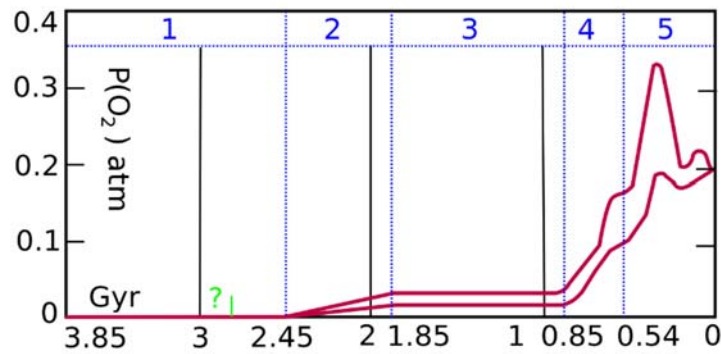


Fig. 5. Evolución de los niveles de oxígeno en la atmósfera. De: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Evolution_Of_Atmosferic_Oxygen.svg, con datos originales de Holland (2006)

La formación temprana de oxígeno fotosintético no se tradujo en un incremento inmediato de los niveles atmosféricos: había, especialmente en el agua de mar y en los sedimentos muchas sustancias químicas capaces de reaccionar con el oxígeno que estaban generando las bacterias, entre ellas las sales ferrosas. De allí la etapa 3, que duró casi 1000 millones de años y durante la cual los niveles de oxígeno en la atmósfera fueron muy bajos. Recién cuando prácticamente todas las sustancias capaces de reaccionar con el oxígeno, entre ellas el hierro disponible había sido oxidado –y precipitado– se comenzó a acumular el oxígeno en la atmósfera –es la etapa 4.

En la actualidad, los organismos biológicos poseen sofisticados sistemas para proteger a sus sistemas de la toxicidad que tiene el oxígeno. Lo interesante es que durante la transición, las sales ferrosas debieron jugar un papel importante en la destrucción del oxígeno y protegían así a las bacterias. Decía Preston Cloud (1968):



Fig. 6. Banded iron formation en el Karijini National Park (Australia). De: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Banded_iron_formation_Dales_Gorge.jpg.

Nevertheless, oxygen-releasing photosynthesizers did arise, and when they did they would have faced the problem of disposing of oxygen in such a way as not to burn themselves up. Unless advanced oxygen- and peroxidemediating enzymes, therefore, arose simultaneously with, or preceded, the origin of oxygen-releasing green-plant photosynthesizers, such organisms would probably have been dependent on an associated oxygen acceptor in the physical environment. The abundance of hematitic banded iron formation (BIF in Fig. 1) among sediments deposited between about 3 and 1.8 to 2 aeons ago suggests that the available oxygen acceptor may have been the ferrous ion.

Las *banded iron formations* (ver Fig. 6) son formaciones de bandas alternadas de rocas sedimentarias, con capas ricas en hierro y capas con poco hierro que proveen un excelente ejemplo del juego de reacciones redox y de precipitación/disolución que moldean el ciclo global del hierro.

Más adelante hablaremos un poco de la formación de diversos óxidos de hierro desde soluciones acuosas por procedimientos controlados. En el caso de las BIFs nos encontramos con la formación de magnetita (Fe_3O_4), un óxido que incorpora iones ferroso y férrico en su estructura de espinela. La Fig. 7 (Johnson et al., 2008) muestra los procesos que dan origen a la magnetita (y también a la siderita, carbonato ferroso). La herramienta esencial para proponer este esquema es la medición de las abundancias isotópicas de ^{56}Fe .

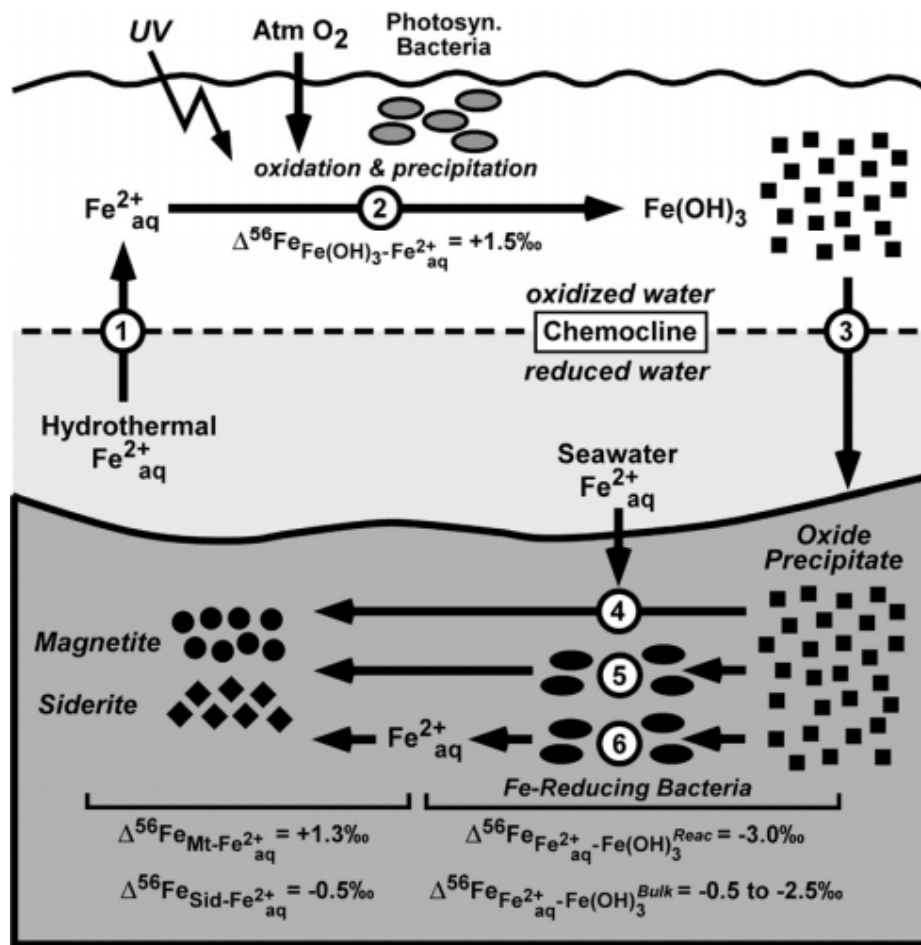


Fig. 7. Procesos involucrados en la formación de la magnetita y la siderita que dan origen a las BIFs. De: Johnson et al. (2008).

4. El papel del hierro en sistemas biológicos

El hierro es un nutriente esencial para todas las bacterias presentes en el agua de mar. Antes de la gran oxidación, había amplia disponibilidad de sales ferrosas, que por lo tanto no limitaban el crecimiento bacteriano. No es esa la situación actual. Los bajísimos niveles de hierro disuelto obligan a las bacterias autótrofas y heterótrofas a buscarlo mediante dos mecanismos: desarrollan procesos para disolver los óxidos de hierro(III), reduciéndolo a hierro(II) soluble, o recurren a sideróforos, que son normalmente péptidos, capaces de complejar al hierro(III) con afinidades extremadamente altas. Por ejemplo, el agente secuestrante típico de metales usado por el hombre es el ácido etilendiaminotetraacético (EDTA); por eso hasta se lo llamó *secuestrane*. La constante de estabilidad del anión tetranegativo del EDTA por el $\text{Fe}(\text{III})$ es del orden de 10^{24} . Eso significa que una solución que contenga por litro 1 micromol de Fe^{3+} y 1 micromol de EDTA^{4-} , dejaría solo 10^{-15} M de Fe^{3+} libre. El pH afecta crucialmente tanto el estado de protonación del EDTA como la hidrólisis del hierro(III), pero aun así la afinidad se mantiene elevada en un

amplio intervalo de pH, como se mostró en la Fig. 2. Las constantes de estabilidad de algunos sideróforos pueden llegar a superar el valor de 10^{50} , y sus constantes de afinidad aparentes en las condiciones del agua de mar o de los fluidos corporales son del orden de 10^{11} o de 10^{13} , valores más que adecuados para poder secuestrar el hierro(III) de las partículas de óxidos suspendidas. La fracción de hierro no complejado es en esas condiciones entre 1% y 0,01% del total del hierro disuelto.

En los fluidos biológicos, como en el agua de mar, los niveles de hierro libre disuelto son extremadamente bajos. Esquemáticamente, el hierro se mueve en el organismo humano como se muestra en la Fig. 8.

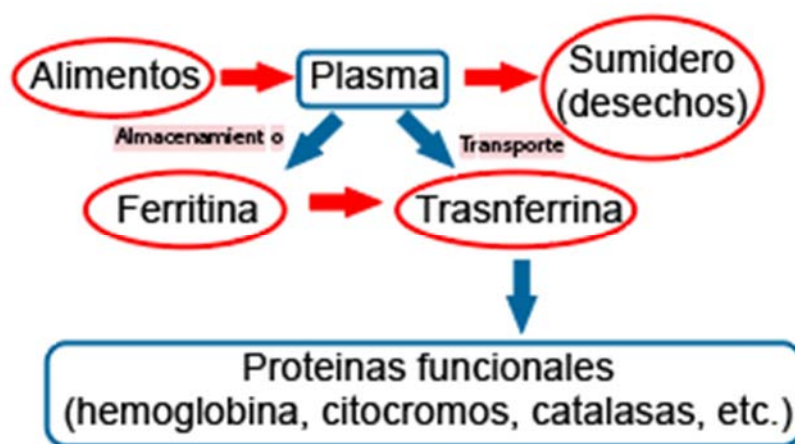


Fig. 8. La ruta del hierro en los seres humanos.

El juego Fe(II)/Fe(III) es importante en todas las flechas, como lo es también en la funcionalidad de hemoglobina, citocromo. Más adelante haremos una breve mención de algunas proteínas funcionales, pero este artículo está más centrado en el papel que juega la química redox, de complejación y de precipitación /disolución en el transporte y almacenamiento del hierro.

El almacenamiento de hierro se hace en la ferritina, compuesta por una proteína (la apoferritina, Fig. 9) que recubre un núcleo de ferrihidrita o de un fosfato básico de hierro, altamente insoluble. Aquí también se juega con la cupla Fe(III)/Fe(II): la apoferritina toma Fe(II) del fluido, y lo almacena como ferrihidrita, que es un óxido férrico hidratado poco cristalino. La liberación sigue el camino inverso.

La biosíntesis de heme se realiza insertando Fe(II) en el centro del macrociclo característico de este grupo. Para ello la enzima ferroquelatasa toma Fe(II) y lo inserta en los anillos distorsionados del heme. Necesita pues

disponer de Fe(II), cuyo origen último es la reducción de Fe(III) (Leeper, 1985).

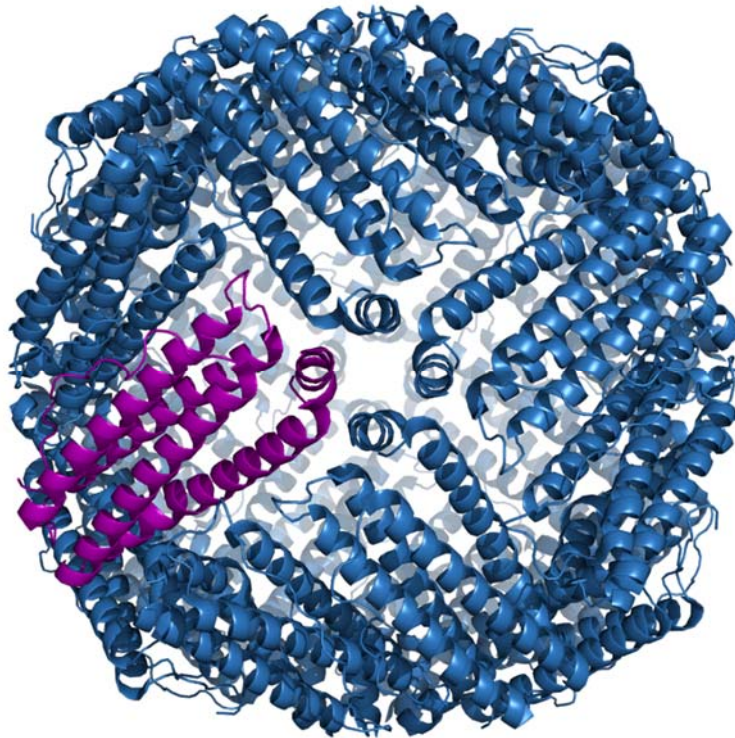
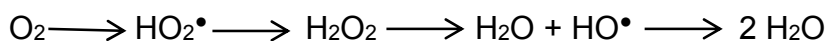


Fig. 9. Apoferritina de ratón (rMoLF). De Granier et al. (2003), reproducido de <https://en.wikipedia.org/wiki/Ferritin#/media/File:Ferritin.png>.

Las estrategias de las plantas para tomar hierro del suelo desde sus óxidos insolubles de estado de oxidación 3+ son similares: usan sideróforos, que permiten el pasaje a través de la membrana de la raíz de Fe(III) complejoado (es el caso de maíz, avena y cebada), o reduce el Fe(III) a Fe(II) en el exterior de la raíz. usando reductores orgánicos fuertes y con intervención de la enzima Fe(III)-reductasa, presente en la membrana de la raíz; en este caso es el Fe(II) el que atraviesa la membrana de la raíz (como en la arveja y el tomate) (Connolly y Guinot 1998).

5. La cupla Fe(III)/Fe(II), la respiración y las especies reactivas de oxígeno (ROS)

La cadena de eventos de reducción del oxígeno durante la respiración, por agregado secuencial de un electrón y un protón (e^- , H^+) es la siguiente:

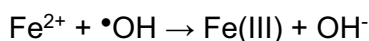
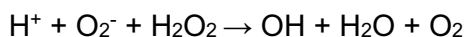
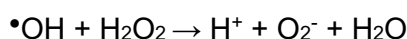
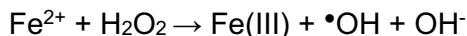


Se generan pues como intermediarios especies que son mucho más reactivas que el oxígeno en su estado fundamental (triplete).

Los organismos biológicos poseen sofisticados sistemas de regulación de estas reacciones, de manera de ejecutarlas eficientemente cuando son necesarias, y al mismo tiempo brindar protección a su material sensible a esas especies (como proteínas, ADN y lípidos). Esos sistemas son enzimáticos y no enzimáticos, e involucran centralmente a los citocromos. Escapa totalmente a este trabajo la descripción de los numerosos citocromos y de sus funciones. Recalcamos solamente que en todos ellos la cupla Fe(III)/Fe(II) interviene en la transferencia electrónica. Para una descripción de los citocromos desde la óptica de la Química Inorgánica, puede consultarse a Baran (1995).

Mencionaremos al pasar una de las enzimas involucradas en estas reacciones, la bien conocida catalasa, que cataliza en forma muy eficiente la descomposición del agua oxigenada, evitando que ésta se acumule. La catalasa está constituida por cuatro subunidades que contienen grupos heme. En este caso sin embargo la cupla involucrada es Fe(IV)/Fe(III).

La relevancia del ciclo redox Fe(III)/Fe(II) en la generación y en control de las especies altamente oxidantes del oxígeno, como radical hidróxido, hidroperóxido, agua oxigenada, etc. es puesta en evidencia por el ciclo de Haber-Weiss y los procesos de Fenton y de foto-Fenton.



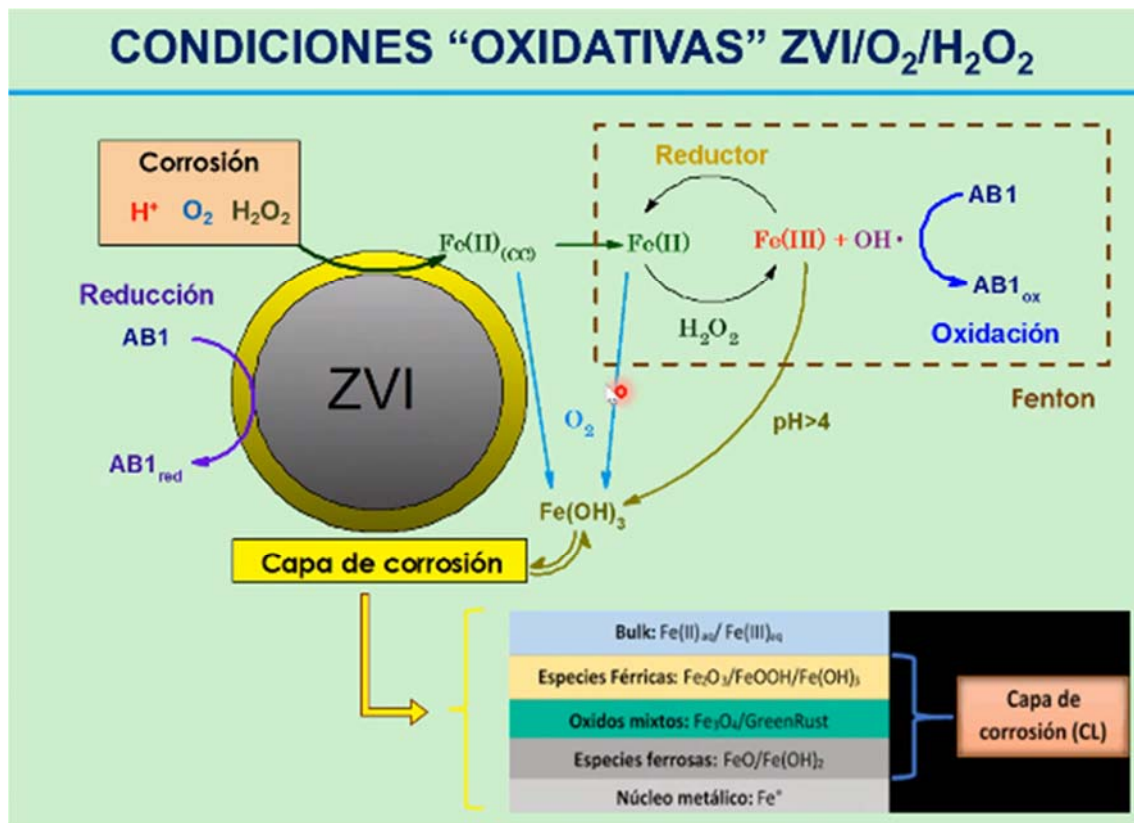


Fig. 10. Las reacciones que tienen lugar al introducir partículas de hierro en soluciones con contaminantes orgánicos. De: García Einschlag (2020).

Al margen de su importancia en sistemas biológicos, estos ciclos están involucrados en varias tecnologías de remoción de contaminantes, como las que se basan en el proceso Fenton, en el foto-Fenton y en el uso de hierro cero valente (ZVI). En esencia, se busca generar especies reactivas de oxígeno para que éstas degraden contaminantes orgánicos no biodegradables. En particular, en el proceso que usa hierro cero valente, entra también en juego la formación y disolución de óxidos sobre el sustrato (partículas de hierro metálico). La Fig. 10 ilustra el complejo juego de la química del hierro involucrada en el proceso (García Einschlag 2020).

6. Descontaminación química de superficies metálicas en tecnología nuclear

Vamos a describir ahora el desarrollo tecnológico de un procedimiento de descontaminación de superficies metálicas, llevado a cabo para las centrales nucleares Atucha I y Embalse. éste fue uno de los grandes desafíos del Departamento Química de Reactores en las décadas de 1980 y 1990.

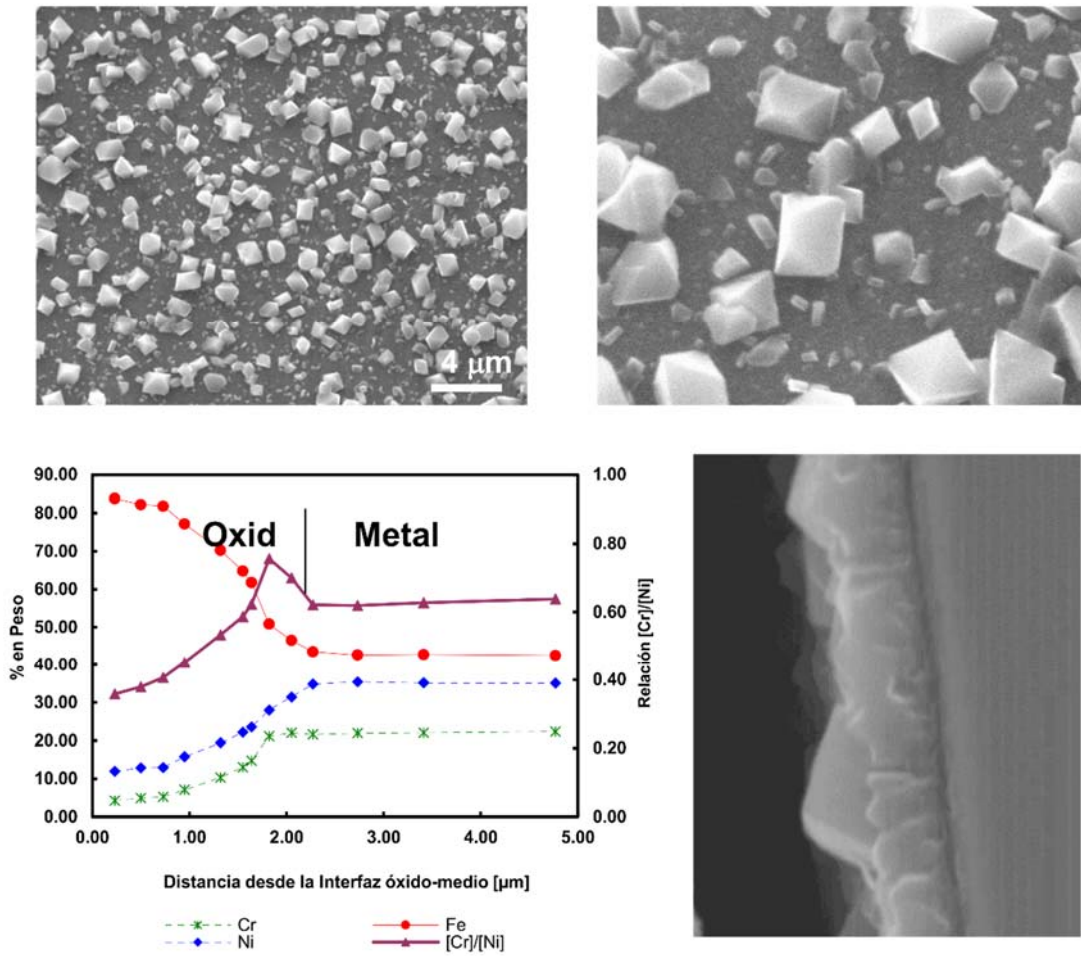


Fig. 11. Arriba: vista de la capa de óxidos generados sobre aleación 800 en autoclave a 350°C, en agua alcalinizada (en dos magnificaciones). Abajo: a la izquierda, perfil EDS de la composición química del metal y de los óxidos (notar la posición de la superficie del metal, alrededor de 2,2 μm desde la interfaz óxido/solución). A la derecha, corte metalográfico de la zona explorada por EDS. De Olmedo y Bordoni (2005).

Los tubos de los generadores de vapor de las centrales tipo PWR (pressurized water reactor) (incluido PHWR – pressurized heavy water reactor- como Atucha) se van recubriendo de una delgada capa de óxido, que crece por corrosión del metal base y que incorpora desde el agua diversos componentes, muy especialmente ^{60}Co . Eventualmente se vuelve necesario descontaminar esas superficies: disolver por ataque químico los óxidos crecidos y depositados. Estos óxidos son mayoritariamente óxidos de hierro, pero también tiene una capa pasivante crucial de óxidos de cromo. La Fig. 11 muestra los óxidos crecidos sobre cupones de Aleación 800, un acero inoxidable austenítico estabilizado con Ti y con un alto contenido de Ni (32.5-35.0 % en peso) y Cr (21-23 % en peso) que se usa en los tubos de los generadores de vapor (Olmedo y Bordoni, 2005).

El desarrollo El comportamiento del cromo es apreciablemente diferente al del hierro, como se ve en su diagrama de Pourbaix (Fig. 12). A pesar de la similitud que aparece a primera vista con el diagrama del hierro, los campos de estabilidad de las especies están fuertemente desplazados hacia abajo, hacia potenciales más negativos, con lo que la oxidación se vuelve más fácil y la reducción más difícil.

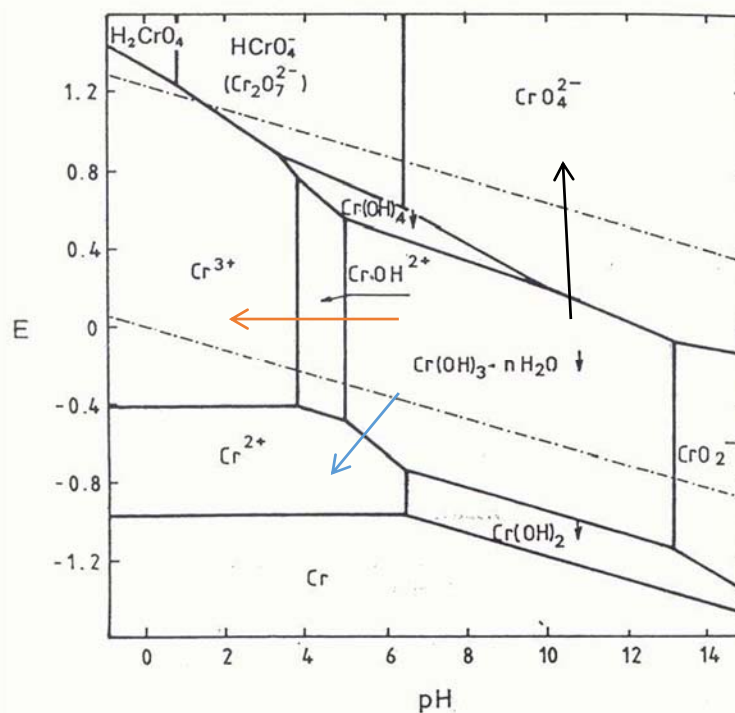


Fig. 12. Diagrama de Pourbaix del cromo. Las flechas indican posibles caminos de disolución del óxido de cromo(III): negra, oxidativa; roja: ácida; azul: reductiva.

Si reducimos el Fe^{3+} del óxido Fe_2O_3 a Fe^{2+} , podemos disolverlo con más facilidad, y algo análogo ocurriría con el cromo. La reducción del Fe^{3+} es factible y funciona, pero la del Cr^{3+} es prohibitiva por los potenciales redox necesarios. A la inversa, si oxidamos el Cr^{3+} a cromato lo podemos disolver, y el proceso es factible; en cambio la oxidación del Fe^{3+} a ferrato es prohibitiva.

Nosotros estudiamos en detalle los mecanismos de disolución de los óxidos de hierro y de cromo, reductivos en el primero y oxidativos en el segundo, y ello permitió dar con una formulación racional de los solventes que se usan para la descontaminación química (Blesa et al. 1983, 1987, 1993; García Rodenas et al. 1997). En particular, estudiamos el uso conjunto de reductores y de agentes complejantes en medio ácido para disolver los óxidos de hierro. Pudimos demostrar que los reductores pueden catalizar la disolución ácida, sin necesidad de reducir todo el hierro para disolverlo. Los propios iones ferrosos son adecuados para ello.

Se debe notar que la disolución reductiva de los óxidos de hierro(III) implica la transferencia electrónica interfacial, desde el reductor disuelto –o adsorbido- a los centros de Fe(III) del sólido –en superficie. Esa transferencia electrónica debe ir acompañada, de manera muy sincronizada, con la transferencia de protones para compensar cargas.

La Fig. 13 muestra esquemáticamente lo que ocurre. Si ponemos un óxido de hierro(III) sólido en contacto con una solución ácida que contiene agentes complejantes como el EDTA, la disolución es factible desde el punto de vista termodinámico, pero puede ser extremadamente lenta. Si en la solución hay sales ferrosas, se produce un intercambio electrónico entre estos iones disueltos y los iones férricos del sólido. Se genera un ion ferroso en la superficie del sólido, y el ferroso disuelto se transforma en férrico; éste no precipita, porque es complejado por el EDTA. A su vez, el ferroso de la superficie se disuelve, porque es mucho más lábil que el férrico. Recuperamos pues el ion ferroso en solución, y el proceso se repite. Este proceso se conoce como disolución ácida por complejantes, catalizada por reductores.

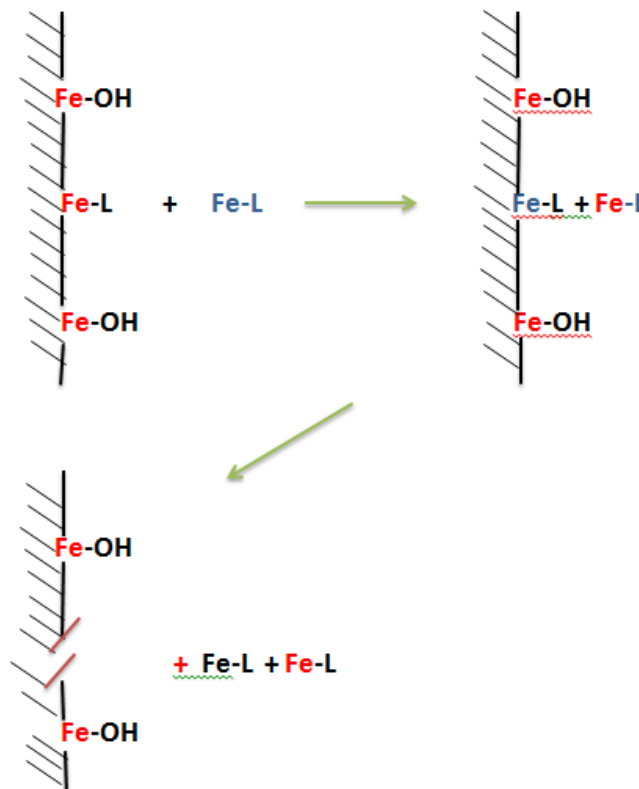


Fig. 13. Esquema de la disolución de óxidos de hierro(III) catalizada por hierro(II).

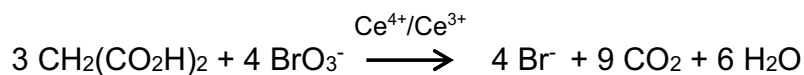
No voy a discutir mecanismo de intercambio electrónico en la dupla Fe(III)/Fe(II), ni en solución ni en interfaces, que es tema para un artículo más especializado, remitiéndome solamente al libro. *Chemical dissolution of metal oxides* (Blesa et al. 1994).

Volvamos al problema tecnológico. Normalmente estos procesos usan dos etapas, una oxidativa para remover el cromo como cromato, y una reductiva para remover el hierro como Fe^{2+} o Fe^{3+} complejoado con ácidos policarboxílicos. Desarrollamos procesos, patentamos uno de ellos, asesoramos a Atucha I en el tema, etc. Pero más que hablar de eso quiero mencionar un proyecto que se transformó en el recuerdo de un fracaso.

¿Por qué no desarrollar un proceso de una sola etapa, reemplazando las dos etapas –oxidante y reductora- por un proceso de tipo Belusov-Zhabotinsky?

La descontaminación química convencional usa permanganato en la etapa oxidante, y ácidos carboxílicos como el malónico o el EDTA en la otra etapa. La reacción B-Z tiene lugar cuando se mezclan por ejemplo, bromato (un oxidante similar al permanganato) y ácido malónico, en presencia de un catalizador (la cupla Ce(IV)/Ce(III)).

En esas condiciones, se genera un ciclado del potencial redox de la solución, que es lo mismo que se necesita para disolver los óxidos. Es más, es conocida desde hace mucho tiempo la disolución oscilante de hierro en ácido nítrico.



Sin embargo, la reacción B-Z ocurre en presencia de los óxidos, pero la frecuencia de las oscilaciones químicas es demasiado alta para acoplar la disolución al proceso BZ propiamente dicho. Este ejemplo sirve para recalcar que el camino del éxito tecnológico está empedrado de fracasos de los cuales se aprende mucho.

Cabe mencionar una alternativa biomimética, usando sideróforos para capturar Fe(III) . También pensamos en esta alternativa para el problema de tecnología nuclear, pero lógicamente la misma es inviable por las cantidades que se necesitan (y sus costos) y también por los campos de radiación que destruirían los sideroforos.

7. La química ambiental del cromo

Esta reseña se centró en las reacciones de la cupla Fe(III)/Fe(II) en el ambiente, en los organismos biológicos, y en la tecnología. En esta última aplicación, el comportamiento del cromo se volvió importante como para examinarlo. La cupla más importante en el caso del cromo es Cr(VI)/Cr(III) . Mientras que los óxidos de cromo(III) son muy poco solubles, los cromatos se disuelven bien. Es así que la movilización del cromo en sistemas acuosos

ocurre por oxidación de los óxidos de cromo y disolución en los cuerpos de agua de los cromatos. Si a este hecho se le suma que el anión cromato es tóxico y mutagénico (Srinivasan y Seshan, 2011), el resultado es que la incorporación de cromato a las aguas es un factor de contaminación severo.

Una variedad de oxidantes, como el permanganato mencionado antes, pueden movilizar al cromo por esta vía (Reartes et al.1991). La complejación también permite disolver el Cr(III), especialmente si se cataliza la disolución con una sal de Cr(II) (García Rodenas et al. 1997).

8. El proceso inverso: la precipitación como método de síntesis de materiales basados en óxidos de hierro

La síntesis suave de materiales basados en óxidos de hierro se basa en la precipitación controlada a partir de soluciones acuosas. Por “controlada” se entiende que se puede dirigir la síntesis para obtener sólidos de composición química bien establecidas, de la estructura cristalina deseada, y compuesta por partículas de forma y tamaño controlados. El esquema siguiente muestra las etapas de formación de estos sólidos desde las soluciones acuosas.



Hay varios puntos claves:

En primer lugar, se produce la formación de pequeños oligómeros o polímeros solubles, y la estructura de éstos define el rumbo posterior. Es por eso que los aniones presentes tienen mucha importancia en la definición de las fases sólidas obtenidas. Es así que la oxidación de sales ferrosas dirige la síntesis de forma distinta que la hidrólisis de sales férricas (Domingo Pascual et al. 1993).

También es crucial la forma de obtener grados de sobresaturación controlados. Se ha recurrido para ello a la alcalinización homogénea que se logra mediante la hidrólisis controlada de la urea u otros precursores de álcalis. Analizamos este tema en detalle en Soler-Illia et al. (1998).

La gran variedad de fases, y el tamaño y la morfología de las partículas ha sido revisada en Blesa y Matijević, (1989). Mencionemos solo, para terminar, algunos de los óxidos obtenidos por esta vía: magnetita (Regazzoni et al. 1981), hematita y akaganeíta (de Blanco et al. 1986), maghemita (Domingo Pascual et al. 1991), goetita y lepidocrocita (Domingo Pascual et al. 1994), ferrita de níquel (Regazzoni y Matijević 1982), ferrita de bario (Jacobo et al. 1997) y goetitas sustituidas con cromo (Sileo et al. 2004).

Referencias

- Baran EJ (1995) Química Bioinorgánica. McGraw Hill/Interamericana de España, pp. 1-304. ISBN: 84-481-1816-2.
- Blesa MA, Weisz AD, Morando PJ, Salfity JA, Magaz GE, Regazzoni AE (2000) The interaction of metal oxide surfaces with complexing agents dissolved in water. *Coordination Chemistry Reviews*, 196:31-63.
- Blesa MA, Marinovich HA, Baumgartner EC, Maroto AJG (1987) Mechanism of dissolution of magnetite by oxalic acid ferrous ion solutions. *Inorganic Chemistry* 26:3713-3717.
- Blesa MA, Baumgartner EC, Marinovich HA, Maroto AJG (1983). Heterogeneous electron transfer as a pathway in the dissolution of magnetite in oxalic acid solutions. *Inorganic Chemistry*, 22:2224-2226.
- Blesa MA, Matijević E (1989) Phase transformations of iron oxides, oxohydroxides and hydrous oxides in aqueous media. *Advances in Colloid and Interface Science*, 29:173-221.
- Blesa MA, Maroto AJG, Regazzoni AE (1993). Inorganic chemistry of the decontamination of steel surfaces. *Research Trends-Trends in Inorganic Chemistry*, 3:25-37.
- Blesa MA, Morando PJ, Regazzoni AE (1994) Chemical dissolution of metal oxides. CRC Press, Boca Raton (EEUU), pp. 1-401.
- Cloud Jr. PE (1968), Atmospheric and hydrospheric evolution on the primitive earth. Both secular accretion and biological and geochemical processes have affected earth's volatile envelope. *Science*, 160:729-736.
- Connoly EL, Guinot ML (1998). Reduction and uptake of iron in plants. En: Asard H, Bérczi A, Caubergs RJ (eds.), Plasma membrane redox systems and their role in biological distress and disease. Springer (Holanda), pp. 179-192.
- de Blanco EK, Blesa MA, Liberman SJ (1986) Comments on the mechanism of the akaganeite-hematite phase transformation in hydrothermal solutions. *Reactivity of Solids*, 1:189-194.
- Domingo Pascual C, Rodríguez-Clemente R, Blesa MA (1993) Nature and reactivity of intermediates in the autooxidation of iron(II) in aqueous acid media. *Solid State Ionics* 59:187-195.
- Domingo Pascual C, Rodríguez-Clemente R, Blesa MA (1994) Morphological properties of alpha-FeOOH, gamma-FeOOH and Fe₃O₄ obtained by oxidation of aqueous Fe(II) solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 165:244-252.
- Domingo Pascual C, Rodríguez-Clemente R, Blesa MA (1991) The pathways to spinel iron oxides by oxidation of iron(II) in basic media. *Materials Research Bulletin*, 26:47-55.
- García Einschlag F. (2020). Seminario Instituto de investigación e Ingeniería Ambiental, Universidad Nacional de San Martín.
- García Rodenas LA, Iglesias AM, Weisz AD, Morando PJ, Blesa MA (1997). Surface complexation description of the dissolution of chromium (III) hydrous oxides by oxalic acid. *Inorganic Chemistry*, 36:6423-6430.
- Granier T, Langlois d'Estaintot B, Gallois B (2003) Structural description of the active sites of mouse L-chain ferritin at 1.2 Å resolution. *Journal of Biological Inorganic Chemistry*, 8:105-111.
- Holland HD (2006) The oxygenation of the atmosphere and oceans. *Philosophical Transactions of the Royal Society B*, 361:903-915.

- Jacobo SE, Domingo Pascual C., Rodríguez-Clemente R, Blesa MA (1997) Synthesis of ultrafine particles of Barium Ferrite by chemical coprecipitation. *Journal of Materials Science*, 32:1025-1028.
- Johnson CM, Beard BL, Klein C, Beukes NJ, Roden EE (2008) Iron isotopes constrain biologic and abiologic processes in banded iron formation genesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72:151-169.
- Leeper FJ (1985) The biosynthesis of porphyrins, chlorophylls, and vitamin B12. *Natural Products Reports*, 2:19-47.
- Olmedo AM, Bordoni R (2005) Comportamiento del acero al carbono y aleación 800 en medio acuoso a alta temperatura. *Jornadas SAM/CONAMET 2005 – MEMAT 2005*, Mar del Plata (Argentina).
- Reartes GB, Morando PJ, Hewlett P, Matijevic E, Blesa MA (1991) Reactivity of Chromium Oxide in aqueous solutions. Part I: Oxidative dissolution. *Chemistry of Materials* 3:1101-1106.
- Regazzoni AE, Matijevic E (1982). Formation of spherical colloidal nickel ferrite particles as model corrosion products. *Corrosion*, 38:212-217.
- Regazzoni AE, Urrutia GA, Blesa MA, Maroto (1981) Some observations on the composition and morphology of synthetic magnetites obtained by different routes. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 43:1489-1493.
- Sánchez Suárez J (1996) Capacidad coordinante del hierro (III) con ácidos tetrametilcarboxílicos derivados de orto-fenilendiaminas. Capacidad coordinante del hierro (III) con ácidos tetrametilcarboxílicos derivados de orto-fenilendiaminas. Tesis Doctoral, Universidad de La Laguna (España).
- Sileo EE, Ramos AY, Magaz GE, Blesa MA (2004) Long-range vs. short range ordering in synthetic Cr-substituted goethites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68:3053-3063.
- Soler-Illia G, Jobbágy M, Candal R, Regazzoni AE, Blesa MA (1998) The synthesis of metal oxide particles from aqueous media: The homogeneous alkalization method. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 19:207-229.
- Srinivasan S, Seshan R. (2011) Chromium in biology. En: *Chromium -VI Reagents: Synthetic Applications*. Springer Briefs in Molecular Science. Springer, Berlin (Alemania). DOI: 10.1007/978-3-642-20817-1_6