

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

**Síntesis, caracterización y empleo de nanofluidos estables basados
en nanopartículas de hierro para la remediación de metales y
metaloides en agua y suelos (*)**

por Mg. Ing. Julieta Crespi

Directora

Dra. Ing. Natalia Quici

Co-director

Dr. Víctor Nahuel Montesinos

(*) Tesis para optar al título de *Doctora en Ciencia y Tecnología, mención Materiales*

República Argentina

2024

Para Feli y Diego

Agradecimientos

Voy a intentar seguir un orden, quizás cronológico, porque no quiero olvidarme de nadie, porque esta tesis no hubiera sido sin una tribu alrededor. Empiezo por las personas que estuvieron involucradas directamente en la tesis, pero puede que en el camino todo se mezcle, porque la vida es así.

En primer lugar, quiero agradecer especialmente a Natalia, que estuvo desde ese primer plan (y antes) y que no sólo fue directora, jefa, mentora, también es amiga, consejera y mucho más. Con su guía crecí como investigadora y docente, me ha dado el lugar para intentar mis propios caminos, y siempre está para el intercambio, la discusión y la innovación.

A Nahuel, que como co-director ha colaborado con el avance y resolución de la tesis, aconsejando y guiando, siempre con una actitud positiva y enriquecedora. Y como amigo y compañero de oficina hace tantos años, también ha sido escucha y confidente, y siempre conté con su apoyo incondicional en incontables situaciones.

A los compañeros y las compañeras de la DQRA, que han sido cómplices, charlas, almuerzos, salidas y más: Caro, Fabi, Ale, Ivan, Nacho, Ailén, Ángela, Juan, y mucha gente que pasó fugazmente (o no tanto) por el laboratorio. Todos contribuyeron en distinta medida a los avances de esta tesis, ya sea con un tip sobre alguna técnica, el mantenimiento de equipos y la organización del labo, o haciendo catarsis sobre lo imposible que es trabajar con nanopartículas (y otros tipos de catarsis). Una mención especial para Nacho, que se ha convertido en los últimos años en un gran amigo y compañero, y que espero que pueda estar escribiendo los agradecimientos de su tesis muy pronto.

A los becarios y las becarias que me permitieron acompañarles durante su primer acercamiento con la investigación, y cuyos aportes a la tesis resultaron invaluable, en especial a Ignacio Calzoni, Ariel Golubickas, Agostina Finoli, Micaela Martinez, Guido Berdina y Gian Franco Binetti.

A los investigadores y las investigadoras que colaboraron con mediciones y análisis, con explicaciones extensas e intercambios, y abrieron las puertas de sus laboratorios: Betty Halac con Raman, Cinthia Ramos con Mössbauer, Guillermo Zampieri con XPS. Por el acceso a los equipos: a Florencia González y la gente de Analítica por el acceso al TXRF, Agustina Zangrando y Maximiliano Argibay por el uso del reómetro. A los que colaboraron con los arreglos experimentales: a Ricardo Mateucci en planta piloto y a Diego Pérez, con toda clase de adaptadores y cositos impresos en 3D.

A los investigadores y las investigadoras de República Checa, que me recibieron, me enseñaron la técnica de los experimentos en columna y la aplicación in situ de la técnica: Jaroslav Nosek, Jan Filip, Pavel, Kristýna, Lucie. Y a quienes me acompañaron durante la estadía: en especial a Zuzanna (y su familia y amigos) que me llevó de paseo y se convirtió en mi amiga para siempre, Stanisław, Vinod, Nhung, Daniele, Hana, Ingrid.

En el plano digital: a Carlo Bianco y los investigadores del Politecnico di Torino, por la licencia de MNMs, y a los salvadores del software libre, en especial ImageJ y PlotDigitizer, que enriquecieron el trabajo de esta tesis y permitieron el análisis detallado de la bibliografía. Y por supuesto a Alexandra Elbakyan.

Quiero también agradecer a las instituciones involucradas. Al Instituto Sabato, por el acompañamiento de siempre, a CONICET por la beca doctoral, al Ministerio de Educación de Argentina (de aquel entonces) y al de República Checa, que me becaron para hacer la estadía, a la UTN-FRBA por los subsidios y, en particular, al Departamento de Ingeniería Química y al Centro de Tecnologías Químicas por el espacio de trabajo. En especial, a la CNEA, por las becas recibidas, y el lugar de trabajo que ya es mi segundo hogar.

Finalmente, quiero agradecer a mi familia y amigos, que me acompañan en el día a día, e hicieron lo propio durante el desarrollo de esta tesis, cuidándome, alimentándome y aguantándose las ganas (no siempre) de preguntar “¿cómo va esa tesis?”.

A Diego y Feli por ser mi sostén, mi hogar y mi fuerza impulsora. A papá, Ire, Santi y Dani por estar siempre, por la música y los asados, y los fines de semana (acá o allá) acompañándonos y sosteniendo. A la abuela Haydeé, ahora bisa, porque es la mejor de todas, y a los Crespis ampliados, que siempre están, aunque sea desde lejos, pero con el

corazón bien cerquita. Al tío Horacio, por todo el cariño. A Tati, Luis, Ale, Lau y Santi, que también están siempre a un paso, y sin ellos la vida sería tanto más difícil. Tenemos la suerte de tener una familia que nos acompaña, nos ayuda, nos contiene. La tesis no hubiera llegado a este punto sin la tribu familiar que cubre horarios, hace viandas, duerme en el sillón, junta la ropa tendida hace días y abraza cada vez que puede. No me alcanzan las palabras para decir todo lo que significan.

Hoy llego a este punto también gracias a la educación pública que me trajo hasta acá, desde el jardín de infantes del Hospital Ramos Mejía, la Escuela N°2 y el Normal de Pergamino, la UTN-FRRO que me permitió formarme como Ingeniera, la UNSAM y el Instituto Sabato que me hicieron Magíster y ahora, con suerte, crucemos los dedos... Sin educación pública no hubiera tenido la posibilidad de ser quien soy hoy. Y por las becas recibidas, la Beca Bicentenario, la de maestría, la de doctorado, la de la visita a República Checa, la de formación profesional, todas becas del Estado. Y caí en la pública gracias a mis papás, que me compartieron sus ideales desde chica. Un abrazo desde acá a mamá y a Sofi, que estarían orgullosas de este párrafo.

Quiero cerrar agradeciendo a quienes luchan y ponen el cuerpo todos los días por la soberanía científica y tecnológica del país, en especial a los trabajadores del Estado. “Sin trabajadorxs no hay Estado, sin Estado no hay derechos”.

Índice de contenidos

Agradecimientos	v
Índice de contenidos	ix
Resumen	xvii
Abstract	xix

Capítulo 1 - Marco teórico

1.1.	Remediación ambiental.....	1
1.1.1.	Situación actual	1
1.1.2.	Técnicas para la remediación de aguas subterráneas y suelos	2
1.2.	Nanopartículas de hierro	4
1.3.	Estabilización de nanopartículas de hierro	6
1.4.	Estudio de la agregación y sedimentación de las nanopartículas.....	7
1.4.1.	Agregación de las nanopartículas de hierro	7
1.4.2.	Determinación de la velocidad de sedimentación.....	10
1.5.	Caracterización reológica de los nanofluidos	12
1.5.1.	Nociones reológicas	12
1.5.2.	Pseudoplásticos y su empleo en remediación in situ	14
1.5.3.	Determinación de la viscosidad y modelos reológicos	15
1.5.4.	Comportamiento viscoelástico.....	18
1.6.	Estudio del transporte de las nanopartículas	20
1.6.1.	Mecanismos de transporte.....	21
1.6.2.	Modelos, ecuaciones y parámetros	22
1.6.2.1.	Ecuación de advección-dispersión y sus modificaciones	23
1.6.2.2.	Teoría clásica de filtración de coloides.....	25
1.6.2.3.	Modelado por software	26
1.7.	Reactividad de los nanofluidos	27
1.7.1.	Mecanismos de remoción de contaminantes empleando nFe	27

1.7.1.1.	Remoción de Cr(VI)	27
1.7.1.2.	Remoción de U(VI).....	28
1.7.2.	Remoción de contaminantes con NFs estables basados en hierro	28
1.8.	Objetivos de la presente tesis	29
1.9.	Referencias.....	30

Capítulo 2 - Preparación de nanofluidos estables basados en hierro

Resumen	45
2.1. Introducción	45
2.1.1. Estabilización pre- y post-síntesis.....	45
2.1.2. Determinación de la velocidad de sedimentación.....	46
2.1.3. Estrategia presentada en el capítulo	46
2.2. Materiales y métodos	47
2.2.1. Materiales.....	47
2.2.1.1. Nanopartículas empleadas	47
2.2.1.2. Estabilizantes empleados	48
2.2.2. Estabilización pre-síntesis.....	49
2.2.3. Estabilización post-síntesis	50
2.2.4. Determinación visual de la estabilidad de los NFs	51
2.2.5. Determinación de la estabilidad mediante la velocidad de sedimentación	52
2.2.5.1. Metodología de las técnicas empleadas	52
2.2.5.2. Comparación entre técnicas de determinación de sedimentación.....	55
2.2.5.3. Evaluación de la estabilidad de los nanofluidos	56
2.3. Resultados y discusión	56
2.3.1. Técnicas para evaluar la velocidad de sedimentación	56
2.3.1.1. Comparación entre las distintas técnicas	56
2.3.1.2. Selección de la técnica a emplear	60
2.3.1.3. Puesta a punto del arreglo experimental	63
2.3.2. Preparación y optimización de nanofluidos estables	64
2.3.2.1. Estabilización pre-síntesis.....	64
2.3.2.2. Optimización del protocolo post-síntesis, selección del estabilizante	65
2.3.2.3. Optimización de la relación másica estabilizante:Fe	66
2.3.2.4. Obtención de NFs estables con todas las NPs	71
2.4. Conclusiones	74

2.5.	Referencias.....	75
------	------------------	----

Capítulo 3 - Caracterización reológica de los nanofluidos

Resumen	79
3.1. Introducción	80
3.2. Materiales y métodos	81
3.2.1. Materiales estudiados.....	81
3.2.2. Equipo y procedimientos	82
3.2.3. Modelos reológicos.....	82
3.2.4. Determinación del límite de fluencia	82
3.3. Resultados y discusión.....	83
3.3.1. Muestras con CMC: estudio del comportamiento pseudoplástico.....	83
3.3.1.1. Dependencia de la viscosidad con la velocidad de deformación	83
3.3.1.2. Dependencia de la viscosidad con la concentración	87
3.3.1.3. Dependencia de la viscosidad con la presencia de NPs.....	89
3.3.2. Muestras con CMC: estudio del comportamiento viscoelástico.....	89
3.3.2.1. Comportamiento de los módulos elástico y viscoso	89
3.3.2.2. Dependencia del comportamiento viscoelástico con la concentración.....	92
3.3.2.3. Dependencia del comportamiento viscoelástico con la presencia de NPs.....	92
3.3.3. Muestras con GX: estudio del comportamiento pseudoplástico.....	93
3.3.3.1. Dependencia de la viscosidad con la velocidad de deformación	93
3.3.3.2. Dependencia de la viscosidad con la presencia de NPs.....	98
3.3.4. Muestras con GX: estudio del comportamiento viscoelástico	99
3.3.4.1. Dependencia de los módulos elástico y viscoso	99
3.3.4.2. Dependencia del comportamiento viscoelástico con la presencia de NPs...	101
3.3.5. Comparación entre las muestras con CMC y GX.....	103
3.4. Conclusiones	105
3.5. Referencias.....	105

Capítulo 4 - Evaluación del transporte

Resumen	111
4.1. Introducción	111
4.2. Materiales y métodos	113
4.2.1. Nanofluidos estudiados	113

4.2.2.	Arreglos experimentales	114
4.2.3.	Procedimientos empleados con el arreglo #1.....	116
4.2.3.1.	Ensayos de movilidad de nanofluidos.....	116
4.2.3.2.	Determinación de la porosidad experimental.....	117
4.2.3.3.	Determinación de la concentración de hierro por ICP-MS.....	117
4.2.4.	Procedimientos empleados con el arreglo #2.....	117
4.2.4.1.	Preparación y caracterización del lecho poroso	117
4.2.4.2.	Evaluación de la movilidad.....	119
4.2.4.3.	Determinaciones analíticas	120
4.3.	Resultados y discusión	121
4.3.1.	Movilidad de nanofluidos pre-síntesis – arreglo #1.....	121
4.3.2.	Caracterización experimental del lecho – arreglo #2.....	126
4.3.2.1.	Determinación de la conductividad hidráulica.....	127
4.3.2.2.	Modelado de la curva del trazador	128
4.3.3.	Resultados nanofluidos post-síntesis a escala laboratorio – arreglo #2.....	130
4.3.3.1.	Estudio de la movilidad de NANOFER 25 (N25)	130
4.3.3.2.	Estudio de la movilidad de NANOFER STAR (NSTAR).....	132
4.3.3.3.	Comparación de los NFs estudiados a escala laboratorio	133
4.3.4.	Resultados nanofluidos post-síntesis a escala piloto – arreglo #2	139
4.3.4.1.	Comparación entre escalas.....	141
4.3.5.	Modelado del transporte de NFs	142
4.3.5.1.	Velocidad de deformación en poros	142
4.3.5.2.	Teoría de filtración de coloides.....	143
4.3.5.3.	Modelado empleando MNMs 2021	145
4.4.	Conclusiones	147
4.5.	Referencias.....	148

Capítulo 5 - Evaluación de la reactividad de NFs: remoción de Cr(VI)

Resumen	153
5.1. Introducción	153
5.2. Materiales y métodos	155
5.2.1. Reactivos.....	155
5.2.2. Nanomateriales estudiados.....	155
5.2.3. Arreglos experimentales y procedimientos.....	156

5.2.3.1.	Remoción de Cr(VI) en batch empleando NFs basados en nFe	156
5.2.3.2.	Remoción de Cr(VI) en columnas tipo BRP empleando NFs basados en nFe	157
5.2.4.	Métodos analíticos	159
5.3.	Resultados y discusión	159
5.3.1.	Remoción de Cr(VI) en batch empleando NFs basados en nFe	159
5.3.2.	Remoción de Cr(VI) en columnas empleando NFs basados en nFe	166
5.3.3.	Estrategias de remoción para aplicaciones de inyección <i>in situ</i>	170
5.4.	Conclusiones	171
5.5.	Referencias	172

Capítulo 6 - Evaluación de la remoción de U(VI) y del agregado de Cr(VI).

Resumen	177
6.1. Introducción	177
6.1.1. Remoción de U(VI) con nFe	177
6.1.2. Remoción de Cr(VI) con nFe.....	178
6.1.3. Estrategia presentada en el capítulo	178
6.2. Materiales y métodos	179
6.2.1. Reactivos.....	179
6.2.2. Arreglo experimental	179
6.2.3. Procedimiento	180
6.2.4. Métodos analíticos	181
6.2.5. Caracterización de los sólidos luego de los experimentos de remoción	183
6.3. Resultados y discusión.....	183
6.3.1. Remoción de U(VI) con nFe	183
6.3.2. Remoción de Cr(VI) con nFe.....	186
6.3.3. Remoción simultánea de U(VI) y Cr(VI) con nFe.....	188
6.3.4. Remoción secuencial de U(VI) y Cr(VI) con nFe	190
6.3.5. Caracterización de los sólidos obtenidos luego de la reacción	192
6.3.5.1. Determinación de la estructura de los sólidos.....	192
6.3.5.2. Determinación de la composición elemental de los sólidos	195
6.3.5.3. Caracterización morfológica de los sólidos	198
6.3.6. Análisis de la estrategia propuesta y los mecanismos involucrados.....	199

6.4.	Conclusiones	201
6.5.	Referencias.....	202

Capítulo 7 - Conclusiones generales

7.1.	Preparación y estabilidad de los nanofluidos	205
7.1.1.	Protocolo de estabilización	205
7.1.2.	Determinación de la velocidad de sedimentación.....	205
7.1.3.	Selección de NFs estables	206
7.2.	Transporte de los nanofluidos	207
7.3.	Reactividad de las nanopartículas y nanofluidos	209
7.3.1.	Remoción de Cr(VI) empleando NFs en batch y columna	209
7.3.2.	Remoción de U(VI) y Cr(VI) empleando nFe	211
7.4.	Estrategias de implementación	211
7.5.	Referencias.....	213

Anexo I - Datos de la caracterización reológica

I.1.	Datos del reómetro	217
I.2.	Procedimientos.....	217
I.3.	Modelado de las curvas de flujo	218

Anexo II - Modelado de curvas de transporte

II.1.	Interfaz del programa	221
II.1.1.	Transporte de soluto.....	221
II.1.2.	Transporte de nanopartículas	223
II.2.	Datos empleados para la simulación de curvas de trazador.....	227
II.2.1.	Simulación de curvas de trazador con arreglo #1	227
II.2.2.	Modelado de curvas de trazador con arreglo #2	228
II.3.	Modelado de curvas de NF a escala piloto	229
II.4.	Referencias.....	233

Anexo III – Técnicas de caracterización de sólidos

III.1.	Difracción de rayos X	235
III.2.	Espectroscopía Raman	235
III.3.	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X	236

III.4.	Microscopio electrónico de barrido con espectroscopía de rayos X dispersiva en energía.....	237
III.5.	Fluorescencia de rayos X por reflexión total	238
III.6.	Referencias.....	239
Lista de figuras		241
Lista de tablas		249
Lista de abreviaturas y símbolos		253
Lista de publicaciones		259

Resumen

En esta tesis se estudió la preparación de nanofluidos estables basados en nanopartículas de hierro cerovalente y óxidos de hierro para la remoción de contaminantes inorgánicos de interés en agua y suelo. Se investigó la estabilización de las nanopartículas empleando distintos polielectrolitos, con el objetivo de prevenir su agregación y sedimentación, con miras a una implementación para remediación *in situ*.

Para estudiar la estabilización de las nanopartículas se probaron 8 polielectrolitos distintos, y se definió la condición de estabilidad a partir de la determinación de la velocidad de sedimentación. Para este propósito, se compararon distintas técnicas para evaluar la sedimentación de las nanopartículas, una de las cuales se desarrolló en el marco de esta tesis. Esta técnica consiste en el análisis de fotografías empleando un *software* libre, que permite cuantificar la cantidad de nanopartículas en suspensión a partir de la intensidad de gris. Analizando las curvas de sedimentación obtenidas mediante estas mediciones, se determinaron los estabilizantes óptimos y las concentraciones de hierro y estabilizante a emplear.

Con los nanofluidos seleccionados se realizaron ensayos de transporte en columnas de lecho poroso. Se comparó la movilidad de las nanopartículas estabilizadas en comparación con las no estabilizadas, analizando los mecanismos de transporte actuantes, que dependen de las interacciones entre nanopartículas y entre nanopartículas y el medio. Se llevó a cabo también el escalado del ensayo, determinando la movilidad en una columna a escala piloto. Los resultados se emplearon para modelar las ecuaciones de transporte, según la teoría de filtración de coloides y las ecuaciones de advección-dispersión, empleando un *software* específico.

Adicionalmente, los nanofluidos y las soluciones de estabilizantes seleccionados se caracterizaron reológicamente, para estudiar su comportamiento ante el flujo y su capacidad para estabilizar las nanopartículas. Los resultados obtenidos se emplearon para complementar los estudios de sedimentación y transporte, analizando los mecanismos de interacción entre los polielectrolitos y las nanopartículas.

Finalmente, se evaluó la reactividad de las nanopartículas en sistemas tipo *batch* y en columna. En los sistemas *batch* se estudió la reacción con Cr(VI) para evaluar la capacidad de remoción de los nanofluidos, estabilizados o no, y compararlas entre sí. En columna, se implementó un sistema del tipo barrera reactiva permeable. Adicionalmente, se investigó la remoción de U(VI) y se buscó evitar la redisolución del uranio en medio óxico por agregado de Cr(VI). A partir de la comparación entre los sistemas y el análisis de las muestras obtenidas luego de la remoción mediante técnicas de caracterización de sólidos, se propuso el mecanismo de reacción que favorecería el anclaje del U en el sólido.

Palabras clave: *nanopartículas de hierro cerovalente, nanopartículas de óxidos de hierro, nanofluidos estables, carboximetilcelulosa, goma xántica, remediación ambiental, Cr(VI), U(VI)*

Abstract

In this thesis, the preparation of stable nanofluids based on zerovalent iron nanoparticles and iron oxides for the removal of inorganic contaminants of interest in water and soil was studied. The stabilization of nanoparticles using different polyelectrolytes was investigated to prevent their aggregation and sedimentation, aiming for implementation in *in situ* remediation.

To study the stabilization of the nanoparticles, eight different polyelectrolytes were tested, and the stability conditions were defined based by determining the sedimentation rate. Various techniques were compared to evaluate nanoparticle sedimentation, including one developed within the framework of this thesis. This technique involves analyzing photographs using open-source software, which allows quantification of the amount of nanoparticles in suspension based on grayscale intensity. By analyzing the sedimentation curves obtained from these measurements, the optimal stabilizers and the concentrations of iron and stabilizer to be used were determined.

Transport tests with porous bed columns were carried out with the selected nanofluids. The mobility of stabilized nanoparticles was compared with that of the non-stabilized ones, analyzing the underlying transport mechanisms, which depend on the interactions between nanoparticles and between nanoparticles and the medium. The scale-up of the test was also conducted by analyzing the mobility in a pilot-scale column. The results were used to model the transport equations, according to colloid filtration theory and advection-dispersion equations, using specific software.

Additionally, the nanofluids and stabilizer solutions were characterized rheologically to study their behavior under flow and their ability to stabilize nanoparticles. The results obtained complemented the sedimentation and transport studies, by analyzing the interactions mechanisms between polyelectrolytes and nanoparticles.

Finally, the reactivity of the nanoparticles in batch and column systems was evaluated. In the batch systems, the reaction with Cr(VI) was investigated to evaluate the removal capacity of the nanofluids, both stabilized and non-stabilized. In the column a permeable reactive barrier system was implemented. Additionally, the removal of U(VI) was explored, aiming to prevent the redissolution of uranium under oxic conditions by adding Cr(VI). Based on the comparison between the systems and the analysis of the samples obtained after removal using solid characterization techniques, the reaction mechanism that would favor the anchoring of U in the solid was proposed.

Keywords: *zerovalent iron nanoparticles, iron oxide nanoparticles, stable nanofluids, carboxymethylcellulose, xanthan gum, environmental remediation, Cr(VI), U(VI)*

Capítulo 1

Marco teórico

1.1. Remediación ambiental

1.1.1. Situación actual

La contaminación ambiental con sustancias peligrosas, y en particular la de aguas y suelos, es una problemática mundial con serias consecuencias para la salud humana y de los ecosistemas. Con el continuo aumento de la población mundial, el requerimiento de agua limpia y segura es cada vez mayor. Actualmente, alrededor de dos mil millones de personas (25% de la población mundial) no tienen acceso a agua potable segura [1] y aproximadamente la mitad de la población mundial sufre de la escasez de agua durante, al menos, parte del año [2]. Se espera que estos números aumenten debido al crecimiento de la población y a los efectos del cambio climático [3]. Además, dado que el 70% del agua dulce en promedio se utiliza para agricultura [4], se espera también un desafío en cuanto al abastecimiento de alimentos [5].

Del agua total del planeta, sólo el 0,5% es utilizable y está disponible como agua dulce, y el cambio climático está afectando peligrosamente esa fuente [6]. En los últimos veinte años, el almacenamiento terrestre de agua, que incluye la humedad del suelo, la nieve y el hielo, ha disminuido a una tasa de 1 cm por año, con importantes consecuencias para la seguridad hídrica. El agua subterránea representa alrededor del 30% del agua dulce del mundo, y corresponde en promedio a una tercera parte del agua dulce consumida [7].

En particular, el origen de la contaminación de aguas subterráneas puede ser debido a causas naturales o antropogénicas. Las causas naturales están directamente relacionadas con la geoquímica del suelo, que muchas veces alimenta al agua subterránea con metales pesados a concentraciones peligrosas [8]. Por su parte, la contaminación antropogénica, resultado de descargas industriales irresponsables e indiscriminadas, favorece la transferencia de metales pesados y metaloides, como As, Cr, Cd, Co, Mn, Zn, Cu, Hg, y/o compuestos orgánicos (compuestos volátiles, derivados de petróleo, colorantes, pesticidas, farmacéuticos, etc.) al suelo o a los cursos de aguas.

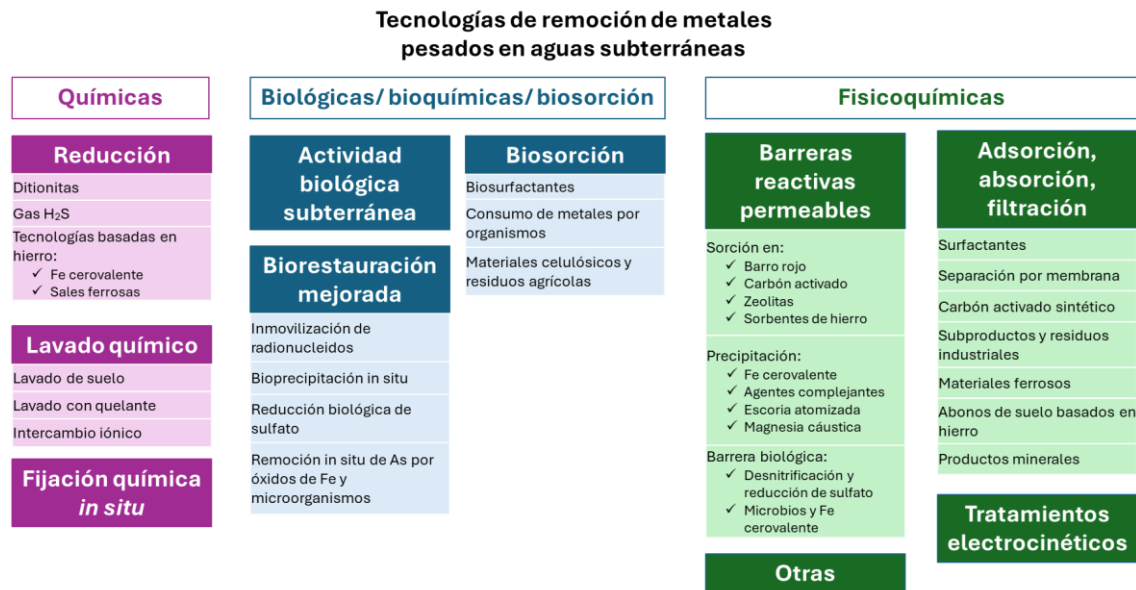
En la Provincia de Buenos Aires, los casos de las cuencas Matanza-Riachuelo y del río Reconquista son ejemplos de zonas contaminadas con diversos metales pesados que requieren urgente solución [9,10]. En particular se reportó la presencia de cantidades peligrosas de Cr(VI) en agua subterránea y suelo, con valores promedio de $0,35 \text{ mg L}^{-1}$ en el Acuífero Superior y $1,41 \text{ mg L}^{-1}$ en el Acuífero Puelche de la Cuenca Hídrica Matanza-Riachuelo [10], y 270 mg kg^{-1} en sedimentos del río Reconquista [9]. El Cr(VI) es la especie de Cr con mayor movilidad en agua [11] y presenta un alto potencial carcinogénico [12]. Debido a su toxicidad, la Organización Mundial de la Salud (OMS) estableció una concentración máxima $50 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ de Cr(VI) en agua potable [13]. En Argentina, el Código Alimentario Argentino estableció el mismo límite [14].

El contaminante más relevante para la Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA) es el uranio. La CNEA, a través del Proyecto de Restitución Ambiental de la Minería del Uranio (PRAMU), es responsable de gestionar los residuos derivados de la minería del uranio y de los que provengan de yacimientos mineros abandonados o establecimientos fabriles fuera de servicio teniendo la obligación de restituir los sitios afectados [15]. El uranio natural se puede encontrar en cantidades de partes por millón en reservorios naturales tales como agua, tierra o rocas, pero debido a su baja radioactividad no representa peligro radiológico para el ambiente ni la población humana. En cambio, presenta una toxicidad química no despreciable [16] por lo que su presencia en aguas puede ocasionar otros efectos sobre la salud humana. La presencia antropogénica del U en el ambiente está derivada principalmente de los descartes de productos de minería [17]. El U(VI) es la especie presente en fase acuosa, principalmente en la forma de ion uranilo UO_2^{2+} [18]. El límite establecido para el U en agua potable es $30 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ [19]. En nuestro país, el Decreto Nacional 831/93, Reglamentario de la Ley 24.051 de residuos peligrosos [20], indica un máximo permitido de $100 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ de U en agua para consumo humano.

1.1.2. Técnicas para la remediación de aguas subterráneas y suelos

La contaminación de agua subterránea y suelo están relacionadas directamente, por lo que los métodos empleados para descontaminación de suelos afectan indirectamente el agua subterránea y viceversa [21]. En la actualidad, se utilizan distintas técnicas para remediación de aguas subterráneas y suelos. En particular, para la remoción de metales pesados y metaloides en agua subterránea, las técnicas pueden clasificarse en químicas, fisicoquímicas o biológicas/bioquímicas, según se muestra en el esquema de la Tabla 1.1. Otros métodos de remediación empleados usualmente en suelos son el revestimiento de la superficie o la encapsulación [22]. Estas técnicas pueden ser usadas *in situ* o *ex situ*, según la tecnología y la extensión de la contaminación. Muchas de las técnicas empleadas tradicionalmente resultan ineficaces, resultando en un grado de remoción insuficiente [23].

Tabla 1.1. Clasificación de las tecnologías de remediación empleadas en aguas subterráneas para remoción de metales pesados. Adaptado de [24].



Las técnicas de remediación *ex situ*, que implican la remoción del agua o del suelo del sitio contaminado, y luego la restitución (o disposición) del material descontaminado, suelen ser muy costosas debido a la gran cantidad de energía necesaria, asociada al bombeo o excavación [25], y en algunos casos, también al transporte [22]. En el caso de la extracción del agua subterránea para remediación, los contaminantes pueden permanecer adsorbidos o incorporados en el suelo, y transformarse en una nueva fuente de contaminación del agua subterránea luego del proceso de remediación [25].

Las técnicas de remediación *in situ* implican la inyección de materiales diseñados (EM, *engineered materials*) para reaccionar con los contaminantes, transformándolos en especies menos tóxicas, o menos móviles [26,27]. Algunas de las técnicas empleadas son aspersión por aire (*air sparging*), biorremediación, tratamientos químicos, barreras reactivas permeables (BRP) y extracción multifase [28]. En el caso de las BRP, los materiales reactivos se encapsulan en una matriz, permitiendo la remediación del agua subterránea a medida que circula a través de barrera [29]. En la mayoría de los casos de BRP publicados se emplea hierro cerovalente como material reactivo para remoción de solventes clorados, aunque pueden emplearse para remover otros contaminantes empleando microorganismos, carbón activado, zeolitas, compuestos que liberan oxígeno, etc. [30].

La remediación *in situ* presenta muchos desafíos adicionales a los considerados para remediación *ex situ*, debido principalmente a las condiciones del medio poroso o suelo en el que se inyectan los EM. La capacidad de transporte en el medio poroso, la presencia de arcillas o

zonas de baja permeabilidad [31], la dificultad para monitorear la calidad del agua y la variación de los parámetros geoquímicos [30], la presencia de materia orgánica, etc. [32] son algunos de los obstáculos que impiden la reacción efectiva entre los EM y los contaminantes presentes. Ante esto, los nanomateriales de diseño (ENM, *engineered nanomaterials*) presentan potencial para mejorar la eficiencia de los tratamientos [31], ya sea dentro de la matriz de BRP o en general para aplicaciones *in situ*. Adicionalmente, debido a su capacidad de transporte a través de poros, las nanopartículas (NPs) pueden acceder a áreas inaccesibles para EM, como grietas y acuíferos [30].

El empleo de ENMs para remediación *in situ* implica una liberación directa de estos materiales al ambiente, por lo que la síntesis y elección de los ENM a utilizar debe realizarse empleando reactivos abundantes, no tóxicos y económicamente accesibles [31].

1.2. Nanopartículas de hierro

Tanto el hierro cerovalente como los óxidos de hierro han demostrado ser materiales eficientes para la remoción de contaminantes, principalmente debido a su alta eficiencia en experimentos a escala laboratorio [33]. En tamaño micro- o nanométrico, la superficie específica aumenta, aumentando la reactividad y, por lo tanto, la eficiencia de remoción [34]. En particular, las nanopartículas de hierro cerovalente (nFe) o de óxidos de hierro (nFeOx) se encuentran entre los ENM más estudiados para remediación de agua, gracias a su bajo costo, alta reactividad y relativa compatibilidad con el ambiente [35].

Las nFe poseen una estructura tipo núcleo-cáscara o *core-shell*, que consiste en un núcleo de Fe(0) y una capa exterior formada por óxidos y oxihidróxidos de hierro. Esta capa exterior se forma por la reacción del hierro cerovalente, altamente reactivo, en contacto con un ambiente oxidante, como agua o aire [36,37]. Según el proceso de síntesis y las condiciones de almacenamiento, la composición de la capa externa varía [33]. Esta capa de óxidos, provee protección al núcleo y sitios de adsorción para los contaminantes, y participa durante la transferencia de carga que permite las reacciones de óxido-reducción entre el hierro cerovalente y el medio [38]. Las nFe pueden tener distinta distribución de tamaños según el método de síntesis, generalmente en el rango de entre 10 y 100 nm, con área superficial específica que varía entre 10 y 50 m² g⁻¹ [35].

El método de síntesis de nFe más empleado en la literatura referida a remediación ambiental implica la precipitación a partir de la reducción de iones Fe³⁺ o Fe²⁺ en presencia de NaBH₄ [39,40]. La síntesis y caracterización de nFe fue ampliamente estudiada por el grupo de investigación en el que se llevó a cabo la presente tesis (División Química de la Remediación Ambiental, DQRA, Gerencia Química, CNEA), y en particular, durante la Tesis de Maestría

“Síntesis, caracterización y evaluación de la reactividad de nanopartículas de hierro cerovalente u óxidos de hierro nanoparticulados para el tratamiento de uranio hexavalente en agua” [41].

Por su parte, los óxidos de hierro ($n\text{FeOx}$) también pertenecen al grupo de los ENMs capaces de remover metales pesados en sistemas acuosos [42]. Debido a la gran disponibilidad, la facilidad de su síntesis y su bajo impacto ambiental, representan una opción muy favorable para la remediación a gran escala. Algunos de los $n\text{FeOx}$ empleados para remediación ambiental son goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$) [43], hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) [44], maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) [45], magnetita (Fe_3O_4) [46], entre otros. Estas nanopartículas, que pueden tener formas esféricas, tipo aguja o incluso una estructura granular, se sintetizan a partir de sales de hierro, mediante precipitación, coprecipitación o método sol-gel [42]. Incluso se han estudiado síntesis tipo *one-pot* (en un solo paso) [47] o a partir de reactivos económicos, como herrumbre y aceite de cocina [48].

Si bien se ha demostrado que la remoción de metales pesados empleando $n\text{Fe}$ y $n\text{FeOx}$ se da eficientemente, alcanzando altos porcentajes de remoción en tiempos de reacción muy cortos, estas nanopartículas presentan algunos inconvenientes ante su implementación en tecnologías *in situ*. Principalmente, debido a las fuerzas magnéticas y de van der Waals que actúan entre partículas, éstas tienden a aglomerarse rápidamente, formando agregados de varios micrones de diámetro, disminuyendo así la superficie específica disponible para la adsorción y, por ende, su reactividad [49]. Por otro lado, cuanto mayor resulte el tamaño de los agregados, menor será su probabilidad de transportarse a través de un medio poroso, y mayor será su tendencia a quedar retenido en la matriz del suelo [50,51], dificultando entonces su acceso a los acuíferos subterráneos.

Una estrategia frente a estos inconvenientes es estabilizar las NPs para evitar su aglomeración y posterior sedimentación, mejorando también su capacidad de transporte y su reactividad [29,52]. Dado que en el caso de la remediación *in situ* las NPs se manipulan y emplean como suspensiones, se define el término nanofluido (NF) como un fluido diseñado mediante la dispersión de nanomateriales (equivalente a suspensiones coloidales) [53].

Otro método para evitar la aglomeración de las $n\text{Fe}$ y $n\text{FeOx}$ consiste en soportar las NPs en diversas sustancias, formando nanocompuestos [54]. Estas sustancias, tales como quitosano [55], alginato [56], poliacrilonitrilo [57], entre otras, proveen a las NPs de resistencia mecánica además de estabilización, y pueden emplearse como relleno de columnas o filtros, aunque no serían útiles como tecnologías de remediación *in situ*.

1.3. Estabilización de nanopartículas de hierro

En la bibliografía referente a remediación ambiental se describen distintas estrategias empleadas para estabilizar las nanopartículas de hierro formando suspensión acuosa (en especial, nFe). Esta estabilización se consigue mediante la modificación superficial de las NPs empleando diferentes materiales [29]. Una primera estrategia consiste en el depósito de otros metales sobre la superficie, dando lugar a nanopartículas bimetálicas (nFe/Cu, nFe/Ni, nFe/Pd, etc.). Este recubrimiento no sólo previene parcialmente la aglomeración sino que puede aumentar su reactividad [29]. Recientemente, sobre todo en los últimos 5 años, ha crecido el interés en las nFe con FeS depositado en la capa externa, dando lugar a las nanopartículas de hierro cerovalente sulfuradas (S-nFe), empleadas principalmente para remoción de compuestos orgánicos [58].

Sin embargo, la estrategia mayormente reportada en bibliografía consiste en emplear distintos polímeros, principalmente polielectrolitos aniónicos [59], almidón [60] y distintas gomas [61–63]. También se estudió la estabilización mediante surfactantes aniónicos y no iónicos, tales como Tween [64] y SDBS [65], y la combinación de surfactante y un medio oleoso, dando lugar a las nFe emulsionadas (E-nFe) [66,67], que se emplean principalmente para remediación de compuestos clorados en fases líquidas densas no acuosas (DNAPLs, *dense non-aqueous phase liquids*) [68]. Esta estrategia también se emplea para estabilizar material microparticulado (mFe y mFeOx) [60], S-nFe y nanopartículas bimetálicas nFe/X, siendo X un segundo metal [69,70]. Adicionalmente, se probaron como estabilizantes otros compuestos orgánicos, como lípidos, pectinas, ligninas, proteínas, distintos ácidos, etc.

La estabilización de nFe o nFeOx por modificación superficial con polielectrolitos se puede llevar a cabo mediante dos enfoques, según se realice durante la etapa de síntesis de las nanopartículas o en una etapa posterior. En el primero, estabilización *pre-síntesis*, las sales de hierro (reactivos precursores) son reducidas en una solución conteniendo al estabilizante [71]. Mediante este enfoque es posible manipular la dispersión de tamaños y el tamaño promedio de las NPs, ajustando la relación másica estabilizante:Fe, la concentración inicial de Fe, la temperatura, entre otras variables [71]. El segundo enfoque, estabilización *post-síntesis*, consiste en la estabilización de NPs previamente sintetizadas. La suspensión de nFe o nFeOx se mantiene homogéneamente dispersa por agitación o sonicado, evitando la formación de agregados, y luego se mezcla con una solución de estabilizante [59,72].

Ambos enfoques presentan ventajas y desventajas. Cirtiu y col. [73] realizaron una comparación sistemática de la preparación de NFs estabilizados mediante distintos polímeros, por *pre-* y *post-síntesis*. Para esto, prepararon NFs estabilizados con carboximetilcelulosa (CMC); sulfonato de poliestireno, ácido poliacrílico (PAA) y poliacrilamida. Mediante estudios por espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier de reflectancia total atenuada (ATR-FTIR,

attenuated total reflection – Fourier transform infrared) se determinó que la interacción entre distintos polímeros y la capa externa de óxidos de hierro de las nFe ocurre mediante ligandos bidentados con los grupos carboxilatos o mediante puentes de hidrógeno con grupos amida o sulfonato. Se encontró además que las uniones formadas por *pre-síntesis* son más resistentes (incluso después de lavados con metanol), mientras que las formadas mediante *post-síntesis* resultan más débiles. Por otro lado, las NPs obtenidas mediante *pre-síntesis* resultaron más grandes en promedio que las obtenidas por *post-síntesis*, empleando el mismo estabilizante.

Adicionalmente, en el mercado se comercializan nFe estabilizadas, como NANOFEER 25S (NANO IRON s.r.o.) y RNIP-10AS (Toda Kogyo, ltd), ambas estabilizadas con poliaspartato de sodio o NANOFEER 25DS (NANO IRON s.r.o.), estabilizada con sulfuros y RNIP-10E (Toda Kogyo, ltd) emulsionadas con ácido polimaleico.

1.4. Estudio de la agregación y sedimentación de las nanopartículas

La interacción entre NPs magnéticas en suspensión afecta su estabilidad coloidal, dando lugar a la formación de grandes agregados o cadenas de NPs, lo que aumenta sustancialmente la sedimentación gravitacional [49]. La estabilización de las NPs mediante polielectrolitos tiene como primera finalidad disminuir (o evitar) la agregación de estas, y entonces también minimizar la velocidad de sedimentación, y retrasarla. Por esto, la efectividad de la estabilización puede establecerse a partir de dos evaluaciones: la variación del tamaño o radio hidráulico de los agregados en el tiempo, y la velocidad y tiempo característico de sedimentación.

1.4.1. Agregación de las nanopartículas de hierro

La capacidad de las NPs en suspensión para resistir a la agregación por un tiempo especificado se define como estabilidad coloidal, que depende fundamentalmente de la existencia de una barrera energética en el potencial de interacción entre partículas [49]. La energía neta de interacción entre partículas puede calcularse según la teoría clásica DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek) a partir de la suma de las fuerzas de van de Waals (V_{vdW}) y la fuerzas repulsivas debido a la doble capa electrostática (V_{ES}) [49,74]. Así, es posible calcular la probabilidad de aglomeración y sedimentación de las NPs [75]. La curva de potencial de interacción obtenida según la teoría DLVO muestra un máximo, que representa la barrera energética que permite la existencia de la estabilidad coloidal (Figura 1.1).

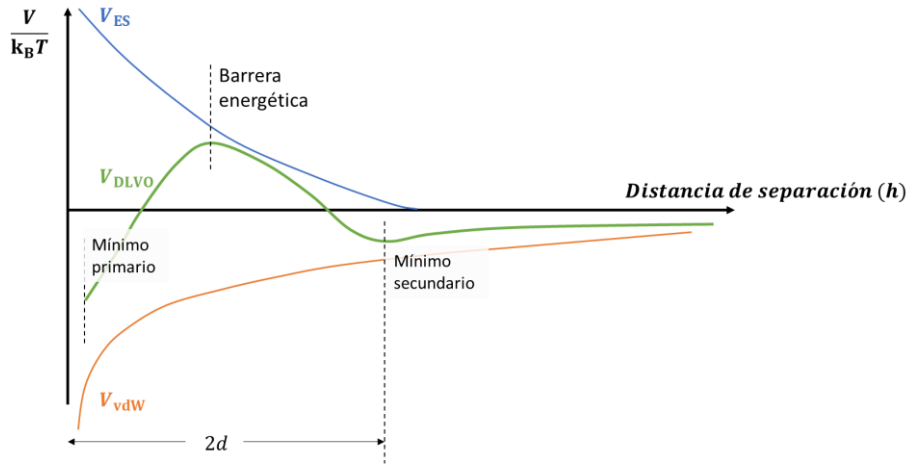


Figura 1.1. Representación del potencial de interacción entre partículas según la teoría clásica DLVO (V_{DLVO}) en función de la separación entre partículas (adaptado de [74]). d = espesor de la capa no perturbada.

El potencial V_{vdW} es la suma de las interacciones entre dos partículas aproximándose y depende principalmente de la distancia entre ambas y de sus radios hidráulicos. A mayor V_{vdW} , existe mayor probabilidad de aglomeración. Por otro lado, V_{ES} es producto del exceso de presión osmótica debido a los iones que rodean una superficie cargada. Depende de la constante dieléctrica del líquido, de la permitividad del vacío, los potenciales zeta de ambas partículas, de la longitud de Debye (que depende de la concentración iónica y las cargas) y decae exponencialmente con la distancia (son fuerzas de corto alcance). A mayor V_{ES} disminuye la probabilidad de agregación.

En condiciones favorables para la aglomeración (alta fuerza iónica, tamaño de partícula grande, baja carga superficial), $|V_{vdW}| \gg |V_{ES}|$, lo que hace que la curva de potencial no presente barrera energética, y cualquier colisión entre partículas provoca su aglomeración. En cambio, en condiciones no favorables (alta carga superficial, baja fuerza iónica, partículas pequeñas), existe una distancia (pequeña) a la cual $|V_{vdW}| < |V_{ES}|$, donde aparece la barrera energética. En este caso, el acoplamiento entre dos superficies ocurre sólo si la colisión entre ambas resulta en una energía mayor a la barrera correspondiente [74].

Al aplicar la teoría clásica DLVO a las nFe libres, puede calcularse la barrera energética a la que la suspensión debería ser estable, sin embargo, experimentalmente se observa una aglomeración rápida seguida por la sedimentación de los agregados [49]. Esta aglomeración se debe a la atracción magnética entre las NPs que tienen un momento dipolar intrínseco permanente [74], por lo que debe considerarse una componente magnética (V_M) en la curva de los potenciales de interacción. Según la teoría DLVO extendida, XDLVO, esta V_M depende de la permeabilidad del vacío, de la magnetización de saturación de las partículas (proporcional a la concentración de hierro cerovalente) y la distancia entre partículas. Dado que V_M es proporcional al radio de las

partículas a la sexta potencia [49], el tamaño de las nFe afecta significativamente la agregación y sedimentación. Así, las partículas grandes pueden comportarse como semillas magnéticas, catalizando la aglomeración y llevando a la formación de grandes agregados de nFe. La agregación, entonces, se da en dos etapas: en primer lugar, las nFe individuales se aglomeran rápidamente, para formar agregados discretos de tamaño micrométrico, y luego se da la unión entre cadenas (gelación), haciendo inestable a la suspensión, dado que el flujo gravitacional supera al difusional (debido al movimiento browniano) [49,74].

La estabilización de las nFe mediante polielectrolitos resulta efectiva para prevenir la agregación y posterior sedimentación, por un lado, porque introduce una repulsión (adicional a la V_{ES} original entre las nFe) de carácter electro-estérico [59] y ,por otro lado, porque modifica la viscosidad del nanofluido [76]. Este segundo aspecto se analizará en la sección 1.5.

La repulsión estérica tiene dos componentes: por un lado, la repulsión osmótica (V_{osm}), que resulta de la superposición de capas de polímeros de las dos superficies que se aproximan y, por otro, la repulsión elástica (V_{elas}), causada por la compresión de las capas de polielectrolitos adsorbidos (lo que lleva a una pérdida de entropía) [74]. Además, la porción cargada de la macromolécula también aporta al V_{ES} , que se superpone con las repulsiones estéricas para convertirse en repulsión electro-estérica. El rango y la magnitud total dependerá de la concentración superficial de polielectrolito adsorbido y la extensión y densidad de carga de la capa polielectrolítica, que a su vez dependen del peso molecular, la ionización y la densidad de carga de la macromolécula, la densidad de carga y polaridad de la superficie de la nFe, la calidad del solvente y la fuerza iónica [77]. La conformación del polímero adsorbido también puede contribuir a la magnitud de la repulsión electro-estérica [74]. En la Figura 1.2 se muestra la representación del potencial total en función de la distancia de separación entre partículas, y las distintas contribuciones, para las nFe recubiertas con un polielectrolito.

En presencia de una capa de polímero adsorbido, al aproximarse dos partículas, la probabilidad de que puedan agregarse en el mínimo primario es muy baja, entonces la aglomeración ocurre en el mínimo secundario. Este mínimo es mucho menos profundo que el primario, por lo que fuerzas de corte o el mismo movimiento browniano pueden provocar la desagregación. Cuanto mayor es la masa de polielectrolito adsorbido (y mayor el espesor de capa), mayor es la magnitud y extensión de la repulsión electro-estérica y menor resulta el pozo del mínimo secundario para la aglomeración [74].

Finalmente, la agregación de las NPs en los NFs, estabilizados y sin estabilizar, puede determinarse midiendo el radio de partícula mediante técnicas como dispersión dinámica de luz (DLS, por sus siglas en inglés, *dynamic light scattering*), microscopio electrónico de transmisión

(TEM, *transmission electronic microscope*) o análisis de rastreo de nanopartículas (NTA, *nanoparticle tracking analysis*) [78,79].

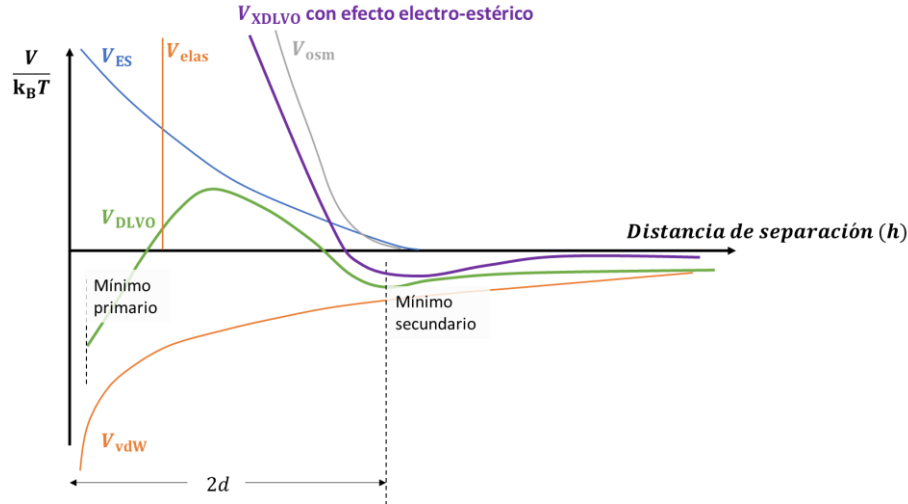


Figura 1.2. Representación del potencial de interacción entre partículas según la teoría clásica DLVO y la extendida XDLVO (V_{XDLVO}), en presencia de recubrimiento polielectrolítico, en función de la separación entre partículas (adaptado de [80]).

1.4.2. Determinación de la velocidad de sedimentación

Otra forma de determinar la agregación de las NPs es indirectamente, a través del estudio de la sedimentación. Para mantener una suspensión de NPs estable durante mayor tiempo, se debe garantizar que el flujo difusivo (en dirección opuesta a la gravedad) supere al flujo de sedimentación. Dado que el flujo difusivo es inversamente proporcional al radio de las partículas y el flujo de sedimentación es proporcional al cuadrado del radio, cuando las NPs se aglomeran en agregados de tamaño micrométrico tienden a sedimentar porque el flujo difusivo se hace menor al de sedimentación. Así, la velocidad de sedimentación es un buen indicador de la estabilidad coloidal en un nanofluido, estabilizado o no [59].

Si bien se mencionó que la agregación se da en dos etapas, en las curvas de sedimentación de nFe y nFeOx libres se pueden distinguir tres etapas con distinta velocidad de sedimentación [49]. En primer lugar, se da una etapa de *agregación*, con velocidad de sedimentación lenta, mientras empiezan a formarse agregados de NPs en forma de cadena, que permanecen en suspensión. Luego de un tiempo característico, t_{crit} , los agregados alcanzan un tamaño crítico y comienza la etapa de *sedimentación I* con alta velocidad, proporcional al tamaño de los agregados. La etapa final, *sedimentación II*, se da con una velocidad de sedimentación menor, probablemente de los agregados que no alcanzaron el tamaño crítico [49]. En nFe estabilizadas se observó un comportamiento similar, con mayores t_{crit} y velocidades de sedimentación menores [59]. A su

vez, el t_{crit} depende de la concentración de NPs (mayor concentración, menor t_{crit}) y de la atracción magnética: en partículas magnéticas (como nFe y nanomagnetita) el t_{crit} informado fue mucho menor que para nanopartículas no magnéticas (como nanohematita), a igual concentración [49].

En la bibliografía consultada se emplean diversas técnicas para estudiar la velocidad de sedimentación de las NPs (o en algunos casos micropartículas) de hierro, ya sea en nanofluidos estabilizados o sin estabilizar. Dentro de los métodos para realizar un análisis cuantitativo, la técnica más utilizada (más del 50% de los trabajos consultados) es la determinación de la absorbancia, empleando espectrofotómetro UV-vis [49,73,81], o en algunos casos, Turbiscan [72,82,83]. Por otro lado, un 20% de los trabajos consultados realizaron únicamente un análisis cualitativo, a partir de fotografías, sin realizar las curvas de sedimentación. Menos del 10% de los trabajos complementaron el análisis fotográfico con espectrofotometría y solamente en un trabajo se combinó el análisis de fotos con la determinación de hierro en las NPs sedimentadas y en el sobrenadante [84]. Finalmente, sólo 3 artículos declararon el empleo de mediciones de susceptibilidad magnética [85–87].

En el caso del empleo de espectrofotometría UV-vis, los nanofluidos se colocan en cubetas y se determina la variación de la absorbancia (A) respecto de la absorbancia inicial (A_0), a una longitud de onda fija: 500 nm [88], 508 nm [79] u 800 nm [59]. El empleo de esta técnica permite cuantificar la concentración de nFe en muestras de agua, si se realiza previamente una calibración [49,89]. Si bien la absorbancia a 508 nm se ha empleado ampliamente [49,90–93], esta absorbancia es muy cercana al punto isosbético para curvas de absorción de nFe oxidadas [94], mientras que la absorbancia a 800 nm puede atribuirse enteramente a las nFe. El empleo de Turbiscan, que mide a 860 nm, permite agregar información, ya que analiza retrodispersión y transmisión a lo largo de toda la altura de la suspensión, obteniendo la dependencia del tiempo y espacio de ambas señales que, para una misma suspensión, dependen únicamente del tamaño de partícula y concentración [95].

El análisis cualitativo consiste en colocar los NFs a estudiar en frascos o probetas transparentes e ir tomando registro fotográfico de los frascos a lo largo del tiempo, observando la sedimentación de las NPs en comparación directa [63]. En algunos casos estudian la evolución en el tiempo, en otros casos eligen un tiempo determinado y realizan una comparación en ese momento dado.

Finalmente, en algunos casos se determinó la variación de la susceptibilidad magnética en el tiempo [85–87]. La susceptibilidad magnética (χ) es una propiedad de los materiales, que relaciona la magnetización del material (M) con la intensidad del campo magnético externo aplicado (H), según la siguiente ecuación:

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (1.1)$$

En una dispersión de partículas ferromagnéticas, como nFe, existe una relación lineal entre χ y la concentración, por lo tanto, a partir de la variación de la susceptibilidad de la suspensión respecto de la inicial χ_0 , es posible determinar cómo cambia la concentración de nFe en suspensión [96].

1.5. Caracterización reológica de los nanofluidos

Las propiedades reológicas de los NFs, principalmente de los NFs estabilizados mediante polielectrolitos, influyen directamente en la velocidad de sedimentación de las NPs y en la capacidad de transporte (que se abordará en la sección 1.6). Por lo tanto, el diseño de NFs estables eficientes debe incluir una caracterización reológica que proporcione información sobre el comportamiento de la viscosidad en distintos escenarios (almacenamiento, sedimentación, inyección) y sobre la viscoelasticidad del material.

1.5.1. Nociones reológicas

Para definir los parámetros reológicos puede emplearse como una primera simplificación el modelo de la doble placa (Figura 1.3): si consideramos que el fluido es una superposición de placas paralelas, apiladas en dirección y , y que en un momento dado se aplica sobre la placa superior una fuerza F en la dirección x , las placas comenzarán a deslizarse una sobre otra, generando un gradiente de velocidades de desplazamiento en función de la altura, $v(y)$.

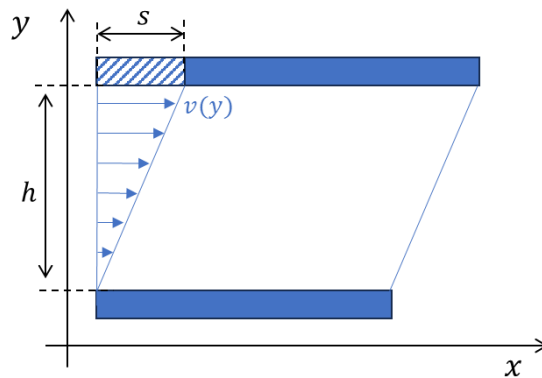


Figura 1.3. Vista simplificada del plano xy del modelo de doble placa, cuando se aplica sobre la placa superior una fuerza con dirección x .

A partir de este modelo, podemos definir el esfuerzo de corte τ_{xy} (en dirección x sobre el plano perpendicular al eje y), según la siguiente ecuación:

$$\tau_{xy} = \frac{F}{a} \quad (1.2)$$

siendo a el área sobre la que se aplica la fuerza, perpendicular a la dirección y . Por otro lado, se define la deformación γ_{xy} como:

$$\gamma_{xy} = \frac{s}{h} \quad (1.3)$$

siendo s la distancia de desplazamiento de la placa superior. La velocidad de deformación $\dot{\gamma}_{xy}$ puede definirse como la derivada de la deformación respecto del tiempo, que a partir de las definiciones de la Figura 1.3 queda planteada como:

$$\dot{\gamma}_{xy} = \frac{dv}{dy} \quad (1.4)$$

Según la ecuación conocida como la ley de Newton de la viscosidad, la constante de proporcionalidad entre esfuerzo y velocidad de deformación es la viscosidad η [97]. De esta manera, puede escribirse:

$$\eta = \frac{\tau_{xy}}{\dot{\gamma}_{xy}} \quad (1.5)$$

Dado que en esta tesis sólo se considerarán desplazamientos o deformaciones en una sola dirección, se omitirán los subíndices xy para simplificar la escritura.

Muchas veces la viscosidad no es constante, pudiéndose clasificar a los fluidos en newtonianos y no newtonianos y, estos últimos a su vez, pueden ser dilatantes o pseudoplásticos, según la viscosidad aumente o disminuya con la velocidad de deformación (Figura 1.4). Otros fluidos además presentan un límite de fluencia τ_0 , que representa el esfuerzo mínimo que debe aplicarse para que el material fluya o se deforme, como los plásticos de Bingham y los viscoplásticos [98]. En estos casos, es necesaria una caracterización reológica que permita predecir el comportamiento de los materiales en distintas condiciones.

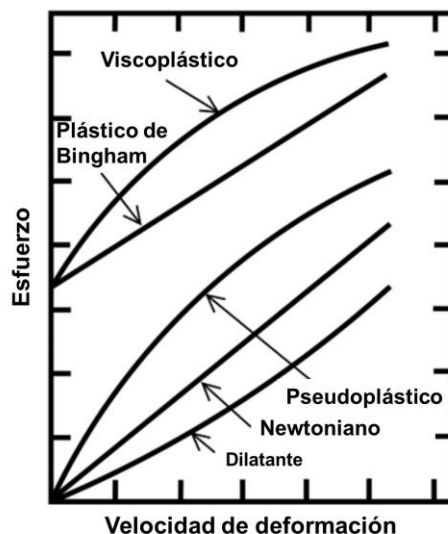


Figura 1.4. Clasificación de los fluidos según el comportamiento del esfuerzo vs. velocidad de deformación. Traducido de [98].

1.5.2. Pseudoplásticos y su empleo en remediación *in situ*

En particular, los pseudoplásticos (también llamados materiales con comportamiento de adelgazamiento por cizalla o *shear thinning*), como las soluciones de polímeros, se caracterizan por presentar una disminución de la viscosidad ante el aumento de la velocidad de deformación a la que se someten [99]. A bajas velocidades de deformación, las macromoléculas presentan orientaciones al azar, formando una red entrelazada, por lo que se dificulta el deslizamiento de una molécula sobre otra, produciendo en general una viscosidad elevada. A muy bajas velocidades, esta viscosidad se hace constante e igual a la viscosidad a velocidad cero, η_0 , y se dice que la curva de viscosidad *versus* velocidad de deformación presenta un primer *plateau* newtoniano (Figura 1.5). A medida que se aumenta la velocidad de deformación, el esfuerzo aumenta también, y resulta suficiente para desenredar y liberar las moléculas, que pueden deslizarse con mayor facilidad, dando una viscosidad menor. Cuando se alcanza la máxima elongación de las moléculas, la viscosidad se reduce al mínimo posible (viscosidad a velocidad infinito, η_∞) correspondiente al segundo *plateau* newtoniano que se observa en la curva. Este mismo efecto se observa tanto en flujo como en varios niveles de deformación y elongación de los materiales [99].

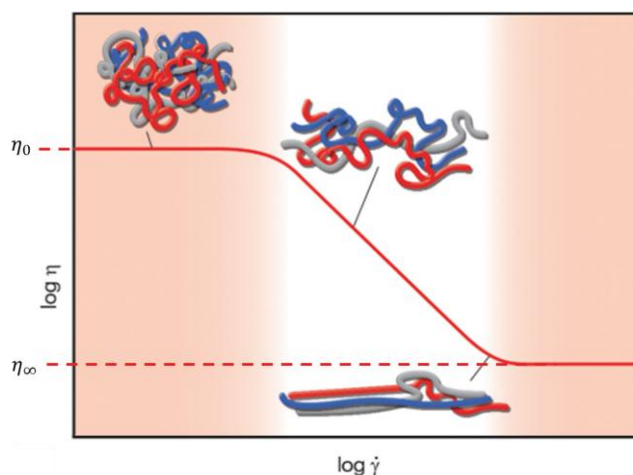


Figura 1.5. Viscosidad en función de la deformación para un fluido pseudoplástico. Las figuras rojas, grises y azules representan distintas moléculas de un mismo material. Adaptado de [99].

Para diseñar el sistema de inyección de los NFs, es necesario estimar de forma confiable los parámetros operativos (distribución de partículas alrededor del pozo de inyección, el radio de influencia para una concentración objetivo, etc.) considerando la movilidad de las NPs en situaciones reales [100]. Para esto, es necesario conocer el comportamiento reológico de los NFs estables ante las variaciones de velocidad y presión que pueden ocurrir durante la inyección. Además, las técnicas de remoción de contaminación subterránea en zonas de baja permeabilidad suelen ser menos efectivas, por lo que el diseño de la remediación *in situ* debe considerar la heterogeneidad del medio, asegurando que el material reactivo tenga buen alcance [101]. Por esto, es deseable que los NFs muestren baja viscosidad ante una alta velocidad de deformación como la que ocurre durante la inyección, para alcanzar fácilmente las zonas contaminadas, pero que luego permanezcan relativamente inmóviles a las velocidades bajas como las que existen en los acuíferos subterráneos [30,102] o que la suspensión se mantenga estable durante el almacenamiento [61]. En este sentido, los fluidos que presentan comportamiento pseudoplástico pueden facilitar la penetración de fluidos inyectados incluso en zonas menos permeables [103]. Dado que la velocidad de deformación suele ser mayor en zonas de menor permeabilidad, la reducida viscosidad facilita el movimiento confiriendo una inyección uniforme entre zonas de alta y baja permeabilidad [101,103].

1.5.3. Determinación de la viscosidad y modelos reológicos

Para poder estimar la viscosidad que mostrará un nanofluido a una determinada velocidad de deformación, debe realizarse una caracterización reológica del material. La manera más sencilla de determinar la viscosidad consiste típicamente en un viscosímetro de dos cilindros

concéntricos, entre los cuales se coloca el fluido. En cambio, los reómetros son equipos que permiten realizar caracterizaciones reológicas completas, mediante ensayos de flujo, oscilatorios o de *creep* [104]. Empleando un reómetro, se alcanzan rangos de viscosidad mayores que en un viscosímetro tradicional, pudiendo describirse comportamientos no newtonianos, cambios de viscosidad en el tiempo y el límite de fluencia [105]. Además, mediante ensayos oscilatorios puede determinarse la viscoelasticidad de los materiales, como se describirá en la sección 1.5.4.

Un reómetro híbrido permite realizar ensayos de esfuerzo controlado, deformación controlada, o ambos [106]. Puede emplear diversas geometrías intercambiables, como plato y cono de distintos ángulos, cilindros concéntricos, platos paralelos, etc. e incluye un plato de Peltier para mantener la temperatura constante [106]. Para determinar la viscosidad en función de la velocidad de deformación empleando un reómetro se emplean ensayos de flujo (en rotación constante), en los que se mide la respuesta del esfuerzo ante una rampa en la velocidad de deformación, controlando la velocidad de rotación del equipo. La viscosidad en un punto determinado se determina a partir de la ecuación (1.5), como el cociente entre el esfuerzo y la velocidad de deformación. A partir de las curvas de esfuerzo *versus* velocidad de deformación, o de viscosidad *versus* deformación, pueden aplicarse distintas regresiones, para proponer modelos reológicos, a fin de comparar los materiales entre sí. La Tabla 1.2 resume las ecuaciones que relacionan esfuerzo, velocidad de corte y viscosidad para distintos modelos disponibles en el *software* empleado para procesar los datos. Se describen a continuación las principales características de cada uno de los modelos.

El modelo de Bingham (ecuación (1.6)) es análogo al modelo newtoniano, pero agrega el término de esfuerzo τ_0 , límite de fluencia, por encima del cual un fluido se comporta como newtoniano y, por debajo de ese límite, el material no fluye [107]. La Ley de la Potencia, o de Ostwald – de Waele [108,109] (ecuaciones (1.7) y (1.8)), determina la viscosidad del fluido a partir del índice de consistencia K y el índice de comportamiento de flujo c , cuyo valor refleja si el fluido presenta un comportamiento dilatante ($c > 1$), un comportamiento pseudoplástico ($c < 1$), o un comportamiento newtoniano ($c = 1$). Si bien es útil para describir los tres comportamientos, no puede ajustar correctamente las zonas de alta y baja viscosidad correspondientes a los *plateau* newtonianos observados en la Figura 1.5.

El modelo de Casson, representado por la ecuación (1.9), es una variación del modelo de Bingham. Como este modelo, existen varios que involucran tres parámetros ajustables. Este tercer parámetro se añade para describir el flujo de los fluidos en la región de *plateau* newtoniano superior o inferior, así como en la región intermedia de la ley de potencia [110]. El modelo de Herschel-Bulkley (ecuación (1.10)) es útil para describir el comportamiento de materiales

viscoplásticos que muestran un comportamiento del tipo pseudoplástico por encima de la tensión de fluencia límite [111], ya que es una generalización de los modelos de la Potencia y de Bingham.

Tabla 1.2. Ecuaciones de esfuerzo o viscosidad vs. velocidad de corte para los distintos modelos reológicos empleados en la tesis.

Modelo	Ecuaciones	
Bingham	$\tau = \tau_0 + \eta\dot{\gamma}$	(1.6)
Ley de potencia	$\tau = K\dot{\gamma}^c$	(1.7)
	$\eta = K\dot{\gamma}^{c-1}$	(1.8)
Casson	$\sqrt{\tau} = \sqrt{\tau_0} + \sqrt{\eta\dot{\gamma}}$	(1.9)
Herschel-Bulkley	$\tau = \tau_0 + \eta\dot{\gamma}^c$	(1.10)
Sisko	$\eta = a + b\dot{\gamma}^{c-1}$	(1.11)
Cross	$\frac{\eta - \eta_\infty}{\eta_0 - \eta_\infty} = \frac{1}{1 + (\lambda\dot{\gamma})^m}$	(1.12)
Carreau	$\frac{\eta - \eta_\infty}{\eta_0 - \eta_\infty} = \frac{1}{[1 + (\lambda\dot{\gamma})^2]^{\frac{1-n}{2}}}$	(1.13)
Carreau-Yasuda	$\frac{\eta - \eta_\infty}{\eta_0 - \eta_\infty} = \frac{1}{[1 + (\lambda\dot{\gamma})^a]^{\frac{1-n}{a}}}$	(1.14)
Williamson	$\eta = \frac{\eta_0}{1 + K\dot{\gamma}^c}$	(1.15)

El modelo de Sisko (ecuación (1.11)) permite describir el flujo en la ley de potencia y las regiones newtonianas superiores [110]. El modelo de Cross emplea 4 parámetros (ecuación (1.12)): η_0 y η_∞ , correspondientes a regiones de velocidades de deformación baja y alta, respectivamente, donde la viscosidad es independiente de la velocidad, λ , el tiempo de relajación, que es una constante de tiempo calculada a partir del punto en la curva de viscosidad *versus* deformación donde el flujo cambia de la región newtoniana inferior a la región de la ley de potencia, y m , un exponente adimensional [110] (cuando este exponente es cero, representa al comportamiento newtoniano, mientras que, cuando este exponente tiende a uno, existe un comportamiento pseudoplástico) [112].

El modelo de Carreau también emplea 4 parámetros (ecuación (1.13)), donde el índice n es el índice c empleado en el modelo de ley de la potencia [113]. El modelo de Carreau-Yasuda emplea 5 parámetros (ecuación (1.14)), agregando al anterior el parámetro α , que para Carreau

vale 2 [114]. Finalmente, el modelo de Williamson (ecuación (1.15)) es útil para describir de forma más eficiente el flujo de fluidos con comportamiento pseudoplástico, empleando las constantes K y c del modelo de la ley de la potencia, y el parámetro η_0 que representa la viscosidad a deformaciones tendiendo a cero [115].

1.5.4. Comportamiento viscoelástico

Los nanofluidos, que como se mencionó consisten en suspensiones de nanopartículas estabilizadas mediante soluciones de polímeros, resultan fluidos complejos, cuyo comportamiento ante la deformación no puede describirse completamente mediante las leyes de Newton para fluidos ideales, sino que exhiben un comportamiento viscoelástico, combinando los efectos elástico y viscoso [99].

Un material se considera elástico ideal si, al aplicarle una fuerza, el esfuerzo resulta proporcional a la deformación, siendo la constante de proporcionalidad el módulo de corte o módulo elástico G , según la siguiente ecuación:

$$\tau_{xy} = G\gamma_{xy} \quad (1.16)$$

Representado a través del resorte de Hooke, el sólido elástico se deforma instantáneamente cuando se le aplica la fuerza, y la deformación permanece constante mientras la fuerza se mantenga. Una vez que se deja de ejercer la fuerza, el material vuelve a su forma original.

En el extremo opuesto, un material se considera de comportamiento viscoso ideal si cumple con la llamada ley de Newton de la viscosidad, según se analizó en la sección 1.5.1, que puede escribirse como:

$$\tau_{xy} = \eta\dot{\gamma}_{xy} \quad (1.17)$$

Así, en los líquidos puramente viscosos, el esfuerzo es proporcional a la velocidad de deformación, y una vez que la fuerza se retira, el material permanece deformado [99].

Entre estos dos extremos existen los materiales viscoelásticos, en los que se observan combinaciones de ambos comportamientos. Para determinar el comportamiento viscoelástico, una metodología consiste en aplicar ensayos oscilatorios con un reómetro. Cuando se realizan ensayos oscilatorios sinusoidales sobre la muestra, la deformación, la velocidad y el esfuerzo pueden describirse mediante ondas, empleando las siguientes ecuaciones [99]:

$$\gamma = \gamma_0 \sin(\omega t) \quad (1.18)$$

$$\dot{\gamma} = \omega\gamma_0 \cos(\omega t) \quad (1.19)$$

$$\tau = \tau_0 \sin(\omega t - \delta) \quad (1.20)$$

donde γ_0 es la amplitud de la deformación, ω es la frecuencia angular, t es el tiempo, δ es el retardo de fase y τ_0 es la amplitud del esfuerzo, indicados en la Figura 1.6. Si bien el retardo de fase y la relación entre las amplitudes (τ_0/γ_0) varían generalmente con la frecuencia, se consideran propiedades del material en condiciones viscoelásticas lineales.

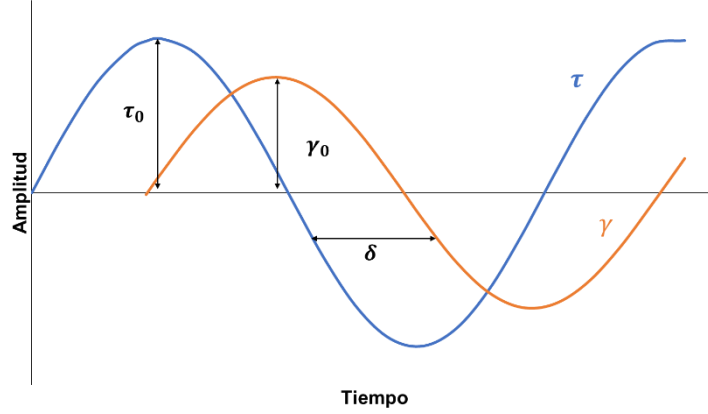


Figura 1.6. Ondas de esfuerzo y deformación sinusoidales en ensayos oscilatorios.

Para sólidos ideales, $\delta = 0^\circ$, lo que significa que la respuesta es puramente elástica, y el esfuerzo y la deformación están en fase. Para fluidos newtonianos con respuesta puramente viscosa, el esfuerzo es proporcional a la velocidad de deformación (ec. (1.19)), retrasado $\delta = 90^\circ$ respecto de la deformación. Para materiales viscoelásticos, el esfuerzo puede escribirse como la suma de dos componentes, una en fase y otra desfasada 90° :

$$\tau = \gamma_0(G' \sin(\omega t) + G'' \cos(\omega t)) \quad (1.21)$$

El módulo de almacenamiento de corte, G' , que representa el componente elástico del flujo oscilatorio, se define de la siguiente manera:

$$G' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \cos \delta \quad (1.22)$$

y el módulo de pérdida de corte o módulo viscoso, G'' :

$$G'' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \sin \delta \quad (1.23)$$

Así, se define módulo de corte complejo, G^* , según Figura 1.7 y la ecuación (1.24).

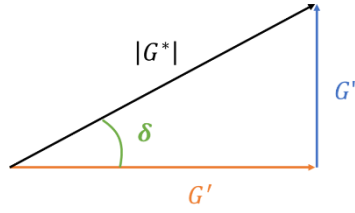


Figura 1.7. Relación entre el módulo de corte elástico G' , el módulo de corte viscoso G'' y el módulo de corte complejo G^* (con ángulo δ).

$$G^* = \frac{\tau_0}{\gamma_0} (\cos \delta + j \sin \delta) \quad (1.24)$$

Finalmente, la función

$$G''/G' = \tan \delta \quad (1.25)$$

mide la relación entre las contribuciones viscosa y elástica para un material a una frecuencia dada, permitiendo ponderar a cuál de los comportamientos ideales tiende el material. Adicionalmente, puede definirse una viscosidad compleja, η^* , que también representa este comportamiento, donde $\eta' = G''/\omega$ y $\eta'' = G'/\omega$ son sus componentes.

El comportamiento viscoelástico de los NFs resulta de particular interés. Por un lado, como se mencionó en las secciones anteriores, un aumento de la viscosidad del medio permite aumentar la estabilidad de las NPs en suspensión durante las etapas de almacenamiento y reacción. En este sentido, un aumento de la viscosidad puede provocar una disminución del movimiento browniano de las nanopartículas [76] y, a su vez, oponerse a la sedimentación gravitacional ya que, según la ley de Stokes, la velocidad de sedimentación es inversamente proporcional a la viscosidad [86]. Por otro lado, la existencia de un límite de fluencia o límite elástico, por debajo del cual el NF se comporta como sólido, permitiría crear una estructura que contraponga el esfuerzo que realizan las NPs hacia abajo [85]. Mediante el estudio del comportamiento de los módulos elástico y viscoso en distintos ensayos oscilatorios es posible determinar la existencia de este límite de fluencia.

1.6. Estudio del transporte de las nanopartículas

El estudio del transporte de las nanopartículas en medios porosos es otra etapa clave para el diseño de una tecnología de remediación *in situ* de agua subterránea y suelo. Es indispensable poder predecir si las NPs serán capaces de acceder hasta el acuífero, describiendo las interacciones que existen entre las distintas partículas, y entre las partículas y el medio poroso. A partir de experimentos de movilidad en columnas es posible extraer algunos parámetros que luego permitirán modelar las distintas ecuaciones de transporte.

1.6.1. Mecanismos de transporte

Al estudiar el transporte de solutos y nanopartículas en medio poroso y agua subterránea, los principales mecanismos actuantes son la advección y la dispersión. La *advección* es el mecanismo de transporte que se da a partir de la velocidad promedio de flujo del agua subterránea, mientras que la *dispersión* mecánica actúa propagando el soluto (o las nanopartículas suspendidas) en paralelo y perpendicularmente a la dirección de flujo, a causa de la diferencia de velocidad real del agua dentro de los poros y la velocidad media del agua subterránea. La dispersión hidrodinámica considera a la dispersión mecánica junto con la difusión molecular (que puede ser elevada debido a los gradientes de concentración) [116].

Por otro lado, debido a las interacciones partícula-partícula y partícula-medio, deben considerarse otros mecanismos o fenómenos actuantes durante el transporte, principalmente los que favorecen la retención de las nanopartículas en el medio poroso. En la Figura 1.8 se esquematizaron algunos de los mecanismos de retención, que pueden ser físicos (e irreversibles), como la filtración mecánica, físicos parcialmente influenciados por los parámetros fisicoquímicos, como el *straining* (que podría traducirse como retención), o fisicoquímicos, como el bloqueo o la maduración [117].

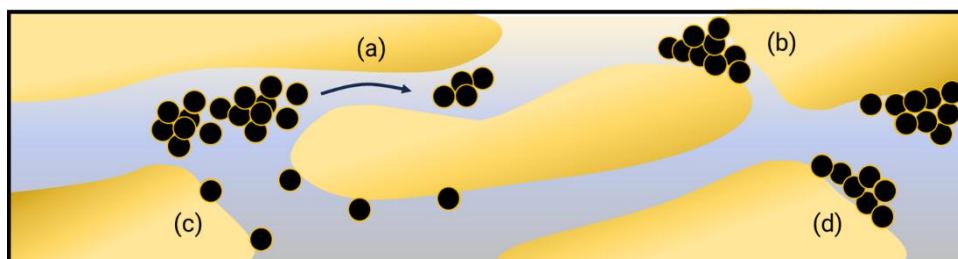


Figura 1.8. Algunos de los mecanismos de retención de partículas en el medio: (a) filtración, (b) *straining*, (c) bloqueo, (d) maduración. Adaptado de [117].

Las interacciones fisicoquímicas entre partículas y medio poroso suelen resultar en un fenómeno reversible de sorción o *adhesión-liberación* dinámico. Sin embargo, la interacción entre nFe libres y el medio poroso puede resultar en un depósito irreversible mientras no cambien las condiciones físicas o químicas del sistema [116]. En este caso, según la teoría DLVO, el depósito irreversible se da a una distancia correspondiente al mínimo primario (Figura 1.2). En el caso de nFe estabilizadas con polielectrolitos puede darse una adhesión reversible, que se corresponde con el mínimo secundario (como se mencionó en la sección 1.4). La liberación ocurre principalmente al cambiar la alimentación por un fluido libre de NPs cuando la asociación de las

nFe a la superficie no es lo suficientemente fuerte, debido a la existencia de barreras energéticas que existen por la repulsión electro-estérica o por heterogeneidades de las superficies [116].

El *straining* o retención es el proceso mediante el cual las NPs (o agregados de NPs) quedan atrapadas en poros de menor tamaño, o en el caso de suspensiones de alta concentración, puede darse por la llegada de muchas NPs simultáneamente, ocurriendo un atasco y posiblemente una posterior obstrucción del poro [116]. Este fenómeno puede darse en distintos sitios de retención: superficiales, grietas, estrechamientos o cavernas, por lo que no está restringido a tamaños de NPs particularmente grandes.

Otros dos fenómenos que pueden darse son el bloqueo de sitios y la maduración (*ripening*). El *bloqueo* ocurre cuando las partículas ya depositadas evitan el depósito de otras NPs en la superficie, lo que hace disminuir la velocidad de depósito hasta alcanzarse una concentración máxima de partículas depositadas [116,118]. Este efecto puede no tener relevancia en el caso de nFe, principalmente de nFe libres, ya que la atracción magnética entre partículas favorecería una mayor adhesión, incluso sobre las nFe ya depositadas, independientemente de la superficie disponible del medio poroso [116]. Esto último es lo que se define como *maduración*, que se da debido a que las interacciones (atractivas) partícula-partícula son de mayor intensidad que las interacciones partícula-superficie, haciendo que la velocidad de depósito aumente con el tiempo, y llevando incluso a una obstrucción de los poros.

Finalmente, en la suspensión pueden darse fenómenos de *agregación/aglomeración*. Dado que esto resulta en un aumento de tamaño de las partículas que circulan, la agregación reduce la difusividad, aumenta la sedimentación (posibilitando que agregados de grandes tamaños intercepten a partículas de menor tamaño), y puede aumentar la magnitud del mínimo secundario (según la teoría XDLVO), aumentando la velocidad de depósito y disminuyendo la reversibilidad del mismo [116].

1.6.2. Modelos, ecuaciones y parámetros

Como se analizó en la sección anterior, si bien los procesos dinámicos de interacción entre las NPs y el medio operan a escala de granos y poros, impactan en el comportamiento del transporte de las NPs a escala macroscópica [100]. Al realizar experimentos de transporte en columnas rellenas de medio poroso, puede estudiarse la forma de la curva de ruptura de los NFs para obtener información sobre los mecanismos actuantes. Mediante el modelado de las ecuaciones asociadas a cada mecanismo es posible obtener parámetros que cuantifican o verifican los distintos fenómenos de transporte.

Existen diversos modelos que permiten describir los mecanismos de transporte de las NPs en medios porosos, que pueden dividirse en modelos mecanísticos, empíricos y modelos de escala continua (*continuum-scale*). La teoría DLVO que se describió en la sección 1.4.1 es el modelo mecanístico empleado con mayor frecuencia, ya que permite describir las interacciones entre partícula y medio poroso. Sin embargo, las dificultades técnicas que se encuentran al modelar sistemas donde se dan distintos fenómenos simultáneamente limitan la posibilidad de aplicación de los modelos mecanísticos [116]. Existen algunos modelos empíricos de base mecanística, por ejemplo, el propuesto por Elimelech (1992) se basa en la teoría DLVO pero permite calcular eficiencias de colisión experimentales a partir de propiedades medibles del sistema [119]. Finalmente, los modelos de escala continua se definen mediante ecuaciones diferenciales basadas en el principio de continuidad (ya sea en la ley de conservación de la masa o en balances de número/volumen de partículas) [116].

1.6.2.1. Ecuación de advección-dispersión y sus modificaciones

Una de las ecuaciones más empleadas para modelar en escala continua el transporte de NPs y solutos a través de medio poroso es la ecuación diferencial de advección-dispersión, que en su forma más sencilla se puede escribir como:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\rho_b}{\varepsilon} \frac{\partial S}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - V \frac{\partial C}{\partial x} \quad (1.26)$$

donde C es la concentración de partículas en el fluido y S es la concentración de partículas depositadas (calculada a partir del número de partículas o de la masa), ρ_b es la densidad *bulk* del medio poroso, ε es la porosidad del lecho, D es el coeficiente de dispersión hidrodinámico, V es la velocidad del agua en el poro (*pore water velocity*) y x es la distancia en el medio poroso (considerando transporte unidimensional) [116,120].

La porosidad del medio (también llamada de lecho limpio) puede calcularse inicialmente como el volumen de poro total respecto del volumen del lecho. Sin embargo, como se analizó en la sección anterior, a medida que las nanopartículas circulan por el medio, la porosidad irá variando. Existen varias ecuaciones que permiten modelar el cambio de la porosidad en el tiempo [121,122], sin embargo en el marco de esta tesis no se analizará el mismo desde el punto de vista matemático.

El coeficiente de dispersión hidrodinámico, en transporte unidimensional, se puede relacionar con la velocidad de agua en el poro según la siguiente ecuación:

$$D = \alpha_L V + D^* \quad (1.27)$$

donde α_L es la dispersividad longitudinal y D^* es el coeficiente de difusión molecular efectivo. La dispersividad es un parámetro medible del medio poroso, cuyo valor depende de varios factores. Por lo general, se considera como una propiedad intrínseca del medio, por lo que suele determinarse a partir de curvas de ruptura obtenidas del transporte de solutos no reactivos [116]. En el transporte de partículas coloidales, se encontró que la dispersividad puede depender también del tamaño de partículas y de la velocidad de poro [123], sin embargo, en la mayoría de los estudios de transporte de nFe se utiliza la calculada a partir de una curva de trazador [102,124].

La ecuación (1.26) puede modificarse, agregando términos que permitan modelar los distintos mecanismos actuantes. Por ejemplo, el mecanismo de *adhesión/liberación* puede escribirse mediante el siguiente modelo [120]:

$$\frac{\rho_b}{\varepsilon} \frac{\partial S}{\partial t} = k_{att}C - \frac{\rho_b}{\varepsilon} k_{det}S \quad (1.28)$$

donde la adhesión y la liberación se modelan mediante términos de primer orden, siendo k_{att} y k_{det} las constantes de velocidad respectivas. A medida que k_{att} aumenta, se observa un abatimiento en la curva de ruptura, observándose el *plateau* a menores concentraciones [116].

En cuanto al mecanismo de liberación, se han observado tres formas distintas en las que modifican las curvas de ruptura. La primera implica una liberación de las NPs retenidas debido principalmente a fuerzas hidrodinámicas y se evidencia por un *plateau* asimétrico (con aumento progresivo de la concentración) y la aparición de una cola o residuo (*tailing*) [62,125]. Esta forma de liberación puede modelarse mediante la ecuación (1.28). A medida que k_{det} aumenta, para un valor constante de k_{att} , el *plateau* ocurre a mayores concentraciones, y se observa que el descenso hasta la concentración nula requiere mucho más volumen de fluido alimentado. Si se aumenta aún más, cuando $k_{det} \gg k_{att}$, la curva se acerca a la curva ideal del trazador [116].

En la segunda forma, la liberación aparece como un corrimiento horizontal en la curva de ruptura [126]. Esta liberación retardada puede atribuirse a la interacción reversible entre las partículas y la superficie del medio, y puede modelarse matemáticamente incluyendo un término en función del coeficiente de partición o coeficiente de distribución, suponiendo que existe un equilibrio entre las NPs adheridas y las móviles. La tercera forma de liberación ocurre principalmente cuando el fluido que se emplea para lavar la columna tiene menor fuerza iónica o distinto pH que el NF, y se observa en la curva de ruptura como uno o varios picos, separados de la curva principal [124]. El modelo matemático que describe esta última forma no se ha estudiado para nFe estabilizados mediante polielectrolitos [116].

Para modelar curvas que presentan otros mecanismos es necesario considerar nuevas ecuaciones que incorporen parámetros empíricos. Por ejemplo, en el caso del *straining*, la curva de ruptura presenta también un *plateau* asimétrico ascendente [125]. Este fenómeno también se

evidencia en el perfil de retención de las NPs a lo largo de la columna, ya que se presenta como una función hiper-exponencial en función de la distancia recorrida. A partir de esta última, es posible ajustar un parámetro β , y calcular una función de retención Ψ_x , que se incluye para modificar el término de adhesión de la ecuación (1.28):

$$\frac{\rho_b}{\varepsilon} \frac{\partial S}{\partial t} = k_{att} \Psi_x C - \frac{\rho_b}{\varepsilon} k_{det} S \quad (1.29)$$

$$\Psi_x = \left(\frac{d_c + x}{d_c} \right)^\beta \quad (1.30)$$

donde d_c es el diámetro promedio de los granos del medio, y x la distancia al ingreso de la columna.

Para el caso del mecanismo de maduración, puede agregarse un tercer término a la ecuación (1.29), de segundo orden, con una constante k_{rip} :

$$\frac{\rho_b}{\varepsilon} \frac{\partial S}{\partial t} = k_{att} \Psi_x C - \frac{\rho_b}{\varepsilon} k_{det} S + \rho_b k_{rip} SC \quad (1.31)$$

El fenómeno de maduración se traduce en una caída de concentración en lugar del *plateau* en la curva de ruptura, mientras que el de bloqueo permite observar un incremento gradual [116].

1.6.2.2. Teoría clásica de filtración de coloides

La teoría clásica de filtración de coloides [127] describe adecuadamente el depósito irreversible o la filtración fisicoquímica a través de balances de masa realizados dentro de una esfera (celda unitaria) alrededor de un colector único (por ejemplo, un grano de arena) [116]. Sin embargo, esta teoría no resulta suficiente para describir el transporte de nFe, principalmente debido a que supone entre sus hipótesis que las partículas no interaccionan entre sí, y que no considera la posibilidad de un cambio en la porosidad (debido al depósito reversible) que puede terminar en la obstrucción de los poros [128].

En combinación con las ecuaciones de advección-dispersión, es posible emplear la teoría de filtración de coloides para modelar algunos parámetros, por ejemplo k_{att} . Según la teoría de filtración, la constante de velocidad de primer orden k_{att} puede definirse según la siguiente ecuación:

$$k_{att} = -\frac{V}{L} \ln \frac{C_{EE}}{C_0} \quad (1.32)$$

siendo V la velocidad de agua en el poro, L la altura del lecho, y C_{EE}/C_0 es la concentración normalizada que se alcanza en el *plateau* de la curva de ruptura [129]. Por otro lado, esta constante también puede calcularse según:

$$k_{att} = \frac{3(1 - \varepsilon)}{2 d_c} V \alpha \eta_0 \quad (1.33)$$

donde α es la eficiencia de adhesión, η_0 es la eficiencia de contacto del colector único [130] y d_c es el diámetro promedio del colector (medio poroso). La eficiencia del colector se define como la relación entre el número de partículas capturadas y el número de partículas inyectadas en una celda unitaria y puede calcularse usando un modelo empírico de base mecánica, como por ejemplo la correlación de Tufenkji y Elimelech [130]. La eficiencia de adhesión es la proporción de colisiones entre las partículas y colectores que resultan en adhesión, y puede calcularse empíricamente usando la concentración normalizada de hierro en el *plateau* de la curva de ruptura [131]:

$$\alpha = \frac{2d_c}{3(1 - \varepsilon)\eta_0 L} \ln \left(\frac{C_{EE}}{C_0} \right) \quad (1.34)$$

A partir de estas ecuaciones, puede calcularse la distancia recorrida hasta encontrar una concentración determinada de NPs [131]. Por ejemplo, se puede calcular la distancia a la cual se encontrará sólo el 1% de las NPs como:

$$L_{max} = - \frac{2d_c}{3(1 - \varepsilon)\alpha\eta_0} \ln 0,01 \quad (1.35)$$

1.6.2.3. Modelado por software

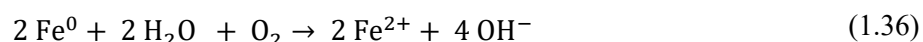
Para modelar las ecuaciones de la sección anterior, se dispone del *software* MNMs 2021, desarrollado por el Grupo de Investigación en Ingeniería de Agua Subterránea, del Politécnico de Torino (Italia) [132]. Este *software* puede emplearse para realizar simulaciones predictivas o para ajustar datos experimentales, permitiendo así obtener los coeficientes cinéticos empleados en las ecuaciones de advección-dispersión. Pueden modelarse datos de transporte de soluto (para la curva del trazador) o de NPs, y permite incluir también en la simulación las características no newtonianas de los fluidos empleados. El modelado incluye los fenómenos de adhesión y liberación (en uno o dos sitios de interacción) considerando las distintas cinéticas, incluyendo los mecanismos de bloqueo, maduración y/o *straining*, y la posible obstrucción (con la respectiva caída de presión) [133,134].

Las distintas opciones empleadas para modelar en el desarrollo de esta tesis y el procedimiento paso a paso se describen en el Anexo I.

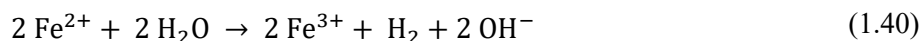
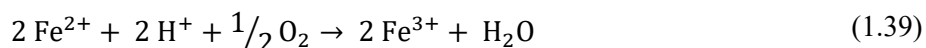
1.7. Reactividad de los nanofluidos

1.7.1. Mecanismos de remoción de contaminantes empleando nFe

Como se mencionó en la sección 1.2, en solución acuosa, el Fe(0) reacciona con agua y oxígeno formando una capa exterior de óxidos de hierro. La reacción de oxidación de Fe(0) a Fe(II) puede ocurrir según las siguientes reacciones, en función de las condiciones del medio: en condiciones óxicas, ecuación (1.36), en condiciones anóxicas, ecuación (1.37), o en pH ácido, ecuación (1.38) [135].



El ion ferroso es un producto primario de estas reacciones y puede, a su vez, oxidarse según las ecuaciones:



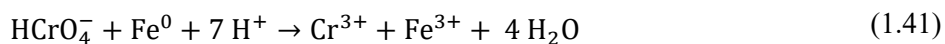
La capa delgada de óxidos permite la transferencia electrónica desde el metal hacia el medio, manteniendo la capacidad de las partículas para la reducción de contaminantes, y da lugar a la adsorción superficial de las especies a reducir [33].

Los mecanismos de remoción específicos involucrados en el tratamiento de la contaminación con metales pesados empleando nFe dependen del potencial de reducción (E^0) del contaminante metálico. Para el par $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}(0)$, el E^0 es -0,44 V, por lo que especies metálicas con E^0 más positivo (como Cr, Cu o U) se remueven preferentemente mediante reducción y precipitación [33].

1.7.1.1. Remoción de Cr(VI)

La remoción de Cr(VI) empleando nFe fue estudiada ampliamente [136], y se presenta como una tecnología exitosa aplicada desde escala laboratorio a sitios contaminados [135,137,138]. En experimentos de remoción en *batch*, se encontró una rápida remoción inicial (dentro de los primeros 10 minutos), seguida de un *plateau* que indica la saturación del material. El porcentaje de remoción alcanzado (o la capacidad de remoción) es fuertemente dependiente del pH encontrándose una remoción óptima a pH 3 [139].

La reacción global para la reducción de Cr(VI) mediante nFe puede representarse según la siguiente ecuación [137]:



Esta reacción global incluye un primer paso de adsorción sobre la capa de óxidos, donde puede darse la transferencia directa de electrones desde el Fe(0) al Cr(VI). De la primera reacción se producen Fe(II) y Cr(III), pero también puede ocurrir la reducción del Cr(VI) mediante la reacción con el Fe(II) en solución o en superficie [136,137]. El Cr(III) producido puede precipitar como $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $(\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x})(\text{OH})_3$ y $\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{OOH}$ amorfos, que han sido asociados con la pasivación superficial de las nFe [137,140].

1.7.1.2. Remoción de U(VI)

Distintos trabajos han mostrado una remoción rápida (del orden de minutos) del U(VI) tras reaccionar con nFe, tanto en laboratorio empleando soluciones sintéticas de U(VI) [141] como con aguas reales contaminadas [142], obteniéndose mayores porcentajes de remoción en ausencia de oxígeno disuelto (OD) [41,141] y a pH inicial entre 5 y 6 [143].

La remoción de U(VI) empleando nFe involucra un primer paso de adsorción del U(VI) sobre la superficie de la NP, seguido por la reducción a U(IV) por el Fe(0):



El UO_2 formado queda inmovilizado sobre la superficie, mientras que el Fe(II) puede ser liberado a la solución o quedar en la superficie. A su vez, el Fe(II) también puede reducir al U(VI), dando lugar a la formación de óxidos e hidróxidos de Fe(III) [144].

Como se mencionó, la remoción de U(VI) es altamente dependiente de la concentración de OD. Por un lado, pueden alcanzarse mayores porcentajes de remoción con menor contenido de OD: por ejemplo, en iguales condiciones, se encontró que con $\text{OD} < 0,1 \text{ mg L}^{-1}$ se alcanzaba una remoción mayor al 90%, mientras que con OD entre 0,1 y $0,8 \text{ mg L}^{-1}$ el porcentaje de remoción se redujo al 65% [41,141]. Por otro lado, si luego de la remoción se permite la reoxigenación del sistema, el U(IV) puede volver a oxidarse a U(VI) y pasar a la solución [145].

1.7.2. Remoción de contaminantes con NFs estables basados en hierro

Como se detalló en la sección 1.2, la tendencia a la agregación de las nFe representa una dificultad técnica ante la aplicación de esta tecnología, ya que, al agregarse, las NPs pierden superficie disponible para la adsorción y posterior reacción, pero además sedimentan, lo que dificulta el mezclado en experimentos tipo *batch* y el transporte en aplicaciones *in situ*.

La estabilización de las NPs con polielectrolitos busca subsanar estas dificultades, preservando (o mejorando) su reactividad ante los contaminantes. Si bien los polielectrolitos se adsorben superficialmente, reduciendo la superficie disponible para los contaminantes, mantienen a las NPs correctamente dispersas y evitan su aglomeración [146], lo que en general resulta beneficioso en cuanto al porcentaje de remoción alcanzado en comparación con las nFe sin estabilizar [52].

Algunos de los parámetros que influyen en la eficiencia de remoción en el caso de NFs estabilizados son la proporción estabilizante:Fe [146], el procedimiento de estabilización (*pre* o *post*-síntesis) [147] y el tipo de experimento (*batch* o columna) [148].

Los experimentos tipo *batch* se realizan para verificar la capacidad de remoción de los NFs, y pueden dar una idea de tiempos necesarios para la reacción, cantidades relativas de nFe y contaminante, pH óptimo, etc. Sin embargo, éstos no representan adecuadamente las condiciones de reacción en el caso de técnicas *in situ*. Para esto, se realizan también experimentos en columnas, en las que se pueden modelar distintos escenarios. En la bibliografía, se encuentran diferentes tipos de experimentos de remoción en columna:

- (1) Se inyectan los NFs en columnas rellenas de medio poroso (por ejemplo, arena). Si las NPs no están estabilizadas o su estabilización resulta ineficiente para garantizar el transporte, las NPs quedarán retenidas en una porción del lecho, formando una BRP por la que se hace circular el contaminante [64,148–150].
- (2) Se inyectan los NFs en columnas rellenas de suelo contaminado (real o simulado) [151–154].
- (3) Se hace circular una solución de contaminante por una columna rellena de medio poroso (por ejemplo, arena) hasta encontrar una concentración estacionaria y luego se inyecta el NF [155–157].
- (4) Se inyectan contaminante y NF simultáneamente [158].

1.8. Objetivos de la presente tesis

En base a lo expuesto anteriormente, el objetivo general de esta tesis fue la preparación de nanofluidos de hierro cerovalente y óxidos de hierro estables y eficientes para la remoción de contaminantes inorgánicos ambientalmente importantes en agua y en suelos.

En base a esto, se definieron los siguientes objetivos específicos, que se desarrollaron en los subsiguientes capítulos:

Capítulo 1 – Marco teórico

Tabla 1.3. Objetivos de la tesis.

Objetivos específicos	Capítulos
1. Preparación de nanofluidos estables basados en nanopartículas de hierro. 2. Estudio de la estabilidad de los nanofluidos mediante la determinación de la velocidad de sedimentación.	2
3. Caracterización reológica de los nanofluidos para determinar su comportamiento pseudoplástico y viscoelástico.	3
4. Estudio del transporte de las NPs en NFs estabilizados o no, en columnas rellenas. 5. Estudio del escalado de los ensayos de transporte de NPs.	4
6. (a) Estudio de la reactividad de las NPs en NFs estabilizados o no, en ensayos de remoción de Cr(VI) en <i>batch</i> y columnas.	5
(b) Estudio de la reactividad de las NPs en ensayos de remoción de U(VI) en <i>batch</i> , y del agregado de Cr(VI) para evitar la redisolución del U en medios óxicos.	6

Se presenta además un capítulo de conclusiones generales (Capítulo 7).

1.9. Referencias

- [1] United Nations Statistics Division (UNSD). Sustainable Development Goals (Goal 6: Clean Water and Sanitation). 2023.
- [2] IPCC. Fact sheet - Food and Water: Climate Change Impacts and Risks. SIXTH ASSESSMENT REPORT. 2022.
- [3] World Meteorological Organization. Protect our people and future generations: Water and Climate Leaders call for urgent action [Internet]. 2022. Disponible en: <https://wmo.int/media/news/protect-our-people-and-future-generations-water-and-climate-leaders-call-urgent-action>
- [4] Food and Agriculture Organization of the United Nations. Water for Sustainable Food and Agriculture. A report produced for the G20 Presidency of Germany. 2017.
- [5] Jiménez Cisneros B.E., Oki T., Arnell N.W., Benito G., Cogley J.G., Döll P., Jiang T., Mwakalila S.S., Kundzewicz Z., Nishijima A. Freshwater resources. En: Field CB, Barros VR, Dokken DJ, Mach KJ, Mastrandrea MD, Bilir TE, et al., editores. Climate Change 2014: Impacts, Adaptation, and Vulnerability Part A: Global and Sectoral Aspects Contribution of Working Group II to the Fifth Assessment Report of the

- Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge, United Kingdom and NY, USA: Cambridge University Press; 2014. p. 229-70.
- [6] World Meteorological Organization. World Meteorological Organization. 2022. Wake Up to The Looming Water Crisis, Report Warns. Disponible en: <https://wmo.int/news/media-centre/wake-looming-water-crisis-report-warns>
- [7] International Groundwater Resources Assessment Centre. ¿Qué es el agua subterránea? [Internet]. Disponible en: <https://www.un-igrac.org/es/es/que-es-agua-subterranea>
- [8] Dermatas D., Mpouras T., Papassiopi N., Mystrioti C., Toli A., Panagiotakis I. Adsorption of groundwater pollutants by iron nanomaterials. En: Litter MI, Quici N, Meichtry M, editores. Iron Nanomaterials for Water and Soil Treatment. Singapore: Pan Stanford Publishing Pte. Ltd.; 2018. p. 37-64.
- [9] Tufo A.E., Vázquez S., Porzionato N.F., Grimolizzi M.C., Prados M.B., Sica M., Curutchet G. Contamination Alters the Physicochemical and Textural Characteristics of Clays in the Sediments of the Peri Urban Reconquista River, Affecting the Associated Indigenous Microorganisms. *Minerals*. 2021; 11(3); 242.
- [10] Ceballos E., Dubny S., Othax N., Zabala M.E., Peluso F. Assessment of Human Health Risk of Chromium and Nitrate Pollution in Groundwater and Soil of the Matanza-Riachuelo River Basin, Argentina. *Expo. Heal*. 2021; 13(3); 323-36.
- [11] Fendorf S.E. Surface reactions of chromium in soils and waters. *Geoderma*. 1995; 67(1-2); 55-71.
- [12] Saha B., Orvig C. Biosorbents for hexavalent chromium elimination from industrial and municipal effluents. *Coord. Chem. Rev*. 2010; 254(23-24); 2959-72.
- [13] World Health Organization. Chromium in Drinking-Water. 2020.
- [14] Capítulo XII bebidas hídricas, agua y agua gasificada. Código Alimentario Argentino Argentina; 2021 p. 1-62.
- [15] Ley N° 25.018. Régimen de gestión de residuos radiactivos. Argentina; 1997.
- [16] Zavodskaya L., Kosorinova E., Scerbakova L., Lesny J. Environmental chemistry of uranium. *HV SSN 1418-7108 HEJ Manuscr. No ENV-081221-A*, 2008; 1-18.
- [17] Bhalara P.D., Punetha D., Balasubramanian K. A review of potential remediation techniques for uranium(VI) ion retrieval from contaminated aqueous environment. *J. Environ. Chem. Eng*. 2014; 2(3); 1621-34.

- [18] Amadelli R., Maldotti A., Sostero S., Carassiti V. Photodeposition of uranium oxides onto TiO₂ from aqueous uranyl solutions. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1991; 87(19); 3267-73.
- [19] World Health Organization. Uranium in Drinking-water. 2005.
- [20] Secretaría de recursos hídricos de la República Argentina. Decreto Nro: 831/1993. Argentina; 1993.
- [21] Dermatas D., Panagiotakis I. Contaminated Soil, Remediation of. En: Encyclopedia of Sustainability Science and Technology. Springer New York Dordrecht Heidelberg London; 2016. p. 2430-54.
- [22] Lin H., Wang Z., Liu C., Dong Y. Technologies for removing heavy metal from contaminated soils on farmland: A review. *Chemosphere*. 2022; 305; 135457.
- [23] Adeleye A.S., Keller A.A., Miller R.J., Lenihan H.S. Persistence of commercial nanoscaled zero-valent iron (nZVI) and by-products. *J. Nanoparticle Res.* 2013; 15(1).
- [24] Hashim M.A., Mukhopadhyay S., Sahu J.N., Sengupta B. Remediation technologies for heavy metal contaminated groundwater. *J. Environ. Manage.* 2011; 92(10); 2355-88.
- [25] Ravindiran G., Rajamanickam S., Sivarethinamohan S., Karupaiya Sathaiah B., Ravindran G., Muniasamy S.K., Hayder G. A Review of the Status, Effects, Prevention, and Remediation of Groundwater Contamination for Sustainable Environment. *Water*. 2023; 15(20); 3662.
- [26] Fu F., Dionysiou D.D., Liu H. The use of zero-valent iron for groundwater remediation and wastewater treatment: A review. *J. Hazard. Mater.* 2014; 267(JANUARY); 194-205.
- [27] Thakare M., Sarma H., Datar S., Roy A., Pawar P., Gupta K., Pandit S., Prasad R. Understanding the holistic approach to plant-microbe remediation technologies for removing heavy metals and radionuclides from soil. *Curr. Res. Biotechnol.* 2021; 3; 84-98.
- [28] Environmental Protection Agency. Treatment technologies for site cleanup: annual status report (twelfth edition). U.S. EPA/National Service Center for Environmental Publications (NSCEP). 2007.
- [29] Pandey K., Sharma S., Saha S. Advances in design and synthesis of stabilized zero-valent iron nanoparticles for groundwater remediation. *J. Environ. Chem. Eng.* 2022; 10(3); 107993.
- [30] Marcon L., Oliveras J., Puentes V.F. In situ nanoremediation of soils and groundwaters

- from the nanoparticle's standpoint: A review. *Sci. Total Environ.* 2021; 791; 148324.
- [31] Zhang T., Lowry G. V., Capiro N.L., Chen J., Chen W., Chen Y., et al. In situ remediation of subsurface contamination: opportunities and challenges for nanotechnology and advanced materials. *Environ. Sci. Nano.* 2019; 6(5); 1283-302.
- [32] Gueye M.T., Di Palma L., Allahverdiyeva G., Bavasso I., Petrucci E., Stoller M., Vilardi G. The influence of heavy metals and organic matter on hexavalent chromium reduction by nano zero valent iron in soil. *Chem. Eng. Trans.* 2016; 47; 289-94.
- [33] O'Carroll D.M., Sleep B.E., Krol M.M., Boparai H.K., Kocur C.M. Nanoscale zero valent iron and bimetallic particles for contaminated site remediation. *Adv. Water Resour.* 2013; 51; 104-22.
- [34] Crane R.A., Scott T.B. Nanoscale zero-valent iron: Future prospects for an emerging water treatment technology. *J. Hazard. Mater.* 2012; 211-212; 112-25.
- [35] Sun Y.P., Li X. qin, Cao J., Zhang W. xian, Wang H.P. Characterization of zero-valent iron nanoparticles. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2006; 120(1-3); 47-56.
- [36] Yan W., Herzing A.A., Kiely C.J., Zhang W. xian. Nanoscale zero-valent iron (nZVI): Aspects of the core-shell structure and reactions with inorganic species in water. *J. Contam. Hydrol.* 2010; 118(3-4); 96-104.
- [37] Martin J.E., Herzing A.A., Yan W., Li X. qin, Koel B.E., Kiely C.J., Zhang W. xian. Determination of the Oxide Layer Thickness in Core-Shell Zerovalent Iron Nanoparticles. *Langmuir.* 2008; 24(8); 4329-34.
- [38] Scherer M.M., Balko B.A., Tratnyek P.G. The Role of Oxides in Reduction Reactions at the Metal-Water Interface. En: ACS Symposium Series. 1999. p. 301-22.
- [39] Wang C. bao, Zhang W. xian. Synthesizing Nanoscale Iron Particles for Rapid and Complete Dechlorination of TCE and PCBs. *Environ. Sci. Technol.* 1997; 31(7); 2154-6.
- [40] Zhang W. xian. Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview. *J. Nanoparticle Res.* 2003; 5; 323-32.
- [41] Crespi J. Síntesis, caracterización y evaluación de la reactividad de nanopartículas de hierro cerovalente u óxidos de hierro nanoparticulados para el tratamiento de uranio hexavalente en agua. Instituto Sabato (UNSAM - CNEA); 2016.
- [42] Hua M., Zhang S., Pan B., Zhang W., Lv L., Zhang Q. Heavy metal removal from water/wastewater by nanosized metal oxides: A review. *J. Hazard. Mater.* 2012; 211-212; 317-31.

- [43] Mohapatra M., Rout K., Gupta S.K., Singh P., Anand S., Mishra B.K. Facile synthesis of additive-assisted nano goethite powder and its application for fluoride remediation. *J. Nanoparticle Res.* 2010; 12(2); 681-6.
- [44] Chen Y.H., Li F.A. Kinetic study on removal of copper(II) using goethite and hematite nano-photocatalysts. *J. Colloid Interface Sci.* 2010; 347(2); 277-81.
- [45] Hu J., Chen G., Lo I.M.C. Removal and recovery of Cr(VI) from wastewater by maghemite nanoparticles. *Water Res.* 2005; 39(18); 4528-36.
- [46] Crane R.A., Dickinson M., Popescu I.C., Scott T.B. Magnetite and zero-valent iron nanoparticles for the remediation of uranium contaminated environmental water. *Water Res.* 2011; 45(9); 2931-42.
- [47] Zhao S., Asuha S. One-pot synthesis of magnetite nanopowder and their magnetic properties. *Powder Technol.* 2010; 197(3); 295-7.
- [48] Yavuz C.T., Mayo J.T., Suchecki C., Wang J., Ellsworth A.Z., D’Couto H., Quevedo E., Prakash A., Gonzalez L., Nguyen C., Kelty C., Colvin V.L. Pollution magnet: Nano-magnetite for arsenic removal from drinking water. *Environ. Geochem. Health.* 2010; 32(4); 327-34.
- [49] Phenrat T., Saleh N., Sirk K., Tilton R.D., Lowry G. V. Aggregation and Sedimentation of Aqueous Nanoscale Zerovalent Iron Dispersions. *Environ. Sci. Technol.* 2007; 41(1); 284-90.
- [50] Schrick B., Hydutsky B.W., Blough J.L., Mallouk T.E. Delivery vehicles for zerovalent metal nanoparticles in soil and groundwater. *Chem. Mater.* 2004; 16(11); 2187-93.
- [51] Zhao X., Liu W., Cai Z., Han B., Qian T., Zhao D. An overview of preparation and applications of stabilized zero-valent iron nanoparticles for soil and groundwater remediation. *Water Res.* 2016; 100; 245-66.
- [52] Ng W.M., Lim J.K. Complex interplay between colloidal stability, transport, chemical reactivity and magnetic separability of polyelectrolyte-functionalized nanoscale zero-valent iron particles (nZVI) toward their environmental engineering application. *Colloids Interface Sci. Commun.* 2022; 46; 100582.
- [53] Yu W., Xie H. A review on nanofluids: Preparation, stability mechanisms, and applications. *J. Nanomater.* 2012; 2012.
- [54] Tesh S.J., Scott T.B. Nano-Composites for Water Remediation: A Review. *Adv. Mater.* 2014; 26(35); 6056-68.

- [55] Rychluk I.D. Nanopartículas basadas en hierro cerovalente y óxidos de hierro para la remoción de U(VI) en agua. Instituto Sabato, UNSAM-CNEA; 2019.
- [56] Parnis M., García F.E., Toledo M.V., Montesinos V.N., Quici N. Zerovalent Iron Nanoparticles-Alginate Nanocomposites for Cr(VI) Removal in Water—Influence of Temperature, pH, Dissolved Oxygen, Matrix, and nZVI Surface Composition. *Water*. 2022; 14(3); 484.
- [57] Sciscenko I., Luca V., Ramos C.P., Scott T.B., Montesinos V.N., Quici N. Immobilization of nanoscale zerovalent iron in hierarchically channelled polyacrylonitrile for Cr(VI) remediation in wastewater. *J. Water Process Eng.* 2021; 39(October 2020).
- [58] He F., Li Z., Shi S., Xu W., Sheng H., Gu Y., Jiang Y., Xi B. Dechlorination of Excess Trichloroethene by Bimetallic and Sulfidated Nanoscale Zero-Valent Iron. *Environ. Sci. Technol.* 2018; 52(15); 8627-37.
- [59] Phenrat T., Saleh N., Sirk K., Kim H.J., Tilton R.D., Lowry G. V. Stabilization of aqueous nanoscale zerovalent iron dispersions by anionic polyelectrolytes: Adsorbed anionic polyelectrolyte layer properties and their effect on aggregation and sedimentation. *J. Nanoparticle Res.* 2008; 10(5); 795-814.
- [60] Alidokht L., Khataee A.R., Reyhanitabar A., Oustan S. Reductive removal of Cr(VI) by starch-stabilized Fe⁰ nanoparticles in aqueous solution. *Desalination*. 2011; 270(1-3); 105-10.
- [61] Gastone F., Tosco T., Sethi R. Guar gum solutions for improved delivery of iron particles in porous media (Part 1): Porous medium rheology and guar gum-induced clogging. *J. Contam. Hydrol.* 2014; 166; 23-33.
- [62] Tosco T., Sethi R. Transport of Non-Newtonian Suspensions of Highly Concentrated Micro- And Nanoscale Iron Particles in Porous Media: A Modeling Approach. *Environ. Sci. Technol.* 2010; 44(23); 9062-8.
- [63] Padil Vinod V.T., Waclawek S., Senan C., Kupčík J., Pešková K., Černík M., Somashekarappa H.M. Gum karaya (*Sterculia urens*) stabilized zero-valent iron nanoparticles: characterization and applications for the removal of chromium and volatile organic pollutants from water. *RSC Adv.* 2017; 7(23); 13997-4009.
- [64] Kanel S.R., Nepal D., Manning B., Choi H. Transport of surface-modified iron nanoparticle in porous media and application to arsenic(III) remediation. *J. Nanoparticle Res.* 2007; 9(5); 725-35.
- [65] Saleh N., Sirk K., Liu Y., Phenrat T., Dufour B., Matyjaszewski K., Tilton R.D., Lowry

- G.V. Surface Modifications Enhance Nanoiron Transport and NAPL Targeting in Saturated Porous Media. *Environ. Eng. Sci.* 2007; 24(1); 45-57.
- [66] Galdames A., Ruiz-Rubio L., Orueta M., Sánchez-Arzalluz M., Vilas-Vilela J.L. Zero-valent iron nanoparticles for soil and groundwater remediation. *Int. J. Environ. Res. Public Health*. 2020; 17(16); 1-23.
- [67] Stefaniuk M., Oleszczuk P., Ok Y.S. Review on nano zerovalent iron (nZVI): From synthesis to environmental applications. *Chem. Eng. J.* 2016; 287; 618-32.
- [68] Berge N.D., Ramsburg C.A. Oil-in-water emulsions for encapsulated delivery of reactive iron particles. *Environ. Sci. Technol.* 2009; 43(13); 5060-6.
- [69] Nunez Garcia A., Boparai H.K., de Boer C. V., Chowdhury A.I.A., Kocur C.M.D., Austrins L.M., Herrera J., O'Carroll D.M. Fate and transport of sulfidated nano zerovalent iron (S-nZVI): A field study. *Water Res.* 2020; 170; 115319.
- [70] Sakulchaicharoen N., O'Carroll D.M., Herrera J.E. Enhanced stability and dechlorination activity of pre-synthesis stabilized nanoscale FePd particles. *J. Contam. Hydrol.* 2010; 118(3-4); 117-27.
- [71] He F., Zhao D. Manipulating the size and dispersibility of zerovalent iron nanoparticles by use of carboxymethyl cellulose stabilizers. *Environ. Sci. Technol.* 2007; 41(17); 6216-21.
- [72] Comba S., Sethi R. Stabilization of highly concentrated suspensions of iron nanoparticles using shear-thinning gels of xanthan gum. *Water Res.* 2009; 43(15); 3717-26.
- [73] Cirtiu C.M., Raychoudhury T., Ghoshal S., Moores A. Systematic comparison of the size, surface characteristics and colloidal stability of zero valent iron nanoparticles pre- and post-grafted with common polymers. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 2011; 390(1-3); 95-104.
- [74] Phenrat T., Lowry G.V., Babakhani P. Colloidal and Surface Science and Engineering for Bare and Polymer-Modified NZVI Applications: Dispersion Stability, Mobility in Porous Media, and Contaminant Specificity. En: Phenrat T, Lowry GV, editores. *Nanoscale Zerovalent Iron Particles for Environmental Restoration*. Cham: Springer International Publishing; 2019. p. 201-34.
- [75] Evans D.F., Wennerström H. *The Colloidal Domain: Where Physics, Chemistry, Biology, and Technology Meet*. Wiley; 1999. 672 p.
- [76] Li J., Bhattacharjee S., Ghoshal S. The effects of viscosity of carboxymethyl cellulose on

- aggregation and transport of nanoscale zerovalent iron. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 2015; 481; 451-9.
- [77] Holmberg K., Jönsson B., Kronberg B., Lindman B. Surfactants and Polymers in Aqueous Solution. 2nd ed. Surfactants and Polymers in Aqueous Solution. Chichester, England: Wiley; 2002.
 - [78] Raychoudhury T., Tufenkji N., Ghoshal S. Aggregation and deposition kinetics of carboxymethyl cellulose-modified zero-valent iron nanoparticles in porous media. *Water Res.* 2012; 46(6); 1735-44.
 - [79] Tiraferri A., Chen K.L., Sethi R., Elimelech M. Reduced aggregation and sedimentation of zero-valent iron nanoparticles in the presence of guar gum. *J. Colloid Interface Sci.* 2008; 324(1-2); 71-9.
 - [80] Phenrat T., Lowry G. V. Physicochemistry of Polyelectrolyte Coatings that Increase Stability, Mobility, and Contaminant Specificity of Reactive Nanoparticles Used for Groundwater Remediation. En: Savage N, Diallo M, Sustich R, Street A, Duncan J, editores. Nanotechnology Applications for Clean Water. Elsevier; 2009. p. 249-67.
 - [81] Raychoudhury T., Naja G., Ghoshal S. Assessment of transport of two polyelectrolyte-stabilized zero-valent iron nanoparticles in porous media. *J. Contam. Hydrol.* 2010; 118(3-4); 143-51.
 - [82] Laumann S., Micić V., Hofmann T. Mobility enhancement of nanoscale zero-valent iron in carbonate porous media through co-injection of polyelectrolytes. *Water Res.* 2014; 50; 70-9.
 - [83] Velimirovic M., Schmid D., Wagner S., Micić V., von der Kammer F., Hofmann T. Agar agar-stabilized milled zerovalent iron particles for in situ groundwater remediation. *Sci. Total Environ.* 2016; 563-564; 713-23.
 - [84] Jiemvarangkul P., Zhang W.X., Lien H.L. Enhanced transport of polyelectrolyte stabilized nanoscale zero-valent iron (nZVI) in porous media. *Chem. Eng. J.* 2011; 170(2-3); 482-91.
 - [85] Xue D., Sethi R. Viscoelastic gels of guar and xanthan gum mixtures provide long-term stabilization of iron micro- and nanoparticles. *J. Nanoparticle Res.* 2012; 14(11).
 - [86] Gastone F., Tosco T., Sethi R. Green stabilization of microscale iron particles using guar gum: Bulk rheology, sedimentation rate and enzymatic degradation. *J. Colloid Interface Sci.* 2014; 421; 33-43.

- [87] Luna M., Gastone F., Tosco T., Sethi R., Velimirovic M., Gemoets J., Muysshondt R., Sapion H., Klaas N., Bastiaens L. Pressure-controlled injection of guar gum stabilized microscale zerovalent iron for groundwater remediation. *J. Contam. Hydrol.* 2015; 181; 46-58.
- [88] Hong Y., Honda R.J., Myung N. V., Walker S.L. Transport of Iron-Based Nanoparticles : Role of Magnetic Properties. *Environ. Sci. Technol.* 2009; 43(23); 8834-9.
- [89] Johnson R.L., Nurmi J.T., O'Brien Johnson G.S., Fan D., O'Brien Johnson R.L., Shi Z., Salter-Blanc A.J., Tratnyek P.G., Lowry G. V. Field-scale transport and transformation of carboxymethylcellulose- stabilized nano zero-valent iron. *Environ. Sci. Technol.* 2013; 47(3); 1573-80.
- [90] Basnet M., Ghoshal S., Tufenkji N. Rhamnolipid biosurfactant and soy protein act as effective stabilizers in the aggregation and transport of palladium-doped zerovalent iron nanoparticles in saturated porous media. *Environ. Sci. Technol.* 2013; 47(23); 13355-64.
- [91] Kocur C.M., O'Carroll D.M., Sleep B.E. Impact of nZVI stability on mobility in porous media. *J. Contam. Hydrol.* 2013; 145; 17-25.
- [92] Kocur C.M., Chowdhury A.I., Sakulchaicharoen N., Boparai H.K., Weber K.P., Sharma P., Krol M.M., Austrins L.M., Peace C., Sleep B.E., O'Carroll D.M. Characterization of nZVI mobility in a field scale test. *Environ. Sci. Technol.* 2014; 48(5); 2862-9.
- [93] Saleh N., Kim H.J., Phenrat T., Matyjaszewski K., Tilton R.D., Lowry G. V. SI Ionic Strength and Composition Affect the Mobility of Surface-Modified Fe⁰ Nanoparticles in Water-Saturated Sand Columns. *Environ. Sci. Technol.* 2008; 42(9); 3349-55.
- [94] Shi Z., Fan D., Johnson R.L., Tratnyek P.G., Nurmi J.T., Wu Y., Williams K.H. Methods for characterizing the fate and effects of nano zerovalent iron during groundwater remediation. *J. Contam. Hydrol.* 2015; 181; 17-35.
- [95] Mackenzie K., Georgi A. NZVI Synthesis and Characterization. En: *Nanoscale Zerovalent Iron Particles for Environmental Restoration*. Cham: Springer International Publishing; 2019. p. 45-95.
- [96] Dalla Vecchia E., Luna M., Sethi R. Transport in porous media of highly concentrated iron micro-and nanoparticles in the presence of xanthan gum. *Environ. Sci. Technol.* 2009; 43(23); 8942-7.
- [97] Bird R.B., Stewart W.E., Edwin N. Lightfoot. *Transport phenomena*. 2nd ed. Vol. 36, Experientia. John Wiley & Sons, Inc; 2002. 895 p.

- [98] Chhabra R.P. Non-Newtonian fluids: An introduction. *Rheol. Complex Fluids*. 2010; 3-34.
- [99] Osswald T., Rudolph N. Polymer Rheology. Fundamentals and Applications. Vol. 37, Hanser Publications. München: Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG; 2015. 230 p.
- [100] Tosco T., Bianco C., Sethi R. An Integrated Experimental and Modeling Approach to Assess the Mobility of Iron-Based Nanoparticles in Groundwater Systems. En: Litter MI, Quici N, Meichtry M, editores. Iron Nanomaterials for Water and Soil Treatment. New York: Jenny Stanford Publishing; 2018. p. 89-119.
- [101] Zhong L., Oostrom M., Truex M.J., Vermeul V.R., Szecsody J.E. Rheological behavior of xanthan gum solution related to shear thinning fluid delivery for subsurface remediation. *J. Hazard. Mater.* 2013; 244-245; 160-70.
- [102] Krol M.M., Oleniuk A.J., Kocur C.M.D., Sleep B.E., Bennett P., Xiong Z., O'Carroll D.M. A Field-Validated Model for In Situ Transport of Polymer-Stabilized nZVI and Implications for Subsurface Injection. *Environ. Sci. Technol.* 2013; 47(13); 7332-40.
- [103] Zhong L., Oostrom M., Wietsma T.W., Covert M.A. Enhanced remedial amendment delivery through fluid viscosity modifications: Experiments and numerical simulations. *J. Contam. Hydrol.* 2008; 101(1-4); 29-41.
- [104] Barnes H.A., Schimanski H., Bell D. 30 Years of Progress in Viscometers and Rheometers. *Appl. Rheol.* 2019; 9(2); 69-76.
- [105] TA Instruments [Internet]. 2024. Disponible en: <https://www.tainstruments.com/productos/rheology/discovery-hybrid-rheometers/?lang=es>
- [106] TA Instruments, Waters Corporation. Discovery hybrid rheometer brochure. 2021.
- [107] Bingham E.C. Fluidity and plasticity. McGraw-Hill; 1922.
- [108] Ostwald W. Ueber die Geschwindigkeitsfunktion der Viskosität disperser Systeme. I. *Kolloid-Zeitschrift*. 1925; 36(2); 99-117.
- [109] Waele A. Viscometry and plastometry. *Oil Colour Chem. Assoc. J.* 1923; 6; 33-88.
- [110] Khalili Garakani A.H., Mostoufi N., Sadeghi F., Hosseinzadeh M., Fatourechi H., Sarrafzadeh M.H., Mehrnia M.R. Comparison between different models for rheological characterization of activated sludge. *Iran. J. Environ. Heal. Sci. Eng.* 2011; 8(3); 255-64.
- [111] Herschel W., Bulkley R. Consistency Measurements on Rubber-Benzene Solutions. *Koll.*

Zeit. 1926; 39; 291.

- [112] Benchabane A., Bekkour K. Rheological properties of carboxymethyl cellulose (CMC) solutions. *Colloid Polym. Sci.* 2008; 286(10); 1173-80.
- [113] Akbar N.S., Nadeem S. Carreau fluid model for blood flow through a tapered artery with a stenosis. *Ain Shams Eng. J.* 2014; 5(4); 1307-16.
- [114] Boyd J., Buick J.M., Green S. Analysis of the Casson and Carreau-Yasuda non-Newtonian blood models in steady and oscillatory flows using the lattice Boltzmann method. *Phys. Fluids.* 2007; 19(9).
- [115] Williamson R. V. The Flow of Pseudoplastic Materials. *Ind. Eng. Chem.* 1929; 21(11); 1108-11.
- [116] Phenrat T., Babakhani P., Bridge J., Doong R. an, Lowry G. V. Mechanistic, mechanistic-based empirical, and continuum-based concepts and models for the transport of polyelectrolyte-modified nanoscale zerovalent iron (NZVI) in saturated porous media. En: *Nanoscale Zerovalent Iron Particles for Environmental Restoration: From Fundamental Science to Field Scale Engineering Applications.* 2019. p. 235-91.
- [117] Tosco T., Petrangeli Papini M., Cruz Viggi C., Sethi R. Nanoscale zerovalent iron particles for groundwater remediation: A review. *J. Clean. Prod.* 2014; 77; 10-21.
- [118] Ko C.H., Elimelech M. The «shadow effect» in colloid transport and deposition dynamics in granular porous media: Measurements and mechanisms. *Environ. Sci. Technol.* 2000; 34(17); 3681-9.
- [119] Elimelech M. Predicting collision efficiencies of colloidal particles in porous media. *Water Res.* 1992; 26(1); 1-8.
- [120] Kretzschmar R., Borkovec M., Grolimund D., Elimelech M. Mobile Subsurface Colloids and Their Role in Contaminant Transport. *Adv. Agron.* 1999; 66(C); 121-93.
- [121] Tosco T., Gastone F., Sethi R. Guar gum solutions for improved delivery of iron particles in porous media (Part 2): Iron transport tests and modeling in radial geometry. *J. Contam. Hydrol.* 2014; 166(Part 2); 34-51.
- [122] Mondino F., Piscitello A., Bianco C., Gallo A., de Folly D'Auris A., Tosco T., Tagliabue M., Sethi R. Injection of Zerovalent Iron Gels for Aquifer Nanoremediation: Lab Experiments and Modeling. *Water.* 2020; 12(3); 826.
- [123] Chrysikopoulos C. V., Katzourakis V.E. Colloid particle size-dependent dispersivity. *Water Resour. Res.* 2015; 51(6); 4668-83.

- [124] Saberinasr A., Rezaei M., Nakhaei M., Hosseini S.M. Transport of CMC-Stabilized nZVI in Saturated Sand Column: the Effect of Particle Concentration and Soil Grain Size. *Water, Air, Soil Pollut.* 2016; 227(10); 394.
- [125] Raychoudhury T., Tufenkji N., Ghoshal S. Straining of polyelectrolyte-stabilized nanoscale zero valent iron particles during transport through granular porous media. *Water Res.* 2014; 50; 80-9.
- [126] Harendra S., Vipulanandan C. Fe/Ni Bimetallic Particles Transport in Columns Packed with Sandy Clay Soil. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2011; 50(1); 404-11.
- [127] Yao K.M., Habibian M.T., O'Melia C.R. Water and Waste Water Filtration: Concepts and Applications. *Environ. Sci. Technol. Technol.* 1971; 5(11); 1105-12.
- [128] Maccari F. Zerovalent iron nanoparticles for groundwater remediation : characterization , transport tests and numerical modeling. 2018.
- [129] He F., Zhang M., Qian T., Zhao D. Transport of carboxymethyl cellulose stabilized iron nanoparticles in porous media: Column experiments and modeling. *J. Colloid Interface Sci.* 2009; 334(1); 96-102.
- [130] Tufenkji N., Elimelech M. Correlation Equation for Predicting Single-Collector Efficiency in Physicochemical Filtration in Saturated Porous Media. *Environ. Sci. Technol.* 2004; 38(2); 529-36.
- [131] Laumann S., Micić V., Lowry G. V., Hofmann T. Carbonate minerals in porous media decrease mobility of polyacrylic acid modified zero-valent iron nanoparticles used for groundwater remediation. *Environ. Pollut.* 2013; 179; 53-60.
- [132] Politecnico di Torino. MNMs 2021 (Micro-and Nanoparticle transport, filtration and clogging Model – Suite) software. 2021.
- [133] Tiraferri A., Tosco T., Sethi R. Transport and retention of microparticles in packed sand columns at low and intermediate ionic strengths: Experiments and mathematical modeling. *Environ. Earth Sci.* 2011; 63(4); 847-59.
- [134] Tosco T., Sethi R. MNM1D: A numerical code for colloid transport in porous media: Implementation and validation. *Am. J. Environ. Sci.* 2009; 5(4); 516-24.
- [135] Gheju M. Hexavalent chromium reduction with zero-valent iron (ZVI) in aquatic systems. *Water. Air. Soil Pollut.* 2011; 222(1-4); 103-48.
- [136] Quici N., Meichtry M., Montesinos V.N. Use of Nanoparticulated Iron Materials for Chromium, Arsenic, and Uranium Removal from Water. En: Litter MI, Quici N, Meichtry

- M, editores. Iron Nanomaterials for Water and Soil Treatment. New York: Pan Stanford Publishing Pte. Ltd.; 2018. p. 177-200.
- [137] Montesinos V.N., Quici N., Halac E.B., Leyva A.G., Custo G., Bengio S., Zampieri G., Litter M.I. Highly efficient removal of Cr(VI) from water with nanoparticulated zerovalent iron: Understanding the Fe(III)–Cr(III) passive outer layer structure. *Chem. Eng. J.* 2014; 244; 569-75.
- [138] Němeček J., Lhotský O., Cajthaml T. Nanoscale zero-valent iron application for in situ reduction of hexavalent chromium and its effects on indigenous microorganism populations. *Sci. Total Environ.* 2014; 485-486(1); 739-47.
- [139] Montesinos V.N. Estudios cinéticos y mecanísticos de procesos fotoquímicos para el tratamiento de contaminantes en solución acuosa y fase gaseosa. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires; 2015.
- [140] Zou Y., Wang X., Khan A., Wang P., Liu Y., Alsaedi A., Hayat T., Wang X. Environmental Remediation and Application of Nanoscale Zero-Valent Iron and Its Composites for the Removal of Heavy Metal Ions: A Review. *Environ. Sci. Technol.* 2016; 50(14); 7290-304.
- [141] Crespi J., Quici N., Halac E.B., Leyva A.G., Ramos C.P., Mizrahi M., Requejo F.G., Litter M.I. Removal of uranium (VI) with iron nanoparticles. *Chem. Eng. Trans.* 2016; 47(VI); 265-70.
- [142] Crane R.A., Pullin H., Scott T.B. The influence of calcium, sodium and bicarbonate on the uptake of uranium onto nanoscale zero-valent iron particles. *Chem. Eng. J.* 2015; 277; 252-9.
- [143] Riba O., Scott T.B., Vala Ragnarsdottir K., Allen G.C. Reaction mechanism of uranyl in the presence of zero-valent iron nanoparticles. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2008; 72(16); 4047-57.
- [144] Li X.Y., Liu Y.B., Hua M., Gao B. Removal of U(VI) from aqueous solution by nanoscale zero-valent iron. *Hedongli Gongcheng/Nuclear Power Eng.* 2013; 34(2); 160-3.
- [145] Dickinson M., Scott T.B. The application of zero-valent iron nanoparticles for the remediation of a uranium-contaminated waste effluent. *J. Hazard. Mater.* 2010; 178(1-3); 171-9.
- [146] Wang Q., Qian H., Yang Y., Zhang Z., Naman C., Xu X. Reduction of hexavalent chromium by carboxymethyl cellulose-stabilized zero-valent iron nanoparticles. *J. Contam. Hydrol.* 2010; 114(1-4); 35-42.

- [147] Mondal A., Arora M., Kumar Dubey B., Mumford K. Comparative assessment of the characteristics and Cr(VI) removal activity of the bimetallic Fe/Cu nanoparticles pre- and post-coated with carboxymethyl cellulose. *Chem. Eng. J.* 2022; 444; 136343.
- [148] Fadaei Tehrani M.R., Shamsai A., Vossughi M. In-situ Pb²⁺ remediation using nano iron particles. *J. Environ. Heal. Sci. Eng.* 2015; 13(1); 1-8.
- [149] Mystrioti C., Xenidis A., Papassiopi N. Application of Iron Nanoparticles Synthesized by Green Tea for the Removal of Hexavalent Chromium in Column Tests. *J. Geosci. Environ. Prot.* 2014; 02(04); 28-36.
- [150] Gong Y., Gai L., Tang J., Fu J., Wang Q., Zeng E.Y. Reduction of Cr(VI) in simulated groundwater by FeS-coated iron magnetic nanoparticles. *Sci. Total Environ.* 2017; 595(Vi); 743-51.
- [151] Xu Y., Zhao D. Reductive immobilization of chromate in water and soil using stabilized iron nanoparticles. *Water Res.* 2007; 41(10); 2101-8.
- [152] Xiong Z., He F., Zhao D., Barnett M.O. Immobilization of mercury in sediment using stabilized iron sulfide nanoparticles. *Water Res.* 2009; 43(20); 5171-9.
- [153] Xie W., Liang Q., Qian T., Zhao D. Immobilization of selenite in soil and groundwater using stabilized Fe-Mn binary oxide nanoparticles. *Water Res.* 2015; 70; 485-94.
- [154] Chekli L., Brunetti G., Marzouk E.R., Maoz-Shen A., Smith E., Naidu R., Shon H.K., Lombi E., Donner E. Evaluating the mobility of polymer-stabilised zero-valent iron nanoparticles and their potential to co-transport contaminants in intact soil cores. *Environ. Pollut.* 2016; 216; 636-45.
- [155] Dong H., Lo I.M.C. Transport of Surface-Modified Nano Zero-Valent Iron (SM-NZVI) in saturated porous media: Effects of surface stabilizer type, subsurface geochemistry, and contaminant loading. *Water. Air. Soil Pollut.* 2014; 225(9).
- [156] Liang Q., Zhao D. Immobilization of arsenate in a sandy loam soil using starch-stabilized magnetite nanoparticles. *J. Hazard. Mater.* 2014; 271; 16-23.
- [157] Izadi N., Ali B.H., Shahin M.S., Baghdadi M. The removal of Cr(VI) from aqueous and saturated porous media by nanoscale zero-valent iron stabilized with flaxseed gum extract: Synthesis by continuous flow injection method. *Korean J. Chem. Eng.* 2022; 39(8); 2217-28.
- [158] Ramazanpour Esfahani A., Farrokhian Firouzi A. Synthesis and application of stabilized zero-valent iron nanoparticles for hexavalent chromium removal in saturated sand

columns: experimental and modeling studies. *Desalin. Water Treat.* 2016; 57(33); 15424-34.

Capítulo 2

Preparación de nanofluidos estables basados en nanopartículas de hierro

Resumen

En el presente capítulo, se estudió la preparación de nanofluidos estables basados en nanopartículas de hierro. Se probaron dos enfoques de preparación: *pre-síntesis*, agregando solución de estabilizante al precursor de hierro y luego reduciendo a hierro cerovalente mediante el método tradicional con borohidruro de sodio, y *post-síntesis*, agregando estabilizante a suspensiones de nanopartículas comerciales. El primer enfoque arrojó resultados preliminares alentadores, pero no se continuó investigando. El segundo enfoque se estudió con diferentes condiciones operativas, probando tipo de nanopartícula, tipo de estabilizante, concentraciones de estabilizante y carga de nanopartículas, tiempos y tipo de agitación. Se exploró la estabilización de nanopartículas de hierro cerovalente y de nanopartículas de óxidos de hierro. Se optimizaron los protocolos de estabilización según el tipo de nanopartícula empleado y su presentación original (polvo o suspensión). Se estudió la estabilidad de los nanofluidos mediante la medición de la velocidad de sedimentación de las nanopartículas (libres o estabilizadas) por medio de técnicas de referencia empleadas en bibliografía (como espectrofotometría UV-vis y susceptibilidad magnética) y otras desarrolladas en el curso de esta tesis (turbidimetría y análisis cuantitativo por tratamiento de imágenes). En base a los resultados encontrados, se eligieron como estabilizantes óptimos la carboximetilcelulosa y la goma xántica, y se determinaron relaciones másicas estabilizante:Fe que garantizaron una suspensión estable en el marco de tiempo de interés práctico (según la combinación estabilizante-nanopartícula, desde horas hasta días).

2.1. Introducción

2.1.1. Estabilización *pre-* y *post-síntesis*

Como se desarrolló en la sección 1.3, la estabilización de nFe o nFeOx mediante su modificación superficial empleando polielectrolitos puede realizarse mediante dos enfoques: (i) *pre-síntesis*, por reducción de sales de hierro en presencia de las moléculas poliméricas en

solución [1], o (ii) *post-síntesis*, mezclando las soluciones de polímeros con las suspensiones de NPs libres ya sintetizadas. En el enfoque *pre-síntesis*, en primer lugar se mezclan soluciones de polímero con soluciones de sales de Fe(II) o Fe(III) y, luego, se lleva a cabo la reducción del hierro, por ejemplo, agregando NaBH_4 [2]. Al realizar la síntesis en presencia del polímero, se favorece la formación de nanopartículas homogéneamente dispersas [1]. En la estabilización *post-síntesis*, es importante asegurar la formación de una suspensión con una dispersión homogénea dispersión de NPs previamente a la mezcla con el polímero; para esto, se requiere de pasos de resuspensión con agitación o sonicado para asegurar la ruptura de los agregados que se hayan formado [3].

2.1.2. Determinación de la velocidad de sedimentación

Como se detalló en la sección 1.4.2, una de las maneras de determinar la estabilidad de un NF es estudiando la sedimentación de las nanopartículas que lo forman. En la bibliografía consultada, en general, se emplean dos metodologías: una cualitativa, a partir del análisis de fotografías, o una cuantitativa, basada en mediciones espectrofotométricas. En este capítulo se realizó la comparación de las técnicas empleadas en bibliografía con una metodología desarrollada en el marco de esta tesis, basada en el análisis de imágenes, que permite determinar cuantitativamente la velocidad de sedimentación.

2.1.3. Estrategia presentada en el capítulo

En este capítulo, en primer lugar, se compararon las técnicas de determinación de velocidad de sedimentación y se seleccionó la más conveniente para el análisis. Luego, se buscó la optimización del protocolo de preparación de nanofluidos estables, ya sea mediante *pre-síntesis* o *post-síntesis*, seleccionando el tipo de estabilizante, el tipo de nanopartícula, y la proporción óptima de cada uno para obtener un nanofluido química y físicamente estable en el tiempo. El siguiente diagrama de flujo resume el esquema del capítulo para facilitar la lectura.

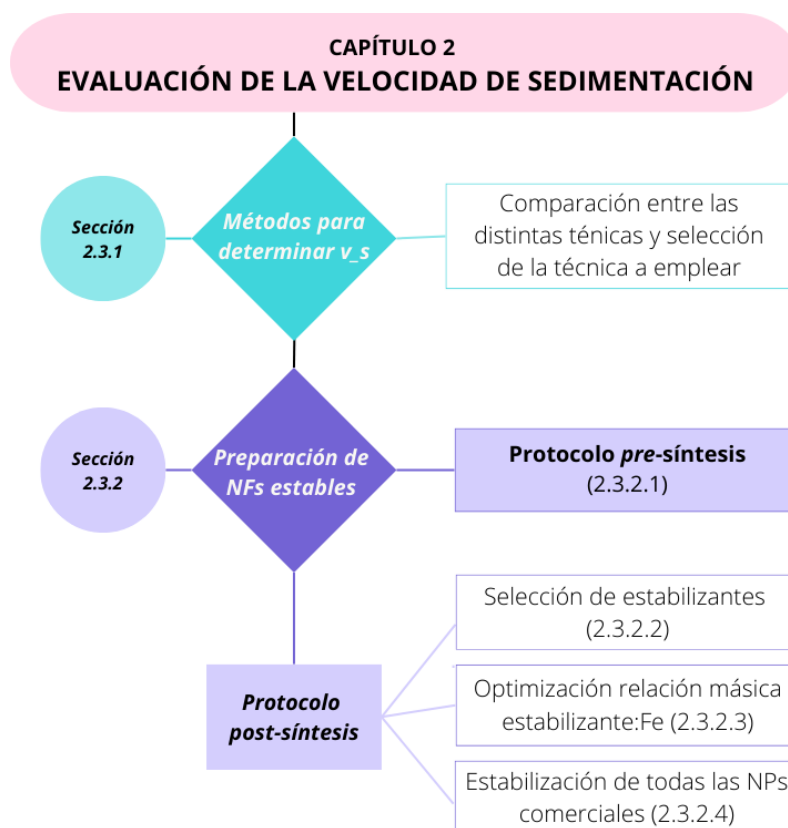


Figura 2.1. Diagrama de flujo de los resultados presentados en el capítulo (v_s : velocidad de sedimentación).

2.2. Materiales y métodos

2.2.1. Materiales

En todos los casos, se empleó agua Milli-Q (resistividad = $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$) obtenida con un purificador de agua APEMA. Para purgar el agua y las soluciones de estabilizante, se empleó N_2 gaseoso (Linde, pureza 5.0). Para la estabilización *pre-síntesis*, se emplearon los siguientes reactivos: $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Biopack), etanol absoluto (Biopack) y NaBH_4 (Merck).

Las nanopartículas empleadas y los estabilizantes estudiados se detallan a continuación.

2.2.1.1. Nanopartículas empleadas

Las nFe comerciales que se emplearon para la estabilización *post-síntesis* fueron NANOFE 25 (N25) y NANOFE STAR (NSTAR) provistas por la empresa NANO IRON s.r.o. Las nFeOx fueron Nanofe® H1 y Fm, provistas por Nanotek S.A. Se resumen a continuación las características principales.

Las N25 y NSTAR han sido meticulosamente caracterizadas y extensamente utilizadas en el grupo de investigación de la DQRA para la remoción de diversos contaminantes [4,5]. Estas nanopartículas tienen estructura tipo *core-shell*, con un núcleo de Fe(0) y una capa externa de óxidos de hierro. En el caso de NSTAR (a diferencia de N25), el proceso de síntesis incluye una etapa de estabilización de la capa de óxidos para reducir su reactividad frente al oxígeno ambiental [6]. Por otro lado, las H1 están compuestas principalmente de goethita y magnetita y las Fm están compuestas principalmente de magnetita. Dada las diferencias en composición de cada tipo de nanopartícula empleado se decidió expresar la concentración de cada suspensión en términos de la proporción de hierro total (Fe(total)) por masa de NP (NSTAR) o por volumen de suspensión (N25, Fm y H1). Para ello, primero se caracterizó el contenido de Fe(total) de cada tipo de NP realizando, en todos los casos, una digestión ácida en H₂SO₄ 0,5 N para luego determinar la concentración de Fe(II) por complejación con o-fenantrolina mediante espectrofotometría UV-vis a 508 nm [7]. En la Tabla 2.1 se resumen las principales características de las cuatro nanopartículas empleadas.

Tabla 2.1. Principales características de las nanopartículas empleadas.

Nanopartícula	N25	NSTAR	H1	Fm
Tipo	nFe	nFe	nFeOx	nFeOx
Composición	60-70% Fe(0)	65-80% Fe(0) [6]	Goethita Magnetita	Magnetita
Presentación	Suspensión	Polvo	Suspensión	Suspensión
Contenido de Fe(total)	200 g L ⁻¹	0,85-0,95 g/g NP	34 g L ⁻¹	5,6 g L ⁻¹
Tamaño	65 nm (20-100) [4]	73 nm [8]	Sin información	Sin información
Conservación	Heladera (previa purga con N ₂) (~ 4 °C)	Freezer (-18 °C)	Heladera (~ 4 °C)	Heladera (~ 4 °C)

2.2.1.2. Estabilizantes empleados

Los estabilizantes testeados fueron carboximetilcelulosa (CMC), goma xántica (GX), almidón, goma arábica (GA), Tween 80 (T80) y ácido poliacrílico (PAA) de tres pesos moleculares distintos.

La CMC empleada fue provista por Sigma-Aldrich en forma de sal sódica, de peso molecular promedio es 250.000 y con un grado de sustitución de 0,7. La GX empleada fue provista por Sigma-Aldrich. El almidón soluble empleado fue provisto por Biopack. El PAA con peso molecular de 2.100 (PAA-2k) fue provisto por Polysciences como sal sódica. Los otros dos PAA fueron provistos por Aldrich, con pesos moleculares promedio 135.000 y 750.000 (PAA-

135k y PAA-750k, respectivamente). La GA empleada fue provista por Sigma-Aldrich, con un peso molecular promedio es 250.000. El T80 fue provisto por Biopack.

Las soluciones de estabilizante se prepararon pesando la cantidad necesaria de material y llevando a volumen con agua Milli-Q. Una vez armadas fueron inmediatamente agitadas al menos por 1 h en un agitador orbital (Vicking). Las soluciones fueron guardadas en heladera ($\sim 4\text{ }^{\circ}\text{C}$) al menos por toda una noche, donde se mantuvieron en frascos cerrados herméticamente hasta su uso. En algunos casos (como el de la CMC) para poder disolver adecuadamente el polímero sólido, el material se agregó gradualmente al agua, con agitación mecánica vigorosa empleando un agitador de paleta vertical.

2.2.2. Estabilización *pre-síntesis*

Para obtener resultados comparables con otros obtenidos dentro del grupo, se siguió el mismo protocolo de síntesis que para las nFe sin estabilizar, desarrollado previamente [9], pero mezclando la solución del precursor de hierro con la solución de estabilizante [10]. Como estabilizante, se empleó carboximetilcelulosa.

Para la preparación se empleó un reactor de vidrio tipo *batch* (Figura 2.2) en el que se colocaron 100 mL de solución conteniendo 0,048 M de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en etanol 40% y 4,48 g L^{-1} de CMC, bajo burbujeo de N_2 ($0,5\text{ L min}^{-1}$ para evitar el reflujo del contenido del reactor) y agitación mecánica (agitador de varilla Thorbell).

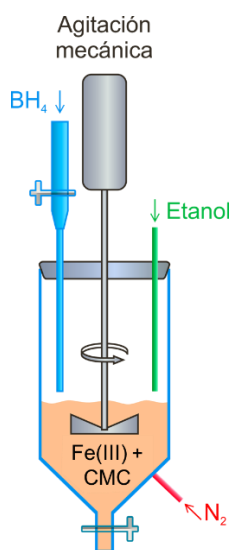


Figura 2.2. Esquema del reactor empleado para la estabilización *pre-síntesis*.

A continuación, se agregaron mediante bomba de jeringa (APEMA) 20 mL de una solución de borohidruro de sodio 0,85 M en etanol 40%, previamente purgada con N_2 , hasta alcanzar una relación molar BH_4^-/Fe igual a 3,5 en el reactor. La velocidad de goteo fue de 0,5 mL min^{-1} . Al finalizar el agregado de $NaBH_4$, se observó visualmente el cambio de color típico por el pasaje de la solución de Fe^{3+} a la suspensión de nFe (de amarillo a negro) continuándose la agitación durante 20 minutos adicionales para asegurar la reducción completa del hierro. La suspensión obtenida se pasó a tubos Falcon de 50 mL, con ayuda de pequeños volúmenes de etanol 40% purgado. El contenido de los tubos fue procesado por centrifugación y filtrado con el fin de separar el sólido para su posterior lavado y conservación.

2.2.3. Estabilización *post-síntesis*

Para la estabilización de NPs *post-síntesis* se mezclaron suspensiones concentradas de NPs previamente sintetizadas con una solución del polímero estabilizante [1]. Se desarrolló un protocolo de síntesis basado en el reportado por Phenrat y col. [3] donde, partiendo de una suspensión concentrada de NPs, se realizan dos diluciones en agua, empleando ultrasonido para romper los agregados formados durante el almacenamiento de la suspensión concentrada. En esta tesis, se adaptó y optimizó el protocolo para las distintas NPs disponibles como se describe en los siguientes párrafos.

Las condiciones operativas optimizadas fueron la cantidad y concentración de las diluciones intermedias (hasta tres), el tipo y tiempo de agitación en cada paso de estabilización y las concentraciones finales de hierro y estabilizante. El protocolo final para cada nanopartícula se encuentra esquematizado en la Figura 2.3. En resumen, se aplicaron de uno a tres pasos de dilución con agitación en lavadora ultrasónica (Cleanson), vortex (Decalab fbr®) o con homogeneizador portátil (Pro Scientific) hasta llegar a la concentración del doble de la deseada (2 g L^{-1} para preparar nanofluidos con 1 g L^{-1} de Fe(total)). Finalmente, se mezcló con una solución de estabilizante (de concentración del doble de la deseada en el nanofluido final) en partes iguales, y se mezcló en agitador orbital durante 1 hora. En todos casos, para los pasos de dilución se empleó agua Milli-Q previamente purgada mediante burbujeo con N_2 (para eliminar el oxígeno disuelto) y las suspensiones se agitaron en recipientes cerrados, para minimizar el contacto con el oxígeno.

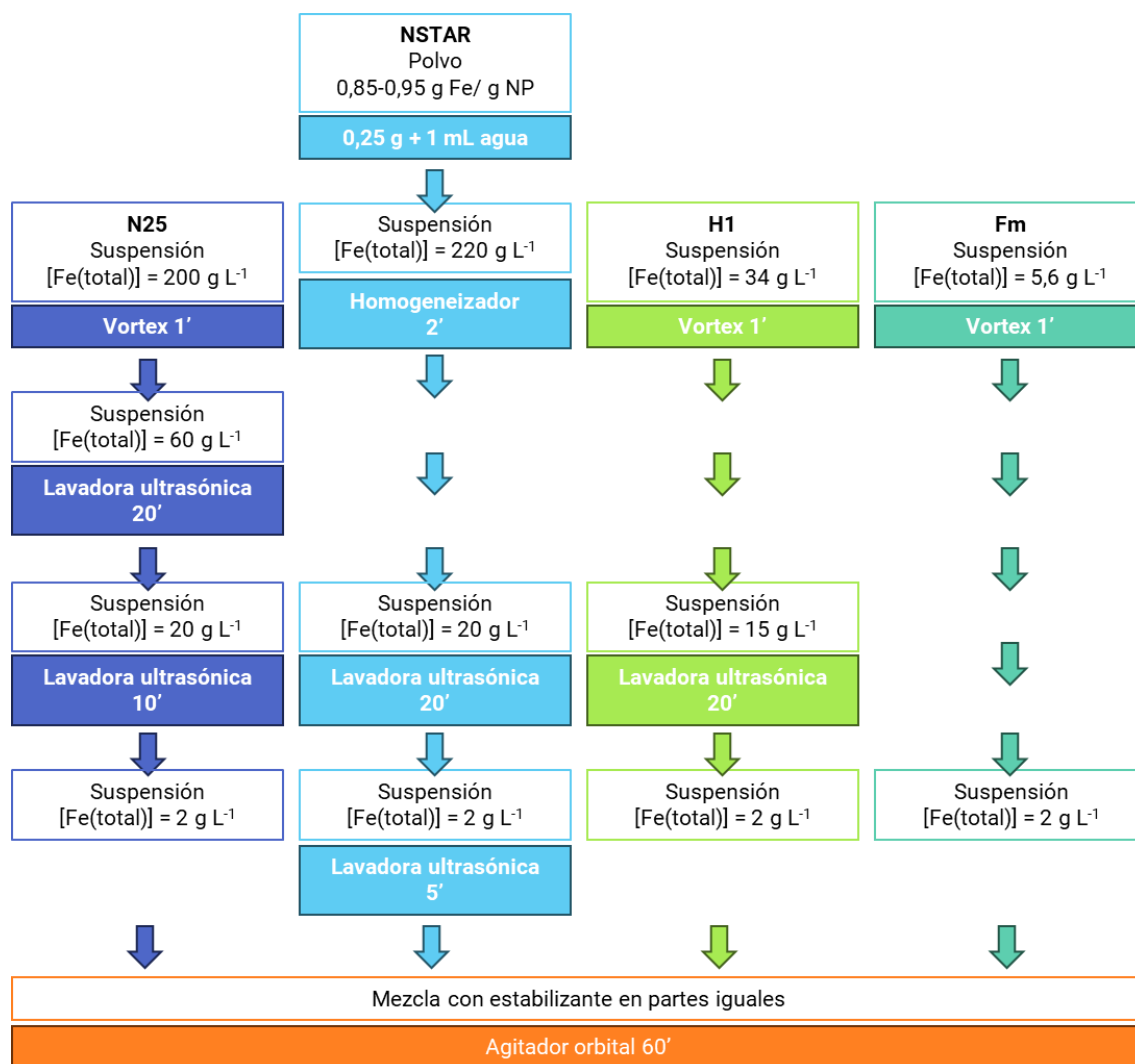


Figura 2.3. Esquema de los protocolos de preparación *post*-síntesis según el tipo de NP.

2.2.4. Determinación visual de la estabilidad de los NFs

En primera instancia, se realizó una examinación visual del estado de los NFs, descartando aquellos en los que se apreciara coloración rojiza (que es evidencia de la oxidación de las nFe) y/o la formación de suspensiones inhomogéneas con grandes agregados resistentes a los procedimientos de sonicación y dilución. Es necesario aclarar que este primer criterio no permite detectar si las nFe se oxidan a magnetita, dado que ambos sólidos son de color negro a la vista. Sin embargo, dicha transformación podría ser luego inferida de los resultados de reactividad ya que la magnetita tiene una química redox menos eficiente que el Fe(0) [11].

Los NFs no descartados en esta primera instancia, fueron evaluados en su estabilidad física por medio de la determinación de la velocidad de sedimentación de las NPs.

2.2.5. Determinación de la estabilidad mediante la velocidad de sedimentación

2.2.5.1. Metodología de las técnicas empleadas

2.2.5.1.1. Espectrofotometría UV-Vis

La sedimentación de las NPs se estudió en un espectrofotómetro UV-vis Hewlett Packard Agilent 8453. Cada suspensión se colocó en una cubeta de 1 cm de paso y se dejó sedimentar, tomando el espectro completo de absorción (190 a 1100 nm) a tiempos regulares. Para estudiar la variación de la absorbancia (A) en función del tiempo, se seleccionaron longitudes de onda características: 436 nm (azul), 546 nm (verde), 700 nm (rojo), 508 nm (empleada en bibliografía) y 860 nm, longitud de onda que emplea el turbidímetro. Para cada longitud de onda se graficaron las curvas de absorbancia normalizada en función de la absorbancia inicial (A/A_0) en función del tiempo.

2.2.5.1.2. Turbidimetría

La sedimentación de las NPs se midió a través de la turbidez de la suspensión, expresada en Unidades Nefelométricas de Turbidez (NTU, por sus siglas en inglés, *Nephelometric Turbidity Units*) empleando un turbidímetro portátil (Hach®) que mide a 860 nm. Para ello, se colocaron 15 mL de NF en la cubeta del turbidímetro y se dejó sedimentar sin mover el aparato, midiendo la turbidez de la suspensión periódicamente.

2.2.5.1.3. Análisis cuantitativo por procesamiento de fotografías

Este análisis se basó en la relación entre la intensidad de gris de fotografías de las suspensiones y la cantidad de nanopartículas en suspensión. Para ello, las suspensiones se colocaron en frascos de 20 mL, se las dejó en reposo y se tomaron fotos periódicamente ajustando el posicionamiento de la cámara. Las fotos fueron procesadas usando el programa Adobe Photoshop CS6 para nivelar la exposición, definiendo los niveles mínimos y máximos de luz dentro de cada foto (empleando la función *Adjustments/Levels*).

Las fotografías se analizaron luego empleando el *software* libre ImageJ [12]. En cada frasco, se seleccionó un rectángulo de dimensiones equivalentes al 60% de las respectivas ocupadas por la suspensión, según se muestra en la Figura 2.4, para evitar errores por efectos de borde. A través de la función *Measure*, se obtuvo el promedio del valor de la intensidad de gris (IG) medida en el rectángulo (el programa le asigna el valor 0 al negro y el valor 255 al blanco), así como la desviación estándar, y los valores mínimo y máximo registrados en el área medida. En todos los casos, se utilizó un frasco con agua Milli-Q como blanco de referencia incluyéndolo dentro de la foto, registrando su IG y luego restándola a los valores de los otros frascos. El valor obtenido a cada tiempo se normalizó respecto del valor inicial (para $t = 0$). El valor obtenido normalizado, que llamaremos intensidad de gris relativa (IGR), se graficó en función del tiempo

de experimento. La desviación estándar provista por el programa se normalizó también por el valor inicial y se utilizó para el cálculo de los intervalos de error. En este caso, dicha dispersión es representativa de la dispersión de la intensidad de gris dentro del rectángulo analizado. Esta variable es relevante porque otorga información sobre la homogeneidad de la suspensión durante el proceso de sedimentación.

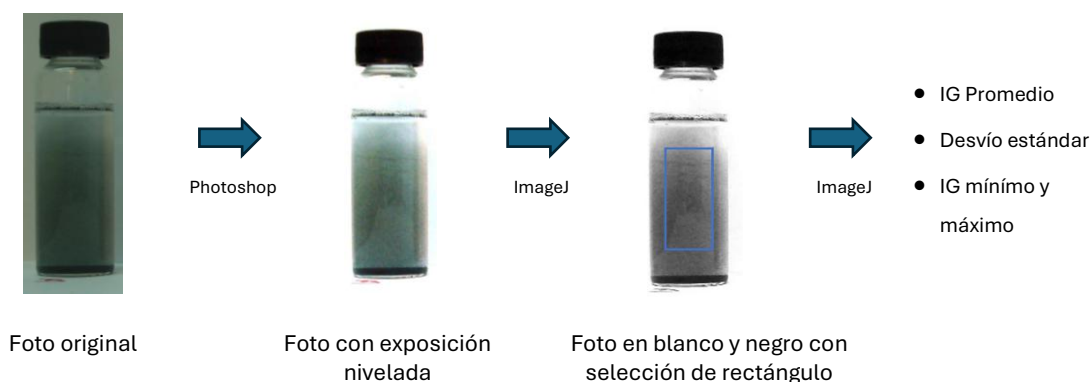


Figura 2.4. Pasos de tratamiento de cada fotografía.

Este procedimiento de análisis de fotografías puede ser usado con cualquier cámara digital o *smartphone*, y no es necesario contar con un escenario preparado especialmente o una iluminación específica. Sin embargo, para facilitar la obtención de resultados reproducibles asegurando precisión en el encuadre e iluminación, se diseñó un arreglo experimental que puede imprimirse con una impresora 3D convencional homogeneizando la iluminación de todas las fotos, facilitando así su procesamiento. El diseño¹ mostrado en la Figura 2.5 incluye soportes modulares para los frascos, un soporte universal para el *smartphone* o cámara que se ajusta tanto en posición como en distancia, retroiluminación con tira de LED de intensidad regulable (que puede ser adquirida en cualquier tienda de electrónica o iluminación), y se completa con un fondo que puede ser de cartón o madera, y una hoja blanca lisa de tamaño A4 que permite difuminar la luz. El dispositivo es completamente desarmable, las piezas pueden intercambiarse o reemplazarse fácilmente, ocupa poco espacio y es muy liviano.

¹ Realizado en colaboración con el Mg. Dis. Diego Pérez Gagni, quien aportó el diseño modular y realizó la impresión.

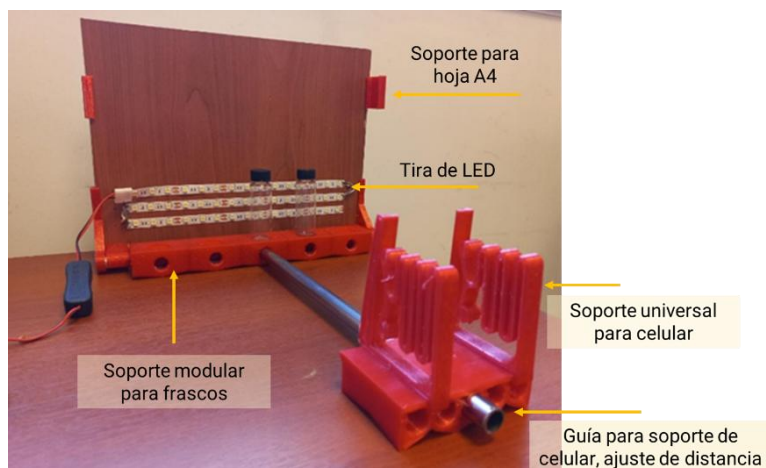


Figura 2.5. Arreglo experimental diseñado para tomar fotografías.

En algunos casos, se obtuvieron sobrenadantes color amarillo, rojizo o marrón, probablemente, debido a la formación de Fe(III) en solución. En esos casos se obtuvieron valores de IG altos, incluso cuando las NPs habían sedimentado visiblemente. Para intentar corregir esto se buscó filtrar dicha coloración por medio del procesamiento de la imagen por medio de la función *Split channels* de ImageJ. Esta función separa la imagen en sus canales constituyentes RGB: rojo, verde y azul (del inglés *Red, Green, Blue*). Dado que en el código RGB, el amarillo es la combinación de 100% rojo, 100% verde y 0% azul, los colores amarillo, anaranjado y rojo en el canal rojo se ven como blanco, de esta manera puede filtrarse el color del sobrenadante del análisis de las NPs (ya que las NPs siguen viéndose negras).

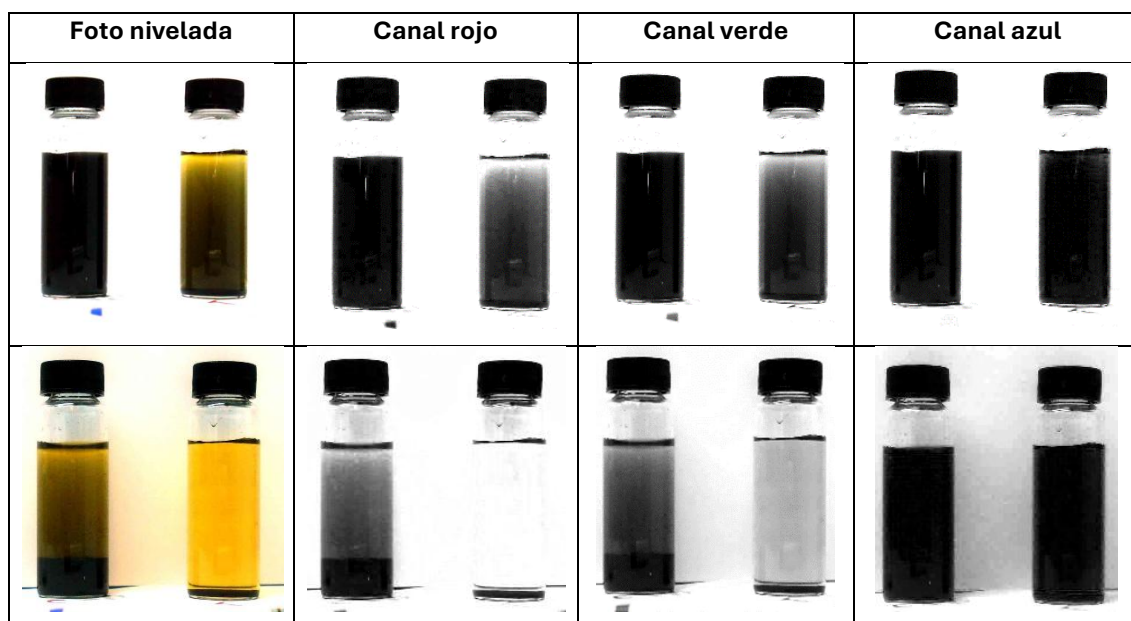


Figura 2.6. Aplicación de la separación por canales RGB para frascos con contenido amarillo o naranja.

La Figura 2.6 muestra un ejemplo a dos tiempos distintos para dos nanofluidos que mostraron sobrenadante amarillo, y la misma foto separada en canales RGB. Si bien no es posible asegurar que al emplear el canal rojo se filtren todos los defectos provocados por presencia de coloración del sobrenadante, las curvas obtenidas son más representativas del proceso de sedimentación que las obtenidas sin aplicar la filtración por canales, y puede decirse que estiman mejor los valores de *IGR* para las NPs en suspensión. Por esto, en el caso de que los valores de *IGR* difieran entre el canal rojo y la imagen sin convertir, se tomó siempre el valor obtenido en el canal rojo.

2.2.5.1.4. Susceptibilidad magnética

Para determinar la evolución de la susceptibilidad magnética de la suspensión se empleó un medidor MS3 con un sensor MS2C (Instrumentos Bartington®). Este sensor posee una abertura de sección circular (de 30 mm de diámetro y 34 mm de espesor). Con el sensor en posición horizontal, se colocó un tubo Falcon de 50 mL con la suspensión, de manera vertical en la abertura en una posición fija, registrando así los datos de susceptibilidad magnética volumétrica (χ) de la porción contenida en la abertura. Inmediatamente, se procedió a tomar mediciones cada 30 segundos, empleando el *software* del equipo (Bartsoft).

2.2.5.2. Comparación entre técnicas de determinación de sedimentación

Para comparar las técnicas, se prepararon NFs sin estabilizar conteniendo 0,2 g L⁻¹ de Fe(total) a partir de NSTAR, preparado según el protocolo optimizado, agregando agua en lugar de solución de estabilizante en el último paso. Se estudió la sedimentación de las NPs por todas las técnicas descritas. Se realizaron experimentos simultáneos para asegurar la replicación de las condiciones iniciales de trabajo: mismo material, igual concentración y tipo/ tiempo de agitación. Sobre las curvas obtenidas con cada técnica, se realizaron regresiones exponenciales sobre la región *sedimentación I* (ver sección 1.4.2), empleando Microsoft Excel.

La sedimentación de nanopartículas es un fenómeno que sigue una cinética de primer orden, por lo que las curvas obtenidas fueron ajustadas por medio de regresiones exponenciales (ecuación 2.1):

$$X = ae^{-v_s t} \quad (2.1)$$

donde X puede remplazarse por *IGR*, A/A_0 , χ/χ_0 , o turbidez (NTU), dependiendo de la técnica empleada, mientras que v_s es la velocidad de sedimentación y t el tiempo.

Se compararon los exponentes obtenidos en cada técnica, y se evaluaron las ventajas y desventajas de cada una.

2.2.5.3. *Evaluación de la estabilidad de los nanofluidos*

Se determinó la velocidad de sedimentación de las NPs en los NFs estabilizados. En todos los casos, como blanco de comparación, se preparó simultáneamente una suspensión de NPs sin estabilizar, con igual concentración de Fe(total), pero sin agregado de estabilizante. Se empleó la técnica de análisis de imágenes, que, como se verá en la sección 2.3.1.2, fue seleccionada como la más conveniente.

Sobre las curvas de sedimentación obtenidas, se determinó la v_s aplicando regresiones exponenciales sobre la región *sedimentación I*, según se describió en la sección anterior. Por otro lado, en la bibliografía de referencia se definen tiempos característicos, en relación con el porcentaje de sedimentación observado, que permiten la comparación entre distintos NFs [13]. El tiempo t_{90} , calculado según

$$0,9 = ae^{-v_s t_{90}} \quad (2.2)$$

representa el tiempo transcurrido hasta alcanzar una *IGR* igual a 0,9, es decir, hasta el momento que comienza la sedimentación visiblemente.

2.3. Resultados y discusión

2.3.1. Técnicas para evaluar la velocidad de sedimentación

2.3.1.1. *Comparación entre las distintas técnicas*

En primer lugar, se graficaron las curvas de sedimentación obtenidas en el espectrofotómetro a distintas longitudes de onda (λ), obteniéndose en todos los casos curvas muy similares, sobre todo para $\lambda > 400$ nm. En la Figura 2.7(a) se graficó la absorbancia normalizada (A/A_0) en función del tiempo, para las longitudes de onda elegidas: 436 nm (azul), 546 nm (verde), 700 nm (rojo), 508 nm y 860 nm. Como puede observarse, la concentración disminuye con el tiempo del experimento, debido a la sedimentación. Al no poseer un estabilizante que evite la aglomeración de las nFe y la consecuente sedimentación, una hora después de haber comenzado el ensayo, las nFe se encontraban casi completamente sedimentadas. Dado que las curvas coinciden prácticamente en todo el experimento, se eligió la curva de 860 nm para comparar con la técnica de determinación de la turbidez.

En el caso de las mediciones de turbidez, puede observarse en la Figura 2.7(b) que las mediciones arrojaron resultados válidos sólo a partir de los 12 minutos de experimento: a tiempos menores, la medida se encuentra saturada dado que la alta carga de NPs se traduce en una suspensión muy opaca y el equipo muestra la leyenda “error”. De todas formas, como puede

observarse en la Figura 2.7(c), las curvas obtenidas a partir de los 12 minutos para ambas técnicas resultan prácticamente coincidentes.

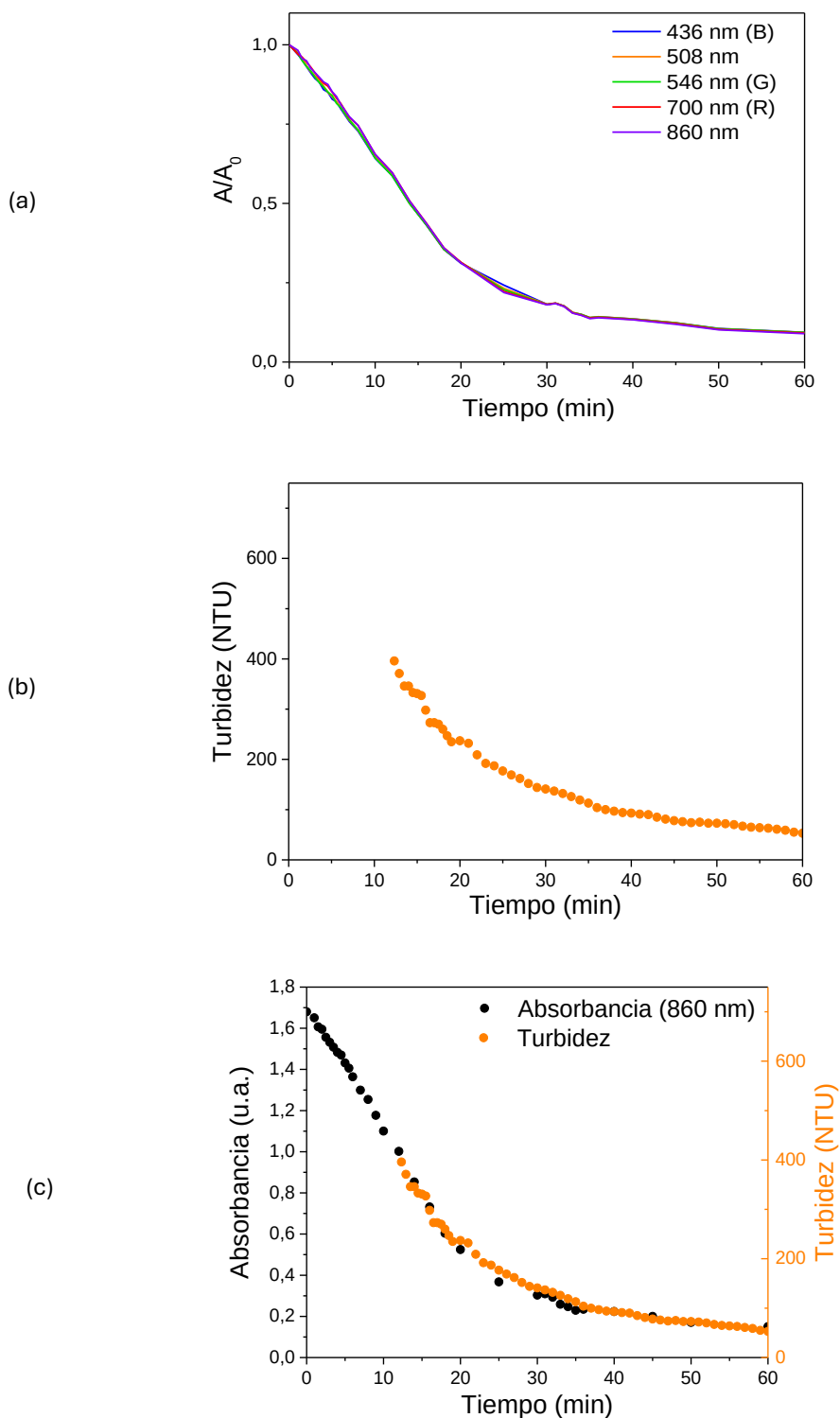


Figura 2.7. Sedimentación de NSTAR, preparadas según el protocolo optimizado, sin agregar estabilizante, con $[\text{Fe}(\text{total})] = 0,2 \text{ g L}^{-1}$, según las distintas técnicas: (a) absorbancia normalizada en función del tiempo, a distintas longitudes de onda; (b) turbidez en función del tiempo; (c) comparación de ambas curvas.

Se tomó como región de *sedimentación I* la comprendida hasta los 25 minutos de experimento y se aplicaron regresiones exponenciales obteniendo exponentes similares: $0,069 \text{ min}^{-1}$ y $0,062 \text{ min}^{-1}$ para las curvas obtenidas por espectrofotometría y por turbidimetría, respectivamente (Figura 2.8). Esta comparación, permitió concluir que la turbidimetría es una técnica válida para el estudio de la sedimentación de las NPs y, por su practicidad, se decidió tomarla como referencia para evaluar las capacidades del análisis por fotografías y la susceptibilidad magnética.

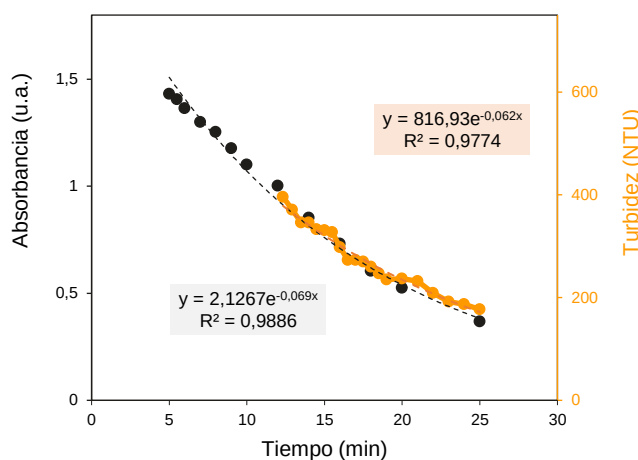


Figura 2.8. Regresiones aplicadas en la región sedimentación I.

A partir de los ensayos de sedimentación con determinación de turbidez, análisis fotográfico y susceptibilidad magnética realizados simultáneamente, se construyeron las curvas representadas en la Figura 2.9, en la que se representan las mediciones normalizadas en función del tiempo. Para normalizar, a cada valor se le restó el valor del blanco (correspondiente al agua pura) y se dividió por la concentración inicial.

Como se observa en la Figura 2.9, las curvas obtenidas para cada técnica no son exactamente iguales entre sí. Sin embargo, si se estudian las curvas mediante regresión exponencial, considerando la región *sedimentación I* hasta los primeros 25 minutos de experimentos, las curvas de turbidez e *IGR* arrojaron exponentes similares: $0,038 \text{ min}^{-1}$ vs. $0,036 \text{ min}^{-1}$, respectivamente, indicando velocidades de sedimentación equivalentes. La curva obtenida por susceptibilidad magnética, en cambio, arrojó un exponente de $0,068 \text{ min}^{-1}$, que queda evidenciado en la curva por una mayor pendiente.

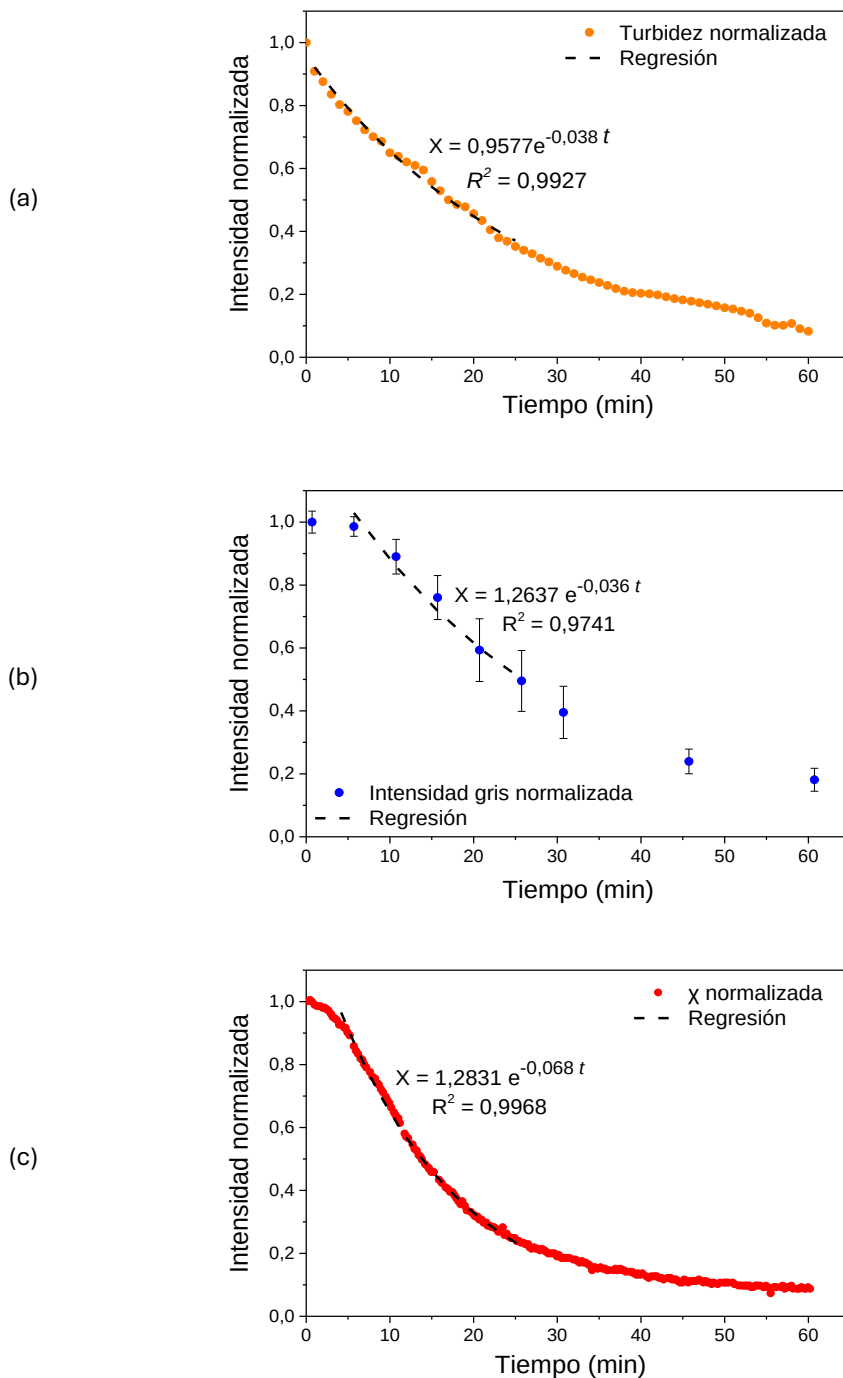


Figura 2.9. Sedimentación de NSTAR, preparadas según el protocolo optimizado, sin agregar estabilizante, con $[\text{Fe}(\text{total})] = 0,2 \text{ g L}^{-1}$, según las distintas técnicas: (a) turbidez normalizada; (b) *IGR*; (c) susceptibilidad magnética normalizada. Se muestran las regresiones realizadas en la región *sedimentación I*.

Las diferencias encontradas en las curvas de susceptibilidad magnética podrían deberse, en parte, a que el ensayo se realiza en recipiente distinto al empleado en las mediciones realizadas con las otras técnicas, ya que difiere en su geometría y material. Adicionalmente, la medición realizada por susceptibilidad magnética no es lineal sino volumétrica. Como la técnica es

novedosa en el grupo de investigación, se continuó con el estudio de la misma, pero no dentro de los alcances de esta tesis.

A fin de comparar correctamente, resultó muy importante la realización de experimentos simultáneos para asegurar mediciones sobre suspensiones iguales, especialmente, en el caso de los NFs no estabilizados. El NF estudiado en las Figuras 2.7 y 2.9, cuya curva resulta conveniente para la comparación debido a su reducido tiempo de sedimentación, presenta una enorme variabilidad en sus procesos de agregación, que se refleja en suspensiones con velocidades de sedimentación que pueden variar en un amplio rango. Esto se observa al comparar las Figuras 2.7(b) y 2.9(a), correspondientes a un mismo tipo de NPs suspendidas siguiendo el mismo protocolo, pero en días distintos. Puede advertirse que las curvas obtenidas por turbidimetría para un mismo NF preparado días diferentes son distintas, presentando diferencias importantes en las velocidades de sedimentación calculadas por regresión ($0,062$ vs. $0,038 \text{ min}^{-1}$). Esto puede explicarse teniendo en cuenta que el NF estudiado consiste en una suspensión de NPs, cuya preparación incluyó los pasos de resuspensión y agitación pero no el agregado de estabilizante. La agregación de las NPs no estabilizadas lleva a una gran dispersión en el tamaño de las partículas que sedimentan [3], y sabiendo que la velocidad de sedimentación depende del tamaño de los agregados, esto puede llevar a una dispersión en la velocidad de sedimentación. En el caso de los NFs estabilizados, es de esperarse que la dispersión de tamaños sea más homogénea [3], por lo que, además de verse disminuida la velocidad de sedimentación, ésta presente menor variabilidad.

Considerando esto, en cada experimento de evaluación de la velocidad de sedimentación de NFs estabilizados se realizó también la evaluación simultánea del NF correspondiente no estabilizado, para asegurar que la comparación fuera entre NFs provenientes de la misma suspensión final, siendo el agregado o no de estabilizante el único paso distintivo.

2.3.1.2. Selección de la técnica a emplear

La selección del mejor método de medición se basó en criterios de precisión y exactitud, pero también de practicidad y minimización de costo. La Tabla 2.2 resume los criterios elegidos y el desempeño de cada técnica, en función de características deseables, calificándolas según la siguiente escala de colores:

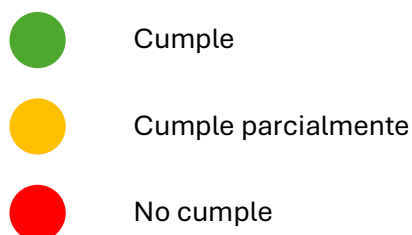


Tabla 2.2. Comparación entre técnicas respecto de las características deseables. Verde: cumple, amarillo: cumple parcialmente, rojo: no cumple.

Características deseables \ Método	Espectrofotometría	Turbidimetría	Análisis cuantitativo de imágenes	Susceptibilidad magnética
Costo accesible				
No requiere equipamiento específico				
Permite estudiar volúmenes representativos de muestra				
No necesita procesamiento de datos				
Puede emplearse en diversidad de locaciones				
Permite analizar la curva completa				
Permite análisis cualitativo simultáneo				

Las determinaciones espectrofotométricas son rápidas y relativamente accesibles ya que un espectrofotómetro es un equipo frecuentemente encontrado en laboratorios químicos. Sin embargo, las cubetas comúnmente empleadas en espectrofotometría emplean volúmenes muy pequeños, y en el caso de muestras heterogéneas, como lo son los nanofluidos, las alícuotas utilizadas no suelen ser representativas de sistemas con volúmenes mayores. Por otro lado, en el caso de los NFs estabilizados, se requiere que el espectrofotómetro se encuentre encendido durante tiempos prolongados, atentando contra la vida útil de las lámparas del mismo, lo que resulta en un método costoso. Además, para no mover la cubeta y provocar cambios externos en

la sedimentación, debería quedar el equipo inhabilitado para otros usos durante el tiempo que dure el experimento (a veces, del orden de semanas).

En cuanto a la turbidimetría, al realizarse con un equipo portátil, resulta un método económico y puede emplearse *in situ* donde se prepare el nanofluido. La principal desventaja es que se pierde información en los primeros momentos de sedimentación para suspensiones con mucha carga de NPs, ya que estas resultan muy opacas.

Ambos equipos además (espectrofotómetro y turbidímetro), mantienen a la porción de nanofluido estudiado dentro de un recinto cerrado o parcialmente oculto, por lo que no es posible ver la muestra mientras sedimenta. Adicionalmente, ambos miden con un haz de luz, por lo tanto, sólo realizan un análisis lineal.

En contraposición, el método de análisis de fotografías inicialmente no tiene costo asociado, ya que puede realizarse con cualquier tipo de recipiente transparente, tomando las fotografías con cualquier cámara fotográfica (por ejemplo, la de un teléfono celular). Al sumar el análisis cuantitativo con el *software* gratuito, permite obtener curvas para analizar, como se mostró en la sección anterior. El método resulta muy versátil ya que se podrían agregar mayor cantidad de puntos tomando más fotos o trabajando directamente con video. El tratamiento de los datos es más sencillo si las fotos están estandarizadas, asegurando reproducibilidad de todos los parámetros: iluminación, distancia entre el frasco y la cámara y las posiciones de ambos. La principal desventaja frente a los otros métodos es la gran cantidad de tiempo asociado al procesamiento de las fotografías si hay problemas de iluminación. El tratamiento con *ImageJ* se puede hacer mediante macros, ajustando los parámetros de posición y tamaño de los rectángulos a estudiar. Cuanto más similares sean las fotos (en cuanto a distancia y posición respecto a los NFs), menor trabajo implica automatizar el procedimiento. Finalmente, el aprendizaje para el empleo de *ImageJ* es muy rápido, y se cuenta con tutoriales públicos muy detallados.

Por otro lado, esta última técnica nos provee mayor cantidad de información que las anteriores. Mientras que con la espectrofotometría y la turbidez se miden intensidades en un punto único del recipiente, y no es posible conocer cómo ocurre la sedimentación en el resto del recipiente, el método de análisis de imágenes permite calcular el valor promedio de *IG* en un área mayor. Además, mediante el desvío estándar de los valores de *IG* se puede diferenciar no sólo entre condiciones de sedimentación y estabilidad, sino también entre una sedimentación homogénea, en la que existe un gradiente homogéneo en la extensión del rectángulo considerado, de una sedimentación “en bloque”, en la que existe una interfase que separa una región muy negra de un sobrenadante traslúcido. Esta información adicional fue tomada cualitativamente para los alcances de esta tesis, pero se prevé encarar la explicación fenomenológica, que podría estar relacionada con el tamaño de partícula, o la interacción entre NPs y los agregados formados.

Dado que la técnica desarrollada para el análisis de fotografías presentó mayores ventajas y versatilidad que la medición de la turbidez y por espectrofotometría, los resultados que se muestran en el resto del presente capítulo se obtuvieron mediante esta técnica. Sin embargo, en la mayoría de los casos, se realizaron también ensayos de turbidez para garantizar que las tendencias observadas sean coincidentes por ambas técnicas.

2.3.1.3. Puesta a punto del arreglo experimental

Finalmente, para validar el arreglo experimental diseñado para tomar fotografías (Figura 2.5), se realizaron determinaciones simultáneas con un nanofluido sin estabilizar, preparado a partir de NSTAR, siguiendo el protocolo optimizado, con $[\text{Fe}(\text{total})] = 1 \text{ g L}^{-1}$. Se colocó en el primer frasco agua, y en los tres siguientes la misma muestra, y se tomaron fotos periódicamente. Se analizaron las fotografías como se describió en la sección 2.2.5.1.3. Como puede observarse en la Figura 2.10, las tres curvas son prácticamente coincidentes, mostrando que la curva de sedimentación es independiente de la posición del frasco en el arreglo experimental. Se puede observar una primera zona en la que pareciera que no hay sedimentación, correspondiente a la región de agregación. A medida que pasa el tiempo, las barras de error se van haciendo más grandes, indicando una mayor dispersión en la intensidad de gris dentro del rectángulo analizado. Luego, puede observarse en las tres curvas la zona de *sedimentación I*, con una velocidad de sedimentación importante (exponente promedio = $0,11 \text{ min}^{-1}$), y también un aumento en el desvío estándar, indicando un gradiente de *IG* dentro del rectángulo considerado. Luego de los 20 minutos, la velocidad comienza a disminuir, indicando el comienzo de la región de *sedimentación II*.

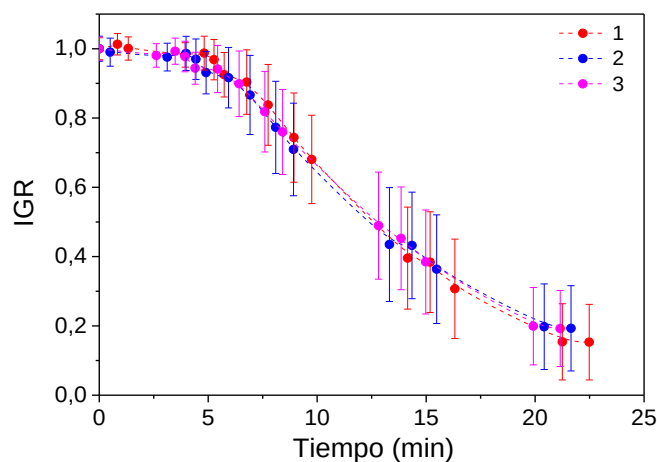


Figura 2.10 . Evolución de la sedimentación determinada como intensidad de gris relativa (*IGR*), por triplicado (experimentos 1, 2, 3). $[\text{Fe}(\text{total})] = 1 \text{ g L}^{-1}$.

2.3.2. Preparación y optimización de nanofluidos estables

2.3.2.1. Estabilización pre-síntesis

Se realizó una síntesis de CMC-nFe según se describió en la sección 2.2.1. El contenido de los tubos se centrifugó por 5 minutos a 5000 rpm sin conseguirse la separación del sólido. Posteriormente, se intentó centrifugar la suspensión usando una microcentrífuga (MiniSpin Eppendorf), durante 5 minutos a 13000 rpm, sin conseguir separar el sólido del solvente. Por último, se ensayó filtrar la suspensión a través de una membrana de nylon de 0,22 μm (Osmonics) sin mejores resultados. Ante la imposibilidad de encontrar un método de separación adecuado, que permitiera obtener a las partículas fuera de su medio de síntesis, el material obtenido tampoco pudo ser lavado y secado para su caracterización o uso.

El nanofluido tal como fue retirado del reactor se conservó durante 9 días en la heladera, durante los cuales no se observó sedimentación alguna, y luego se realizaron pruebas de sedimentación en probeta a través de observación visual que resultaron promisorias. Se colocaron 100 mL de NF en una probeta y se dejó sedimentar, tomando fotografías a tiempos representativos (Figura 2.11). A las 20 horas de experimento, se observó que las NPs habían comenzado a sedimentar, pero no en forma homogénea, sino que se observó la presencia de una interfase entre el NF de color negro oscuro y un sobrenadante traslúcido, color marrón, probablemente debido a la presencia de hierro oxidado disuelto. A lo largo del tiempo, esa interfase fue descendiendo y haciéndose difusa: al cabo de 4 días el sobrenadante representaba aproximadamente un 30% del volumen total, y al cabo de 7 días más, es decir 16 días luego de la síntesis, aún se mantenía un 50% del material en suspensión.

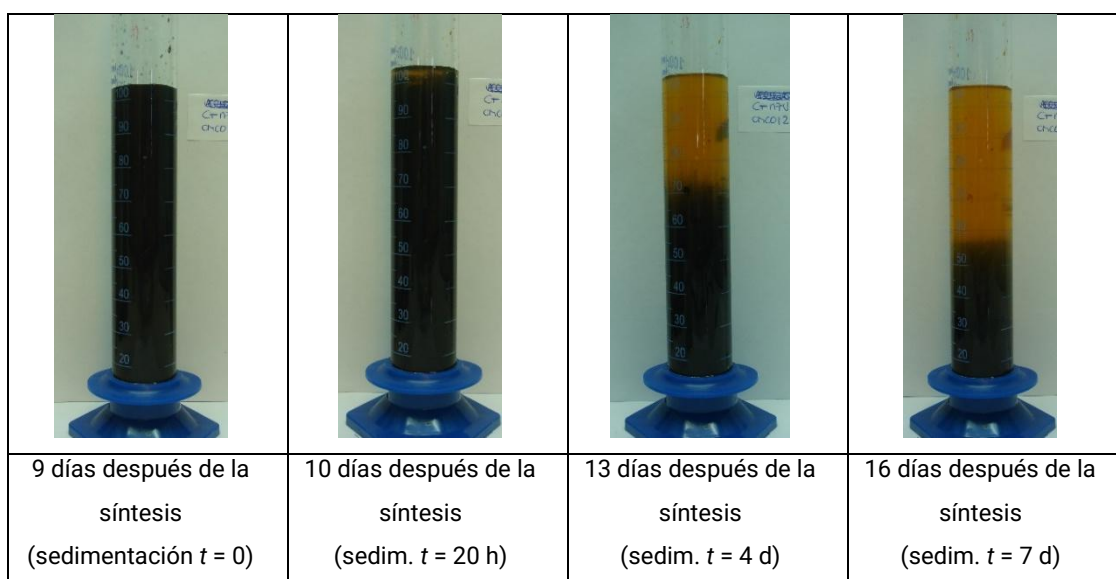


Figura 2.11. Sedimentación de las CMC-nFe preparadas por pre-síntesis.

El proceso aún debe optimizarse y se debe encontrar cómo separar y lavar el material antes de ser usado para remoción de contaminantes. A pesar de este resultado parcial interesante y promisorio, no se continuó con esta línea durante el desarrollo de la presente tesis debido a la necesidad de contar con partículas químicamente estables y físicamente procesables.

2.3.2.2. Optimización del protocolo post-síntesis, selección del estabilizante

Se estudió la estabilización *post-síntesis* de nanopartículas comerciales. Se seleccionaron los NFs con mejor desempeño de acuerdo con criterios de estabilidad química, velocidad de sedimentación, concentración de Fe total, etc. Los NFs seleccionados y descartados se resumen en la siguiente tabla.

Tabla 2.3. Nanofluidos desarrollados mediante protocolo *post-síntesis*.

NPs comerciales		Estabilizante																			
		[Estabilizante] (g L ⁻¹)																			
Tipo	[Fe(total)] (g L ⁻¹)	CMC				GX			PAA-2k	PAA-135k				PAA-750k	GA		T80			Almidón	
		2	5	10	20	2	5	10	2	2	4	20	2	2	4	2	20	50	2	4	
N25	0,1																				
	0,2																				
	0,8																				
	1																				
NSTAR	0,1																				
	1																				
	3																				
H1	0,1																				
	1																				
Fm	1																				

Descartados por inestabilidad química

Descartados por velocidad de sedimentación alta

Descartados por baja concentración de Fe(total)

Descartados en la etapa de optimización de concentración de estabilizante

NFs seleccionados

En cuanto al tipo de estabilizante y su concentración, como se mencionó anteriormente, en primera instancia se observó el color de la suspensión, así como la presencia de agregados visibles, para determinar si la suspensión mostraba oxidación, agregación o inhomogeneidades.

Para los NFs preparados con PAA, se observó que en su mayoría desarrollaron coloración marrón o rojiza y se formaron flóculos. En el caso de los NFs preparados con NSTAR, los ensayos de sedimentación mostraron resultados promisorios pero inconcluyentes, debido a que el color

oscuro, tendiendo al marrón (incluso luego de sedimentadas las nanopartículas) lo que imposibilitó la interpretación correcta de los resultados. Si bien tanto en el caso de nanofluidos preparados en laboratorio [14,15] como en productos comerciales [16] existen evidencias de que el PAA es un estabilizante efectivo (aunque en menor medida que la CMC [1,17]), se decidió no continuar el estudio de estos NFs.

En los casos de los nanofluidos preparados con GA y T80, tanto con N25 como con NSTAR, se obtuvieron curvas de sedimentación coincidentes con las de los NFs respectivos sin estabilizante (indicando una estabilización no exitosa). Los nanofluidos estabilizados con almidón presentaron igual o mayor velocidad de sedimentación que los nanofluidos no estabilizados respectivos.

En cuanto a la concentración de Fe(total), se decidió preparar los NFs con 1 g L^{-1} para asegurar una cantidad suficiente de NPs en los posteriores estudios de transporte y reactividad (se analizarán en capítulos siguientes).

A continuación, se mostrarán solamente aquellos estabilizantes que se consideraron aptos para la estabilización: CMC y GX. En primer lugar se realizó la optimización de la concentración de estabilizante (y, por lo tanto, de la relación másica estabilizante:Fe(total)), empleando N25. Luego, las condiciones óptimas fueron probadas con todas las NPs estudiadas.

2.3.2.3. Optimización de la relación másica estabilizante:Fe

2.3.2.3.1. Estabilización empleando CMC

Para optimizar la relación másica CMC:Fe, se estudió la estabilización de N25 con 2, 5, 10 y 20 g L^{-1} de CMC y 1 g L^{-1} de Fe(total), es decir, relaciones másicas de 2, 5, 10 y 20. Se compararon NFs con y sin estabilizante con igual [Fe(total)].

Cualitativamente, se observó una rápida sedimentación de las NPs no estabilizadas, que pareció completarse dentro de las primeras 4 horas de experimento. Luego de las 4 horas, el NF preparado con 2 g L^{-1} de CMC había sedimentado casi completamente (probablemente habiendo ya alcanzado la región de *sedimentación II*) y el NF preparado con 5 g L^{-1} había comenzado la sedimentación. Los NFs con 10 y 20 g L^{-1} de CMC no mostraron sedimentación de las NPs durante ese período.

En la tabla siguiente se resumen los valores de velocidad de sedimentación obtenidos de las curvas para todos los NFs estudiados en la región de *sedimentación I*, según la ecuación (2.1).

Tabla 2.4. Parámetros obtenidos según la ecuación (2.1) en la región de *sedimentación I* para los NFs estabilizados con CMC.

[CMC] (g L ⁻¹)	v_s (min ⁻¹)	R^2
0	$1,608 \times 10^{-2}$	0,99332
2	$1,516 \times 10^{-2}$	0,93888
5	$2,797 \times 10^{-3}$	0,99238
10	$5,171 \times 10^{-4}$	0,99799
20	$7,375 \times 10^{-5}$	0,96509

En la Figura 2.12 se muestra la relación entre t_{90} (calculado según la ecuación (2.2)) y la concentración de CMC en el NF.

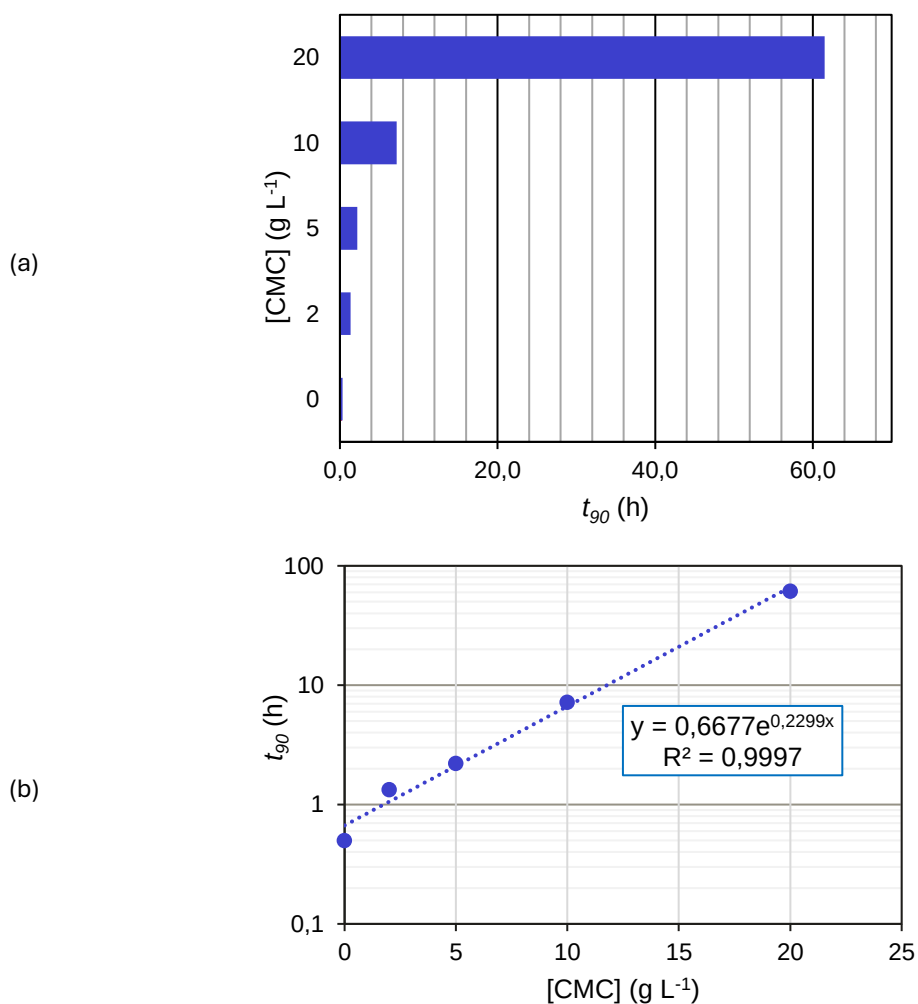


Figura 2.12. (a) Tiempo transcurrido hasta una $IGR = 0,9$ (t_{90}) vs. concentración de CMC en el NF. (b) Ajuste de los datos mediante regresión exponencial. En todos los casos, $[\text{Fe}(\text{total})] = 1 \text{ g L}^{-1}$.

Para las NPs no estabilizadas, es decir con $[CMC] = 0 \text{ g L}^{-1}$, t_{90} fue menor a una hora, mientras que el agregado creciente de estabilizante provocó un aumento de esta variable. Como muestra la Figura 2.12(b), se encontró que entre ambas variables existe una relación exponencial, es decir, t_{90} aumenta exponencialmente con la concentración de CMC. Esta relación entre el tiempo característico y la concentración de estabilizante se observó también en el caso de la estabilización de micropartículas de hierro con gomar guar [13]. En ese caso, los autores estudiaron el tiempo de estabilidad t_{st} como el tiempo en que las micropartículas se mantuvieron en la fase de agregación hasta que comenzó la fase de sedimentación.

A continuación, la Figura 2.13 muestra la velocidad de sedimentación en la región *sedimentación I*, calculado como el $\ln v_s$, siendo v_s el exponente encontrado en la regresión exponencial aplicada a la curva de *IGR* vs. t (ecuación (2.1)). Se encontró que la velocidad de sedimentación disminuye al aumentar la concentración de CMC, siendo el NF no estabilizado el que muestra mayor velocidad de sedimentación. Esto podría indicar, por un lado, que al aumentar la concentración de CMC se forman agregados de menor tamaño, ya que la pendiente en la región de *sedimentación I* es proporcional al tamaño promedio de los agregados formados [18]. Este descenso en la velocidad de sedimentación de las NPs (comparando NPs estabilizadas vs. no estabilizadas), sugiere que la estabilización reduce la probabilidad de que la colisión de dos nanopartículas logre superar la barrera energética del proceso de agregación [3].

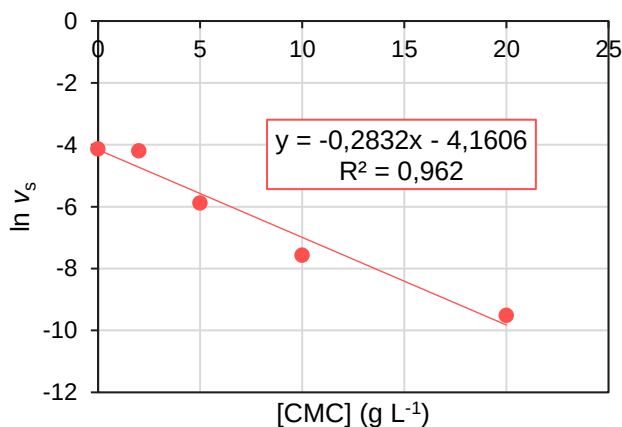


Figura 2.13. Representación de la velocidad de sedimentación en la región *sedimentación I* vs. la concentración de CMC en el NF. En todos los casos, $[Fe(total)] = 1 \text{ g L}^{-1}$.

Por otro lado, al aumentar la concentración de CMC y, por lo tanto, la relación másica CMC:Fe, podría aumentar la concentración de polímero libre (es decir, que no se adsorbió en la superficie de las NPs). El efecto de la presencia de CMC libre en la velocidad de sedimentación

fue estudiado por Kong y col. (2021), comparando la sedimentación de S-nFe, S-CMC-nFe y polvo seco de S-CMC-nFe (obtenido lavando el exceso de CMC y luego secando al vacío) [19]. Los autores encontraron que la velocidad de sedimentación de la suspensión de polvo seco de S-CMC-nFe fue mucho mayor que la de los NFs de S-CMC-nFe con CMC libre, y ligeramente menor que las de S-nFe (NPs no estabilizadas). De esta manera, confirmaron que no solamente el recubrimiento de las NPs con CMC afecta la velocidad de sedimentación, sino también (y en mucho mayor medida) la CMC no adsorbida que forma parte del NF.

Un aumento de CMC libre en solución provocaría el aumento de la viscosidad (η) del fluido en el que sedimentan las NPs. Según la Ley de Stokes, al aumentar la viscosidad del fluido, la velocidad de sedimentación disminuye:

$$v_s = \frac{1}{18} \frac{(\rho_p - \rho_f)gd^2}{\eta} \quad (2.3)$$

donde v_s es la velocidad de sedimentación, ρ_p y ρ_f las densidades de las partículas y el fluido, respectivamente, g la aceleración de la gravedad y d el tamaño de las partículas. Además, un aumento en la viscosidad desfavorece el movimiento Browniano de las NPs, por lo que disminuye la frecuencia de colisiones, resultando en una menor agregación y, por lo tanto, un menor tamaño de agregados [20].

Como puede observarse en la Figura 2.13, la relación entre el $\ln v_s$ y la concentración de CMC es lineal y de pendiente negativa. Esta tendencia es la misma que la observada por Gastone y col. (2014) para la estabilización de micropartículas de hierro con gomar guar [13]. En ese trabajo, emplearon la ecuación de la Ley de Stokes para modelar los puntos experimentales, iterando con el modelo de Cross para calcular la viscosidad en función de la velocidad de deformación (que a su vez depende de la velocidad de sedimentación) y la concentración de goma guar. Encontraron una buena concordancia entre los puntos experimentales y la curva modelada, obteniendo velocidades de corte relativamente bajas, lo que les permitió sugerir que la sedimentación se da en una región de baja deformación, donde se alcanza un *plateau* newtoniano (la viscosidad se hace constante), que el modelo de Cross incluye en su ecuación. En esta región, se observa un impacto limitado del comportamiento tipo pseudoplástico que presentan por lo general estos NFs (la viscosidad disminuye con la velocidad de corte). Este fenómeno se analizará en el Capítulo 3.

Finalmente, en función de los resultados obtenidos, se consideró la condición de estabilización con 10 g L⁻¹ de CMC como la óptima, ya que garantiza al menos 7 horas con *IGR* mayor a 0,9 (es decir, con una gran cantidad de NPs que aún no comenzó el proceso de sedimentación), una sedimentación lo suficientemente lenta ($8,6 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$) y economiza el empleo de CMC. Durante este tiempo, es posible realizar ensayos de reactividad y transporte (como se

verá en los capítulos siguientes) sin considerar la sedimentación de las NPs como un obstáculo. Este tiempo de estabilidad podría extenderse manteniendo los NFs agitados, para garantizar además la homogeneidad del sistema durante los experimentos.

2.3.2.3.2. Estabilización empleando GX

Para los NFs preparados con N25, se probaron dos condiciones de relación másica GX:Fe, 5 y 10, es decir, NFs con $[\text{Fe}(\text{total})] = 1 \text{ g L}^{-1}$ y $[\text{GX}] = 5$ y 10 g L^{-1} . Se realizaron experimentos de evaluación de la velocidad de sedimentación como se describió para CMC. Mientras que las NPs no estabilizadas mostraron una sedimentación casi completa en las primeras horas de experimento, los NFs estabilizados con GX continuaron con *IGR* mayor a 0,9 durante los 11 días que se mantuvieron los frascos en observación.

En función de estos resultados, se decidió la estabilización de los NFs con 5 g L^{-1} de GX como una buena opción para garantizar suspensiones que resultan estables por, al menos, una semana. Al ser la GX un reactivo de mayor costo que la CMC, se consideró su uso sólo en aquellos casos donde se requiera de tiempos de experimentos más largos que los de mesada. Cabe destacar también que la GX, debido a su comportamiento tipo gel [21], proporciona una mayor viscosidad y un comportamiento reológico diferente que la CMC, que se discutirá en el Capítulo 3.

Finalmente, se estudió también la estabilización de las NSTAR con 2 g L^{-1} de GX, es decir, relación másica GX:Fe igual a 2. En este caso, se encontró un t_{90} de aproximadamente 2 días, y un *IGR* de 0,5 al cabo de 3,5 días. En la Tabla 2.5 se muestra la comparación de los parámetros obtenidos para este NF y para CMC + N25 con igual relación másica estabilizante:Fe. Como puede observarse, la GX mostró una región de *agregación* más extendida que la CMC, que se traduce en un t_{90} casi 35 veces mayor. Por otro lado, la velocidad de sedimentación se redujo en dos órdenes de magnitud.

Tabla 2.5. Comparación entre los parámetros obtenidos para dos NFs estudiados con relación másica estabilizante:Fe = 2.

Relación másica Estabilizante:Fe = 2	$v_s \text{ (min}^{-1}\text{)}$	$t_{90} \text{ (h)}$
CMC + N25	$1,52 \times 10^{-2}$	1,38
GX + NSTAR	$2,75 \times 10^{-4}$	47,8

2.3.2.4. Obtención de NFs estables con todas las NPs

Los NFs preparados con las cuatro NPs fueron estudiados de la misma forma que se describió en la sección anterior, por medio del ajuste de las curvas de IGR vs. t .

Como se muestra en la Figura 2.14(a), para todas las NPs no estabilizadas, se encontraron t_{90} menores a 0,5 h, siendo las N25 las que tardaron más en comenzar a sedimentar (en el caso de NSTAR, H1 y Fm, t_{90} fue menor a 10 minutos). Sin embargo, al estabilizarlas con 10 g L⁻¹ de CMC, se observaron t_{90} superiores: entre 7 y 8 h para N25, H1 y Fm y 19,3 h para NSTAR (Figura 2.14(b)).

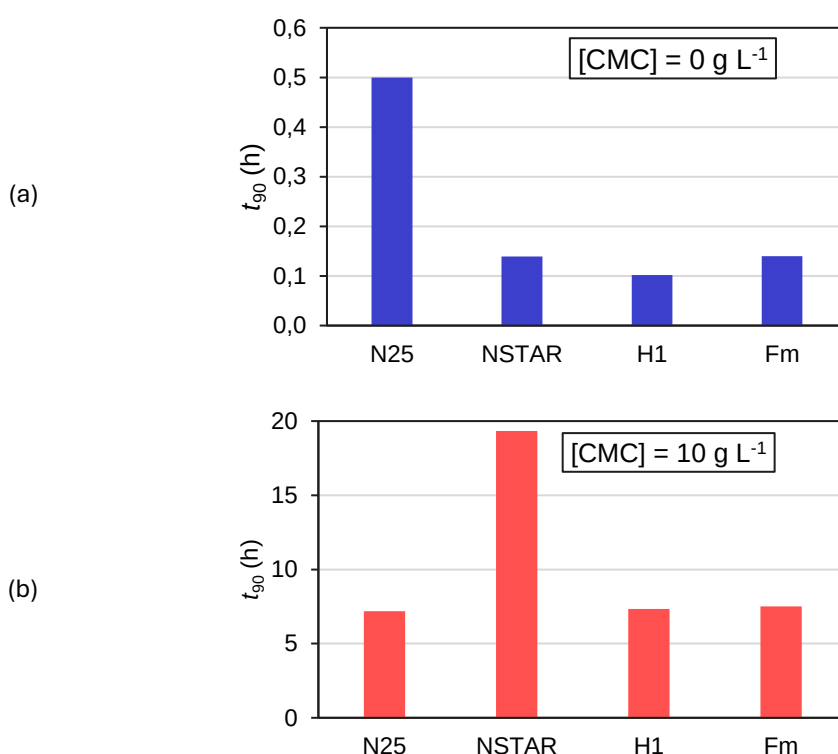


Figura 2.14. Tiempo transcurrido hasta una $IGR = 0,9$ vs. tipo de NP: (a) no estabilizadas y (b) estabilizadas con 10 g L⁻¹ de CMC. En todos los casos, $[Fe(total)] = 1$ g L⁻¹.

Al considerar el efecto del agregado de estabilizante en t_{90} , puede observarse que en el caso de usar NSTAR el aumento de t_{90} fue muy pronunciado, pasando de 0,14 h a 19,3 h. Comparando los nFeOx, H1 y Fm, los incrementos en t_{90} fueron similares de 0,1 y 0,14 a 7,3 y 7,5 h, respectivamente. En el caso de N25, el aumento fue relativamente menor, aunque igualmente satisfactorio, al pasar del 0,5 a 7,2 h.

Un aumento en t_{90} implica un aumento en el tiempo en el que se extiende la zona de agregación. El tiempo en el que comienza la región *sedimentación I* suele llamarse t_{crit} [18] y

depende de varios factores: la fracción en volumen de partículas, el diámetro de partícula, la magnetización de saturación del material, el potencial zeta y la densidad de las partículas. Este tiempo t_{crit} no se corresponde a un valor de intensidad normalizada específico, pero suele darse alrededor del 0,7 y 0,9. Entonces, el t_{90} puede ser una variable más conservadora que t_{crit} , entendiendo que seguramente se de en la región de *agregación* o al inicio de la región de *sedimentación I*.

En las NPs no estabilizadas, se observó un t_{90} mayor para las N25, y valores similares para NSTAR, H1 y Fm. Phenrat y col. (2007) encontraron una tendencia opuesta observando una agregación más rápida en el caso de nFe que la de la nFe_3O_4 , explicado por la mayor magnetización de saturación encontrada para nFe lo que se traduce en una mayor atracción entre las NPs [18]. Por otro lado, en ese trabajo, los tamaños de nanopartícula de nFe y nFe_3O_4 eran similares, levemente más pequeños en el caso de las nFe_3O_4 , colaborando con el aumento de t_{crit} (a menor tamaño de NP, menor resulta la intensidad de la atracción magnética [22]). Para poder comparar los resultados observados en la Figura 2.14(a) con el trabajo de Phenrat se debería contar con mediciones de magnetización de saturación de las distintas NPs, además de conocer el tamaño de las nFeOx.

Para poder evaluar el efecto de la estabilización de las NPs, es conveniente evaluar en conjunto las variables t_{90} y v_s . Al estudiar las velocidades de sedimentación de la región *sedimentación I*, se encontró que el valor de v_s del NF estabilizado representaba entre el 1,6 y el 3,2% del valor del correspondiente NF no estabilizado, según se muestra en la Tabla 2.6.

Tabla 2.6. Velocidad de sedimentación para los nanofluidos no estabilizados (0 g L^{-1} de CMC) vs. estabilizados (10 g L^{-1} de CMC). En todos los casos, $[Fe(\text{total})] = 1 \text{ g L}^{-1}$.

Tipo de NP	$v_s \text{ (min}^{-1}\text{)}$		$\frac{v_s(10 \text{ g L}^{-1})}{v_s(0 \text{ g L}^{-1})} \cdot 100$
	$0 \text{ g L}^{-1} \text{ CMC}$	$10 \text{ g L}^{-1} \text{ CMC}$	
N25	$1,6 \times 10^{-2}$	$5,2 \times 10^{-4}$	3,2%
NSTAR	$3,7 \times 10^{-2}$	$5,7 \times 10^{-4}$	1,6%
H1	$1,5 \times 10^{-2}$	$2,5 \times 10^{-4}$	1,7%
Fm	$2,2 \times 10^{-2}$	$4,0 \times 10^{-4}$	1,8%

Para los NFs con 5 g L^{-1} de GX se realizaron experimentos de duración variable (11 días para N25 y Fm, 27 días para NSTAR), en los que no se alcanzaron valores de *IGR* inferiores a 0,9. En el caso de GX5-H1, sólo luego de 25 días comenzó a observarse sedimentación. El grado de estabilización muy elevado alcanzado en los NFs preparados con GX no permitió el registro de una curva de sedimentación, cumpliendo, en todos los casos, con el objetivo de mantenerse al menos 1 semana sin sedimentación visible.

En resumen, todos los NFs estabilizados con CMC o GX en las condiciones descritas aumentaron en gran medida el t_{90} respecto de los NFs no estabilizados (en el caso de los NFs con GX no pudo determinarse, pero se sabe que superó ampliamente los tiempos correspondientes a los NFs no estabilizados). Respecto de la velocidad de sedimentación, en el caso de los NFs con CMC (que son los casos que pudieron analizarse), la velocidad de sedimentación disminuyó a valores mucho más pequeños que en el caso de las NPs no estabilizadas (en aproximadamente dos órdenes de magnitud).

Un aumento en t_{90} alcanzado mediante el agregado del estabilizante implica entonces una variación en los parámetros mencionados. Por ejemplo, se disminuyó la velocidad de formación de agregados con tamaño crítico para comenzar la sedimentación, o bien al cambiar el medio el tamaño crítico resultó mayor y, por eso, requirió más tiempo para alcanzarse. El tamaño crítico puede estar relacionado con el comportamiento reológico del medio. La sedimentación sólo puede ocurrir cuando el esfuerzo de arrastre que provocan las partículas (τ_{NPS}) supera el esfuerzo τ_o del medio (o el límite de fluencia) [13]. Este esfuerzo puede calcularse a partir de la ecuación:

$$\tau_{NPS} = \frac{d(\rho_P - \rho_F)g}{6} \quad (2.4)$$

siendo d el diámetro de partícula que sedimenta, ρ_P y ρ_F la densidad de partícula y fluido, respectivamente y g la aceleración de la gravedad [21]. Así, un mayor tamaño de partícula ejercerá mayor esfuerzo sobre el fluido, resultando más probable su sedimentación. Este análisis se continuará en el Capítulo 3.

En cuanto a la disminución de la velocidad de sedimentación, como se mencionó anteriormente, puede deberse a un menor tamaño de los agregados formados, a una mayor viscosidad del medio en el que sedimentan, o una combinación de ambos. El tiempo característico de sedimentación τ_s está dado por la relación

$$\tau_s = \frac{1}{v_s} = \frac{9\eta(\beta - p_F)}{2g^2(\rho_P - \rho_F)^2 R_H^2} \quad (2.5)$$

siendo η la viscosidad del solvente, β una función de la permeabilidad del agregado fractal, p_F la presión del fluido y R_H el radio hidrodinámico de los agregados [18]. Así, se evidencia que un menor tamaño de agregados y una mayor viscosidad permiten reducir la velocidad de sedimentación.

Podemos destacar el cambio significativo en t_{90} para NSTAR por agregado de estabilizante, alcanzando 19,3 h vs. 7 h para el resto de las NPs. Por otro lado, siendo las velocidades de sedimentación similares para todas las NPs estudiadas, emplear t_{90} como parámetro de comparación entre NFs estabilizados resulta muy útil.

La obtención de NFs más estables empleando GX en comparación con el empleo de CMC se continuará estudiando en los próximos capítulos, mientras que el mecanismo de interacción entre las moléculas de estabilizante y nFe se abordará en el Capítulo 5.

2.4. Conclusiones

En primer lugar, se logró optimizar el protocolo general de preparación de NFs estables mediante *post-síntesis* a partir de NPs comerciales. Se probaron distintas secuencias de diluciones y agitación, buscando minimizar los tiempos para evitar una excesiva oxidación de las NPs. Se probaron distintas técnicas para determinar la velocidad de sedimentación, comparando las desarrolladas en esta tesis con las que se emplean en bibliografía. Se logró optimizar la técnica de análisis cuantitativo por tratamiento de fotografías, diseñada en el curso de esta tesis, obteniéndose más información que empleando las otras técnicas por separado.

Se probaron ocho estabilizantes, de los cuales se eligieron dos: CMC y GX. Los otros estabilizantes fueron descartados porque no permitieron estabilizar correctamente las NPs o porque no preservaron su composición química, haciendo que se oxiden durante el proceso de estabilización. Con los estabilizantes seleccionados, se realizó la optimización de relación másica estabilizante:Fe, habiendo seleccionado previamente una concentración óptima de hierro, empleando las N25. Se estudiaron dos variables complementarias: el t_{90} , que permitió establecer un límite de tiempo en el que las NPs se mantienen sin sedimentación aparente, y la v_t , velocidad de sedimentación en la zona de *sedimentación I*. Con las relaciones másicas optimizadas, se estudió la estabilización de las cuatro NPs comerciales elegidas.

Se eligieron como condiciones óptimas de trabajo nanofluidos con 1 g L^{-1} de Fe(total), estabilizados con 10 g L^{-1} de CMC o 5 g L^{-1} de GX. Por un lado, la concentración de nanopartículas es suficiente como para garantizar un exceso en los experimentos de transporte remoción (como se desarrollará en los capítulos siguientes). Incluso en condiciones de trabajo óxicas, en la bibliografía se emplean concentraciones altas para remover el oxígeno disuelto que puede llegar a interferir en las reacciones con los contaminantes. Por otro lado, las concentraciones de CMC y GX elegidas proveen un tiempo suficiente de estabilidad en suspensión (respecto de los tiempos de reacción contemplados), pero además una viscosidad del nanofluido que permite trabajar con los mismos, para poder tomar muestra y agitar con relativa facilidad.

2.5. Referencias

- [1] Cirtiu C.M., Raychoudhury T., Ghoshal S., Moores A. Systematic comparison of the size, surface characteristics and colloidal stability of zero valent iron nanoparticles pre- and post-grafted with common polymers. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 2011; 390(1-3); 95-104.
- [2] He F., Zhao D. Manipulating the size and dispersibility of zerovalent iron nanoparticles by use of carboxymethyl cellulose stabilizers. *Environ. Sci. Technol.* 2007; 41(17); 6216-21.
- [3] Phenrat T., Saleh N., Sirk K., Kim H.J., Tilton R.D., Lowry G. V. Stabilization of aqueous nanoscale zerovalent iron dispersions by anionic polyelectrolytes: Adsorbed anionic polyelectrolyte layer properties and their effect on aggregation and sedimentation. *J. Nanoparticle Res.* 2008; 10(5); 795-814.
- [4] Montesinos V.N., Quici N., Halac E.B., Leyva A.G., Custo G., Bengio S., Zampieri G., Litter M.I. Highly efficient removal of Cr(VI) from water with nanoparticulated zerovalent iron: Understanding the Fe(III)–Cr(III) passive outer layer structure. *Chem. Eng. J.* 2014; 244; 569-75.
- [5] Crespi J., Quici N., Halac E.B., Leyva A.G., Ramos C.P., Mizrahi M., Requejo F.G., Litter M.I. Removal of uranium (VI) with iron nanoparticles. *Chem. Eng. Trans.* 2016; 47(VI); 265-70.
- [6] NanoIron s.r.o. Manual for preparation of an aqueous suspension from dry stabilized iron powder NANOFE STAR. 2016. p. 1-5.
- [7] Harvey Jr. A.E., Smart J.A., Amis E.S. Simoultaneous spectrophotometric determination of iron(II) and total iron with 1,10-phenanthroline. *Anal. Chem.* 1955; 27(1); 26-9.
- [8] Kašlík J., Kolařík J., Filip J., Medřík I., Tomanec O., Petr M., Malina O., Zbořil R., Tratnyek P.G. Nanoarchitecture of advanced core-shell zero-valent iron particles with controlled reactivity for contaminant removal. *Chem. Eng. J.* 2018; 354(July); 335-45.
- [9] Crespi J. Síntesis, caracterización y evaluación de la reactividad de nanopartículas de hierro cerivalente u óxidos de hierro nanoparticulados para el tratamiento de uranio hexavalente en agua. Instituto Sabato (UNSAM - CNEA); 2016.
- [10] He F., Zhao D. Preparation and characterization of a new class of starch-stabilized bimetallic nanoparticles for degradation of chlorinated hydrocarbons in water. *Environ. Sci. Technol.* 2005; 39(9); 3314-20.

- [11] Simeonidis K., Mourdikoudis S., Kaprara E., Mitrakas M., Polavarapu L. Inorganic engineered nanoparticles in drinking water treatment: A critical review. *Environ. Sci. Water Res. Technol.* 2016; 2(1); 43-70.
- [12] National Institutes of Health. ImageJ. 2018.
- [13] Gastone F., Tosco T., Sethi R. Green stabilization of microscale iron particles using guar gum: Bulk rheology, sedimentation rate and enzymatic degradation. *J. Colloid Interface Sci.* 2014; 421; 33-43.
- [14] Lin Y.H.H., Tseng H.H.H., Wey M.Y.Y., Lin M.D. Der. Characteristics, morphology, and stabilization mechanism of PAA250K-stabilized bimetal nanoparticles. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 2009; 349(1-3); 137-44.
- [15] Kumar N., Labille J., Bossa N., Auffan M., Doumenq P., Rose J., Bottero J.Y. Enhanced transportability of zero valent iron nanoparticles in aquifer sediments: surface modifications, reactivity, and particle traveling distances. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2017; 24(10); 9269-77.
- [16] Strutz T.J., Hornbruch G., Dahmke A., Köber R. Effect of injection velocity and particle concentration on transport of nanoscale zero-valent iron and hydraulic conductivity in saturated porous media. *J. Contam. Hydrol.* 2016; 191; 54-65.
- [17] Raychoudhury T., Naja G., Ghoshal S. Assessment of transport of two polyelectrolyte-stabilized zero-valent iron nanoparticles in porous media. *J. Contam. Hydrol.* 2010; 118(3-4); 143-51.
- [18] Phenrat T., Saleh N., Sirk K., Tilton R.D., Lowry G. V. Aggregation and Sedimentation of Aqueous Nanoscale Zerovalent Iron Dispersions. *Environ. Sci. Technol.* 2007; 41(1); 284-90.
- [19] Kong X., Xuan L., Fu Y., Yuan F., Qin C. Effect of the modification sequence on the reactivity, electron selectivity, and mobility of sulfidated and CMC-stabilized nanoscale zerovalent iron. *Sci. Total Environ.* 2021; 793; 148487.
- [20] Li J., Rajajayavel S.R.C., Ghoshal S. Transport of carboxymethyl cellulose-coated zerovalent iron nanoparticles in a sand tank: Effects of sand grain size, nanoparticle concentration and injection velocity. *Chemosphere.* 2016; 150; 8-16.
- [21] Xue D., Sethi R. Viscoelastic gels of guar and xanthan gum mixtures provide long-term stabilization of iron micro- and nanoparticles. *J. Nanoparticle Res.* 2012; 14(11).
- [22] Phenrat T., Lowry G.V., Babakhani P. Colloidal and Surface Science and Engineering for

Bare and Polymer-Modified NZVI Applications: Dispersion Stability, Mobility in Porous Media, and Contaminant Specificity. En: Phenrat T, Lowry GV, editores. Nanoscale Zerovalent Iron Particles for Environmental Restoration. Cham: Springer International Publishing; 2019. p. 201-34.

Caracterización reológica de los nanofluidos

Resumen

En el presente capítulo se estudiaron nanofluidos estables de nanopartículas de hierro cerovalente y carboximetilcelulosa o goma xántica, preparados mediante los protocolos optimizados del capítulo anterior, junto con las soluciones de estabilizantes. Las muestras se caracterizaron reológicamente empleando un reómetro híbrido. Mediante ensayos de flujo se estudió la variación de la viscosidad con la velocidad de deformación, y se probaron distintos modelos reológicos para ajustar los datos experimentales. Las soluciones de CMC mostraron comportamiento pseudoplástico y el mejor ajuste de los datos experimentales se logró aplicando la ley de la Potencia. Se comprobó también que, a igual velocidad de deformación, la viscosidad aumenta con el incremento de la concentración de CMC y se reduce por el agregado de NPs. En el caso de las soluciones de GX, su comportamiento fue claramente pseudoplástico siendo el modelo de Cross el que permitió el mejor ajuste de los datos experimentales. También se encontró que el comportamiento pseudoplástico se acentúa tras el agregado de NPs. Mediante ensayos oscilatorios, se estudió la variación de los módulos elásticos y viscosos con la amplitud del esfuerzo, buscando caracterizar el comportamiento viscoelástico de las muestras. Para CMC, al igual que en bibliografía, se encontró un comportamiento predominantemente viscoso. Tras el agregado de NPs, se observó una disminución de los módulos, pero no hubo cambio en el tipo de comportamiento. Para GX en cambio, se encontró que en las condiciones estudiadas el comportamiento tenía una componente elástica mayor, incluso hasta altos porcentajes de deformación. Se calculó un límite de fluencia, a partir del cual se calculó un diámetro crítico de agregados que podría mantenerse en suspensión. Tras el agregado de NPs, ambos módulos aumentaron, y se observó un ángulo de fase menor a todos los porcentajes de deformación. Se encontró también un aumento en el límite de fluencia. Finalmente, se compararon los resultados obtenidos para CMC y GX a fin de relacionarlos con las observaciones realizadas en el Capítulo 2 en cuanto a la capacidad de estabilizar a las NPs.

3.1. Introducción

Como se mencionó en la sección 1.5, las propiedades reológicas de los NFs influyen directamente en la velocidad de sedimentación de las NPs y en la capacidad de transporte. Al estabilizar las NPs con polielectrolitos que forman soluciones de comportamiento pseudoplástico, los NFs formados pueden adquirir baja viscosidad ante las altas velocidades de deformación durante la inyección, y permanecer relativamente inmóviles a las velocidades bajas como las que existen en los acuíferos subterráneos [1,2] o durante el almacenamiento [3,4]. Por lo tanto, la obtención de un modelo reológico que permita describir la dependencia de la viscosidad con la velocidad de deformación a partir del ajuste de los datos experimentales obtenidos en ensayos de flujo resulta en una herramienta fundamental para el diseño de los NFs (4).

Por otro lado, la importancia del comportamiento viscoelástico de los NFs radica en la capacidad de fluir en el momento del transporte, pero también en la estructura que genera el polielectrolito para mantener las NPs suspendidas durante el almacenamiento. Es decir, que, a bajas velocidades de deformación, es deseable un comportamiento preponderantemente elástico [5], para evitar la aglomeración y sedimentación de las NPs. A partir de la aplicación de ensayos sinusoidales, como se desarrolló en la sección 1.5.4, es posible determinar la relación entre el módulo elástico y el módulo viscoso, o del ángulo de retardo de fase, a distintas amplitudes de deformación oscilatoria, e incluso predecir el límite de fluencia. Como se detalló en la sección 2.3.2.4, la comparación entre el límite de fluencia y el esfuerzo producido por las NPs al sedimentar, permitiría estimar un tamaño crítico de NPs o agregados que pueden mantenerse en suspensión [4,5].

En el presente capítulo se estudiaron el comportamiento pseudoplástico y el comportamiento viscoelástico de soluciones de CMC y GX, analizando el efecto de la concentración de estabilizante y del agregado de NPs. La Figura 3.1 muestra el diagrama de flujo de los resultados presentados para facilitar la lectura del capítulo.

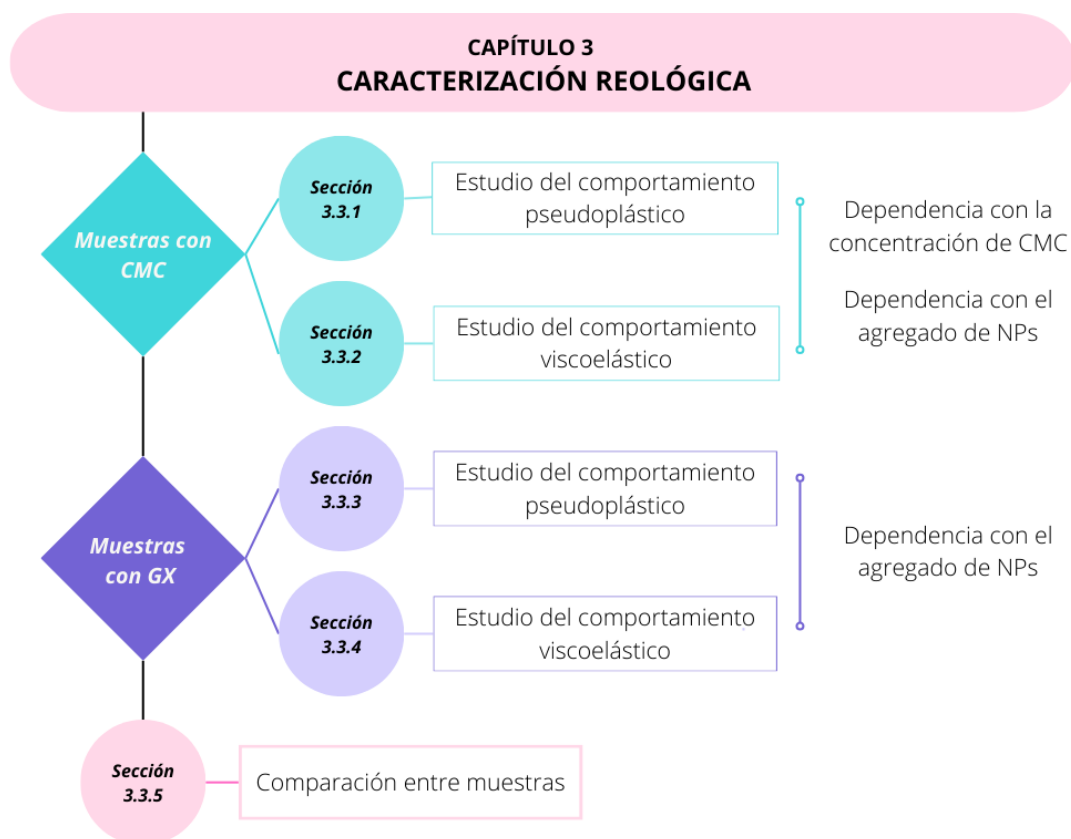


Figura 3.1. Diagrama de flujo de los resultados presentados en el presente capítulo.

3.2. Materiales y métodos

3.2.1. Materiales estudiados

La Tabla 3.1 resume las soluciones y nanofluidos estudiados, preparados como se describió en el Capítulo 2.

Tabla 3.1. Soluciones y nanofluidos estudiados en el reómetro.

Muestra	Estabilizante	[Estabilizante] (g L ⁻¹)	Nanopartícula	[Fe(total)] (g L ⁻¹)
CMC1	CMC	1	-	-
CMC2	CMC	2	-	-
CMC5	CMC	5	-	-
CMC10	CMC	10	-	-
GX5	GX	5	-	-
CMC5-0,5NSTAR	CMC	5	NSTAR	0,5
CMC10-NSTAR	CMC	10	NSTAR	1
GX5-NSTAR	GX	5	NSTAR	1

3.2.2. Equipo y procedimientos

Se realizaron las determinaciones en un reómetro híbrido Discovery HR2, TA[®] Instruments, del Departamento de Ingeniería Química, Facultad Regional Buenos Aires, Universidad Tecnológica Nacional.¹ La geometría empleada fue de plato y cono, de ángulo de 2,0° y 40 mm de diámetro; los datos de la geometría se resumieron en el Anexo I.

Para realizar las mediciones, se realizaron las calibraciones necesarias y, luego, se colocaron entre 1 y 2 mL de muestra en el plato del reómetro y se llevó la geometría hasta la posición, verificando que el material sobresalga por todo el perímetro del cono. Como acondicionamiento de la muestra, se realizó una primera etapa de pre-cizalla a una velocidad angular de 0,1 rad s⁻¹ durante 30 s. Luego, 120 s de equilibrio de la muestra a velocidad cero.

Para los ensayos oscilatorios, se realizó una primera etapa de barrido en tiempo, durante 120 s, con una deformación de 1% y frecuencia angular igual a 6,3 rad s⁻¹ (frecuencia = 1 Hz). Luego, se realizó la etapa de barrido en amplitud, variando logarítmicamente la deformación, desde 0,01 a 500,0%, con una frecuencia angular fija de 6,3 rad s⁻¹. Los valores obtenidos para deformaciones menores a 0,6% debieron descartarse por haber producido un torque cercano al límite del equipo, lo que hace que los resultados no sean confiables. A continuación, se mantuvo la muestra en equilibrio durante 120 s. Para el ensayo de flujo, se varió linealmente la velocidad de deformación desde 0,1 a 100 s⁻¹, durante 120 s. Los detalles del procedimiento figuran en el Anexo I.

3.2.3. Modelos reológicos

Los datos de los ensayos de flujo fueron procesados empleando el *software* del equipo, TRIOS (TA[®] Instruments). Las curvas de esfuerzo vs. velocidad de deformación fueron ajustadas mediante los modelos Newtoniano, Bingham, ley de la Potencia, Casson, y Herschel-Bulkley (ecuaciones 1.5-1.7, 1.9 y 1.10). Las curvas de viscosidad vs. velocidad de deformación fueron ajustadas mediante los modelos Cross, Carreau, Carreau-Yasuda, Sisko y Williamson (ecuaciones 1.11-1.15).

3.2.4. Determinación del límite de fluencia

La determinación del límite de fluencia se realizó a partir las curvas de módulo elástico en función del esfuerzo [6]. El límite de fluencia es el esfuerzo crítico en el que ocurre la

¹ Las mediciones se realizaron bajo la supervisión de Maximiliano Argibay y de la Ing. Agustina Zangrando (UTN, FRBA).

deformación plástica irreversible. A partir de un gráfico típico de $\log G'$ vs. $\log \tau$, se observa una primera región de G' constante a esfuerzo bajo y luego un descenso de G' . Mediante el ajuste lineal de la región descendente de la curva, se determina el τ_0 a partir del punto de intersección entre esta regresión y el valor inicial de G' constante [6].

Según se analizó en el Capítulo 2, la sedimentación de las NPs ocurre si el esfuerzo de arrastre de las NPs supera al límite de fluencia. El esfuerzo de arrastre de las NPs al sedimentar puede calcularse mediante la ecuación (2.4):

$$\tau_{NPs} = \frac{d(\rho_P - \rho_F)g}{6} \quad (2.4)$$

Entonces, el valor de τ_0 calculado se comparó con el valor obtenido para τ_{NPs} , y se empleó para estimar el diámetro máximo de partícula que el polielectrolito puede mantener en suspensión.

3.3. Resultados y discusión

3.3.1. Muestras con CMC: estudio del comportamiento pseudoplástico

3.3.1.1. Dependencia de la viscosidad con la velocidad de deformación

En primer lugar, se estudió el comportamiento reológico de una solución de CMC de 10 g L⁻¹, mediante un ensayo de flujo en el que se varió linealmente la velocidad de deformación. La Figura 3.2 muestra las curvas obtenidas para esfuerzo y viscosidad en función de la velocidad de deformación. En ambas curvas puede observarse un comportamiento ligeramente pseudoplástico ya que la viscosidad disminuyó con la velocidad de deformación (y, por lo tanto, también disminuyó la pendiente de la curva de esfuerzo), aunque el efecto no es muy pronunciado. Esto se debe a que, en solución y al aumentar la velocidad, las espirales del polímero se “desenredan” y se orientan en la dirección del flujo, lo que se traduce en una menor resistencia al flujo a mayores velocidades de corte [7]. El comportamiento pseudoplástico de la solución de CMC de 10 g L⁻¹ es coincidente con el observado previamente por otros autores en las condiciones estudiadas (velocidad de deformación entre 1 y 100 s⁻¹) [7,8], en algunos casos con valores de viscosidad del mismo orden que los de la Figura 3.2(b) [9,10]. Asimismo, observaron que, a mayores concentraciones de CMC, el efecto pseudoplástico se ve incrementado [8].

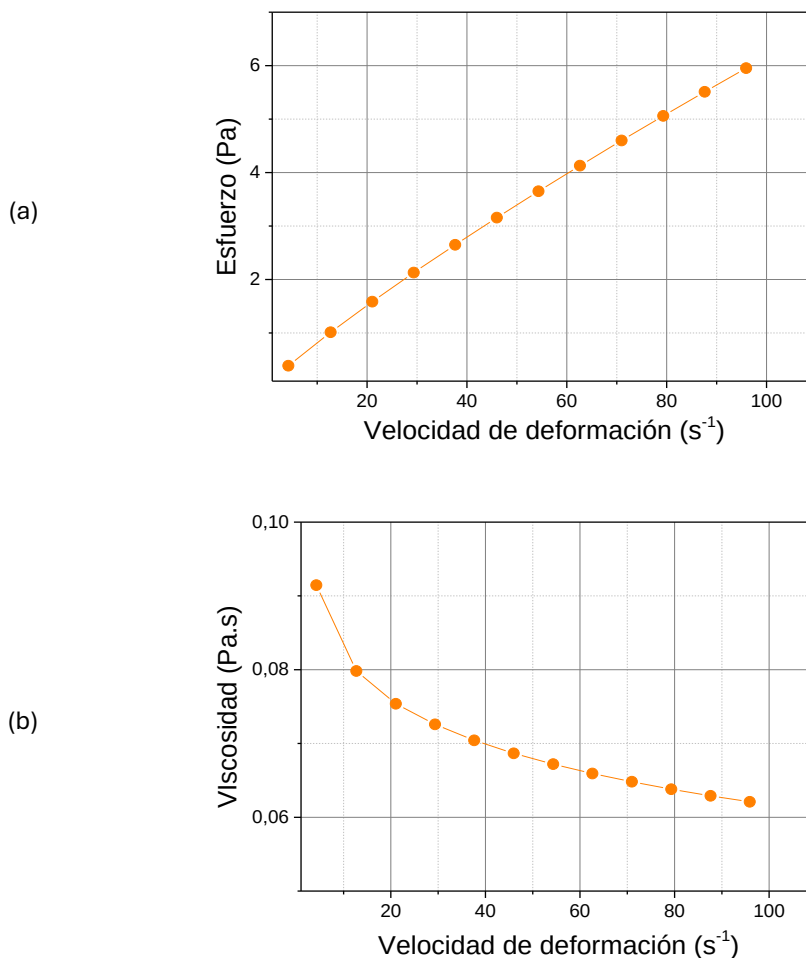


Figura 3.2. Curvas de esfuerzo (a) y viscosidad (b) en función de la velocidad de deformación, para una solución de 10 g L⁻¹ de CMC.

De acuerdo a la literatura [7], si se aumentara el rango de velocidades de deformación estudiadas, debería observarse un *plateau* newtoniano a bajas velocidades. La velocidad en la que la viscosidad comienza a descender bruscamente se llama velocidad crítica ($\dot{\gamma}_{crit}$), y se relaciona con el tiempo de relajación del polímero: a mayor tiempo de relajación, menor velocidad crítica [9]. Podría considerarse entonces a partir de la Figura 3.2(b) que la muestra CMC10 presenta una $\dot{\gamma}_{crit}$ menor a 4 s⁻¹, y deberían estudiarse velocidades de deformación menores para verificar si se presenta un *plateau* newtoniano a bajas velocidades.

Para soluciones de 10 g L⁻¹ de CMC, Barba y col. (2002) [9] no observaron $\dot{\gamma}_{crit}$, y, si bien encontraron que la viscosidad disminuye con la velocidad, esta disminución es muy baja y consideran que el fluido muestra régimen newtoniano. Por otro lado, Benchabane y Bekkour (2008) [7] encontraron que $\dot{\gamma}_{crit}$ resultó igual a 11,4 s⁻¹. La diferencia entre estos trabajos y la presente tesis puede deberse a las distintas CMC empleadas en los ensayos. La viscosidad de la solución depende fuertemente de la concentración de CMC y de la masa molar [11],

encontrándose también diferencias en las curvas de viscosidad vs. velocidad de deformación en función del grado de sustitución [12]. En la Tabla 3.2 se resumen las características de la CMC empleada en cada caso, junto con las $\dot{\gamma}_{crit}$ encontradas. Como puede observarse, las características son distintas en los tres casos, por lo que la comparación resulta difícil. La determinación de esta velocidad crítica es clave en el diseño de los materiales, ya que permite identificar los rangos de velocidad en los que el fluido se comporta como pseudoplástico.

Tabla 3.2. Velocidad de deformación crítica encontrada en distintos trabajos y en esta tesis para soluciones de CMC de 10 g L⁻¹.

Referencia	Masa molar	Grado de sustitución	$\dot{\gamma}_{crit}$ (s ⁻¹)
Este trabajo	250.000	0,7	No observada ^(a)
Barba y col. (2002) [9]	233.000	1,43	No observada ^(b)
Benchabane y Bekkour (2008) [7]	700.000	0,65-0,85	11,4 ^(c)

^(a) Rango estudiado: entre 4 y 100 s⁻¹

^(b) Rango estudiado: entre 0,01 y 100 s⁻¹

^(c) Rango estudiado: entre 0,01 y 1000 s⁻¹

Para analizar matemáticamente el comportamiento, se aplicaron los distintos modelos reológicos. En primer lugar, la curva de esfuerzo (Figura 3.2(a)) se ajustó mediante los modelos Newtoniano, Bingham, Casson, ley de la Potencia y Herschel-Bulkley (los R² para los ajustes se muestran en la Tabla 3.3). En primer lugar, puede observarse que el modelo newtoniano arrojó el peor ajuste (dado que su valor de R² es el más alejado de la unidad), por lo que puede sugerirse que, en el rango de velocidades estudiados, el comportamiento newtoniano no es el que mejor representa el comportamiento del NF estudiado. Los mejores ajustes se lograron con la ley de la Potencia y Herschel-Bulkley. Los parámetros obtenidos con cada modelo se detallan en el Anexo I.

Tabla 3.3. R² obtenidos para los ajustes a la curva de esfuerzo vs. velocidad de deformación para la muestra CMC10.

Modelo	R ²
Newtoniano	0,990254
Bingham	0,997799
Casson	0,999425
Ley de la Potencia	0,999974
Herschel-Bulkley	0,999989

Con el modelo de Herschel-Bulkley:

$$\tau = \tau_0 + \eta \dot{\gamma}^c \quad (1.10)$$

se obtuvo un límite de fluencia τ_0 igual a $-3,26 \times 10^{-2}$ Pa, valor que, al ser negativo, resulta absurdo, y lleva a concluir que la muestra no presenta límite de fluencia. Dado que este modelo es una extensión de la ley de la Potencia cuando τ_0 es mayor a cero, puede considerarse la ley de la Potencia como el modelo con mejor ajuste. El análisis de la existencia o no del límite de fluencia se continuará en la sección 3.3.2.1.

Aplicando la ecuación de la ley de la Potencia:

$$\tau = K \dot{\gamma}^c \quad (1.7)$$

se obtuvo un índice de consistencia K igual a $0,113 \text{ Pa} \cdot \text{s}^c$ y un índice de comportamiento de flujo c igual $0,869$, lo que se corresponde con un comportamiento tipo pseudoplástico (para un líquido Newtoniano, c es igual a 1) [13]. Estos resultados son similares a los obtenidos por Ghannam y Esmail (1997) que obtuvieron K igual a $0,95 \text{ Pa} \cdot \text{s}^c$ y c igual a $0,95$ en iguales condiciones [8]. En nuestro caso, el comportamiento pseudoplástico es un poco más pronunciado, con un valor de c más alejado de la unidad.

A continuación, la curva de viscosidad (Figura 3.2(b)) se ajustó mediante los modelos de Cross, Carreau, Carreau-Yasuda, Sisko y Williamson (los R^2 para los ajustes se muestran en la Tabla 3.4).

Tabla 3.4. R^2 obtenidos para los ajustes a la curva de viscosidad vs. velocidad de deformación para la muestra CMC10.

Modelo	R^2
Cross	0,999470
Carreau	0,999353
Carreau-Yasuda	0,998325
Sisko	0,999489
Williamson	0,999426

Como se observa, los ajustes dieron R^2 similares, mayores a $0,999$, con excepción del modelo de Carreau-Yasuda. Dado que el modelo de Cross también se empleó en bibliografía para ajustar soluciones de CMC [7], se eligió como modelo óptimo.

Por aplicación del modelo de Cross:

$$\frac{\eta - \eta_{\infty}}{\eta_0 - \eta_{\infty}} = \frac{1}{1 + (\lambda \dot{\gamma})^m} \quad (1.12)$$

se obtuvo un valor para m igual a 0,112, lo que resulta consistente con el obtenido por la ley de la Potencia: en este caso, un índice igual a 0 indica comportamiento newtoniano y se hace mayor a medida que aumenta el comportamiento pseudoplástico. Para la viscosidad a velocidad cero, se obtuvo un valor de 0,549 Pa · s, y para la viscosidad a velocidad infinito un valor negativo, probablemente debido a que las velocidades estudiadas no fueron suficientemente altas (y entonces el ajuste no es efectivo en esa región). Para la constante de tiempo λ se obtuvo un valor de 5×10^5 s. Con esta constante de tiempo se puede calcular la velocidad crítica $\dot{\gamma}_{crit}$ [7]:

$$\dot{\gamma}_{crit} = \frac{1}{\lambda} \quad (3.1)$$

La $\dot{\gamma}_{crit}$ calculada de esta manera es igual a $2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, lo que implicaría que en todo el rango de velocidades estudiado en la Figura 3.2 el comportamiento es pseudoplástico. Este valor es muy distinto al observado por Benchabane y Bekkour, como se mostró en la Tabla 3.2, pero la diferencia puede deberse a la masa molar de la CMC estudiada, ya que la constante de tiempo es altamente dependiente de la masa molar [12].

Si bien no fue posible determinar la viscosidad a velocidad infinita cuando aplicamos el modelo de Cross, este permitió obtener un buen ajuste. Por otra parte, es el modelo incorporado en el *software* que se emplea para el modelado de transporte en el Capítulo 4, que sólo tiene como opción el uso de esta ecuación para fluidos no newtonianos, por lo tanto, será el que se empleará en el resto de la tesis para las muestras de CMC.

3.3.1.2. Dependencia de la viscosidad con la concentración

Para estudiar la dependencia de la viscosidad con la concentración de CMC, se estudiaron soluciones con 1 (CMC1), 2 (CMC2), 5 (CMC5) y 10 g L⁻¹ (CMC10) mediante ensayos de flujo (Figura 3.3). Se observó un aumento de viscosidad con el aumento de concentración, pasando de valores entre 0,0125 a 0,0056 Pa · s para CMC1, 0,0148 a 0,0078 para CMC2, 0,0284 a 0,0206 para CMC5 y 0,0791 a 0,0596 para CMC10.

El aumento de viscosidad con la concentración de CMC coincide con lo informado en bibliografía [7,9], y se debe a la intensificación de las interacciones moleculares cuando la concentración de CMC aumenta [7]. En solución acuosa, la CMC presenta una estructura de red tridimensional, con cadenas entrelazadas y, al aumentar su concentración, el aumento entre las interacciones provoca el aumento de la fuerza de la red [14].

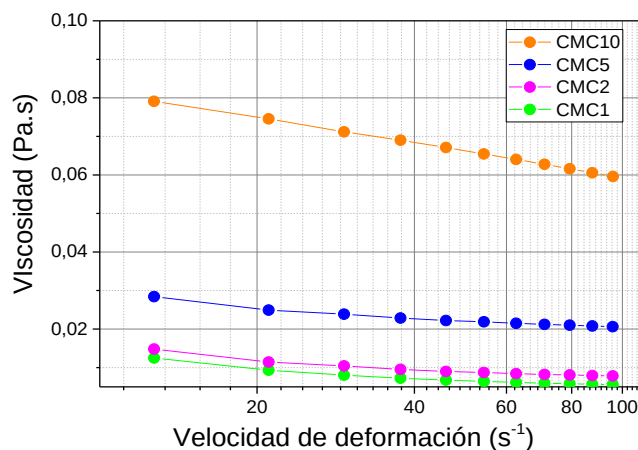


Figura 3.3. Viscosidad vs. velocidad de deformación para distintas concentraciones de CMC: 1, 2, 5 y 10 g L⁻¹ (CMC1, CMC2, CMC5 y CMC10, respectivamente).

Este aumento de la viscosidad fortalece los resultados del Capítulo 2, en los que mayores concentraciones de CMC permitieron mejor estabilización de las NPs. Como se analizó en la sección 2.3.2.3, el aumento de la viscosidad del NF disminuye la velocidad de sedimentación (explicado a través de la ecuación 2.3), y reduce el movimiento Browniano de las NPs, disminuyendo la frecuencia de colisión y, por lo tanto, la agregación [15].

Adicionalmente, la muestra CMC5 fue evaluada según el modelo de Cross, necesario para el modelado del transporte, según se explicará en el Capítulo 4. Los parámetros hallados por el ajuste de los datos experimentales fueron: η_0 igual a 9,067 Pa · s, η_∞ igual a 0,019 Pa · s, λ igual a 607,643 s y m igual a 0,764 ($R^2 = 0,997848$).

A partir del valor de λ , puede calcularse un $\dot{\gamma}_{crit}$ igual a $1,65 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Como era de esperarse, este valor resultó mucho mayor al de CMC10, debido a que una mayor concentración de CMC implica una menor velocidad crítica [9]. Sin embargo, el valor de m resultó mucho más alejado de 0 que para CMC10 (0,764 para CMC5 vs. 0,112 para CMC10), a diferencia de lo encontrado en bibliografía, donde se observó que el valor de m no varía considerablemente con la variación de la concentración de CMC, manteniéndose en valores entre 0,60 y 0,69 [7]. Esta diferencia con la bibliografía se debe a haber realizado las mediciones en un rango muy limitado de velocidades de deformación; a pesar de eso, las tendencias son representativas del comportamiento.

3.3.1.3. Dependencia de la viscosidad con la presencia de NPs

Para estudiar la dependencia del comportamiento de la viscosidad con el agregado de NPs, se realizaron ensayos de flujo con las soluciones CMC5 y CMC10 y los NFs CMC5-0,5NSTAR y CMC10-NSTAR. En la Figura 3.4 se observan las curvas para las cuatro muestras.

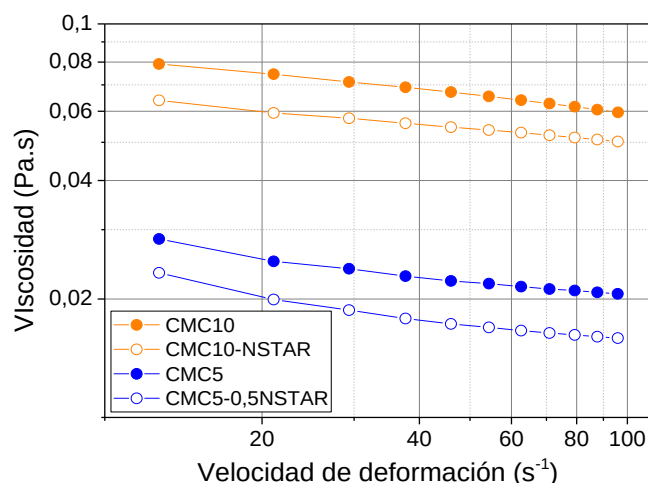


Figura 3.4. Viscosidad vs. velocidad de deformación para los NFs CMC10-NSTAR y CMC5-0,5 NSTAR en comparación con las soluciones de igual concentración de CMC.

El agregado de NPs generó una disminución en la viscosidad respecto de la solución de igual concentración de CMC. En ambos casos (con 5 y 10 g L⁻¹), se mantuvo prácticamente constante la pendiente de la curva, evidenciándose en todas las muestras el comportamiento pseudoplástico. Esta caída de la viscosidad por agregado de las NPs puede explicarse por la adsorción de moléculas de CMC sobre la superficie de las nFe, resultando en un descenso de la concentración de polímero libre y, por lo tanto, de la viscosidad del NF [4].

3.3.2. Muestras con CMC: estudio del comportamiento viscoelástico

3.3.2.1. Comportamiento de los módulos elástico y viscoso

Se estudió el comportamiento viscoelástico de CMC10, mediante ensayos oscilatorios. En primer lugar, se estudiaron las muestras mediante un barrido en tiempo, con amplitud y frecuencia fijas (1% y 6,3 rad s⁻¹). Los valores de los módulos elástico y viscoso resultaron relativamente constantes en el tiempo. Se encontró un comportamiento líquido viscoelástico resultando los valores de G'' mayores a los de G' (0,485 Pa y 0,128 Pa, respectivamente), lo que

se tradujo en un ángulo de fase de alrededor de 75° (para un líquido ideal, de comportamiento viscoso puro, el ángulo es igual a 90°).

Al realizar un barrido en amplitud (Figura 3.5(a)), con una frecuencia fija de $6,3 \text{ rad s}^{-1}$, se encontró que se mantenía la relación $G'' > G'$, siendo además G'' constante para todas las deformaciones aplicadas. Por su parte, G' se mantuvo constante a bajas deformaciones (hasta 2,5%) y luego disminuyó, dando lugar a un aumento en el ángulo de fase, que alcanzó un valor de $87,7^\circ$ a 500% de deformación (Figura 3.5(b)).

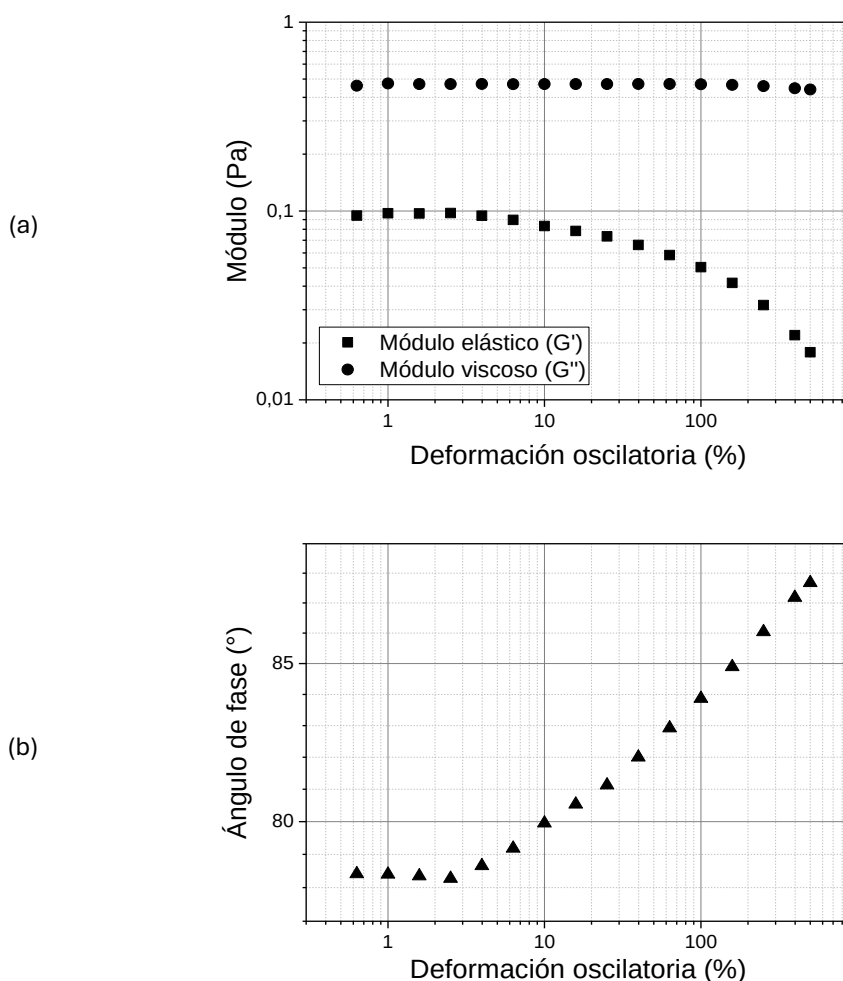


Figura 3.5. Resultados del barrido en amplitud para CMC10: (a) módulos elástico y viscoso, (b) ángulo de fase.

Como puede observarse, a bajos porcentajes de deformación, el módulo elástico es bajo y disminuye sustancialmente a medida que aumenta la deformación, lo que indicaría que el material tiene un comportamiento predominantemente viscoso. Según lo reportado en bibliografía, la presencia de un módulo elástico no nulo no es información suficiente para afirmar

un comportamiento viscoelástico. Benchabane y Bekkour (2008) observaron la existencia de un módulo elástico no nulo en soluciones de concentración mayor a 10 g L^{-1} para frecuencias entre 0,01 y 1 Hz, mientras que, mediante ensayos de *creep*², encontraron que para soluciones de concentración menor a 25 g L^{-1} no se observaba recuperación de la deformación al retirar el esfuerzo [7]. Debido a estas evidencias, se habla de comportamiento predominantemente viscoso. Por su parte, Ghannam y Esmail (1997) encontraron que soluciones de CMC de 30 g L^{-1} o menos tienen comportamiento puramente viscoso, verificado a partir de ensayos de *creep* [8] no habiendo estudiado el comportamiento de G' y G'' .

Si se estudia la variación de G' con el esfuerzo (Figura 3.6), puede realizarse la determinación de un límite de fluencia según se detalló en la sección 3.2.4. Una vez que el descenso de G' se hace lineal, se traza una regresión, y se determina la intersección con el valor de G' constante a bajos esfuerzos. En este caso, se encontró que esta intersección se da a 0,26 Pa.

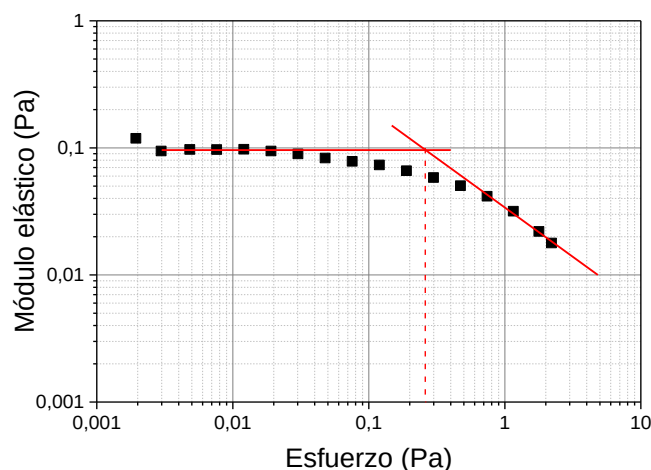


Figura 3.6. Curva de módulo elástico en función del esfuerzo, para determinar el límite de fluencia de CMC10. En rojo, se muestran las regresiones realizadas.

Este valor no es muy elevado, sin embargo, en la sección 3.3.1.1, se había supuesto un valor de fluencia nulo a partir del ajuste por el modelo de Herschel-Bulkley, lo que no es consistente con este resultado. Ghannam y Esmail (1997) no encontraron límite de fluencia en soluciones de CMC de entre 10 y 50 g L^{-1} , mientras que Benchabane y Bekkour (2008) llegaron a igual conclusión entre 2 y 50 g L^{-1} [7,8].

² Aplicando un esfuerzo constante, la respuesta de un material viscoelástico varía en el tiempo y, al dejar de aplicar el esfuerzo, parte de la deformación se recupera, mientras que, para un material puramente viscoso, la deformación permanece constante.

Dada la imposibilidad de demostrar fehacientemente un comportamiento viscoelástico o de determinar la existencia del límite de fluencia, no es posible realizar un análisis como el planteado en el Capítulo 2, donde se compara el límite de fluencia con el esfuerzo de arrastre de las nanopartículas y su dependencia con el diámetro de las mismas.

3.3.2.2. Dependencia del comportamiento viscoelástico con la concentración

Para evaluar la dependencia de los módulos elástico y viscoso con la concentración, se realizaron ensayos oscilatorios con las muestras CMC1, CMC2, CMC5 y CMC10. Como se observa en la Tabla 3.5, en todos los casos, el módulo viscoso aumentó con la concentración de CMC. Además, sus valores respectivos se mantuvieron constantes ante un aumento en la deformación. Este aumento en el módulo viscoso al aumentar la concentración de CMC puede explicarse por el aumento del grado de entrecruzamiento de la red de moléculas de CMC [12].

Tabla 3.5. Valores promedio obtenidos para el módulo viscoso en función de la concentración de CMC, en los ensayos oscilatorios.

[CMC] (g L ⁻¹)	1	2	5	10
G'' (Pa)	0,030	0,045	0,13	0,47

En cuanto al valor del módulo elástico, para las soluciones de 5 g L⁻¹ o menos, se obtuvieron valores aleatorios, muy pequeños o negativos, lo que lleva a suponer que las mediciones no fueron en el rango adecuado, y que soluciones de baja concentración de CMC presentan un comportamiento puramente viscoso, como se informó en la bibliografía y se detalló en la sección anterior [7,8].

3.3.2.3. Dependencia del comportamiento viscoelástico con la presencia de NPs

Para evaluar la dependencia de los módulos elástico y viscoso con el agregado de NPs, se realizaron ensayos oscilatorios con las muestras CMC10 y CMC10-NSTAR. Como puede observarse en la Figura 3.7, ambos módulos disminuyeron tras el agregado de NPs, pero manteniendo el comportamiento. El ángulo de fase también mostró igual comportamiento (curvas no mostradas), y la diferencia entre los valores (en grados) obtenidos para CMC10 y CMC10-NSTAR no supera la unidad.

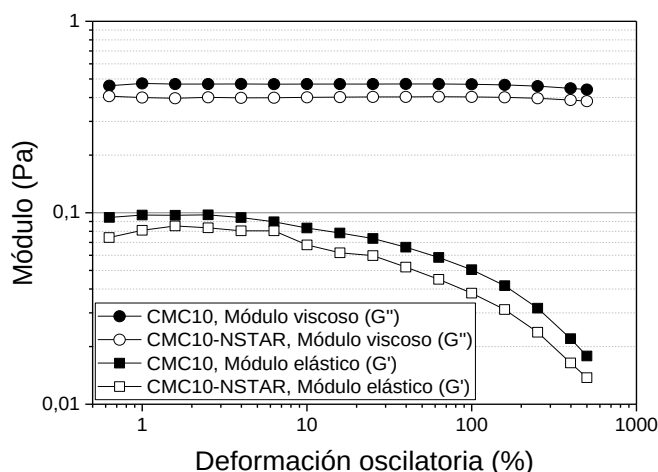


Figura 3.7. Variación de los módulos elástico y viscoso durante el barrido en amplitud, para las muestras CMC10 y CMC10-NSTAR.

La disminución en ambos módulos podría deberse, como se analizó en la sección 3.3.1.3, a una disminución de la CMC libre por adsorción sobre las NPs. Dado que no hay cambio en el comportamiento reológico, no podría afirmarse que las NPs modifiquen la estructura de la CMC, sino que simplemente desciende la concentración de CMC libre por adsorción de las moléculas de CMC sobre la superficie de las NPs.

3.3.3. Muestras con GX: estudio del comportamiento pseudoplástico

3.3.3.1. Dependencia de la viscosidad con la velocidad de deformación

Para estudiar la dependencia de la velocidad con la velocidad de deformación en la muestra GX5, se realizó un ensayo de flujo, variando linealmente la velocidad de deformación. La Figura 3.8 muestra las curvas obtenidas para esfuerzo y viscosidad en función de la velocidad de deformación. En ambas curvas puede observarse el comportamiento pseudoplástico, como se describió para las muestras de CMC. En este caso, puede observarse un claro descenso de la pendiente de la curva de esfuerzo, lo que implica una disminución de la viscosidad a medida que aumenta la velocidad de deformación.

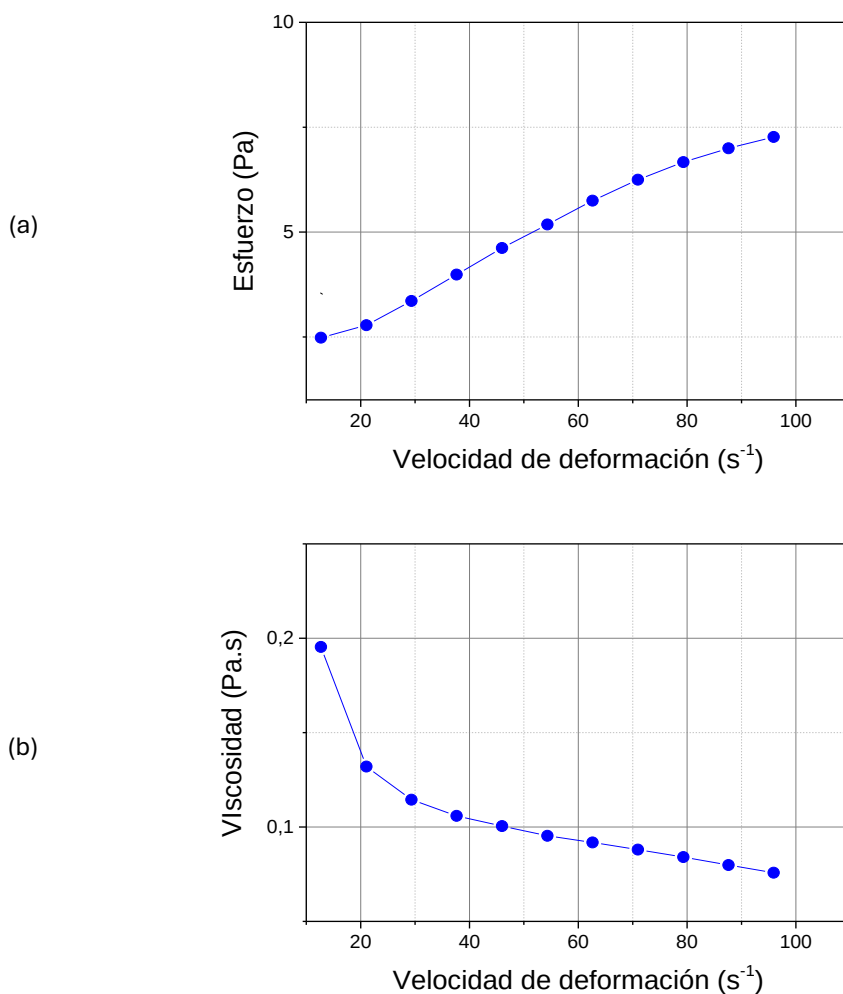


Figura 3.8. Curvas de esfuerzo (a) y viscosidad (b) en función de la velocidad de deformación, para una solución de 5 g L⁻¹ de GX.

El comportamiento de soluciones de distintas concentraciones de goma xántica fue estudiado por Xue y Sethi (2012), que encontraron que la curva de viscosidad se caracterizaba por una región newtoniana a bajas velocidades de corte [5]. Observaron también un aumento de la velocidad crítica, γ_{crit} , al aumentar la concentración, obteniendo, por ejemplo, 0,01 s⁻¹ para 3 g L⁻¹ y 10⁻³ s⁻¹ para 6 g L⁻¹. Por encima de la velocidad crítica observaron un comportamiento pseudoplástico. Según estos resultados, el intervalo de velocidades estudiado en la Figura 3.8 estaría incluido completamente en el rango pseudoplástico, y se esperaría una velocidad crítica mucho menor a 4 s⁻¹.

Los diferentes comportamientos observados (newtoniano a bajas velocidades y pseudoplástico a velocidades mayores) pueden explicarse en función de la interacción entre las moléculas de GX. A bajas velocidades, la deformación se traduce en anisotropía microestructural, reduciendo las interacciones intermoleculares [5]. Dado que las moléculas disueltas de GX pueden formar agregados a través de puentes de hidrógeno y entrecruzamiento de las moléculas,

a bajas velocidades muestran alta resistencia al flujo, pero al aumentar la velocidad de deformación la estructura inicial puede romperse, dando lugar a un descenso de la viscosidad [16]. A medida que la velocidad aumenta, el descenso de la viscosidad se debe a la orientación de las cadenas poliméricas en la dirección del flujo (disminuyendo el arrastre local) [17].

Adicionalmente, los valores de viscosidad observados en la Figura 3.8(b) son consistentes con los obtenidos por Xue y Sethi, como se muestra en la Tabla 3.6.

Tabla 3.6. Valores de viscosidad encontrados en este trabajo, en comparación con los obtenidos por Xue y Sethi [5] a distintas concentraciones.

Referencia	Concentración (g L ⁻¹)	Velocidad media		Velocidad alta	
		$\dot{\gamma}$ (s ⁻¹)	η (Pa · s)	$\dot{\gamma}$ (s ⁻¹)	η (Pa · s)
Xue, Sethi (2012) [5]	3	13	0,159	90	0,043
Esta tesis	5	12	0,195	96	0,076
Xue, Sethi (2012) [5]	6	13	0,330	83	0,081

Para evaluar los modelos reológicos, la curva de esfuerzo (Figura 3.8(a)) se ajustó mediante los modelos Newtoniano, Bingham, Casson, ley de la Potencia y Herschel-Bulkley (los R² para los ajustes se muestran en la Tabla 3.7, mientras que los valores de los parámetros se resumieron en el Anexo I).

Tabla 3.7. R² obtenidos para los ajustes a la curva de esfuerzo vs. velocidad de deformación para la muestra GX5.

Modelo	R ²
Newtoniano	0,789109
Bingham	0,991882
Casson	0,993156
Ley de la Potencia	0,983025
Herschel-Bulkley	0,994516

En este caso, el modelo Newtoniano ofreció un ajuste muy pobre. Por otro lado, si bien en bibliografía utilizan en muchos casos la ley de la Potencia para modelar las curvas de soluciones de goma xántica [18–20], en este caso el ajuste tampoco resultó óptimo. Se obtuvo un mejor ajuste con el modelo de Herschel-Bulkley y, a partir de la ecuación (1.10), se obtuvo un límite de fluencia τ_0 igual a 0,93 Pa, indicando un límite de fluencia no nulo, y un valor de c igual

a 0,78, lo que se corresponde con el comportamiento pseudoplástico [13]. El índice de consistencia arrojó un valor de $0,19 \text{ Pa} \cdot \text{s}^c$. No fue posible comparar los valores obtenidos con resultados de bibliografía, ya que no se encontraron trabajos que apliquen Herschel-Bulkley en condiciones similares. Para una concentración mayor (10 g L^{-1}), Song y col. (2006) encontraron τ_0 igual a $4,4 \text{ Pa}$ y un índice de consistencia de $4,2 \text{ Pa} \cdot \text{s}^c$, con c igual a $0,23$ [21]. Los dos primeros valores son mayores que los obtenidos en la presente tesis para 5 g L^{-1} , ya que un aumento de concentración produce el aumento de ambos parámetros [22]. Sin embargo, la diferencia entre los obtenidos por Song y col. con los hallados en esta tesis es mayor de lo esperado, en función de la tendencia observada a mayores concentraciones [21]. La diferencia entre los valores obtenidos para el parámetro c es importante y no sigue la tendencia esperada (a mayor concentración, mayor comportamiento pseudoplástico, lo que daría un valor de c mayor). El cálculo del límite de fluencia se retomará en la sección 3.3.4.

Por otro lado, la curva de viscosidad (Figura 3.8(b)), se ajustó mediante los modelos Cross, Carreau, Carreau-Yasuda, Sisko y Williamson (los R^2 obtenidos se resumieron en la Tabla 3.8 y los parámetros obtenidos en el Anexo I). El modelo de Carreau-Yasuda dio valores absurdos para los parámetros y fue descartado. Los modelos de Cross, Carreau y Sisko dieron R^2 muy similares.

Tabla 3.8. R^2 obtenidos para los ajustes a la curva de viscosidad vs. velocidad de deformación para la muestra GX5.

Modelo	R^2
Cross	0,995458
Carreau	0,995473
Carreau-Yasuda	0,995444
Sisko	0,995459
Williamson	0,961532

Dado que en bibliografía se encontró el estudio de soluciones de GX mediante el modelo de Cross [16], se eligió este modelo para realizar el análisis. Según la ecuación (1.12), el índice de velocidad dio un valor de $0,95$, lo que indica un marcado comportamiento pseudoplástico. Este valor es levemente mayor al encontrado por Zhan y col. (2023), que para una solución de 2 g L^{-1} obtuvieron un m igual a $0,94$ [23]. Consistentemente, a mayor concentración de GX, el comportamiento pseudoplástico se ve acentuado, dando un valor de m mayor [21].

El tiempo de relajación arrojó un valor de $81,65 \text{ s}$, lo que permite calcular una velocidad crítica de $1,2 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$. Este resultado se encuentra en el orden de los encontrados por Comba y

col. (2011) y Xue y Sethi (2012) para soluciones de 3 g L^{-1} , que plantearon que por encima de $0,01 \text{ s}^{-1}$ comienza la región de pseudoplasticidad, dada la tendencia de las moléculas a orientarse en el sentido del flujo ante la deformación [5,16]. Por debajo de esta velocidad se encontraría un *plateau* newtoniano, dando una viscosidad constante e igual a η_0 .

Finalmente, se obtuvieron valores de $92,94 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ para la viscosidad a velocidad cero y $0,06 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ para la viscosidad a velocidad infinita. La Tabla 3.9 muestra la comparación entre los valores obtenidos en este trabajo con los encontrados en bibliografía en condiciones similares.

Tabla 3.9. Comparación entre viscosidad a velocidad cero e infinito para soluciones de goma xántica.

Referencia	[GX] g L^{-1}	η_0 (Pa · s)	η_∞ (Pa · s)
Este trabajo ^(a)	5	92,94	0,06
Xue y Sethi (2012) ^(b) [5]	3	5,3	0,004
	6	94,0	0,005
Comba y col. (2011) ^(a) [16]	3	3,5	0,002
Whitcomb y Macosko (1978) ^(c) [24]	3,5	13,1	0,008
	10	76,8	0,177
Zhan y col. (2023) ^(a) [23]	2	0,3	0,007

^(a) Obtenidos mediante el modelo de Cross.

^(b) Obtenidos a $0,001 \text{ s}^{-1}$ y 10^4 s^{-1} , respectivamente.

^(c) Obtenidos a $0,03 \text{ s}^{-1}$ y 1000 s^{-1} , respectivamente.

Como puede observarse en la tabla, los valores encontrados para la viscosidad a velocidad cero varían fuertemente con la concentración, encontrándose en esta tesis un valor acorde a los encontrados por Xue y Sethi para una solución de 6 g L^{-1} [5]. Los valores para la viscosidad a velocidad infinito no siguen una tendencia única entre las distintas referencias, aunque es claro que aumenta con la concentración. En nuestro caso, hallamos un valor acorde a la tendencia mostrada por Whitcomb y Macosko, que difiere de la tendencia en los valores de Xue y Sethi. La diferencia en los valores para η_∞ reportados en la Tabla 3.9 probablemente se debe a que el rango de velocidades estudiadas es distinto: en nuestro caso se ensayó hasta 100 s^{-1} , pero en la bibliografía estudian hasta 10^3 o incluso 10^4 s^{-1} . Los ensayos realizados a velocidades mayores permiten estimar los valores a velocidad infinita con mayor precisión.

Dado que el modelo de Cross es el más empleado en bibliografía para ajustar los datos de soluciones de goma xántica, y que arrojó el R^2 más cercano a 1, con valores de parámetros concordantes en general con la bibliografía, podemos afirmar que este modelo es el más adecuado

para el modelado. Quedarían pendientes mediciones en mayores rangos de velocidad de deformación para verificar los valores de los parámetros hallados.

3.3.3.2. Dependencia de la viscosidad con la presencia de NPs

Para estudiar la dependencia del comportamiento de la viscosidad con el agregado de NPs, se realizaron ensayos de flujo con la solución GX5 y el NF GX5-5NSTAR. En la Figura 3.9 se observan las curvas para las dos muestras.

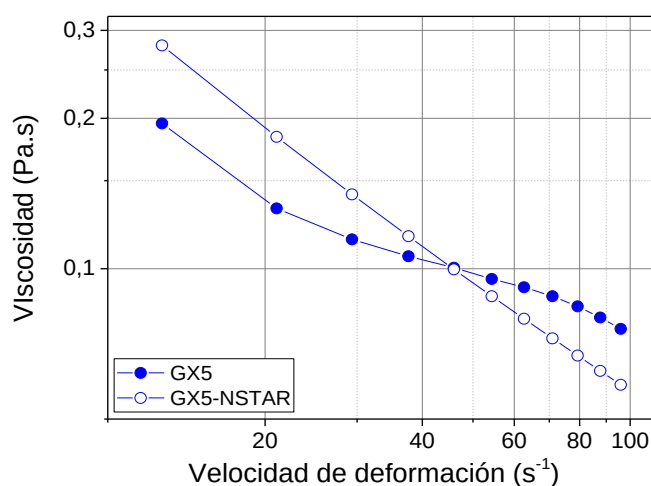


Figura 3.9. Viscosidad vs. velocidad de deformación para el NF GX5-NSTAR en comparación con la solución de igual concentración de GX.

Al agregar NPs, se observó una pequeña variación en la viscosidad: a bajas velocidades aumentó respecto de GX5, pero a altas velocidades mostró una disminución respecto de la solución. Por esto, se observó un aumento del comportamiento pseudoplástico luego del agregado de NPs. Este efecto fue observado también por Zhan y col. (2023) que encontraron que por agregado de nFe o nFe₃O₄ en distintas concentraciones (entre 1 y 20 g L⁻¹) a una solución de 2 g L⁻¹ de GX, se incrementó el grado de comportamiento pseudoplástico [23]. Sin embargo, en el trabajo de Zhan, la viscosidad del NF resultó siempre menor a la de la solución (entre 1 y 1000 s⁻¹ de velocidad). Comba y col. (2011) también encontraron una disminución de la viscosidad, tras el agregado de concentraciones de 5 y 17,5 g L⁻¹ de nFe a soluciones de 3 g L⁻¹ de GX, siendo este efecto más marcado a velocidades bajas y a menor concentración de nFe. Cuando se agregaron 30 g L⁻¹ de nFe, encontraron que a velocidades bajas la viscosidad aumenta mientras que a velocidades mayores a 1 s⁻¹ la tendencia se invierte y la viscosidad disminuye respecto de la solución de GX.

En los casos en los que la viscosidad disminuye, puede suponerse que las nFe ocupan sitios vacantes, interfiriendo con la formación de enlaces en los agregados de moléculas de GX, lo que debilita la estructura [16,23]. Por otro lado, las fuerzas atractivas que existen entre las nFe, incluso cuando están rodeadas de moléculas de GX [25], pueden aumentar la rigidez de la estructura y generar mayor resistencia al flujo, haciendo que la viscosidad aumente [16,23].

3.3.4. Muestras con GX: estudio del comportamiento viscoelástico

3.3.4.1. Dependencia de los módulos elástico y viscoso

Se estudió el comportamiento viscoelástico de GX5 mediante ensayos oscilatorios. Se estudiaron las muestras mediante un barrido en tiempo, con amplitud y frecuencia fijas (1% y 6,3 rad s⁻¹). Los valores de los módulos elástico y viscoso resultaron relativamente constantes en el tiempo. Se encontró un comportamiento viscoelástico predominantemente sólido, resultando los valores de G' mayores a los de G'' (3,3 Pa y 1,7 Pa, respectivamente), lo que se tradujo en un ángulo de fase de alrededor de 28°. Esta relación entre módulos es consistente con lo obtenido por Xue y Sethi (2012) en iguales condiciones, y los valores se encuentran en el rango previsto, según la concentración de GX estudiada [5], según se muestra en la Tabla 3.10.

Tabla 3.10. Valores obtenidos para G' y G'' en función de la concentración de GX, en ensayos oscilatorios a 1% de deformación y 6,3 rad s⁻¹.

Referencia	[GX] (g L ⁻¹)	G' (Pa)	G'' (Pa)
Xue y Sethi (2012) [5]	3	1,94	1,18
Esta tesis	5	3,29	1,74
Xue y Sethi (2012) [5]	6	7,16	2,88

Al realizar un barrido en amplitud (Figura 3.10(a)), con una frecuencia fija de 6,3 rad s⁻¹, se encontró que se mantenía la relación $G' > G''$ hasta el punto de cruce, observado a una deformación de 90,3% y un valor de módulos de 1,63 Pa. A partir de este punto, la relación entre módulos se invierte, tendiendo la solución a un comportamiento predominantemente viscoso. Ambos módulos se mantuvieron constante a bajas deformaciones y luego disminuyeron, dando lugar a un aumento en el ángulo de fase, que superó el valor de 45° luego del punto de cruce y alcanzó finalmente un valor de 75° a 500% de deformación (Figura 3.10(b)).

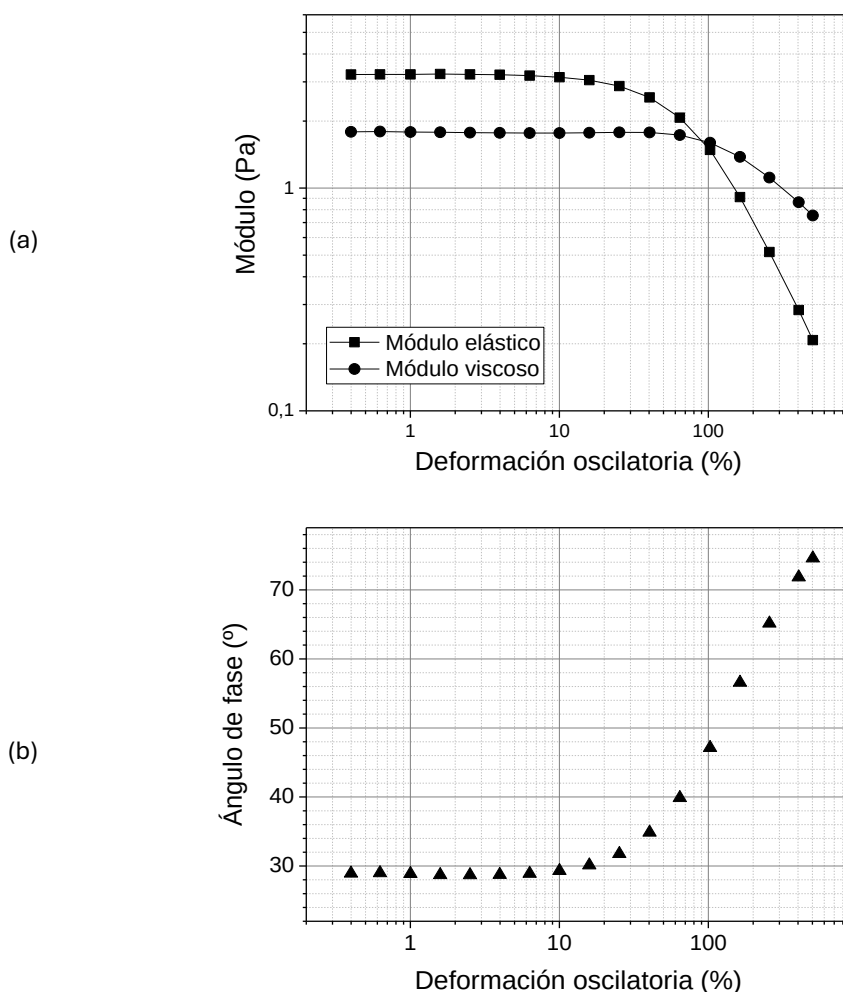


Figura 3.10. Resultados del barrido en amplitud para GX5: (a) módulos elástico y viscoso, (b) ángulo de fase.

Para determinar el límite de fluencia, se estudió la variación del G' con la amplitud del esfuerzo (Figura 3.11) en ensayos oscilatorios, a una frecuencia fija. Se determinó igual a 1,84 Pa, que es el casi doble del determinado por Herschel-Bulkley en la sección 3.3.3.1 (0,93 Pa), pero se encuentra en el orden. El límite obtenido por Xue y Sethi para una solución de 3 g L⁻¹ resultó de 0,123 Pa [5].

Si se calcula el τ_{NP_s} para NSTAR a partir de la ecuación (2.4), considerando un diámetro de NP de 73 nm (Tabla 2.1), una ρ_p de 7,8 g cm⁻³ [26] y una densidad (ρ_F) para la solución de GX de 5 g L⁻¹ igual a 1,053 g cm⁻³ [27], se encuentra un valor de τ_{NP_s} igual a 8×10^{-4} Pa. De esta manera, puede suponerse que, inicialmente, la suspensión será muy estable, ya que el τ_0 es mucho mayor a τ_{NP_s} .

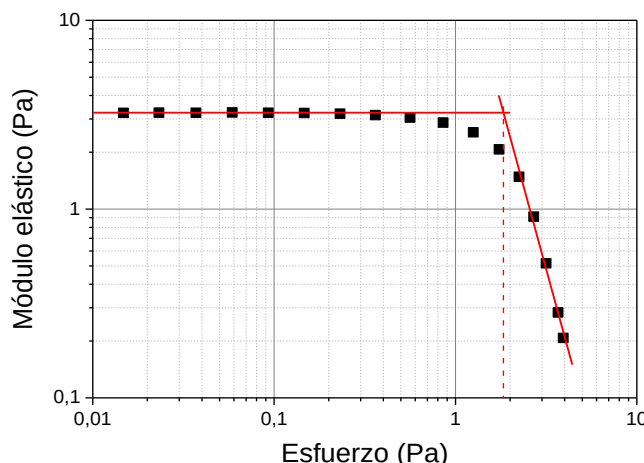


Figura 3.11. Curva de módulo elástico en función del esfuerzo, para determinar el límite de fluencia de GX5. En rojo, se muestran las regresiones realizadas.

Además, a partir del valor de τ_0 puede despejarse un valor de diámetro crítico que el polímero puede mantener en suspensión, en el caso que $\tau_0 = \tau_{NPS}$. Despejando de la ecuación (2.4), con τ_0 igual a 0,93 Pa se obtiene un diámetro crítico de 84,4 μm , y con τ_0 igual a 1,84 Pa se obtiene un diámetro crítico de 167 μm .

Phenrat y col. (2007) encontraron para NPs no estabilizadas que, a partir de NPs de 40 nm, en la etapa de *agregación* se formaban agregados de entre 5 y 15 μm , y en la etapa de *sedimentación I* los agregados tenían tamaños entre 20 y 70 μm [28]. Teniendo en cuenta que la agregación es menor en un NF estabilizado, ya que la viscosidad reduce el movimiento browniano [11] y el polímero contribuye con una repulsión electro-estérica [29], difícilmente se alcancen los tamaños críticos calculados en el párrafo anterior.

3.3.4.2. Dependencia del comportamiento viscoelástico con la presencia de NPs

Los ensayos oscilatorios se realizaron sobre las muestras GX5 y GX5-NSTAR para estudiar los cambios a partir del agregado de NPs. En el barrido en tiempo, se encontró que ambos módulos aumentaron tras el agregado de NPs, encontrándose un módulo elástico igual a 4,4 Pa y un módulo viscoso de 2,3 Pa (vs. 3,3 Pa y 1,7 Pa, respectivamente, para la solución). Luego, se realizó el barrido en amplitud, encontrando el mismo efecto (Figura 3.12(a)). La relación $G' > G''$ se mantuvo hasta el punto de cruce, observado a una deformación de 179% y un valor de módulos de 1,85 Pa.

Dado que el aumento de módulo elástico resultó mayor, el nanofluido mostró una disminución del ángulo de fase en todas las deformaciones estudiadas respecto de la solución (Figura 3.12(b)).

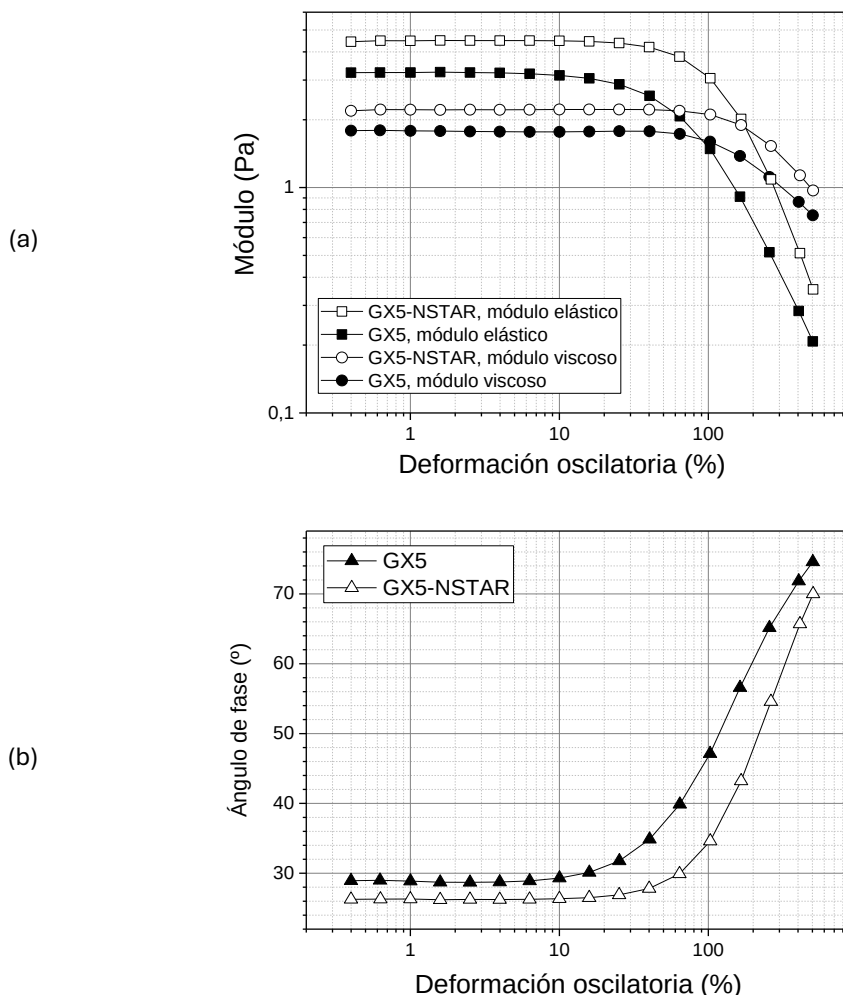


Figura 3.12. Variación de: (a) los módulos elástico y viscoso y (b) el ángulo de fase, durante el barrido en amplitud, para las muestras GX5 y GX5-NSTAR.

El aumento de los módulos tras el agregado de NPs fue analizado en la bibliografía. Kennedy y col. (2015) encontraron que, tras agregar 10% m/v de nanopartículas de SiO_2 a una solución de 10 g L^{-1} de GX, ambos módulos aumentaban [30]. A partir de esta observación, concluyeron que las NPs mejoraron la resistencia de la estructura existente debido a que las NPs pueden promover un aumento de las interacciones entre cadenas de GX.

El límite de fluencia también aumentó luego del agregado de NPs alcanzando un valor de $4,6 \text{ Pa}$ vs. $1,84 \text{ Pa}$ para la solución (Figura 3.13). Este aumento importante en el valor del τ_0 permite suponer que el diámetro crítico de las NPs que podrían mantenerse en suspensión en el NF es aún mayor del calculado en la sección anterior.

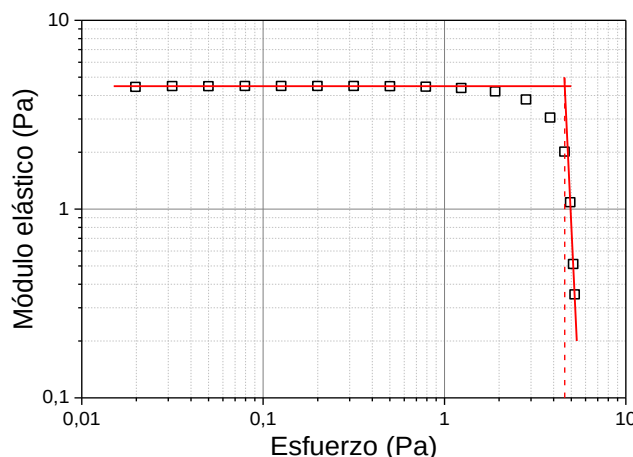


Figura 3.13. Curva de módulo elástico en función del esfuerzo, para determinar el límite de fluencia de GX5-NSTAR. En rojo, se muestran las regresiones realizadas.

Xue y Sethi (2012) analizaron el efecto en el límite de fluencia tras el agregado de NPs, pero no analizaron el NF sino la solución resultante luego de la adsorción y separación de las NPs, es decir, la solución de polímero libre restante. Así, encontraron una disminución del τ_0 , probablemente debido a la disminución en la concentración de GX.

Sin embargo, el aumento de τ_0 en un NF tras el agregado de NPs también fue reportado en la literatura. Wichaita y col. (2020) encontraron el mismo efecto con NPs de poliestireno en poli(metil acrilato) [31]. Por otro lado, Grosskopf y col. (2021) encontraron que la presencia de NPs de poli(etilen-glicol)-*b*-poli(ácido láctico) aumentaba no sólo el límite de fluencia, sino también el comportamiento pseudoplástico de una solución de polímeros HPMC-C12 (hidroxipropil metilcelulosa dodecil-modificada). En estos casos, la interacción entre las NPs da lugar a la formación de redes que rigidizan la estructura, produciendo la gelificación [31–33].

De esta manera, puede suponerse que, a pesar de haber una disminución de la concentración de GX libre que podría llevar a una disminución en el τ_0 , el efecto del agregado de las NPs y la atracción entre las mismas permiten aumentar la resistencia de la red formada por las moléculas de GX.

3.3.5. Comparación entre las muestras con CMC y GX

La viscosidad inicial de la solución GX5 es superior a la de CMC10 (0,1954 Pa · s vs. 0,0791 Pa · s, respectivamente), a pesar de que la GX se encontraba en menor concentración. Sin embargo, a altas velocidades, los valores se acercan (0,0758 Pa · s para GX vs. 0,0596 Pa · s). Esto indica un mayor comportamiento pseudoplástico para la solución de GX. En cuanto al

comportamiento viscoelástico, la diferencia resultó mayor: para la solución de CMC se observó un comportamiento predominantemente viscoso, mientras que la solución de GX mostró un mayor componente elástico a deformaciones menores al 90%. Además, la GX mostró un límite de fluencia, mientras que este no pudo ser determinado fehacientemente para la CMC.

El agregado de NPs afectó de manera distinta a ambas soluciones. En el caso de la CMC el agregado de NPs hizo disminuir la viscosidad y los módulos elástico y viscoso, variando muy poco el comportamiento en general. Se explicaron estos efectos por la simple disminución de la concentración de CMC libre en solución tras la adsorción de una parte de las moléculas sobre la superficie de las NPs. En cambio, el agregado de NPs a solución de GX provocó un comportamiento pseudoplástico más acentuado, haciendo aumentar la viscosidad a bajas velocidades de deformación y disminuirla a altas velocidades, y aumentaron los módulos elástico y viscoso, con un comportamiento más elástico que la solución (hasta 180% de deformación). También se observó un aumento del límite de fluencia respecto de la solución de GX.

Las diferencias observadas pueden deberse a las distintas estructuras que presentan la CMC y la GX y cómo interaccionan con las NPs. La solución de CMC de 10 g L^{-1} se encuentra en el régimen de solución semi-diluida, y se encontró que la concentración de 10 g L^{-1} es la concentración crítica en la que ocurre una evolución microestructural, a partir de la cual se forma la red entrecruzada [7]. Por debajo de esta concentración, se considera una solución semi-diluida de moléculas no entrelazadas [34]. Esto podría explicar por qué el comportamiento pseudoplástico es moderado, y se espera que a mayores concentraciones este comportamiento se vea acentuado [8,35]. Por su parte, las soluciones de GX exhiben comportamiento no newtoniano incluso a concentraciones bajas, debido a su gran masa molecular y su estructura helicoidal. Las moléculas de GX se tienen forma alargada (tipo varilla) y son semi-rígidas. A una concentración moderada (entre $0,5$ y 5 g L^{-1}) se asocian débilmente a través de puentes de hidrógeno, lo que le confiere a la solución un comportamiento pseudoplástico y viscoelástico no lineal [36,37].

En relación con lo observado en el Capítulo 2, la mayor viscosidad de la GX a bajas velocidades permite explicar parcialmente los mejores resultados obtenidos en la estabilización de las NPs, respecto de los obtenidos con CMC [15]. Otro de los factores a tener en cuenta es la existencia de un límite de fluencia para la solución de GX [5], que permitiría contrarrestar el esfuerzo de arrastre de partículas de hasta (por lo menos) $84 \mu\text{m}$. La ausencia de límite de fluencia de la CMC imposibilita la formación de una suspensión que permanezca estable por tiempos largos [4]. Además, el comportamiento de la solución de GX tipo gel (con $G' > G''$) a frecuencia y deformación bajas, permite que la estructura de la GX mantenga a las NPs en suspensión por tiempos mucho mayores que la CMC [5].

En cuanto al transporte de los NFs, en el Capítulo 4 se analizará el efecto de la mayor viscosidad de la GX al momento de una posible inyección.

3.4. Conclusiones

En primer lugar, se realizaron ensayos de flujo para determinar el comportamiento pseudoplástico de las soluciones de CMC de 10 g L^{-1} y GX de 5 g L^{-1} . Para las soluciones de CMC se encontró un comportamiento ligeramente pseudoplástico, y el mejor ajuste de los datos experimentales empleado la ley de la Potencia. Se estudió también el modelo de Cross, para obtener los parámetros necesarios para el modelado del transporte en el Capítulo 4. Se estudió también la dependencia del comportamiento de la viscosidad de la solución de CMC con la concentración, encontrándose que, a igual velocidad de deformación, la viscosidad aumenta con la concentración. Tras el agregado de NPs, se observó una disminución de la viscosidad, sin cambio en la forma de la curva (es decir, del comportamiento pseudoplástico), lo que puede atribuirse a una disminución de la concentración de CMC libre. Para la solución de GX, de mayor viscosidad inicial que la solución de CMC, se encontró un comportamiento pseudoplástico importante y fue posible ajustar los datos mediante el modelo de Cross. Tras el agregado de NPs, el comportamiento pseudoplástico se vio acentuado.

Por otro lado, se realizaron ensayos oscilatorios para estudiar el comportamiento viscoelástico de las muestras. Para la solución de CMC no se pudo confirmar fehacientemente un comportamiento viscoelástico a la concentración estudiada, siendo su comportamiento predominantemente viscoso, sin poder determinar la existencia de límite de fluencia. Tras el agregado de NPs, se observó una disminución de los módulos, pero no hubo cambios en el comportamiento. Para la solución de GX, en cambio, se encontró una mayor componente elástica, incluso hasta altos porcentajes de deformación. Se calculó un límite de fluencia, a partir del cual se estimó que podría contrarrestar la sedimentación de partículas de hasta $84 \mu\text{m}$, con el cálculo más conservador. Tras el agregado de NPs, los módulos elástico y viscoso aumentaron, lo que podría atribuirse a la interacción entre las NPs y la estructura de la GX.

3.5. Referencias

- [1] Marcon L., Oliveras J., Puentes V.F. In situ nanoremediation of soils and groundwaters from the nanoparticle's standpoint: A review. *Sci. Total Environ.* 2021; 791; 148324.
- [2] Krol M.M., Oleniuk A.J., Kocur C.M.D., Sleep B.E., Bennett P., Xiong Z., O'Carroll D.M. A Field-Validated Model for In Situ Transport of Polymer-Stabilized nZVI and

- Implications for Subsurface Injection. *Environ. Sci. Technol.* 2013; 47(13); 7332-40.
- [3] Gastone F., Tosco T., Sethi R. Guar gum solutions for improved delivery of iron particles in porous media (Part 1): Porous medium rheology and guar gum-induced clogging. *J. Contam. Hydrol.* 2014; 166; 23-33.
 - [4] Gastone F., Tosco T., Sethi R. Green stabilization of microscale iron particles using guar gum: Bulk rheology, sedimentation rate and enzymatic degradation. *J. Colloid Interface Sci.* 2014; 421; 33-43.
 - [5] Xue D., Sethi R. Viscoelastic gels of guar and xanthan gum mixtures provide long-term stabilization of iron micro- and nanoparticles. *J. Nanoparticle Res.* 2012; 14(11).
 - [6] TA Instruments. Rheological Techniques for Yield Stress Analysis. *TA Instruments Tech. notes.* (RH025); 1-6.
 - [7] Benchabane A., Bekkour K. Rheological properties of carboxymethyl cellulose (CMC) solutions. *Colloid Polym. Sci.* 2008; 286(10); 1173-80.
 - [8] Ghannam M.T., Esmail M.N. Rheological properties of carboxymethyl cellulose. *J. Appl. Polym. Sci.* 1997; 64(2); 289-301.
 - [9] Barba C., Montané D., Farriol X., Desbrières J., Rinaudo M. Synthesis and characterization of carboxymethylcelluloses from non-wood pulps II. Rheological behavior of CMC in aqueous solution. *Cellulose.* 2002; 9(3-4); 327-35.
 - [10] Yang X.H., Zhu W.L. Viscosity properties of sodium carboxymethylcellulose solutions. *Cellulose.* 2007; 14(5); 409-17.
 - [11] Li J., Bhattacharjee S., Ghoshal S. The effects of viscosity of carboxymethyl cellulose on aggregation and transport of nanoscale zerovalent iron. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 2015; 481; 451-9.
 - [12] Kulicke W.M., Kull A.H., Kull W., Thielking H., Engelhardt J., Pannek J.B. Characterization of aqueous carboxymethylcellulose solutions in terms of their molecular structure and its influence on rheological behaviour. *Polymer (Guildf).* 1996; 37(13); 2723-31.
 - [13] Chhabra R.P. Non-Newtonian fluids: An introduction. *Rheol. Complex Fluids.* 2010; 3-34.
 - [14] Mori Cortés N., Califano A.N., Lorenzo G. Características Reológicas Y Microestructurales De Microemulsiones Alimentarias Gelificadas a Temperatura De Consumo. En: Edición para Asociación Argentina de Tecnólogos Alimentarios - AATA,

- editor. Libro de trabajos completos CyTAL-ALACCTA 2019: parte I. Edición para Asociación Argentina de Tecnólogos Alimentarios - AATA; 2019. p. 227-36.
- [15] Li J., Rajajayavel S.R.C., Ghoshal S. Transport of carboxymethyl cellulose-coated zerovalent iron nanoparticles in a sand tank: Effects of sand grain size, nanoparticle concentration and injection velocity. *Chemosphere*. 2016; 150; 8-16.
 - [16] Comba S., Dalmazzo D., Santagata E., Sethi R. Rheological characterization of xanthan suspensions of nanoscale iron for injection in porous media. *J. Hazard. Mater.* 2011; 185(2-3); 598-605.
 - [17] Hyun K., Kim S.H., Ahn K.H., Lee S.J. Large amplitude oscillatory shear as a way to classify the complex fluids. *J. Nonnewton. Fluid Mech.* 2002; 107(1-3); 51-65.
 - [18] Ren L., Dong J., Chi Z., Li Y., Zhao Y., Jianan E. Rheology modification of reduced graphene oxide based nanoscale zero valent iron (nZVI/rGO) using xanthan gum (XG): Stability and transport in saturated porous media. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 2019; 562(October 2018); 34-41.
 - [19] Xin J., Tang F., Zheng X., Shao H., Kolditz O. Transport and retention of xanthan gum-stabilized microscale zero-valent iron particles in saturated porous media. *Water Res.* 2016; 88; 199-206.
 - [20] Han P., Xie J., Qin X., Yang X., Zhao Y. Experimental study on in situ remediation of Cr(VI) contaminated groundwater by sulfidated micron zero valent iron stabilized with xanthan gum. *Sci. Total Environ.* 2022; 828(2519); 154422.
 - [21] Song K.W., Kim Y.S., Chang G.S. Rheology of Concentrated Xanthan Gum Solutions : Steady Shear Flow Behavior. *Fibers Polym.* 2006; 7(2); 129-38.
 - [22] Ahmed J., Ramaswamy H.S. Effect of high-hydrostatic pressure and concentration on rheological characteristics of xanthan gum. *Food Hydrocoll.* 2004; 18(3); 367-73.
 - [23] Zhan W., Zhong H., Liu G., Liu X. Rheological behavior of xanthan gum suspensions with Fe-based nanoparticles: the effect of nanoparticles and the mechanism. *Soft Matter.* 2023; 19(40); 7684-90.
 - [24] Whitcomb P.J., Macosko C.W. Rheology of Xanthan Gum. *J. Rheo.* 1978; 22(5); 493-505.
 - [25] Comba S., Sethi R. Stabilization of highly concentrated suspensions of iron nanoparticles using shear-thinning gels of xanthan gum. *Water Res.* 2009; 43(15); 3717-26.
 - [26] Zhan J., Zheng T., Piringer G., Day C., Mcpherson G.L., Lu Y., Papadopoulos K., John

- V.T. Transport Characteristics of Nanoscale Functional Zerovalent Iron/Silica Composites for in Situ Remediation of Trichloroethylene. *Environ. Sci. Technol.* 2008; 42(23); 8871-6.
- [27] Dhiaa A.H. the Temperature Effect of the Viscosity and Density of Xanthan Gum Solution. *Kufa J. Eng.* 2012; 3(2); 17-30.
- [28] Phenrat T., Saleh N., Sirk K., Tilton R.D., Lowry G. V. Aggregation and Sedimentation of Aqueous Nanoscale Zerovalent Iron Dispersions. *Environ. Sci. Technol.* 2007; 41(1); 284-90.
- [29] Phenrat T., Lowry G.V., Babakhani P. Colloidal and Surface Science and Engineering for Bare and Polymer-Modified NZVI Applications: Dispersion Stability, Mobility in Porous Media, and Contaminant Specificity. En: Phenrat T, Lowry GV, editores. *Nanoscale Zerovalent Iron Particles for Environmental Restoration*. Cham: Springer International Publishing; 2019. p. 201-34.
- [30] Kennedy J.R.M., Kent K.E., Brown J.R. Rheology of dispersions of xanthan gum, locust bean gum and mixed biopolymer gel with silicon dioxide nanoparticles. *Mater. Sci. Eng. C.* 2015; 48; 347-53.
- [31] Wichaita W., Kim Y.G., Tangboriboonrat P., Thérien-Aubin H. Polymer-functionalized polymer nanoparticles and their behaviour in suspensions. *Polym. Chem.* 2020; 11(12); 2119-28.
- [32] Pashkovski E.E., Masters J.G., Mehreteab A. Viscoelastic scaling of colloidal gels in polymer solutions. *Langmuir.* 2003; 19(9); 3589-95.
- [33] Grosskopf A.K., Saouaf O.A., Lopez Hernandez H., Appel E.A. Gelation and yielding behavior of polymer–nanoparticle hydrogels. *J. Polym. Sci.* 2021; 59(22); 2854-66.
- [34] Graessley W. Polymer chain dimensions and the dependence of viscoelastic properties on concentration, molecular weight and solvent power. *Polymer (Guildf)*. 1980; 21(3); 258-62.
- [35] Edali M., Esmail M.N., Vatistas G.H. Rheological properties of high concentrations of carboxymethyl cellulose solutions. *J. Appl. Polym. Sci.* 2001; 79(10); 1787-801.
- [36] Oh M.H., So J.H., Yang S.M. Rheological evidence for the silica-mediated gelation of xanthan gum. *J. Colloid Interface Sci.* 1999; 216(2); 320-8.
- [37] Rochefort W.E., Middleman S. Rheology of Xanthan Gum: Salt, Temperature, and Strain Effects in Oscillatory and Steady Shear Experiments. *J. Rheol. (N. Y. N. Y)*. 1987; 31(4);

337-69.

Evaluación del transporte de las nanopartículas

Resumen

En este capítulo se estudió la movilidad de las nanopartículas estabilizadas, formando nanofluidos estabilizados y no estabilizados. Se construyeron arreglos experimentales que consisten en columnas rellenas con medio poroso (arena), por donde se hizo circular en sentido ascendente el nanofluido estudiado empleando una bomba peristáltica. Se estudió la capacidad de transporte de nanofluidos preparados mediante método *pre-síntesis* (comerciales), mediante *post-síntesis*, o sin estabilizar. Se emplearon arreglos a escala laboratorio y piloto, cuyos lechos fueron previamente caracterizados mediante curvas de ruptura de trazador (NaCl). Estas curvas además se modelaron empleando un *software* específico (MNM 2021). Para las nanopartículas estabilizadas *pre-síntesis* se encontró una movilidad moderada, y se estudiaron los perfiles de retención en el lecho. Para las nanopartículas estabilizadas *post-síntesis*, se encontró una movilidad moderada o alta, muy superior a la capacidad de transporte de las mismas nanopartículas sin estabilizar, que no lograron atravesar el lecho empacado. Para la escala piloto, se seleccionó un solo nanofluido que fue testeado y cuya movilidad resultó aceptable, pero poniendo en evidencia las dificultades del escalado. Esta curva obtenida se modeló también empleando el MNM 2021. Finalmente, se analizaron los posibles mecanismos de transporte. Estos estudios de transporte permitieron comprobar el incremento de la movilidad de las nanopartículas por estabilización con polielectrolitos.

4.1. Introducción

En el diseño de la aplicación *in situ* de nFe para remediación de aguas y suelo, es imprescindible considerar la movilidad de las NPs en el medio poroso (suelo), ya que resulta determinante del alcance de la remediación. Si las NPs se inyectan a baja presión, logrando la permeabilidad de las mismas en el medio, puede alcanzarse una distribución homogénea alrededor del punto de inyección [1]. Comprender y predecir los mecanismos de transporte actuantes, a

través de un modelo, como se explicó en el Capítulo 1, permite estimar la distancia que pueden recorrer las NPs y su potencial distribución en el medio poroso [1].

Para poder encontrar un modelo de transporte es necesario, en un principio, realizar experimentos que permitan estudiar la movilidad en un medio poroso. En este capítulo se buscó comparar la capacidad de transporte de distintos NFs, estudiar el escalado del experimento de movilidad y realizar un modelado preliminar, con el fin de identificar los mecanismos de transporte e interacción principales entre NPs y medio. El capítulo se desarrolló describiendo primero el trabajo con el arreglo experimental #1, que sirvió para aprender a trabajar con estos sistemas y poner a punto la metodología de estudio del transporte (en el que se evaluó la movilidad de NFs estables comerciales) y, luego, con el estudio del arreglo experimental #2. La estructura de los resultados mostrados en el capítulo se sintetiza en el siguiente diagrama de flujo.

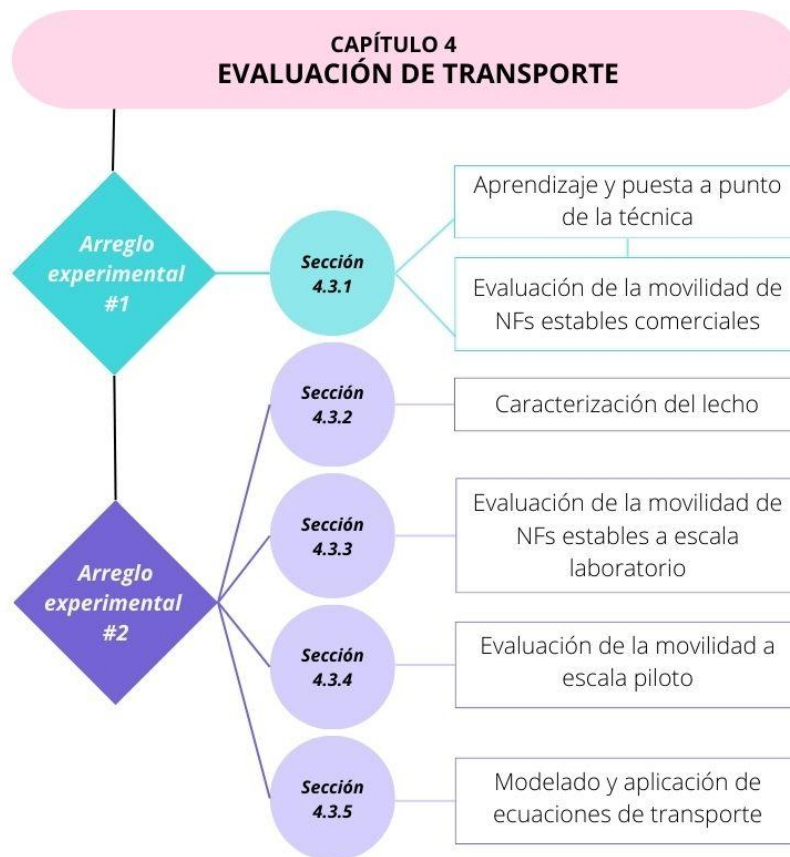


Figura 4.1. Diagrama de flujo de los resultados presentados en el capítulo.

4.2. Materiales y métodos

4.2.1. Nanofluidos estudiados

Las NPs comerciales que se emplearon para la estabilización *post-síntesis* fueron provistas por la empresa NANO IRON s.r.o., a saber: NANOFEER 25 (N25), NANOFEER STAR (NSTAR) (ambas descritas en el Capítulo 2), y las NPs comerciales estabilizadas (mediante métodos *pre-síntesis*) NANOFEER 25S (N25S) y dos tipos de NANOFEER 25DS (N25DS#1 y N25DS#2).

Las N25S consisten en nFe modificadas superficialmente mediante un compuesto orgánico biodegradable basado en PAA, diseñado especialmente para remediación de agua subterránea *in situ*. Por su parte, las N25DS se encuentran recubiertas por estructuras inorgánicas de base sulfurada, FeS y Na₂S respectivamente. Ambos tipos de NPs, fueron provistas como suspensión acuosa concentrada con 250 g L⁻¹ de Fe(total).

A escala laboratorio, se estudiaron los nanofluidos resumidos en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Nanofluidos estudiados a escala laboratorio.

Nanofluido	Estabilizante	[Estabilizante] (g L ⁻¹)	Nanopartícula	[Fe(total)] (g L ⁻¹)
N25S	PAA*	ND	N25S (nFe)	1,6
N25DS (#1)	FeS*	ND	N25DS (S-nFe)	1,6
N25DS (#2)	Na ₂ S*	ND	N25DS (S-nFe)	1,6
b-N25	-	-	N25 (nFe)	1
CMC10-N25	CMC	10	N25 (nFe)	1
GX5-N25	GX	5	N25 (nFe)	1
b-NSTAR	-	-	NSTAR (nFe)	1
CMC10-NSTAR	CMC	10	NSTAR (nFe)	1
GX5-NSTAR	GX	5	NSTAR (nFe)	1

*Estabilizantes ya incorporados en las nanopartículas comerciales.

ND = no disponible

Por su parte, los ensayos a escala piloto se llevaron a cabo únicamente con suspensiones de [Fe(total)] = 0,5 g L⁻¹ y [CMC] = 5 g L⁻¹ (CMC5-0,5NSTAR). La elección de las concentraciones empleadas en planta piloto estuvo condicionada a los mayores volúmenes de suspensión requeridos para los ensayos, la disponibilidad de nanopartículas y estabilizantes y su respectivo costo.

La preparación de los distintos nanofluidos se realizó de acuerdo con los procedimientos descriptos en el Capítulo 2.

4.2.2. Arreglos experimentales

Dado que al momento de iniciar el trabajo de tesis en el grupo de investigación (DQRA) no se tenía experiencia en experimentos de evaluación de la movilidad de NPs o NFs, la tesista llevó a cabo una estadía de investigación en el laboratorio del equipo Nanomateriales para Remediación, del Instituto de Nanomateriales, Tecnología Avanzada e Innovación, Universidad Técnica de Liberec (República Checa), bajo la supervisión del Prof. Dr. Ing. Miroslav Černík y el Dr. Ing. Jaroslav Nosek, expertos en movilidad de nanofluidos. Durante esta estadía, se empleó un primer arreglo experimental (#1), que luego fue reproducido, adaptado y optimizado en el laboratorio de la DQRA dando lugar a un segundo arreglo experimental (#2). Para los experimentos a escala piloto se empleó también un arreglo experimental equivalente al arreglo #2 pero de mayores dimensiones.¹ A continuación, se describen los detalles de los arreglos experimentales empleados, y en la Tabla 4.2 se resumen las dimensiones y condiciones experimentales.

El arreglo experimental #1 se esquematiza en la Figura 4.2(a). Las columnas empleadas fueron de vidrio de 2 cm de diámetro y 25 cm de largo que contaron en sus extremos con tapones de goma, por los que se conectaron las mangueras de carga y descarga de la columna. La parte inferior de cada columna contó con un filtro de grava de aproximadamente 2 cm de alto sobre el cual se armó el lecho de la columna con arena común hasta alcanzar una altura de lecho de 20 cm. En la entrada de la columna se conectó una válvula de tres vías, por donde se ingresaron el nanofluido de hierro (muestra) y agua simultáneamente, empleando sendas bombas peristálticas. La muestra se mantuvo constantemente bajo agitación empleando un agitador de paleta mecánica vertical. A la salida de la columna se colectaron fracciones de 100 mL de efluente a intervalos de tiempo estipulados.

En la Figura 4.2(b) se esquematiza el arreglo experimental #2. Para los experimentos a escala laboratorio, se emplearon columnas de vidrio de 1 cm de diámetro y 25 cm de largo. Las columnas contaron en sus extremos con conexiones roscadas, que se acoplaron a las mangueras de carga y descarga. En la parte inferior, se colocó un filtro de lana de vidrio de aproximadamente 1 cm de alto sobre el cual, se armó por encima un lecho formado por arena común de 18 cm de altura y se colocó un segundo filtro de lana de vidrio. En la entrada de la columna se conectó una

¹ Los experimentos realizados a escala piloto fueron llevados a cabo en la planta piloto del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Buenos Aires (UTN-FRBA).

válvula de tres vías por donde se ingresó el nanofluido, empleando una bomba peristáltica. La agitación se mantuvo de igual forma que en arreglo experimental #1. A la salida de la columna se colectaron fracciones de 15 mL de efluente a distintos tiempos.

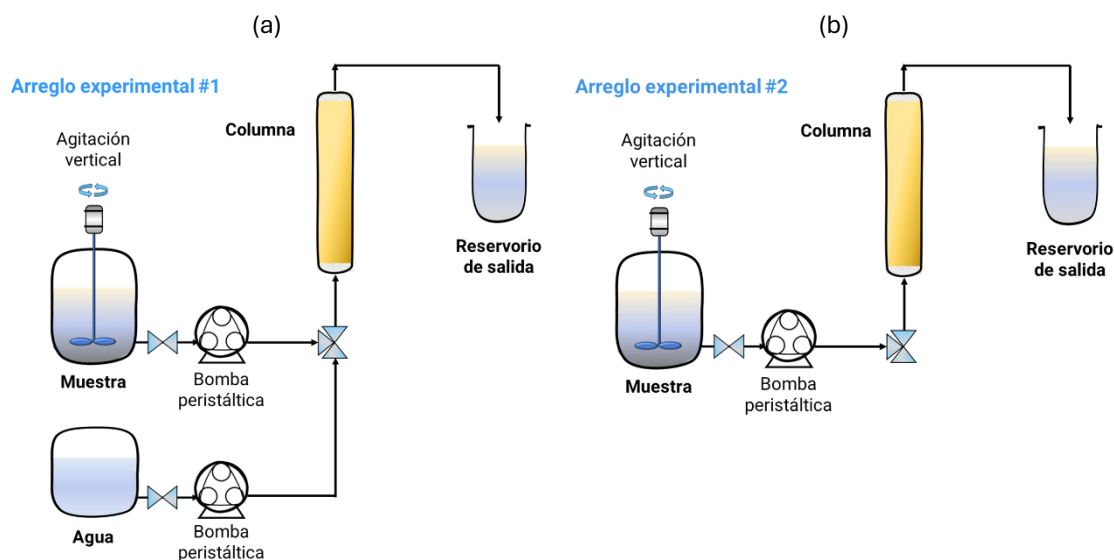


Figura 4.2. Esquema de (a) primer arreglo experimental (#1) y (b) segundo arreglo experimental (#2), empleados para evaluación de movilidad de los nanofluidos.

Tabla 4.2. Comparación de las dimensiones y condiciones experimentales empleadas con los arreglos experimentales #1 y #2 (escala laboratorio y piloto).

Arreglo experimental	#1	#2	#2
Escala	Escala laboratorio	Escala laboratorio	Escala piloto
[Fe] en el reservorio de la muestra	3 g L ⁻¹	1 g L ⁻¹	0,5 g L ⁻¹
[Fe] en la entrada de la columna	1,6 g L ⁻¹	1 g L ⁻¹	0,5 g L ⁻¹
Caudal de ingreso a la columna	6 mL min ⁻¹ (NF) 5 mL min ⁻¹ (agua)	12 mL min ⁻¹	30 mL min ⁻¹
Material de la columna, diámetro	Vidrio, 2 cm	Vidrio, 1 cm	Acrílico, 4 cm
Relleno de la columna, altura del lecho	Arena, 20 cm	Arena, 18 cm	Arena, 46 cm
Material de los filtros, altura	Grava, 2 cm	Lana de vidrio, 1 cm	Lana de vidrio + grava, 2 cm
Capacidad del reservorio de salida (toma de muestra)	100 mL	15 mL	15 mL

En el caso de los ensayos de movilidad realizados a escala piloto, se cambiaron las dimensiones de los elementos del arreglo experimental #2. La columna se construyó en acrílico y sus dimensiones fueron 50 cm de largo y 4 cm de diámetro interno. Para la preparación del relleno de la columna, se emplearon, a modo de filtro, lechos de 1 cm de grava y 1 cm de lana de vidrio tanto en la zona inmediatamente posterior a la entrada a la columna como la inmediatamente anterior a la salida de esta. Entre ambos filtros, se armó el lecho poroso de arena, de 46 cm de altura. La agitación se mantuvo de igual forma que en arreglo experimental #1.

4.2.3. Procedimientos empleados con el arreglo #1

4.2.3.1. Ensayos de movilidad de nanofluidos

En primer lugar, se realizaron ensayos de movilidad de los nanofluidos preparados a partir de nanopartículas estabilizadas mediante *pre-síntesis*: N25S, N25DS#1 (FeS) y N25DS#2 (Na₂S). Estos ensayos se realizaron empleando el arreglo #1 (Figura 4.2(a)), con el fin de estudiar el transporte de los nanofluidos, pero también como exploratorios de la técnica.

En estos ensayos, la muestra y el agua corriente se hicieron ingresar simultáneamente a una conexión tipo “T” ubicada justo antes de la entrada a la columna empleando sendas bombas peristálticas. El NF se hizo ingresar con un caudal de 6 mL min⁻¹ y el agua con uno de 5 mL min⁻¹. A la salida de la columna de colectaron fracciones de 100 mL de efluente. A cada fracción se le determinaron los parámetros fisicoquímicos (pH, potencial redox y conductividad) y se determinó la concentración de Fe(total) por ICP-MS (ver sección 4.2.3.3).

Una vez finalizado el experimento, la columna se congeló por 24 horas, luego se fraccionó y se analizó la concentración de hierro por ICP-MS en cada una de las fracciones para determinar la distribución del Fe a lo largo de la columna. Previamente a la determinación por ICP-MS debió realizarse la digestión ácida de la arena (según se describe en la sección 4.2.3.3). Los resultados de Fe retenido se graficaron en función de la distancia al ingreso de la columna.

Con las concentraciones de Fe obtenidas a la salida de la columna, normalizadas por la concentración de entrada, se construyeron las curvas de ruptura. Estas se graficaron en función del número de volúmenes de poro (*NVP*), calculados según la siguiente ecuación:

$$NVP = \frac{V}{V_p} = \frac{V}{\varepsilon \cdot V_{col}} \quad (4.1)$$

donde *V* es el volumen de muestra alimentado y *V_p* el volumen de poro de la columna. Este último se calculó a partir del producto entre la porosidad experimental ε y el volumen de lecho, *V_{col}*.

También se graficaron las curvas de pH, potencial rédox (ORP) y conductividad en función del *NVP*.

4.2.3.2. Determinación de la porosidad experimental

La porosidad experimental, ε , del medio empleado como relleno en las columnas se determinó según la siguiente ecuación:

$$\varepsilon = \frac{V_{agua}}{V_{col}} = \frac{m_{agua} / \rho_{agua}}{\pi \cdot r_{col}^2 \cdot h_{col}} \quad (4.2)$$

donde V_{agua} es el volumen de agua retenida en la columna y V_{col} es el volumen total de la columna ocupado por el lecho (de radio r_{col} y altura h_{col}). La masa de agua retenida (m_{agua}) se determinó por diferencia de peso entre el relleno húmedo de la columna (arena + agua) y el relleno seco (arena), luego de secar en estufa.

4.2.3.3. Determinación de la concentración de hierro por ICP-MS

La concentración de Fe(total) en las muestras obtenidas con el arreglo experimental #1 se determinó por ICP-MS (Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente). Las muestras líquidas se prepararon mezclando 5 mL de muestra con 10 mL de HCl 35%, 2,5 mL de H₂O₂ 30% y 50 mL de agua Milli-Q. A las muestras sólidas se les agregaron 20 mL de HCl 35%, 5 mL de H₂O₂ 30% y 100 mL de agua Milli-Q (digestión ácida). El HCl fue provisto por Lach:ner y el H₂O₂ por Pento.

4.2.4. Procedimientos empleados con el arreglo #2

4.2.4.1. Preparación y caracterización del lecho poroso

Para preparar el lecho, se empleó arena previamente tratada mediante sucesivos lavados con agua corriente, H₂O₂ y agua Milli-Q y, finalmente, secada en estufa a 150 °C.

4.2.4.1.1. Determinación de la conductividad hidráulica

Se determinó la conductividad hidráulica, K , del relleno de la columna por el método de carga variable (*falling head*). Se dejó drenar un líquido desde una bureta hacia la columna rellena y se midió el tiempo ($t = t_2 - t_1$) requerido para llevar la línea de líquido desde una altura H_1 a una altura H_2 (esquema mostrado en la Figura 4.3). El valor de K se calculó empleando la ley de Darcy, según la ecuación (4.3):

$$\ln \frac{H_1}{H_2} = \frac{K \cdot A}{L \cdot a} t \quad (4.3)$$

donde A es el área transversal de la columna que contiene el lecho, a el área transversal desde donde se drena el líquido y L la altura del lecho.

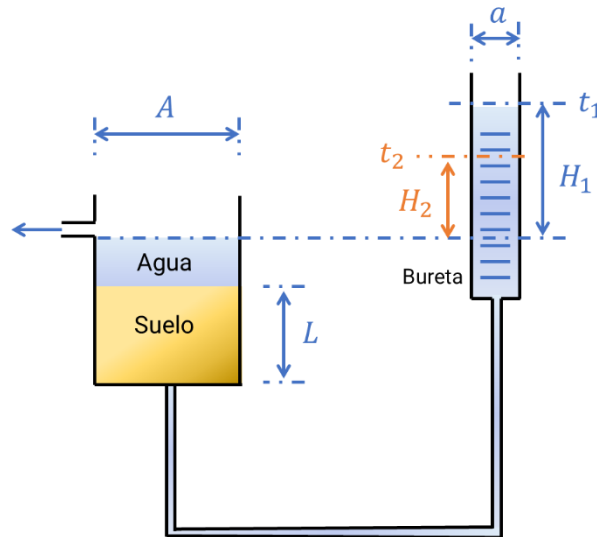


Figura 4.3. Esquema del arreglo experimental empleado para determinar la conductividad hidráulica del relleno de la columna.

4.2.4.1.2. Determinación de la porosidad experimental

La porosidad experimental, ε , del medio empleado como relleno en las columnas se determinó siguiendo el mismo método descrito en la sección 4.2.3.2.

4.2.4.1.3. Determinación de la porosidad del medio por modelado de la movilidad del trazador

En primer lugar, se evaluó la movilidad de un trazador en la columna rellena. En los ensayos de laboratorio se empleó como trazador una solución de NaCl (Biopack) de concentración $0,4 \text{ g L}^{-1}$, preparada con agua de calidad Milli-Q (resistividad $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$), obtenida con el equipo purificador de agua OSMOION (APEMA S.R.L.). Para los ensayos en escala piloto se empleó como trazador una solución de 15 g L^{-1} de sal de mesa (NaCl, Celusal), preparada con agua corriente (conductividad = $250 \text{ }\mu\text{S cm}^{-1}$).

El trazador se hizo circular a través de las columnas con flujo ascendente. La concentración de NaCl en las muestras tomadas a la salida de la columna fue determinada midiendo la conductividad de la solución, como se describe en la sección 4.2.4.3.1. Finalmente, la columna se lavó con agua para eluir el material retenido. Se empleó agua calidad Milli-Q en laboratorio o agua corriente en planta piloto, determinando la conductividad de las muestras de

salida. Con los datos obtenidos se construyeron las curvas de ruptura del trazador. Los experimentos se realizaron por duplicado, y los resultados se promediaron.

Para modelar el lecho poroso se ajustó la curva de trazador empleando el programa *Micro- and Nanoparticle transport, filtration and clogging Model – Suite* (MNMs) 2021 [2] que, contando con datos experimentales de concentración de trazador vs. tiempo, permite iterar para encontrar valores de la porosidad y dispersividad del medio poroso. Los parámetros de modelado empleados en el programa se muestran en el Anexo II.

Para tomar como referencia, se calculó la porosidad teórica del lecho (ε_{teor}) empleado en cada experimento como:

$$\varepsilon_{teor} = 1 - \frac{V_{arena}}{V_{col}} = 1 - \frac{m_{arena}}{\rho_{teor\ arena} \cdot V_{col}} \quad (4.4)$$

donde V_{arena} es el volumen de arena calculado como la masa (m_{arena}) sobre la densidad teórica de la arena ($\rho_{teor\ arena} = 2650 \text{ kg m}^{-3}$). Este cálculo difirió en todos los casos en menos del 10% respecto del valor de porosidad ε calculada experimentalmente (sección 4.2.4.1.2).

4.2.4.2. Evaluación de la movilidad

Para determinar la capacidad de transporte de las nanopartículas que conforman los nanofluidos estudiados, se realizaron ensayos de transporte en columna rellena de medio poroso, empleando el arreglo experimental #2 (Figura 4.2(b)) a escalas laboratorio y piloto.

A escala laboratorio, el nanofluido se ingresó por el fondo de la columna, empleando una bomba peristáltica. A la salida de la columna de colectaron fracciones de 15 mL de efluente. En cada fracción se determinaron los parámetros fisicoquímicos (pH y conductividad) y se determinó la turbidez, como medida de la concentración de nanopartículas (ver sección 4.2.4.3.2). Luego de alcanzar una concentración estacionaria a la salida de la columna, se hizo circular agua Milli-Q a través de ella, registrándose la elución del material de hierro retenido en la columna.

Para el estudio de la movilidad de las NPs estabilizadas a escala piloto, el caudal de flujo fue de 30 mL min^{-1} , y también se realizaron los experimentos en dos etapas, como se describió a escala laboratorio.

En ambos casos, se graficaron las curvas de ruptura con la concentración normalizada vs. el *NVP*, calculados según la ecuación (4.1). Dada la dificultad de trabajar con NFs y las complicaciones de arreglo experimental derivadas del aumento en la caída de presión a lo largo de la columna [3], las curvas no se realizaron por duplicado, sino que se priorizó estudiar la mayor cantidad de NFs posible para poder comparar su movilidad. Los valores de pH y conductividad

se analizaron complementariamente con las curvas de ruptura, pero las gráficas no se muestran. Finalmente, la curva obtenida a escala piloto se modeló empleando MNMs 2021, según se resume en el Anexo II.

4.2.4.3. Determinaciones analíticas

4.2.4.3.1. Determinación de la concentración de trazador

Se empleó NaCl como trazador para evaluar el tiempo de retención característico de la columna. La concentración de NaCl a la salida de la columna fue determinada midiendo la conductividad de la solución, mediante un conductivímetro (Hach®, SensION). Para calibrar el método, se prepararon soluciones de distintas concentraciones de NaCl y se determinó la conductividad de cada una. La Figura 4.4 muestra los valores de conductividad vs. concentración de NaCl, que se ajustaron mediante una regresión lineal ($R^2 = 0,9997$).

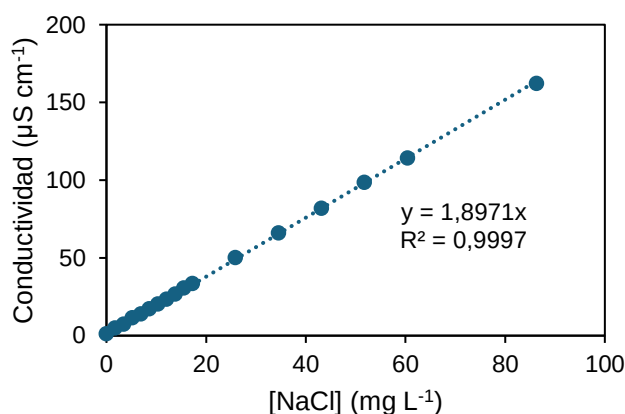


Figura 4.4. Curva de calibración para las mediciones de conductividad vs. concentración de NaCl.

4.2.4.3.2. Determinación de la concentración nFe por medidas de turbidez

Para determinar la concentración de Fe(total) en las muestras obtenidas con el arreglo experimental #2, se estudió la relación entre la turbidez de la muestra y el contenido de nFe. Para determinar la turbidez de las muestras, se colocaron 15 mL de la suspensión en una celda del turbidímetro portátil (Hach®). Se verificó previamente la correlación de esta medición mediante una curva de calibración de turbidez vs. concentración de Fe(total). Se determinó 0,35 g L⁻¹ Fe(total) como límite para el uso de la técnica ya que valores superiores de concentración resultan en suspensiones muy opacas. En estos casos se realizaron diluciones para poder determinar los valores correspondientes.

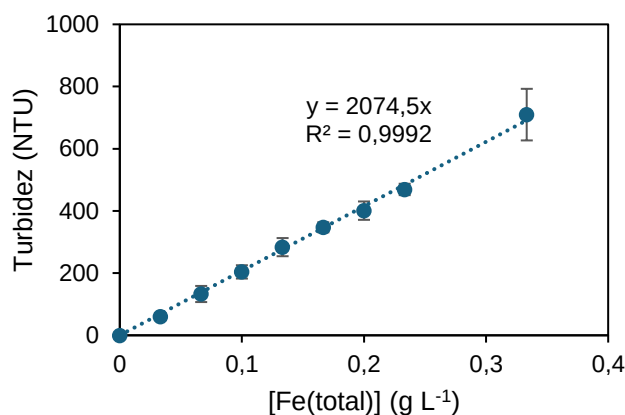


Figura 4.5. Curva de calibración para las mediciones de turbidez vs. concentración de Fe(total).

4.3. Resultados y discusión

4.3.1. Movilidad de nanofluidos *pre-síntesis* – arreglo #1

Se estudió la movilidad de NPs comerciales (N25S y dos tipos de N25DS) estabilizadas por enfoque *pre-síntesis*, empleando el arreglo experimental #1 (Figura 4.2). Según se observó experimentalmente, las NPs llegaron a la parte superior de la columna dentro de los primeros 17 minutos y, luego de una hora, la columna quedó completamente negra, indicando claramente que las NPs habían sido transportadas a través de toda la extensión del lecho. En la Figura 4.6(a) se graficaron los perfiles de concentración normalizada ($[\text{Fe}(\text{total})]_{\text{salida}}/[\text{Fe}(\text{total})]_{\text{entrada}}$) a la salida de la columna para los tres NFs. En primer lugar, se observa que la pendiente de las tres curvas resulta muy suave en comparación con la curva tipo “escalón” que se obtiene para un trazador, incluso con un valor de dispersividad grande. Para comparar con una curva de ruptura ideal, se simuló curvas de trazador empleando el programa MNMs 2021. Para simular las curvas de trazador se empleó el valor de la porosidad experimental (0,42) y se probaron tres valores para la dispersividad: 10^{-3} , 0,01 y 0,1 m, elegidos aleatoriamente para estudiar el cambio en la curva al cambiar el orden de magnitud de la dispersividad (el menor valor es del orden de los hallados en bibliografía [4,5]). La decisión de mantener la porosidad fija se fundamentó en la elección de graficar concentración de trazador normalizada en función del número de volúmenes de poro, independizando la posición de la curva del valor de la porosidad. La Figura 4.6(b) muestra el detalle de las curvas de trazador simuladas.

En la Figura 4.6(a) se observa que, si bien las curvas de los tres NFs tienen tendencias similares, N25DS#2 tiene una pendiente mayor al principio, pero luego de 30 volúmenes de poro la concentración de salida parece tender a estabilizarse en un 50% de la concentración de entrada. En cambio, las pendientes para las curvas de N25S y N25DS#1 son coincidentes al principio, y

luego ambos NFs se diferencian en valores menores al 20%. Los valores de la $[Fe(total)]$ de salida continuaron incrementándose hasta alcanzar casi el 70% de la concentración de entrada al final del experimento, indicando una buena capacidad de transporte, pero también la retención de una parte del material en la columna.

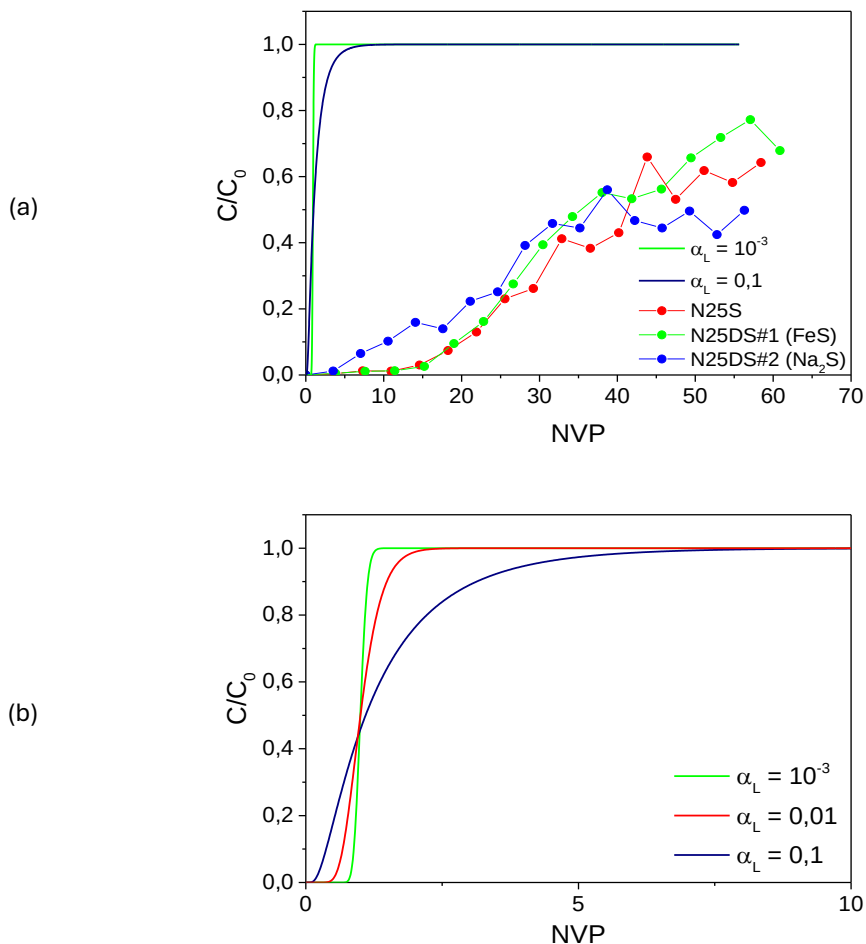


Figura 4.6. (a) Evolución de la $[Fe(total)]$ normalizada a la salida de la columna para N25S, N25DS#1 y N25DS#2. En todos los casos, la $[Fe(total)]$ en el ingreso es $1,6 \text{ g L}^{-1}$. Se agregaron las curvas de trazador simuladas con MNMs 2021. (b) Detalle de las curvas de trazador simuladas empleando distintos valores de dispersividad (indicados en metros).

Laumann y col. (2014) [6] estudiaron el transporte de N25S en columnas de 1 cm de diámetro, rellenas con lecho de arena, empleando una suspensión de $0,2 \text{ g L}^{-1}$, con una velocidad de inyección de $6 \times 10^{-4} \text{ m s}^{-1}$ (del orden de la empleada en el arreglo #1, igual a $5,8 \times 10^{-4} \text{ m s}^{-1}$). En el citado trabajo, observaron que la concentración normalizada alcanzó el valor de 0,5 rápidamente (2 VP), y se mantuvo constante durante 2 VP adicionales. Si bien la concentración normalizada alcanzada es similar a la obtenida en la Figura 4.6(a), la pendiente inicial de la curva de ruptura resultó mucho mayor. Para los resultados de esta tesis, la alta concentración empleada

en el arreglo #1 podría haber provocado un aumento en la obstrucción de poros cercanos al ingreso del NF, reduciendo la porosidad del medio, favoreciendo una disminución de la conductividad hidráulica y aumentando la caída de presión en la columna [7].

Luego de cada experimento, la columna se congeló a $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 24 h, se fraccionó y se analizó el contenido de hierro en cada fracción para obtener los perfiles mostrados en la Figura 4.7. Como se muestra en cada gráfico, los tres NFs quedaron retenidos en la columna en cantidades similares. Particularmente, se observó una mayor cantidad de hierro en el fondo de la columna (recorrido inicial de la columna) luego del experimento con N25DS#2 (Figura 4.7(c)), pero luego esta cantidad disminuyó significativamente, encontrándose las mismas cantidades de hierro en la parte superior de la columna para los tres experimentos (alrededor de 50 mg cm^{-1}). Esta tendencia en la retención de las nFe a lo largo de la columna podría sugerir la existencia de filtración física o *straining* (ver secciones 1.6.1 y 1.6.2.1): a medida que las NPs atraviesan los poros, quedan atrapadas en los puntos de contacto entre los distintos granos del medio poroso, dando lugar finalmente al bloqueo de los poros [8]. Este mecanismo de *straining* se da principalmente con la alimentación de altas concentraciones de NPs, que debido a la presencia de fuerzas magnéticas mayores, se agregan y precipitan con mayor velocidad [7].

Para evaluar la eficiencia de transporte y la retención del material, se realizó un balance de masa en cada uno de los sistemas, que se muestran en la Tabla 4.3. La masa de Fe en la alimentación, calculada como el volumen alimentado por la concentración de Fe(total) resultó en los tres casos 2560 mg. La masa de Fe a la salida de la columna se calculó multiplicando el área bajo la curva de ruptura de cada nanofluido por el volumen de poro y la concentración inicial. La masa de Fe retenida en la columna se calculó sumando las concentraciones obtenidas en cada porción, según las diluciones realizadas. Al sumar la masa de Fe a la salida de la columna y la retenida, en los casos de N25DS#1 y N25DS#2 se observó una diferencia menor al 10% (6,6 y 1,7%, respectivamente) respecto de la masa alimentada calculada teóricamente. Por el contrario, en el caso de N25S se calculó una pérdida del 25,6% de la masa (entre la cantidad supuestamente alimentada y la efectivamente ingresada a la columna). Esto puede explicarse suponiendo una sedimentación importante en el reservorio del NF o en las mangueras de ingreso provocando una inhomogeneidad en la suspensión, lo que permite pensar que la estabilización de las NPs no resultó eficiente.

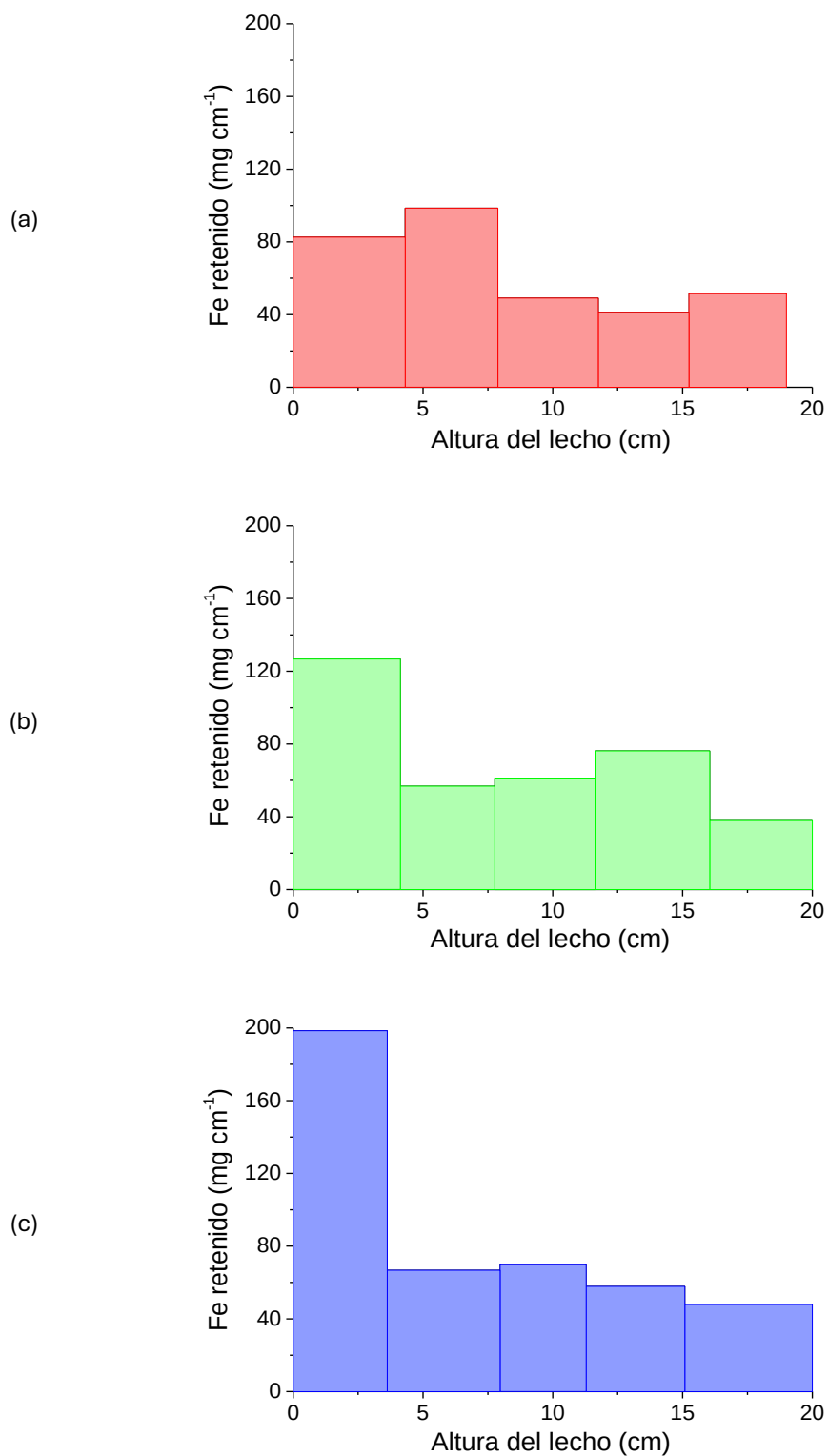


Figura 4.7. Perfiles de concentración de hierro retenido por cm de relleno (expresado en mg Fe cm⁻¹) a lo largo de la columna al finalizar el experimento, para: (a) N25S, (b) N25DS#1, y (c) N25DS#2.

Capítulo 4 – Evaluación del transporte de las nanopartículas

Tabla 4.3. Balance de masa en los sistemas de evaluación de transporte de N25, N25DS#1 y N25DS#2.

	N25S	N25DS#1 (FeS)	N25DS#2 (Na₂S)
Masa total de Fe colectada a la salida (mg)	802,09	949,32	821,99
Masa total retenida en el lecho (mg)	1235,58	1452,90	1696,00
Masa total de Fe determinada (mg)	2037,67	2402,22	2517,99
% Masa retenida (sobre la masa total determinada)	60,6	60,5	67,4

Por otro lado, si se calcula la proporción de masa de Fe retenida en la columna, respecto de la masa total determinada, se observa que en los tres sistemas se obtuvieron porcentajes similares: 60,6; 60,5 y 67,4%, siendo este último (correspondiente a N25DS#2) el que indica una mayor retención del material y, por lo tanto, una capacidad de transporte levemente menor (coincidente con lo observado en las curvas de ruptura).

La Figura 4.8 resume pH, potencial redox y conductividad de las muestras para los tres experimentos. Para las 3 variables se observaron marcadas similitudes entre los experimentos con N25S y N25DS#1, mientras que N25DS#2 presentó distintas tendencias. En la Figura 4.8(a), se observó una disminución progresiva del ORP coincidente con la detección de nFe en la salida de la columna. Dado que la relación entre ORP y concentración de nFe no es lineal, este parámetro es un indicador indirecto que puede complementar las otras mediciones realizadas [9]. La curva de N25DS#2 presentó un aumento del ORP luego de 30 VP (que coincide con el *plateau* observado en la Figura 4.6(a)), lo que podría indicar cambios en la estructura de las NPs (por ejemplo, la presencia de Fe(II) o de la introducción de oxígeno en la especiación del hierro) [10].

En la Figura 4.8(b) se observa que en los tres casos la conductividad se mantuvo prácticamente constante, lo que permite descartar un cambio en la concentración de iones en solución por disolución de las NPs. Por otro lado, los resultados obtenidos con N25DS#2 mostraron una mayor conductividad, probablemente debido a la temprana disolución de Na₂S. Respecto del pH (Figura 4.8(c)), se obtuvieron valores altos de hasta pH 9 para los dos primeros NFs y 10 para N25DS#2. A estos valores de pH, las nFe están cargadas negativamente (igual que la arena, que presenta alrededor de – 50 mV de carga superficial [11]), por lo que el depósito de las NPs sobre el medio se ve desfavorecido [6] otorgándoles cierto grado de movilidad.

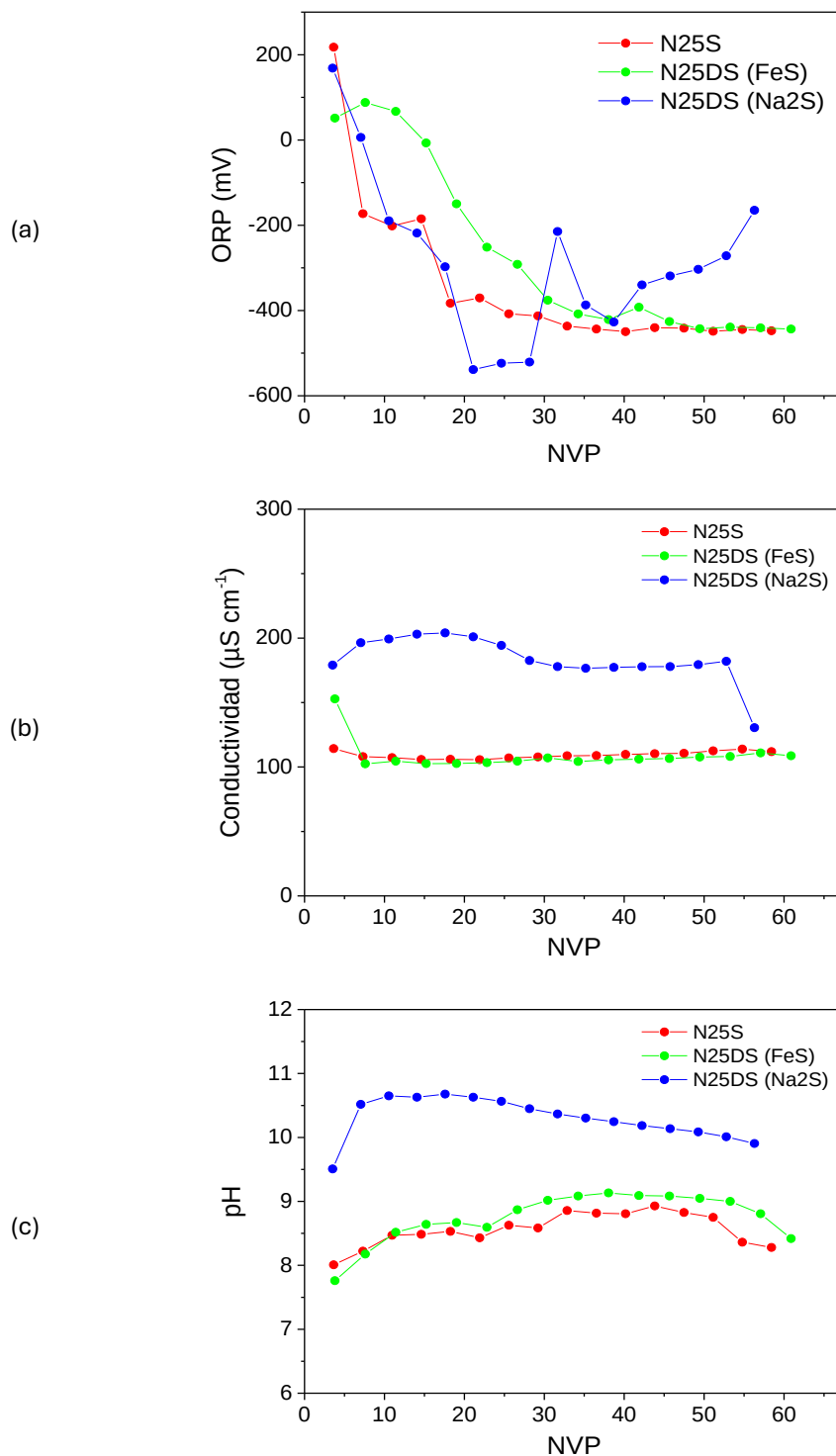


Figura 4.8. Evolución de parámetros fisicoquímicos a la salida de la columna, para experimentos con N25S, N25DS#1 y N25DS#2: (a) ORP, (b) conductividad y (c) pH.

4.3.2. Caracterización experimental del lecho – arreglo #2

Debido a la posibilidad de optimizar y reconstruir el arreglo experimental en base a lo aprendido a partir del primer arreglo, los distintos pasos de caracterización del lecho se llevaron a cabo empleando el arreglo #2.

4.3.2.1. Determinación de la conductividad hidráulica

Empleando el método de carga variable para determinar la conductividad hidráulica (K) del relleno de la columna. Se linealizó la ecuación de Darcy (Ecuación (4.3)) obteniendo la ecuación (4.5):

$$y = \ln \frac{H_1}{H_2} = \frac{K \cdot A}{L \cdot a} t = m x \quad (4.5)$$

Habiendo realizado determinaciones variando H_1 y H_2 , y registrándose el tiempo necesario en cada caso, se graficó $\ln H_1/H_2$ vs. tiempo, y se ajustaron los datos mediante una regresión lineal con buenos resultados ($R^2 = 0,99897$). La pendiente m obtenida resultó igual a $1,4263 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ (Figura 4.9). Sabiendo que $A = a$ por haberse usado columnas iguales, y que $L = 0,19 \text{ m}$, se puede despejar la siguiente ecuación:

$$m = \frac{K \cdot A}{L \cdot a} \Rightarrow K = m \cdot L \quad (4.6)$$

De modo que el valor de K determinado resultó igual a $2,71 \times 10^{-4} \text{ m s}^{-1}$. Este valor está en el orden de los reportados en bibliografía para arena común (de cuarzo), por ejemplo $6,1 \times 10^{-4} \text{ m s}^{-1}$ en He y col. (2009) [12] y $5,5 \times 10^{-4} \text{ m s}^{-1}$ en Mossa Hosseini y Tosco (2013) [5].

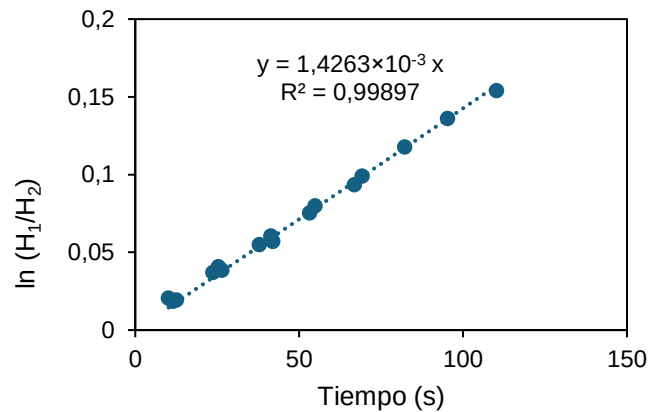


Figura 4.9. Determinación de la conductividad hidráulica (K) en el segundo arreglo experimental mediante linealización de la ley de Darcy (Ecuación (4.5)).

Con este valor de conductividad, se calculó la permeabilidad intrínseca del medio, k , necesaria para aplicar las ecuaciones de transporte y para calcular la velocidad de deformación en los poros, en la sección 4.3.5. A partir de los valores de viscosidad y densidad del agua a 20°C , la permeabilidad puede calcularse despejando de la siguiente forma:

$$K = \frac{k \cdot \rho \cdot g}{\eta} \Rightarrow k = 2,77 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \quad (4.7)$$

4.3.2.2. Modelado de la curva del trazador

Se obtuvieron las curvas de ruptura del trazador a escalas laboratorio y piloto según se detalló en la sección 4.2.4.1.3 y se estudiaron por modelado usando el programa MNMs 2021. En la Figura 4.10 se muestra la curva completa (alimentación + elución) y el mejor ajuste obtenido.

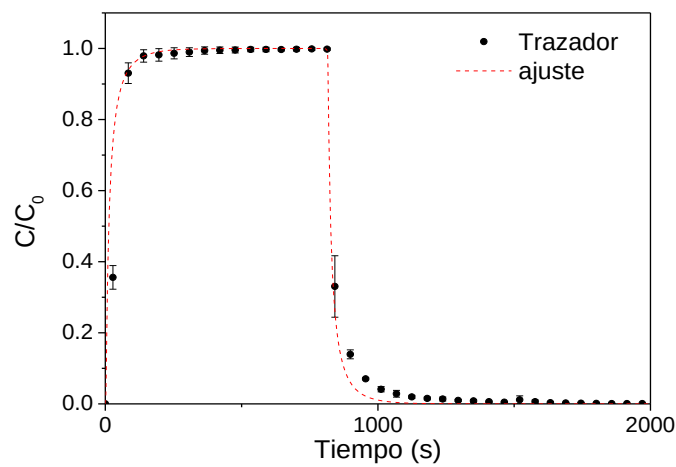


Figura 4.10. Ajuste de la curva obtenidas con el trazador empleando el arreglo experimental #2 a escala laboratorio.

La porosidad teórica obtenida fue 0,329, calculada según la ecuación (4.4). Dado que el valor teórico resulta confiable, se buscó obtener un valor de porosidad que no difiera en más de un 10% del valor teórico. Dejando ambos parámetros con variación libre, se obtuvieron valores de 0,2665 m para la dispersividad y de 0,4641 para la porosidad (40% de error respecto de teórica), con $R^2 = 0,9854$. En cambio, dejando fija la porosidad en 0,329 se encontró una dispersividad de 0,1911 m y un $R^2 = 0,98415$. En ambos casos, la dispersividad obtenida fue mayor a las observadas en bibliografía ($5,7 \times 10^{-3}$ m [5], 2×10^{-3} m [4]). Se probaron otras condiciones de modelado, sobre las distintas curvas obtenidas, incluso sólo sobre la curva de alimentación, pero en ningún caso se encontraron mejores ajustes, y los parámetros obtenidos en cada caso resultaron muy distintos entre las diferentes corridas.

A escala piloto, se modeló también la curva completa (Figura 4.11). La porosidad teórica resultó igual a 0,36. Se obtuvo un ajuste muy bueno ($R^2 = 0,99937$), con $3,5 \times 10^{-3}$ m de dispersividad y 0,3866 de porosidad (error respecto de la porosidad teórica = 7,4%). Ambos están en el rango de los valores obtenidos en trabajos similares [5,6,12].

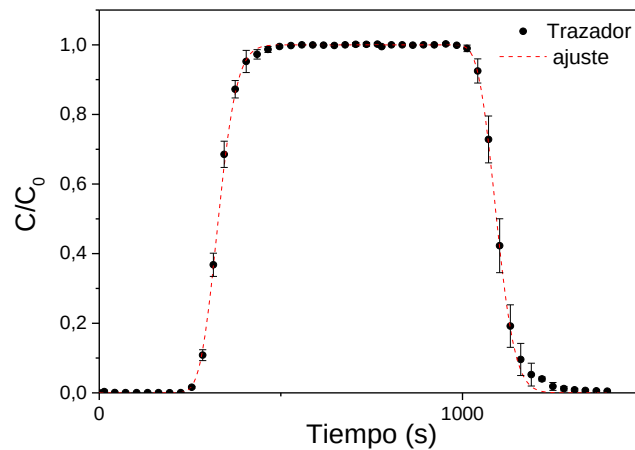


Figura 4.11. Ajuste de la curva obtenidas con el trazador empleando el arreglo experimental #2 a escala piloto.

Se modelaron también las curvas de alimentación, de elución y completa (alimentación + elución) de los dos experimentos por separado, y se obtuvieron porosidades entre 0,3737 y 0,3962 y dispersividad entre 0,0029 y 0,004 m. El error máximo obtenido en el modelado de la porosidad respecto de la teórica fue de 10,2%.

Los cálculos de la porosidad usando diversos métodos se resumen en la Tabla 4.4. Como puede observarse, en escala laboratorio se obtuvo buena concordancia entre la porosidad experimental y la teórica, siendo la modelada la que presentó mayores desviaciones. En cambio, como se mencionó, en escala piloto los resultados fueron más homogéneos.

Tabla 4.4. Comparación de la porosidad obtenida mediante los distintos métodos, a ambas escalas estudiadas.

Escala	Porosidad experimental	Porosidad teórica	Porosidad modelada
Laboratorio	0,32-0,36	0,31-0,35	0,329-0,464
Piloto	-	0,36	0,374-0,396

Dada la dispersión de resultados y la imposibilidad de ajustar con mejores valores de R^2 en escala laboratorio, sobre todo debido a la falta de puntos muestreados en la pendiente inicial de la curva de ruptura, estos resultados no resultan confiables. En cambio, los resultados obtenidos en escala piloto indican claramente que los puntos experimentales obtenidos permiten delinear con mayor precisión el comportamiento de transporte del trazador en el primer período de tiempo, en el que la curva sube rápidamente, y dejan en evidencia la necesidad de contar con más datos en la pendiente inicial de la curva de ruptura.

4.3.3. Resultados nanofluidos *post*-síntesis a escala laboratorio – arreglo #2

4.3.3.1. Estudio de la movilidad de NANOFE 25 (N25)

Para los estudios de movilidad de N25, ya sea estabilizado con CMC (CMC10-N25), con GX (GX5-N25) o sin estabilizar (b-N25), se empleó el arreglo experimental #2 (Figura 4.2(b)). En todos los casos la concentración de hierro del NF de entrada, $[\text{Fe}(\text{total})]_0$, fue igual a 1 g L^{-1} . En primer lugar, se hicieron circular por la columna 900 mL de b-N25, y se observó que las NPs ascendían por la columna muy lentamente. En la Figura 4.12 se graficó la concentración de Fe(total) a la salida de la columna normalizada para el experimento. Durante la alimentación del NF (Figura 4.12(a)) se observó que, al pasar los primeros 700 mL de NF (aproximadamente 160 volúmenes de poro), la concentración de salida se mantuvo prácticamente sin variaciones (menor al 1% de la concentración de entrada). Se pasaron 200 mL más de NF, observándose incrementos aleatorios de la concentración, todos menores al 10% de la concentración de entrada. A continuación, se lavó la columna con agua Milli-Q (Figura 4.12(b)), lo que provocó que saliera una primera muestra con concentración mayor (cerca de $0,15 \text{ g L}^{-1}$) y luego la concentración de salida disminuyó rápidamente hasta hacerse nuevamente menor al 1% de la concentración de alimentación. Al finalizar el experimento, la columna aún tenía hierro retenido en el lecho evidenciando muy malas propiedades de transporte (no se analizó la cantidad retenida).

Las N25 se estabilizaron en primer lugar con CMC siguiendo el procedimiento descrito en la sección 4.2.4.2. Inicialmente, se hizo circular el NF, observándose que rápidamente ascendía por la columna. A medida que las NPs llenaban la columna, se continuó tomando muestras hasta obtener dos valores iguales de turbidez consecutivos a la salida de la columna. Se encontró que rápidamente la concentración alcanzó el 40% de la concentración de entrada (luego de 6 volúmenes de poro), y se mantuvo un valor por encima del 30% hasta que dejó de pasarse NF. La disminución progresiva observada luego de la concentración máxima alcanzada podría deberse al fenómeno de maduración [5], que se describió en la sección 1.6.1, causando una disminución de la porosidad. Luego se lavó la columna con agua Milli-Q, y se registraron algunas muestras con alta concentración de Fe(total) a la salida, llegando a $2,4 \text{ g L}^{-1}$, y luego una disminución progresiva hasta alcanzar valores casi nulos (menores al 2%). La presencia del pico de alta concentración se debe probablemente al arrastre de las NPs retenidas en la columna, liberadas según la tercera forma descrita en la sección 1.6.2, al lavar la columna con un fluido de distinta fuerza iónica o distinto pH al NF [13,14]. Se observó que, al finalizar el experimento, no quedaba hierro retenido en la columna.

A continuación, las N25 se estabilizaron con GX y se estudió su movilidad siguiendo el procedimiento descrito en la sección 4.2.4.2. De forma similar al experimento anterior, al hacer circular el NF, se observó un ascenso rápido de las NPs por la columna. Luego de 6 volúmenes

de poro se obtuvo una concentración de 64% respecto de la ingresada, y se mantuvo en un *plateau* descendente, con un pico de 70%, pero disminuyendo hasta 50%, durante el tiempo que se pasó el NF. A continuación, se lavó la columna con agua Milli-Q, y se registraron algunas muestras con alta concentración de hierro a la salida, al igual que en el experimento anterior, llegando a 3,5 g L⁻¹, y luego una disminución progresiva hasta alcanzar valores casi nulos. Se observó que, al finalizar el experimento, no quedaba hierro retenido en la columna.

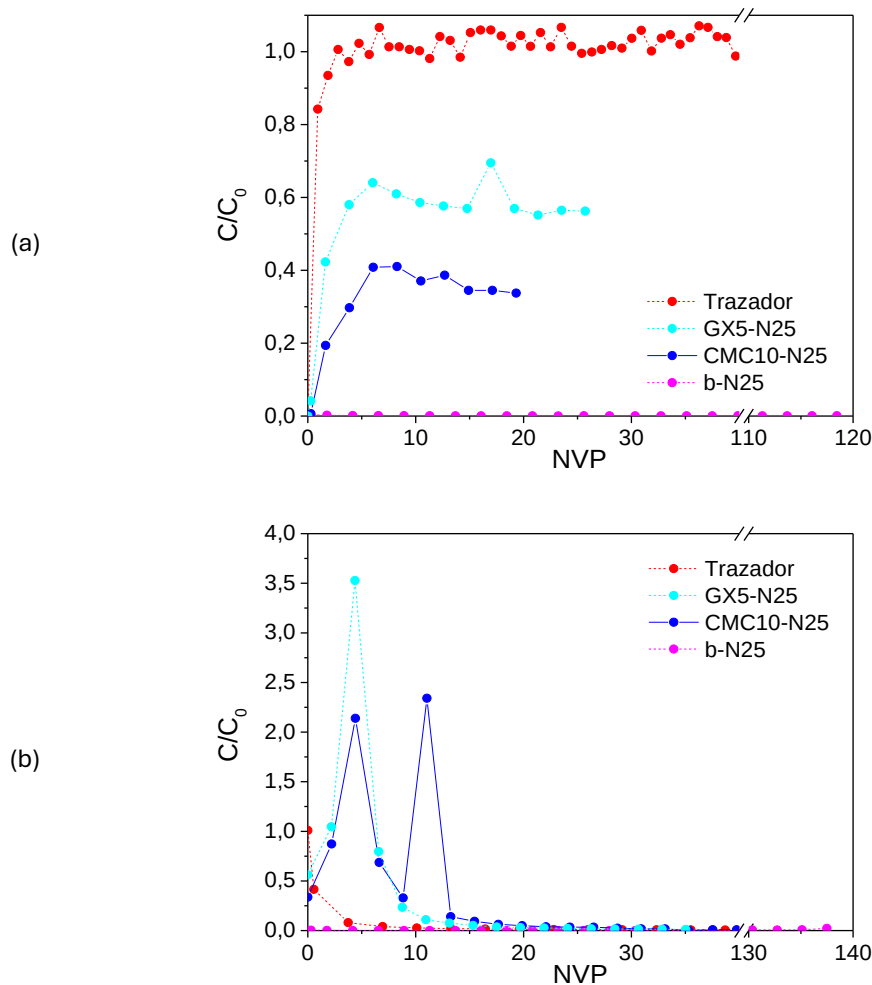


Figura 4.12. Curvas de ruptura en función del *NVP* obtenidas para b-N25, CMC10-N25 y GX5-N25 en comparación con el trazador: (a) alimentación continua de muestra y (b) elución del material retenido en la columna.

Las mediciones de pH y conductividad complementaron lo observado en la Figura 4.12. Para b-N25, la conductividad varió aleatoriamente, mostrando una tendencia ascendente, aunque no importante, ya que no superó los 40 $\mu\text{S cm}^{-1}$ y el pH aumentó levemente, menos de una unidad. En cambio, para GX5-N25, la conductividad acompañó la tendencia de la concentración, alcanzando valores entre 300 y 500 $\mu\text{S cm}^{-1}$ cuando la concentración aumentó, y luego

descendiendo abruptamente cuando la columna llegó a lavarse. El pH mostró una tendencia ascendente, variando entre 7 y 8,4. No se realizaron medidas de pH y conductividad en el experimento con CMC10-N25.

4.3.3.2. Estudio de la movilidad de NANO FER STAR (NSTAR)

Para los estudios de movilidad de NSTAR, ya sea estabilizado con CMC (CMC10-NSTAR), con GX (GX5-NSTAR) o sin estabilizar (b-NSTAR), se empleó el arreglo experimental #2 (Figura 4.2(b)). En todos los casos, la concentración de hierro del NF de entrada, $[Fe(total)]_0$, fue igual a 1 g L^{-1} .

A partir de lo mostrado en la Figura 4.13(a), puede observarse que cuando se utilizó una suspensión sin estabilizante (b-NSTAR), las nFe quedaron retenidas por completo en el lecho. Durante el experimento, se pudo observar cómo las mismas se fueron acumulando en la base de la columna durante el curso del ensayo, sin poder detectarse presencia de NPs en el flujo de salida. Cuando se alimentó la columna con agua con el objetivo de eluir las nFe retenidas, las muestras obtenidas a la salida de la columna mostraron concentraciones menores al 1% de la concentración de entrada (Figura 4.13(b)), es decir que, al finalizar el experimento, el 99,9% del material permaneció retenido en el lecho (calculado por balance de masa).

En contraposición, ambos NFs mostraron buena movilidad. Como se observa en la Figura 4.13(a), para estas curvas las NPs alcanzaron la salida de la columna en menos de 5 VP, aunque con pendientes iniciales menores que la del trazador (siendo la pendiente del trazador el límite de máxima movilidad). Para el caso de CMC10-NSTAR se observó un aumento rápido de la concentración hasta alcanzar el 80% de la concentración en el NF, y luego una caída constante de concentración. En el caso de GX5-NSTAR, se logró alcanzar la concentración de entrada (luego de 8 VP), lo que evidencia una mayor movilidad. En el caso de ambos NFs estabilizados, las NPs retenidas eluyeron por completo al alimentar la columna con agua en la etapa de lavado, como se muestra en la Figura 4.13(b). Se puede observar que la curva correspondiente a GX5-NSTAR es muy similar a la del trazador, mientras que para CMC10-NSTAR se observó un pico de alta concentración debido al arrastre de las NPs previamente retenidas en la columna.

En cuanto a las mediciones de conductividad, se observó que la conductividad aumentaba al evidenciarse NF a la salida de la columna (en los casos de NFs estabilizados). La conductividad observada para CMC10-NSTAR resultó mucho mayor que para GX5-NSTAR, probablemente debido a que la CMC es una sal sódica. En el caso del pH, se observó una mayor variación para CMC10-NSTAR, aunque la variación total fue menor a 2 unidades.

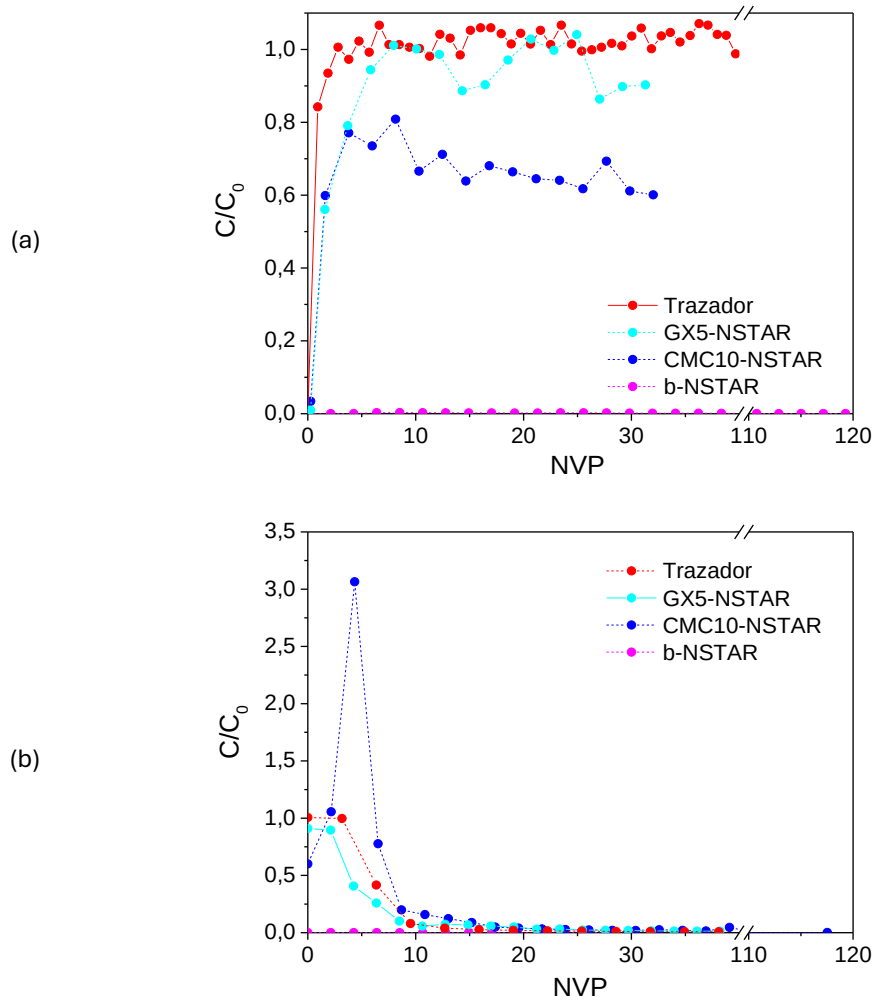


Figura 4.13. Curvas de ruptura en función del *NVP* obtenidas para b-NSTAR, CMC10-NSTAR y GX5-NSTAR en comparación con el trazador: (a) alimentación continua de muestra y (b) elución del material retenido en la columna.

4.3.3.3. Comparación de los NFs estudiados a escala laboratorio

A partir de lo mostrado en las Figuras 4.12 y 4.13, puede observarse que, al estudiar el comportamiento de los nanofluidos sin estabilizante (b-N25 y b-NSTAR), las NPs quedaron retenidas por completo en el lecho, acumulándose en la base de la columna, o avanzando una distancia limitada, sin poder detectarse presencia de NPs en el flujo de salida. Cuando se alimentó la columna con agua con el objetivo de lavar el lecho y eluir las NPs retenidas, se obtuvieron muestras a la salida de la columna con concentraciones menores al 1% de la concentración de entrada. Al finalizar el experimento, el 99% del material permaneció retenido en la columna. La poca movilidad obtenida en este tipo de ensayos con nFe sin estabilizar ha sido ampliamente reportada [15,16], por lo que los resultados obtenidos en este trabajo concuerdan con las hipótesis preliminares. Las interacciones entre las NPs, que llevan a la agregación y sedimentación, y entre

las NPs y el medio (como se describió en el Capítulo 1), hacen que las NPs se depositen irreversiblemente, mientras no cambien las condiciones fisicoquímicas [14].

En contraposición, los NFs estabilizados mostraron buena movilidad. Como se observa en las Figuras 4.12 y 4.13, para estas curvas las NPs alcanzaron la salida de la columna en menos de 2 *VP*, aunque con pendientes iniciales menores que la del trazador (siendo la pendiente del trazador el límite de máxima movilidad), esta diferencia en la pendiente podría explicarse por la menor viscosidad de la solución del trazador (un orden de magnitud menor) [12] o por un aumento de la dispersividad, probablemente debido a una reducción de la porosidad [8].

Para los casos de CMC10-N25, CMC10-NSTAR y GX5-N25, las curvas obtenidas resultaron similares. Entre los 5 y 10 *VP*, las curvas presentaron un máximo (0,4; 0,8 y 0,64, respectivamente) y luego se observó una caída relativamente constante de concentración, que podría deberse a una obstrucción parcial de los poros del lecho [17] y al fenómeno de maduración [14]. En el caso de GX5-NSTAR, se logró alcanzar la concentración de entrada (luego de 8 *VP*), lo que evidencia una mayor movilidad. En los ensayos con los NFs estables, las NPs retenidas eluyeron por completo al alimentar la columna con agua en la etapa de lavado, verificado por los balances de masa. Con excepción de la de GX5-NSTAR (que sigue la tendencia del trazador), las curvas de elución muestran picos de alta concentración, probablemente debido a que, al alimentar la columna con agua, la viscosidad disminuye abruptamente, y las NPs retenidas pueden “lavarse” más fácilmente. Además, puede considerarse el fenómeno de liberación de tercer tipo, al lavar la columna con un fluido de distinto pH y fuerza iónica, como se mencionó anteriormente [14]. Debido a esto, el lecho quedó completamente limpio luego de la fase de elución del material, en concordancia con otros resultados de bibliografía [15]. Este resultado representa una ventaja con miras a la aplicación en sitios contaminados, ya que permitiría suponer un mayor transporte para alcanzar mayores zonas de aplicación (se retomará la discusión en el Capítulo 7).

Los NFs estabilizados con GX mostraron mejor movilidad que los estabilizados con CMC para ambas NPs. Por un lado, ya se analizó en los capítulos anteriores que la GX permite estabilizar de modo más eficiente las NPs, debido a su estructura tipo gel, manteniendo por más tiempo las NPs desagregadas y sin sedimentación. Adicionalmente, podría considerarse que una mayor concentración de polímero libre, como en el caso de la CMC, conduciría a una progresiva obstrucción de los poros, dificultando el transporte de las NPs al disminuir la permeabilidad y produciendo un aumento en la caída de presión a lo largo de la columna [18]. Este aumento en la caída de presión se evidenció fuertemente al trabajar con CMC (con GX el efecto fue menor) a través de la disminución del caudal efectivo.

4.3.3.3.1. Nanofluidos estabilizados con CMC

El aumento de la capacidad de transporte luego de la estabilización de las nFe con CMC ha sido estudiado en la bibliografía bajo distintas condiciones, a escala laboratorio. En la Tabla 4.5 se resumieron los resultados de este trabajo, en comparación con los obtenidos de bibliografía en condiciones similares, empleando columnas de 20 cm de altura o menos. Como puede observarse, con NSTAR se obtuvo una concentración máxima de salida en el orden de los otros trabajos en los que las NPs fueron estabilizadas mediante *pre-síntesis*, sin embargo, se requirió una mayor cantidad de volumen de NF alimentado para alcanzarla (8 VPs vs. 3 o 4 VPs en bibliografía). Esto podría deberse a la mejor estabilización lograda mediante *pre-síntesis* [19].

Tabla 4.5. Comparación de movilidad de NFs con CMC.²

Ref.	Estabilización	NPs ^(a) , C ₀	CMC:Fe ^(b)	v ^(c) (m s ⁻¹)	Máxima C/C ₀ , ^(d) NVP
Este trabajo	<i>Post-síntesis</i>	N25, 1 g L ⁻¹	10	2,5 × 10 ⁻³	0,4 (6 VP)
		NSTAR, 1 g L ⁻¹			0,8 (8 VP)
He y col. (2009) [12]	<i>Pre-síntesis</i>	0,2 g L ⁻¹	No informa	1,2 × 10 ⁻⁴	0,9 (4 VP)
Raychoudhury y col. (2010) [4]	<i>Pre-síntesis</i>	0,5 g L ⁻¹	No informa	1 × 10 ⁻⁵	0,95 (3 VP)
		3 g L ⁻¹			0,95 (4 VP)
Li y Ghoshal (2015) [16]	<i>Post-síntesis</i>	nFe ^(e) , 1 g L ⁻¹	1	8,5 × 10 ⁻⁵	0,4 (3 VP)
Gong y col. (2020) [20]	<i>Pre-síntesis</i>	0,1 g L ⁻¹	3	3,8 × 10 ⁻⁴	0,85 (5 VP)
Kumar y col. (2017) [21]	<i>Post-síntesis</i>	nFe ^(f) , 1 g L ⁻¹	0,2	1,9 × 10 ⁻⁴	0,2 (1 VP)

^(a) NPs comerciales en los casos *post-síntesis*.

^(b) Relación másica CMC:Fe.

^(c) Velocidad de inyección.

^(d) Máxima concentración normalizada alcanzada durante la alimentación de NF, número de volúmenes de poro correspondientes a esa concentración.

^(e) 39,3% de Fe(0), Golder Associates, Canadá.

^(f) NPs en polvo provistas por NANO IRON, no aclaran si es NANO FER STAR o un producto diferente.

Con N25 se obtuvo una menor eficiencia en el transporte, del orden de la obtenida en el trabajo de Li y Ghoshal (2015) [16], en el que emplearon una menor velocidad de inyección y NPs con un bajo contenido de Fe(0), estabilizadas mediante *post-síntesis*. En función de lo

² En la columna de concentración máxima se empleó un color verde más intenso para mostrar los mejores resultados y naranja intenso para los peores resultados, con las gamas de colores para los resultados intermedios.

observado en el Capítulo 2 relativo a la estabilidad de ambos NFs, CMC10-NSTAR y CMC10-N25, y lo observado en cuanto a su capacidad de transporte, podría concluirse que la estabilización de NSTAR resultó más efectiva que la de N25.

Para poder comparar ambos resultados en detalle con el resto de los trabajos mostrados en la Tabla 4.5, se deben analizar las diferencias en las condiciones operativas: la velocidad de inyección empleada, la concentración inicial de nFe y la relación másica CMC:Fe. Otras condiciones no resumidas en la tabla, que influyen en los resultados, son la masa molar de la CMC empleada, el grado de sustitución de la CMC, y la fuerza iónica del medio. La comparación entre todos estos trabajos es dificultosa, por la variedad de condiciones, pero pueden analizarse por separado los efectos de cada uno.

Respecto de la velocidad de inyección, se observó en bibliografía que un aumento de velocidad favorece una mayor concentración de NPs a la salida de la columna, debido a que existen menores volúmenes de estancamiento y mayores fuerzas de arrastre sobre las NPs depositadas, contribuyendo a una mayor elución [4,12]. En la presente tesis, la velocidad de inyección empleada es mayor en uno o dos órdenes de magnitud respecto de las empleadas en bibliografía, sin embargo, las concentraciones a la salida de la columna resultaron similares, pero con un corrimiento en el NVP (se necesitó mayor volumen de NF para alcanzar la concentración máxima).

En cuanto a la relación CMC:Fe empleada, no se encontraron trabajos que varíen la concentración de CMC dejando fija la concentración de nFe, pero sí la variación de la concentración de nFe con una cantidad de CMC fija [16]. Encontraron que, con CMC de 250.000 de masa molar (también empleada en esta tesis), un aumento en la cantidad de nFe provoca una disminución de la movilidad (probablemente por una mayor agregación de las NPs, debido a la menor relación CMC:Fe). Sin embargo, con CMC de 700.000, el efecto fue el contrario, mostrando que la masa molar de CMC afecta notablemente la capacidad de transporte, especialmente si la estabilización es *pre-síntesis*. En este sentido, se observó que el tamaño de NPs obtenidas disminuye en gran medida al aumentar la masa molar de la CMC [22], lo que a su vez podría favorecer el transporte. En el resto de los trabajos de la Tabla 4.5, emplearon CMC de masa molar igual a 90.000. El grado de sustitución de la CMC no fue informado por los trabajos de la tabla, pero debería ser considerado un factor a estudiar, ya que se encontró que un aumento del grado de sustitución de la CMC aumenta notablemente la estabilización y la capacidad de transporte de S-nFe [23].

Por otro lado, la alta concentración de CMC empleada en esta tesis podría ser desfavorable en cuanto a transporte, porque la CMC libre en exceso (que permaneció sin adsorberse a las NPs) podría favorecer la obstrucción de los poros del lecho, como se mencionó

en la sección anterior [18,24]. Sin embargo, Kumar y col. [21] emplearon una relación másica CMC:Fe mucho menor (igual a 0,2), y obtuvieron el peor resultado.

La concentración inicial de nFe también varía entre los distintos trabajos de la Tabla 4.5. El efecto de la concentración inicial sobre la concentración máxima alcanzada no está completamente consensuado [25]. Por un lado, una mayor concentración de NPs produce un aumento en la cantidad de colisiones y una reducción en las distancias entre partículas, dando lugar a agregados de mayor tamaño, lo que puede contribuir al aumento del fenómeno de *straining* [4]. Sin embargo, también se ha reportado el efecto contrario: un aumento de la concentración de salida debido al aumento en la concentración inicial [26].

Finalmente, otra variable que puede afectar el transporte es la fuerza iónica. En esta tesis, se empleó agua destilada para preparar las suspensiones, mientras que en los trabajos de la Tabla 4.5 se emplearon distintas fuerzas iónicas (de 0,1 a 200 mM). Para bajas fuerzas iónicas, el potencial zeta de las NPs estabilizadas no se modifica significativamente y se mantiene negativo, lo que explicaría la similitud de las curvas de ruptura al aumentar la concentración de sales en estas condiciones [4]. Por otra parte, con un aumento de la fuerza iónica, se espera que los coeficientes de difusión aumenten debido a una disminución de la viscosidad [16], disminuyendo así la estabilidad y capacidad de transporte [25].

4.3.3.3.2. *Nanofluidos estabilizados con GX*

En cuanto a los NFs estabilizados con GX, se observó una capacidad mayor de transporte para ambas NPs, respecto de las no estabilizadas, pero también de las estabilizadas con CMC, coincidente con lo observado en el Capítulo 2 respecto de la capacidad de estabilización superior. Esta mayor capacidad de transporte para NFs estabilizados con GX en comparación con los preparados con CMC también fue observada en el trabajo de Kumar y col. (2017) empleando igual concentración de nFe y relación estabilizante:Fe [21].

Al igual que en la sección anterior, se observó una mayor movilidad con el NF preparado con NSTAR, que mostró una curva de ruptura muy similar a la del trazador. La curva obtenida con GX5-N25 mostró un perfil de *plateau* descendente. En la Tabla 4.6 se comparan los escasos resultados reportados en bibliografía para nFe estabilizadas con GX.

Tabla 4.6. Comparación de la movilidad de NFs con GX.³

Ref.	Estabilización	NPs ^(a) , C ₀	GX:Fe ^(b)	v ^(c) (m s ⁻¹)	Máxima C/C ₀ , ^(d) NVP
Este trabajo	Post-síntesis	N25, 1 g L ⁻¹	5	2,5 × 10 ⁻³	0,64 (6 VP) ^(e)
		NSTAR, 1 g L ⁻¹			1 (8 VP)
Dalla Vecchia y col. (2009) [27]	Post-síntesis	RNIP, ^(f) 20 g L ⁻¹	0,15	1,5 × 10 ⁻³	0,88 (3 VP)
Kumar y col. (2017) [21]	Post-síntesis	nFe ^(g) , 1 g L ⁻¹	0,2	1,9 × 10 ⁻⁴	1 (1 VP)

^(a) NPs comerciales.

^(b) Relación másica GX:Fe.

^(c) Velocidad de inyección.

^(d) Máxima concentración normalizada alcanzada durante la alimentación de NF, número de volúmenes de poro correspondientes a esa concentración.

^(e) La curva a partir del máximo tiene pendiente negativa, pero muestra un máximo aislado de 0,7 a 17 VP.

^(f) nFe comerciales (RNIP-10DS), Toda Kogyo Corp.

^(g) NPs en polvo provistas por NANO IRON, no aclaran si es NANO FER STAR o un producto diferente.

Kumar y col. (2017) [21] encontraron un transporte prácticamente ideal con las nFe estabilizadas con GX, similar a la obtenida en esta tesis con GX5-NSTAR, pero con un *NVP* menor (luego de 1 VP). En el trabajo de Dalla Vecchia y col. (2009) [27] obtuvieron también una curva tipo escalón, pero con una concentración máxima de 0,88 obtenida a partir de los 3 VP. En comparación con la estabilización de N25 con GX, los resultados obtenidos en bibliografía presentan mejor capacidad de transporte alcanzando concentraciones máximas mayores que se mantienen como *plateau*, a menores *NVP*. La comparación es dificultosa, ya que, en el caso de la ref. [21], comparado con esta tesis, el único parámetro equivalente es la concentración de Fe, mientras que la velocidad de inyección y la relación másica GX:Fe son menores. Por otro lado, en el caso de la ref. [27] la velocidad de inyección es similar a la empleada en esta tesis, pero la columna empleada fue de dimensiones mayores, la relación GX:Fe fue mucho menor y la concentración inicial de Fe mucho mayor.

Cabe destacar que, incluso trabajando con relaciones másicas GX:Fe bajas y trabajar en condiciones desfavorables respecto del transporte (concentración de hierro alta, en el caso de Dalla Vecchia [27] y velocidad de inyección baja, en el caso de Kumar [21]), en ambos trabajos se obtuvieron buenos resultados de transporte. Esto evidencia la gran capacidad estabilizante de la GX.

³ En la columna de concentración máxima se empleó un color verde más intenso para mostrar los mejores resultados y verdes más claros para los resultados intermedios.

4.3.4. Resultados nanofluidos *post*-síntesis a escala piloto – arreglo #2

Para los experimentos en planta piloto se eligió emplear un NF preparado a partir de CMC debido a la disponibilidad y menor precio del estabilizante y a que presentó buenos resultados de movilidad en los experimentos de laboratorio. Se decidió emplear una concentración de nFe menor (ya que se empleó un volumen mucho mayor de NF), pero se conservó la relación CMC:Fe, utilizándose un NF con $0,5 \text{ g L}^{-1}$ de Fe(total) y 5 g L^{-1} de CMC (CMC5-0,5NSTAR). Como puede observarse en la Figura 4.14, el NF mostró buena movilidad.

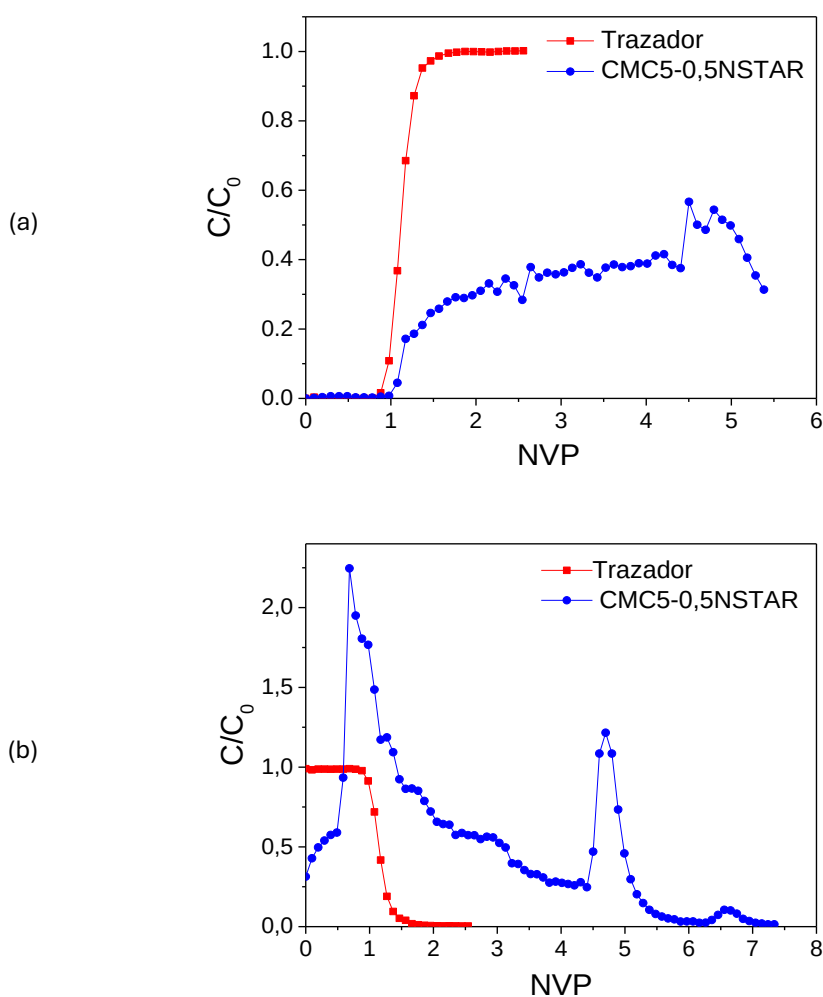


Figura 4.14. Curva de ruptura en función del *NVP* obtenida a escala piloto con CMC5-0,5NSTAR en comparación con el trazador: (a) alimentación continua de muestra y (b) elución del material retenido en la columna.

En la Figura 4.14(a) se muestra que, luego de 2 *VP*, se alcanzó a la salida una concentración del 30% de la concentración de entrada, y luego de 5 *VP* superó el 50%. Podría esperarse que, luego del máximo observado alrededor de los 5 *VP* en la curva, la concentración disminuya progresivamente también, como se describió para CMC10-NSTAR en la Figura

4.13(a). Al lavar la columna para eluir el material retenido, en la Figura 4.14(b) se observaron dos picos de concentraciones altas, disminuyendo luego rápidamente hasta una concentración nula. Se comprobó que todo el material retenido previamente fue eluido de la columna.

En la Tabla 4.7 se comparan los resultados obtenidos en este trabajo con los de bibliografía en condiciones similares. En todos los casos la estabilización fue *post-síntesis* con CMC, adicionalmente, las velocidades de inyección empleadas fueron similares. Por lo tanto, podrían analizarse las diferencias en los resultados en función de la concentración de Fe y la relación CMC:Fe.

Tabla 4.7. Comparación de la movilidad de NFs con CMC en escala piloto.⁴

Ref.	Estabilización	NPs ^(a) , C ₀	CMC:Fe ^(b)	v ^(c) (m s ⁻¹)	Máxima C/C ₀ , ^(d) NVP
Este trabajo	<i>Post-síntesis</i>	NSTAR, 0,5 g L ⁻¹	10	4×10^{-4}	0,6 (4,5 VP)
Saberinasr y col. (2016) [13]	<i>Post-síntesis</i>	NSTAR, 0,2 g L ⁻¹	0,5	$2,1 \times 10^{-4}$	0,3 (1,5 VP)
Kong y col. (2021) [15]	<i>Post-síntesis</i>	nFe ^(e) , 1 g L ⁻¹	1	$2,3 \times 10^{-4}$	0,75 (1,8 VP) ^(f)

^(a) NPs comerciales.

^(b) Relación másica CMC:Fe.

^(c) Velocidad de inyección.

^(d) Máxima concentración normalizada alcanzada durante la alimentación de NF.

^(e) Macklin Biochemical Co., Ltd., Shanghai, China (50 nm).

^(f) Alimentan 1 VP de NF y luego eluyen con 2 VP de agua.

Al comparar los resultados obtenidos con el trabajo de Kong y col. (2021), se observa que la movilidad de las nFe obtenidas en esta tesis fue menor usando la mitad de concentración de NPs y 10 veces más estabilizante [15]. Por otro lado, la curva obtenida por Kong fue similar a la de la Figura 4.14(a) en los primeros 2 VP (no se muestra la comparación), pero alcanzando un valor de concentración máxima mayor. La menor concentración obtenida en esta tesis podría explicarse por la obturación de los poros debido a la CMC libre, como ya se explicó en la sección 4.3.3.3.1.

Adicionalmente, una mayor concentración de Fe inicial, también podría conducir a una mayor concentración de salida [26], como se analizó anteriormente. Sin embargo, los resultados de Saberinasr y col. (2019) [13] no apoyan esta hipótesis, ya que encontraron una dependencia inversa respecto a la concentración inicial: a mayor concentración de nFe en la alimentación,

⁴ En la columna de concentración máxima se empleó un color verde más intenso para mostrar los mejores resultados y naranja intenso para los peores resultados, con las gamas de colores para los resultados intermedios.

menor concentración a la salida. Así, con $C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$ obtuvieron un pico de concentración normalizada = 1 luego de 1,5 VP alimentados, mientras que con $C_0 = 0,2 \text{ g L}^{-1}$ el pico de concentración normalizada fue igual a 0,3 (ver Tabla 4.7). La baja capacidad de transporte observada en las condiciones de la Tabla 4.7 por Saberinasr y col. puede deberse a la suma de dos factores: menor velocidad de inyección y baja relación CMC:Fe, esto último confiriéndole una estabilización pobre a las nFe [13]. En ese mismo trabajo, observaron que una mayor velocidad de inyección permitía aumentar la concentración de salida.

4.3.4.1. Comparación entre escalas

Si realizamos una comparación entre los gráficos mostrados en las Figura 4.13(a) y Figura 4.14(a), estas parecen seguir una tendencia opuesta: la de laboratorio alcanza un máximo y luego disminuye mientras que a de planta piloto aumenta gradualmente. Sin embargo, la comparación se ve limitada por el hecho de que la curva de ruptura a escala de laboratorio continúa hasta más de 30 volúmenes de poro, mientras que en planta piloto sólo se estudió hasta $NVP = 5,5$.

En cuanto al máximo de concentración obtenida durante la alimentación del NF, en laboratorio resultó del 80% de la concentración de entrada mientras que en planta piloto sólo del 50%. La menor capacidad de transporte en planta piloto podría explicarse parcialmente por la diferencia entre velocidad de flujo: a escala laboratorio ($15,3 \text{ cm min}^{-1}$), es 6 veces mayor que la empleada a escala piloto ($2,4 \text{ cm min}^{-1}$), favoreciéndose la movilidad en el primer caso dado que, como se mencionó, una mayor velocidad favorece el arrastre de NPs [4,12].

Además, los experimentos en laboratorio fueron realizados con el doble de concentración de CMC que los de escala piloto, lo que implica una mayor viscosidad, como se describió en el Capítulo 3. Esta mayor viscosidad previene en mayor medida la sedimentación gravitacional [28], lo que puede hacer que se formen menos aglomerados y que el tamaño real de las NPs sea menor, favoreciendo su transporte. Como veremos en la sección 4.3.5.1, este aumento de viscosidad es más importante durante la etapa previa al ingreso a la columna, dado que durante el transporte se ve modificada por la velocidad de deformación en los poros del lecho (y adquiere un valor mucho menor).

Finalmente, la menor concentración inicial empleada en escala piloto también podría ser causante de la menor concentración a la salida [20,26], aunque como ya se mencionó existen evidencias encontradas en este sentido.

4.3.5. Modelado del transporte de NFs

Si bien se analizaron en las secciones anteriores los posibles mecanismos actuantes durante el transporte de las NPs, a partir de la forma de la curva de ruptura, se buscó obtener algunos parámetros para comparar con la bibliografía y proponer entonces las ecuaciones de transporte.

4.3.5.1. Velocidad de deformación en poros

En primer lugar, en relación con el Capítulo 3, es posible estimar la velocidad de deformación que sufre cada NF durante el transporte a través del medio poroso, y verificar que la viscosidad disminuye lo suficiente como para garantizar el flujo.

La velocidad de deformación en el medio poroso puede calcularse según la siguiente ecuación:

$$\dot{\gamma} = \frac{q}{\sqrt{k \varepsilon}} \quad (4.8)$$

donde q es la velocidad de Darcy (calculada como el caudal sobre el área transversal de flujo) [$L T^{-1}$], k la permeabilidad del medio [L^2] y ε la porosidad [-] [29].

A partir de la ecuación (4.8) se determinaron las velocidades de deformación en ambas escalas, resultado $828,01 s^{-1}$ a escala laboratorio y $126,65 s^{-1}$ a escala piloto. Dado que, como se verá en la sección 4.3.5.3, el programa MNMs modela el comportamiento reológico empleando la ecuación de Cross (ecuación 1.12), se eligió esta ecuación para calcular la viscosidad de las soluciones de CMC y GX. En el caso de CMC10, en el que el modelado por Cross arrojó resultados inconsistentes, se empleó la ley de la Potencia (ecuación 1.8). En la Tabla 4.8 se resumieron los resultados obtenidos para la viscosidad en función de la velocidad de deformación.

Tabla 4.8. Valores obtenidos para la viscosidad de la solución de polielectrolito, a la velocidad de deformación en los poros del lecho.

Muestra	Escala	$\dot{\gamma} (s^{-1})$	$\eta (Pa s)$	Modelo
CMC10	Laboratorio	828,01	0,0479	Ley de Potencia
GX5			0,0634	Cross
CMC5	Piloto	126,65	0,0203	Cross

Como puede observarse, las altas velocidades de deformación obtenidas en los poros del lecho permiten que las soluciones muestren una viscosidad reducida. Como se observó en el Capítulo 3, el agregado de NPs produjo un descenso en la viscosidad de las soluciones de

estabilizante (en el caso de GX, por encima de 45 s^{-1}), por lo que pueden esperarse una viscosidad aún mayor en el caso de los NFs, garantizando el flujo. De todas maneras, la viscosidad de todas las muestras supera en al menos un orden de magnitud a la del agua ($1 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$), por lo que todavía son capaces de influir en la estabilización de las NPs, disminuyendo su agregación y sedimentación.

Sin embargo, estas velocidades de deformación son válidas para el medio poroso saturado en agua, donde la porosidad y la permeabilidad no se vieron afectadas debido a los mecanismos de transporte del NF estabilizado. Cuando el NF circula a través del lecho puede producir obstrucción en los poros, disminuyendo el tamaño de poros y la permeabilidad [18]. En ese caso, se observa también una reducción del caudal, correspondiente con un aumento en la caída de presión a lo largo de la columna y, por lo tanto, según la ecuación (4.8), una reducción de la velocidad de deformación en el poro, que implica un aumento en la viscosidad (y resulta contraproducente en cuanto al flujo).

El cambio en la porosidad y la permeabilidad pueden estimarse según ecuaciones que dependen de parámetros como la concentración de partículas retenidas, el grado de empaquetado de los agregados depositados y la superficie específica de las NPs [18], mediante un modelado complejo de sistemas de ecuaciones. En esta tesis, solamente se estimó el cambio en ambos parámetros a partir del modelado mediante MNMs, como se muestra en el Anexo II.

4.3.5.2. Teoría de filtración de coloides

Una primera aproximación a las ecuaciones de transporte que se emplean para modelar estos sistemas es la teoría de filtración de coloides, modificando la ecuación clásica de convección-dispersión 1-D (ver sección 1.6.2.2).

Si se considera que la concentración normalizada a la salida de la columna para cada NF alcanza un *plateau*, igual a C_{EE}/C_0 , dándose la remoción de las NPs del medio poroso mediante un mecanismo de cinética de primer orden, puede emplearse la ecuación (1.33) para calcular la constante cinética de adhesión k_{att} , suponiendo que la remoción de las NPs se da a una velocidad constante [12]:

$$k_{att} = -\frac{V}{L} \ln \frac{C_{EE}}{C_0} \quad (1.33)$$

Por otro lado, la constante se puede estimar a partir de la correlación de Tufenkji y Elimelech [30]. A partir de las ecuaciones propuestas por este modelo, se puede calcular la distancia L_{max} a la cual se encontrará sólo el 1% de las NPs:

$$L_{max} = -\frac{2d_c}{3(1-\varepsilon)\alpha\eta_0} \ln 0,01 \quad (1.36)$$

Combinando con la ecuación (1.33), se obtiene:

$$L_{max} = -\frac{V}{k_{att}} \ln 0,01 \quad (4.9)$$

Así, a partir de las concentraciones de *plateau* observadas en las figuras 4.10, 4.11 y 4.12 (despreciando en algunos casos la tendencia a la disminución), se calculó la k_{att} para cada NF a partir de la ecuación (1.33) y L_{max} según la ecuación (4.9), como se muestra en la Tabla 4.9. También se calculó una L_{max} en agua subterránea (AS), suponiendo una velocidad característica igual a 0,1 m d⁻¹ [12], a modo comparativo.

Como puede observarse, con una velocidad de poro como las empleadas en los experimentos a escalas laboratorio y piloto pueden alcanzarse distancias de entre 0,8 y 3,7 m con los NFs excepto para el caso de GX5-NSTAR donde no habría distancia límite. Los resultados obtenidos para GX5-NSTAR mostraron una concentración normalizada igual a 1, con una constante cinética de velocidad de adhesión igual a cero. Esto indicaría que no hay adhesión de las NPs en el medio permitiendo un transporte ininterrumpido mientras exista fuerza impulsora, lo que permitiría alcanzar plumas de contaminante que se encuentren más extendidas. Por otro lado, las distancias alcanzadas con una velocidad del orden de la del agua subterránea se calcularon entre 0,1 y 2,4 mm, lo que permite predecir que los NFs una vez inyectados podrían permanecer confinados en la región de inyección y no ser arrastrados por corrientes subterráneas [12].

Tabla 4.9. Resultados obtenidos de las ecuaciones (1.33) y (4.9). Se calculó además L_{max} en agua subterránea (AS).

Muestra	$\frac{C_{EE}}{C_0}$	k_{att} (s ⁻¹)	L_{max} (m)	L_{max} en AS (m)
CMC10-N25	0,35	$4,43 \times 10^{-2}$	0,8	$1,2 \times 10^{-4}$
GX5-N25	0,6	$2,16 \times 10^{-2}$	1,6	$2,5 \times 10^{-4}$
CMC10-NSTAR	0,8	$9,42 \times 10^{-3}$	3,7	$5,7 \times 10^{-4}$
GX5-NSTAR	1	0	Tiende a ∞	
CMC5-0,5NSTAR	0,4	$2,21 \times 10^{-3}$	2,3	$2,4 \times 10^{-3}$

Esta teoría no resulta adecuada cuando actúan otros mecanismos (además de la adhesión lineal irreversible), llevando a sobreestimar la capacidad de adhesión y subestimar la distancia

L_{max} [14]. Sin embargo, resulta una primera aproximación que puede emplearse para comparar distintos materiales.

4.3.5.3. Modelado empleando MNMs 2021

Finalmente, se buscó modelar la curva de CMC5-0,5NSTAR obtenida a escala piloto con el programa MNMs 2021, para trabajar con ecuaciones de transporte más complejas como las descritas en la sección 1.6.2.1. Se eligió modelar únicamente esta curva dadas las dificultades descritas en el modelado del trazador a escala laboratorio. Los parámetros de modelado se resumieron en el Anexo II.

Para el NF, se consideró fluido no Newtoniano, empleando el modelo de Cross (que es el que permite el programa), con los datos obtenidos en el Capítulo 3 para CMC5. El programa considera una modificación de Cross a partir de los parámetros de la solución de polímero, corregida con la concentración de NPs [28]. Si bien en el Capítulo 3 se determinó que Cross no resultaba el modelo más satisfactorio para ajustar las curvas de los NFs con CMC, resulta más preciso que considerar el fluido como Newtoniano. Dado que el modelado de transporte realizado en este capítulo es preliminar, y sólo con fines exploratorios, se consideró adecuado el empleo del modelo de Cross.

Al definir los mecanismos actuantes, se obtuvieron mejores resultados suponiendo dos sitios activos (adhesión lineal y *straining*) y se consideró obstrucción del medio, por defecto según la configuración elegida. Se emplearon los valores de porosidad y dispersividad obtenidos del ajuste del trazador. Se empleó la constante k_{att} obtenida en la sección anterior para modelar el sitio lineal, y los valores de los parámetros de obstrucción informados por Mondino y col. (2020) [24].

En primer lugar, se modeló la curva obtenida durante los primeros 1800 s, en los que se obtuvo una curva más suave. La curva con el ajuste obtenido se muestra en la Figura 4.15, en la que los puntos negros representan los puntos experimentales y la curva azul el ajuste del modelo. Se obtuvo un R^2 igual a 0,95354. También se obtuvieron modelos para la variación de la caída de presión en la columna a lo largo del tiempo y los perfiles de permeabilidad y porosidad (las curvas se muestran en el Anexo II) a lo largo de la columna. Según el modelo, se predijo una variación del 6% en el valor de la permeabilidad respecto de la inicial calculada en la sección 4.2.4.1.1 y una variación del 0,05% en la porosidad.

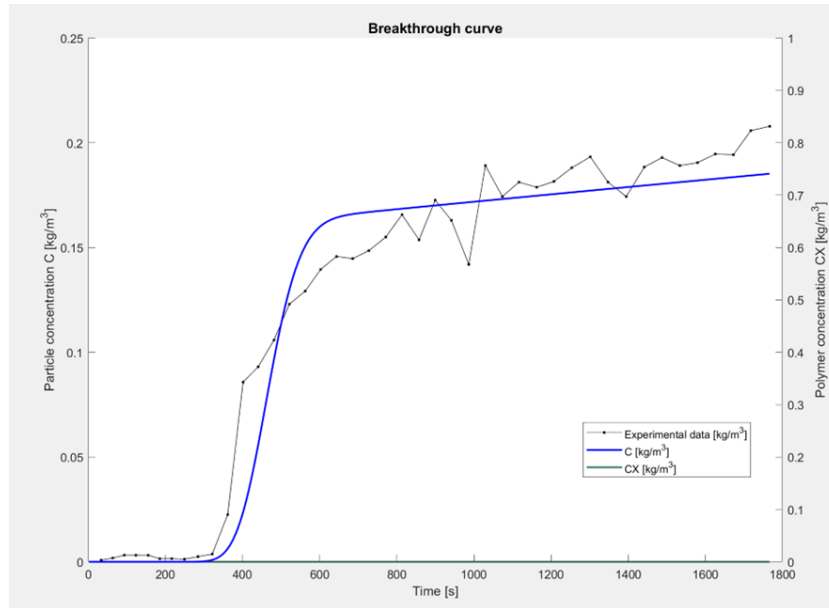


Figura 4.15. Ajuste de la curva de ruptura de CMC5-0,5NSTAR durante los primeros 1800 s de experimento.

A partir de este modelado, se obtuvieron los parámetros característicos para los fenómenos de adhesión lineal (ecuación 1.28) y *straining* (ecuaciones 1.29 y 1.30). Se obtuvieron valores de $1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ para las constantes de liberación k_{det} en ambos sitios, y una constante de adhesión igual a $4,5153 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ para el sitio de *straining*, lo que indica una menor velocidad en este sitio que en el sitio lineal. Para el exponente de *straining*, β_{str} , se obtuvo un valor de 0,2639.

Con los valores obtenidos se modeló la curva completa de alimentación, obteniéndose un R^2 igual a 0,89491 (Figura 4.16). Al intentar modelar la curva completa (alimentación + elución), no fue posible obtener resultados, posiblemente debido a la dificultad que presenta la curva con el pico de liberación en la elución. También se intentó modelar la curva considerando el fenómeno de maduración, que se había observado en las curvas de escala laboratorio con mayor intensidad, pero los resultados obtenidos no fueron consistentes.

A partir de los parámetros hallados se puede hacer un análisis adicional. En el sitio lineal, se observó una constante de adhesión mayor a la de liberación por un orden de magnitud. Esto indicaría que, a pesar de la estabilización, igualmente las NPs tienen una tendencia a la adhesión sobre el medio poroso, lo que dificulta el transporte. Por otro lado, la constante de adhesión por *straining* resultó menor a la del sitio lineal, sugiriendo que el mecanismo principal actuante es la adhesión lineal. Las constantes de adhesión y liberación de *straining* resultaron del mismo orden, lo que permite suponer además que este mecanismo se da en baja medida. El valor del exponente β_{str} hallado en este trabajo (0,2639) se encuentra entre los valores hallados en bibliografía (0,13 – 0,609) [7,31].

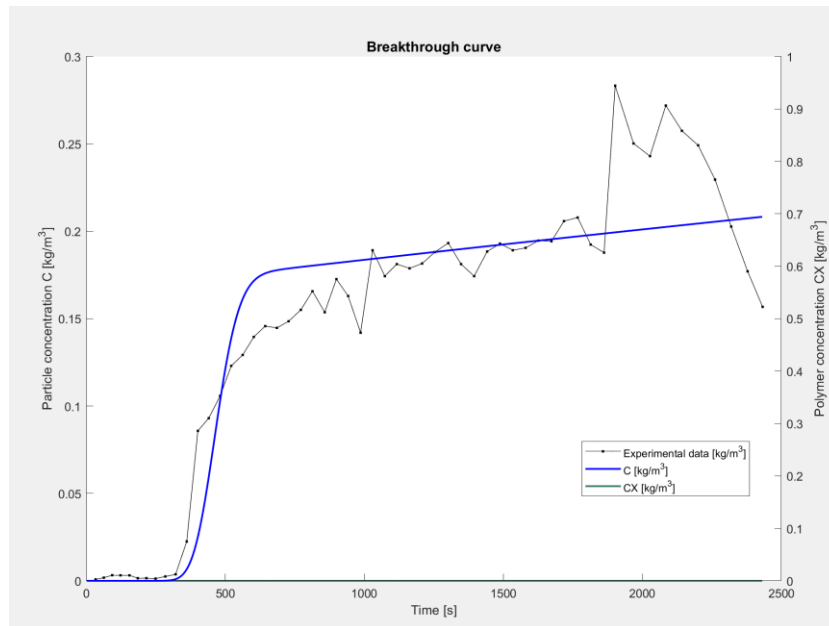


Figura 4.16. Ajuste de la curva de alimentación de CMC5-0,5NSTAR completa.

4.4. Conclusiones

En el presente capítulo, se diseñaron arreglos experimentales para el estudio de la movilidad de NPs en arena. En primer lugar, se evaluó la movilidad de NFs estabilizados mediante *pre-síntesis* en un arreglo experimental inicial, que también se empleó para poner a punto la técnica.

En un arreglo experimental optimizado se realizaron ensayos de transporte de trazador y NFs estabilizados mediante *post-síntesis*, en escalas laboratorio y piloto. Se logró caracterizar el lecho experimentalmente y por modelado empleando el programa MNMs 2021. Los NFs estabilizados mostraron buena movilidad, obteniéndose mejores resultados con los estabilizados con GX respecto a los estabilizados con CMC, y también los preparados con NSTAR respecto de los de N25. Con los NFs no estabilizados se comprobó una movilidad nula. Adicionalmente, se comprobó que los NFs retenidos durante la alimentación a la columna podían ser lavados completamente por elución con agua. A escala piloto se observó una menor movilidad del NF estudiado, respecto de los ensayados a escala laboratorio.

Se propusieron los mecanismos de adhesión lineal y *straining* como los actuantes en el sistema estudiado en planta piloto, por modelado de la curva con MNMs 2021, obteniéndose buen ajuste para un primer período de alimentación, considerando también el fenómeno de obstrucción. Finalmente, se analizaron otros parámetros de modelado del transporte, como el cambio de la viscosidad y la distancia máxima de alcance de las NPs durante el transporte. Este modelado preliminar permitió comparar los resultados de los distintos NFs, principalmente, aquellos en

escala piloto, con los reportados en bibliografía. Para poder evaluar resultados más representativos de una aplicación *in situ*, sería necesario agregar ensayos en medios porosos con características similares al suelo real, ensayando velocidades de inyección similares a las encontradas en acuíferos.

4.5. Referencias

- [1] Tosco T., Bianco C., Sethi R. An Integrated Experimental and Modeling Approach to Assess the Mobility of Iron-Based Nanoparticles in Groundwater Systems. En: Litter MI, Quici N, Meichtry M, editores. *Iron Nanomaterials for Water and Soil Treatment*. New York: Jenny Stanford Publishing; 2018. p. 89-119.
- [2] Politecnico di Torino. MNMs 2021 (Micro-and Nanoparticle transport, filtration and clogging Model – Suite) software. 2021.
- [3] Tosco T., Gastone F., Sethi R. Guar gum solutions for improved delivery of iron particles in porous media (Part 2): Iron transport tests and modeling in radial geometry. *J. Contam. Hydrol.* 2014; 166(Part 2); 34-51.
- [4] Raychoudhury T., Naja G., Ghoshal S. Assessment of transport of two polyelectrolyte-stabilized zero-valent iron nanoparticles in porous media. *J. Contam. Hydrol.* 2010; 118(3-4); 143-51.
- [5] Hosseini S.M., Tosco T. Transport and retention of high concentrated nano-Fe/Cu particles through highly flow-rated packed sand column. *Water Res.* 2013; 47(1); 326-38.
- [6] Laumann S., Micić V., Hofmann T. Mobility enhancement of nanoscale zero-valent iron in carbonate porous media through co-injection of polyelectrolytes. *Water Res.* 2014; 50; 70-9.
- [7] Strutz T.J., Hornbruch G., Dahmke A., Köber R. Effect of injection velocity and particle concentration on transport of nanoscale zero-valent iron and hydraulic conductivity in saturated porous media. *J. Contam. Hydrol.* 2016; 191; 54-65.
- [8] Xin J., Tang F., Zheng X., Shao H., Kolditz O. Transport and retention of xanthan gum-stabilized microscale zero-valent iron particles in saturated porous media. *Water Res.* 2016; 88; 199-206.
- [9] Johnson R.L., Nurmi J.T., O'Brien Johnson G.S., Fan D., O'Brien Johnson R.L., Shi Z., Salter-Blanc A.J., Tratnyek P.G., Lowry G. V. Field-scale transport and transformation of carboxymethylcellulose- stabilized nano zero-valent iron. *Environ. Sci. Technol.* 2013;

47(3); 1573-80.

- [10] Shi Z., Nurmi J.T., Tratnyek P.G. Effects of nano zero-valent iron on oxidation-reduction potential. *Environ. Sci. Technol.* 2011; 45(4); 1586-92.
- [11] Kosmulski M., Mączka E., Janusz W., Rosenholm J.B. Multiinstrument Study of the Electrophoretic Mobility of Quartz. *J. Colloid Interface Sci.* 2002; 250(1); 99-103.
- [12] He F., Zhang M., Qian T., Zhao D. Transport of carboxymethyl cellulose stabilized iron nanoparticles in porous media: Column experiments and modeling. *J. Colloid Interface Sci.* 2009; 334(1); 96-102.
- [13] Saberinasr A., Rezaei M., Nakhaei M., Hosseini S.M. Transport of CMC-Stabilized nZVI in Saturated Sand Column: the Effect of Particle Concentration and Soil Grain Size. *Water, Air, Soil Pollut.* 2016; 227(10); 394.
- [14] Phenrat T., Babakhani P., Bridge J., Doong R. an, Lowry G. V. Mechanistic, mechanistic-based empirical, and continuum-based concepts and models for the transport of polyelectrolyte-modified nanoscale zerovalent iron (NZVI) in saturated porous media. En: *Nanoscale Zerovalent Iron Particles for Environmental Restoration: From Fundamental Science to Field Scale Engineering Applications.* 2019. p. 235-91.
- [15] Kong X., Xuan L., Fu Y., Yuan F., Qin C. Effect of the modification sequence on the reactivity, electron selectivity, and mobility of sulfidated and CMC-stabilized nanoscale zerovalent iron. *Sci. Total Environ.* 2021; 793; 148487.
- [16] Li J., Bhattacharjee S., Ghoshal S. The effects of viscosity of carboxymethyl cellulose on aggregation and transport of nanoscale zerovalent iron. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 2015; 481; 451-9.
- [17] Tiraferri A., Sethi R. Enhanced transport of zerovalent iron nanoparticles in saturated porous media by guar gum. *J. Nanoparticle Res.* 2009; 11(3); 635-45.
- [18] Gastone F., Tosco T., Sethi R. Guar gum solutions for improved delivery of iron particles in porous media (Part 1): Porous medium rheology and guar gum-induced clogging. *J. Contam. Hydrol.* 2014; 166; 23-33.
- [19] Cirtiu C.M., Raychoudhury T., Ghoshal S., Moores A. Systematic comparison of the size, surface characteristics and colloidal stability of zero valent iron nanoparticles pre- and post-grafted with common polymers. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 2011; 390(1-3); 95-104.
- [20] Gong L., Shi S., Lv N., Xu W., Ye Z., Gao B., O'Carroll D.M., He F. Sulfidation enhances

stability and mobility of carboxymethyl cellulose stabilized nanoscale zero-valent iron in saturated porous media. *Sci. Total Environ.* 2020; 718; 137427.

- [21] Kumar N., Labille J., Bossa N., Auffan M., Doumenq P., Rose J., Bottero J.Y. Enhanced transportability of zero valent iron nanoparticles in aquifer sediments: surface modifications, reactivity, and particle traveling distances. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2017; 24(10); 9269-77.
- [22] He F., Zhao D. Manipulating the size and dispersibility of zerovalent iron nanoparticles by use of carboxymethyl cellulose stabilizers. *Environ. Sci. Technol.* 2007; 41(17); 6216-21.
- [23] Li T., Gao C., Wang W., Teng Y., Li X., Wang H. Strong influence of degree of substitution on carboxymethyl cellulose stabilized sulfidated nanoscale zero-valent iron. *J. Hazard. Mater.* 2022; 425(November 2021); 128057.
- [24] Mondino F., Piscitello A., Bianco C., Gallo A., de Folly D'Auris A., Tosco T., Tagliabue M., Sethi R. Injection of Zerovalent Iron Gels for Aquifer Nanoremediation: Lab Experiments and Modeling. *Water.* 2020; 12(3); 826.
- [25] Mondal A., Dubey B.K., Arora M., Mumford K. Porous media transport of iron nanoparticles for site remediation application: A review of lab scale column study, transport modelling and field-scale application. *J. Hazard. Mater.* 2021; 403(March 2020); 123443.
- [26] Ibrahim H.M., Awad M., Al-Farraj A.S., Al-Turki A.M. Effect of flow rate and particle concentration on the transport and deposition of bare and stabilized zero-valent iron nanoparticles in sandy soil. *Sustain.* 2019; 11(23); 1-13.
- [27] Dalla Vecchia E., Luna M., Sethi R. Transport in porous media of highly concentrated iron micro-and nanoparticles in the presence of xanthan gum. *Environ. Sci. Technol.* 2009; 43(23); 8942-7.
- [28] Tosco T., Sethi R. Transport of Non-Newtonian Suspensions of Highly Concentrated Micro- And Nanoscale Iron Particles in Porous Media: A Modeling Approach. *Environ. Sci. Technol.* 2010; 44(23); 9062-8.
- [29] Comba S., Dalmazzo D., Santagata E., Sethi R. Rheological characterization of xanthan suspensions of nanoscale iron for injection in porous media. *J. Hazard. Mater.* 2011; 185(2-3); 598-605.
- [30] Tufenkji N., Elimelech M. Correlation Equation for Predicting Single-Collector Efficiency in Physicochemical Filtration in Saturated Porous Media. *Environ. Sci.*

Technol. 2004; 38(2); 529-36.

- [31] Raychoudhury T., Tufenkji N., Ghoshal S. Straining of polyelectrolyte-stabilized nanoscale zero valent iron particles during transport through granular porous media. *Water Res.* 2014; 50; 80-9.

Evaluación de la reactividad de los nanofluidos

Resumen

En el presente capítulo se realizó la evaluación de la reactividad de los nanofluidos sintetizados en ensayos de remoción de Cr(VI). Se emplearon nanofluidos preparados a partir de N25 y NSTAR, y estabilizados mediante CMC y GX, según el protocolo y las concentraciones optimizadas en el Capítulo 2. También se emplearon nanofluidos no estabilizados, a modo de comparación. Se realizaron ensayos de remoción de Cr(VI) en *batch* con $[Cr(VI)] = 300 \mu M$, con relaciones molares Fe:Cr = 3 y 10, con N25 y NSTAR, respectivamente, y $pH_0 = 3$. Los resultados se compararon con los obtenidos empleando las NPs sin tratar (es decir, sin el procedimiento de diluciones y estabilización). Se encontró que las NPs en los NFs presentaron una pérdida de capacidad de remoción, si bien fueron reactivas para la remoción de Cr(VI). Se atribuyó esta disminución de reactividad a una posible oxidación considerable durante el protocolo de preparación de los NFs y al cambio en la carga superficial de las NPs que, por agregado de estabilizante, se vuelve muy negativa. Respecto de los NFs con y sin estabilizante, se observó que aquellos estabilizados con GX mostraron mejores resultados que los no estabilizados, mientras que los preparados con CMC no mostraron una reactividad mayor. Esto indicaría que la GX podría haber prevenido parcialmente la oxidación de las NPs, o haber generado condiciones que favorables para la remoción (previniendo la disminución de la carga superficial, por ejemplo, que disminuye en menor medida que en el caso de CMC). Adicionalmente, se realizó un ensayo en columna, tipo BRP, inyectando un NF no estabilizado, para estudiar la remoción de Cr(VI) en una columna rellena de arena. Se observó una capacidad de remoción de 15,5 mg Cr(VI) /g Fe(total) (vs. 22,8 mg Cr(VI) /g Fe(total) mediante remoción en *batch* en iguales condiciones).

5.1. Introducción

La remoción eficaz de Cr(VI) empleando nFe ha sido ampliamente estudiada y caracterizada [1,2] y los mecanismos de reacción son conocidos y han sido demostrados, como se resumió en el Capítulo 1. La contaminación de aguas superficiales y suelos con Cr(VI) es un

problema global [3,4], y Argentina no es una excepción [5,6]. Por esto, la evaluación del uso de NFs para remoción de Cr(VI) en agua y suelo es un objetivo primordial en el desarrollo de los NFs. Por esto, el uso de Cr(VI) como contaminante objetivo resulta conveniente, por la importancia ambiental de la presencia de Cr(VI) en agua subterránea y por servir de contaminante de referencia al conocer los mecanismos involucrados para su remoción.

Para determinar la capacidad de remoción de los NFs, y para poder comparar entre los distintos materiales pueden emplearse experimentos tipo *batch* en condiciones controladas. Por otro lado, la evaluación de la reactividad de los NFs en columnas es un paso necesario para modelar las condiciones de reacción en la aplicación *in situ*, como se detalló en la sección 1.7.2. Sin embargo, es difícil encontrar un diseño experimental que permita recrear estas condiciones. Los ensayos en columnas tipo BRP resultan una buena primera aproximación a la simulación de condiciones de inyección de NFs en suelos. Dado que los NFs tienen poca movilidad una vez inyectados (con las velocidades propias del agua subterránea), como se sugirió en el Capítulo 4, la combinación entre los resultados de una BRP y los resultados obtenidos en *batch*, pueden proveer información de los posibles resultados esperados en un sistema real.

En este capítulo, se probó, en primer lugar, la remoción en *batch* de Cr(VI) a fin de comparar la capacidad de remoción de los distintos materiales y analizar los cambios en la reactividad que se producen a partir de la estabilización de las NPs. Luego, se estudió la remoción de Cr(VI) en una columna con b-NSTAR formando una BRP. El siguiente diagrama de flujo resume el esquema del capítulo para facilitar la lectura.

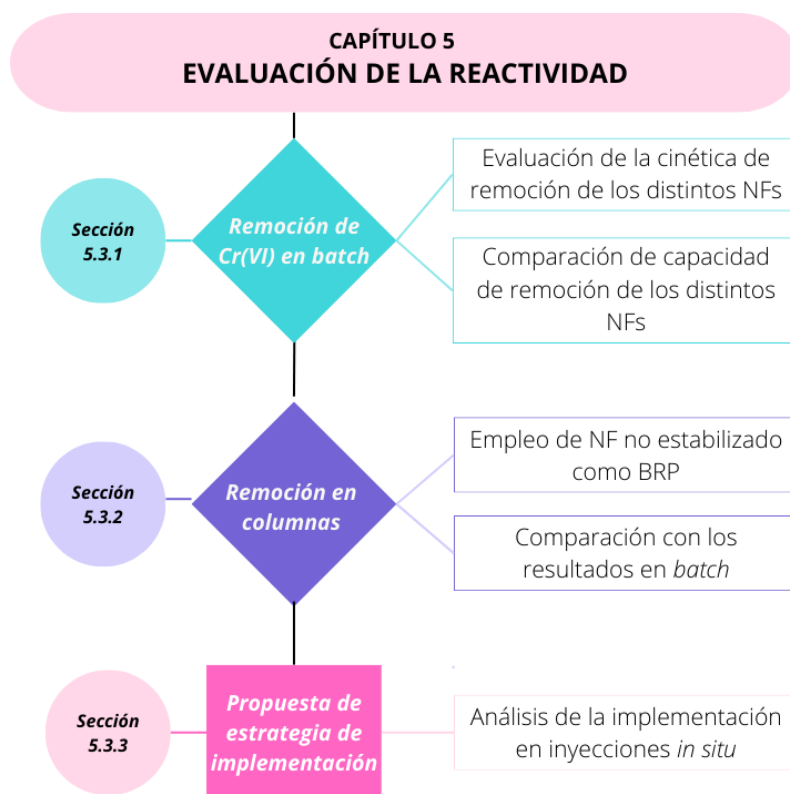


Figura 5.1. Diagrama de flujo de los resultados mostrados en el capítulo.

5.2. Materiales y métodos

5.2.1. Reactivos

Las soluciones de Cr(VI) fueron preparadas a partir de $K_2Cr_2O_7$ (Mallinkrodt). También se emplearon NaOH (Biopack), 1,5-difenilcarbazida (Merck) y ácido fosfórico (Biopack). Todos los reactivos fueron de grado analítico. En todos los experimentos, se empleó agua Milli-Q (resistividad = 18 MΩ cm), obtenida con un equipo APEMA. El nitrógeno gaseoso (pureza 5.0) fue provisto por Linde.

5.2.2. Nanomateriales estudiados

Se emplearon NFs preparados a partir de N25 y NSTAR, estabilizados con CMC y GX o sin estabilizante (Tabla 5.1). La preparación de cada muestra se realizó como se describió en el Capítulo 2. Los NFs con NSTAR se prepararon a partir de suspensiones de NSTAR activadas durante 48 h a temperatura ambiente, según recomienda el fabricante [7]. En primer lugar, se pesaron las NSTAR y se agregó agua Milli-Q, según se detalló en el Capítulo 2. La suspensión se homogeneizó durante 2 minutos y luego se mantuvo el frasco cerrado a temperatura ambiente durante 48 h. Antes de preparar los NFs, la suspensión se agitó nuevamente durante 2 minutos, para luego tomar la alícuota necesaria.

Tabla 5.1. Nanofluidos estudiados para la remoción de Cr(VI).

Muestra	Estabilizante	[Estabilizante] (g L ⁻¹)	Nanopartícula	[Fe(total)] (g L ⁻¹)
b-N25	-	-	N25	1
CMC10-N25	CMC	10	N25	1
GX5-N25	GX	5	N25	1
b-NSTAR	-	-	NSTAR	1
CMC10-NSTAR	CMC	10	NSTAR	1
GX5-NSTAR	GX	5	NSTAR	1

5.2.3. Arreglos experimentales y procedimientos

5.2.3.1. Remoción de Cr(VI) en batch empleando NFs basados en nFe

Se realizaron experimentos simultáneos de remoción de Cr(VI) en *batch*, empleando NFs estabilizados y sin estabilizar de la Tabla 5.1. En todos los casos, los experimentos se realizaron en matraces de Erlenmeyer bajo agitación orbital (agitador Vicking M23) conteniendo 100 mL, de solución 300 µM (15,6 mg L⁻¹) de Cr(VI) a pH 3, ajustado mediante H₂SO₄ 0,5 N. Los NFs fueron agregados en cada matraz de modo que la relación molar (RM) Fe(total):Cr(VI) fuera igual a 3 en el caso de N25 y a 10 en el caso de NSTAR. Estas condiciones se eligieron de acuerdo con experimentos anteriores realizados en el grupo con N25, por haberse encontrado una remoción completa en pocos minutos [2]. Al emplear una RM igual a 3 con NSTAR se encontró que la remoción era incompleta, por lo que se decidió aumentar la relación Fe:Cr. Los experimentos se extendieron por 60 min, durante los cuales se tomaron muestras periódicamente para determinar la concentración de Cr(VI).

Adicionalmente, se realizaron, como blanco de comparación, dos experimentos de remoción de Cr(VI), uno utilizando N25 sin tratar, es decir, agregadas directamente del frasco (f-N25, *fresh* N25) y otro empleando una suspensión de NSTAR, activadas por 48 horas a temperatura ambiente (f-NSTAR, *fresh* NSTAR, [Fe(total)] = 220 g L⁻¹).

El porcentaje de remoción alcanzado en un tiempo (*t*) determinado se calculó según la siguiente ecuación:

$$R(\%) = 100 \cdot \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) \quad (5.1)$$

siendo C_t la concentración al tiempo *t* y C_0 la concentración inicial.

En función de la concentración alcanzada a los 60 minutos (C_{60}), se calculó la capacidad de remoción de la siguiente manera:

$$\text{Capacidad de remoción} \left(\frac{\text{mg Cr(VI)}}{\text{g Fe(total)}} \right) = \frac{(C_{60} - C_0)V}{m_{\text{Fe(total)}}} \quad (5.2)$$

siendo V el volumen de reacción y $m_{\text{Fe(total)}}$ la masa de Fe(total) agregada al sistema, calculada a partir de la concentración de Fe(total) del material empleado y el volumen de alícuota correspondiente.

5.2.3.2. *Remoción de Cr(VI) en columnas tipo BRP empleando NFs basados en nFe*

Inicialmente se preparó el lecho de medio poroso, luego se introdujo b-NSTAR en la columna, y se verificó la retención de las NPs luego del lavado del lecho con agua, en consonancia con lo reportado en el Capítulo 4 (sección 4.3.3.2, Figura 4.11). Finalmente, el sistema fue alimentado con la solución de Cr(VI) cuya concentración fue monitoreada a partir de su determinación en el flujo saliente.

Para esto, se empleó una columna de vidrio de 1 cm de diámetro y 25 cm de largo, con conexiones roscadas en los extremos y conectadas a las mangueras de carga y descarga. En el fondo, se colocó un filtro de lana de vidrio de aproximadamente 1 cm de alto. Sobre este, se armó el lecho de la columna con arena común, hasta alcanzar una altura de lecho de 18 cm. Sobre el lecho se colocó un segundo filtro de lana de vidrio. Para armar la BRP, se emplearon 500 mL de b-NSTAR con 1 g L⁻¹ de Fe(total). El NF se mantuvo constantemente bajo agitación mecánica vertical, y se ingresó empleando una bomba peristáltica. En la Figura 5.2(a) se muestra un esquema del arreglo experimental. Se verificó un ascenso de las NPs de aproximadamente 5 cm en el lecho. Luego la columna se lavó con agua, observándose la altura constante de la BRP. A la salida de la columna se colectaron fracciones de 15 mL de efluente, para monitorear por turbidimetría la posible presencia de nFe, como se describió en el Capítulo 4. Al finalizar esta primera etapa, la columna quedó empacada con las NPs retenidas en la arena, con una masa igual a 0,5 g de Fe(total).

A continuación, como se muestra en la Figura 5.2(b), la columna se alimentó con 200 mL de una solución 1,9 mM (100 mg L⁻¹) de Cr(VI) (pH = 4,5, sin ajustar), en sentido ascendente, con un caudal de 6 mL min⁻¹ (durante 30 minutos). Se eligió aumentar la concentración de Cr(VI) a fin de poder obtener mayor diferencia de concentración entre los puntos de la curva de ruptura del Cr(VI). La RM Fe:Cr empleada fue igual a 23,2. Finalmente, la columna se alimentó con agua

Milli-Q para eluir el Cr(VI) posiblemente retenido en el medio poroso. Durante todo el experimento, se colectaron muestras, en las que se determinó Cr(VI) y Fe(total).

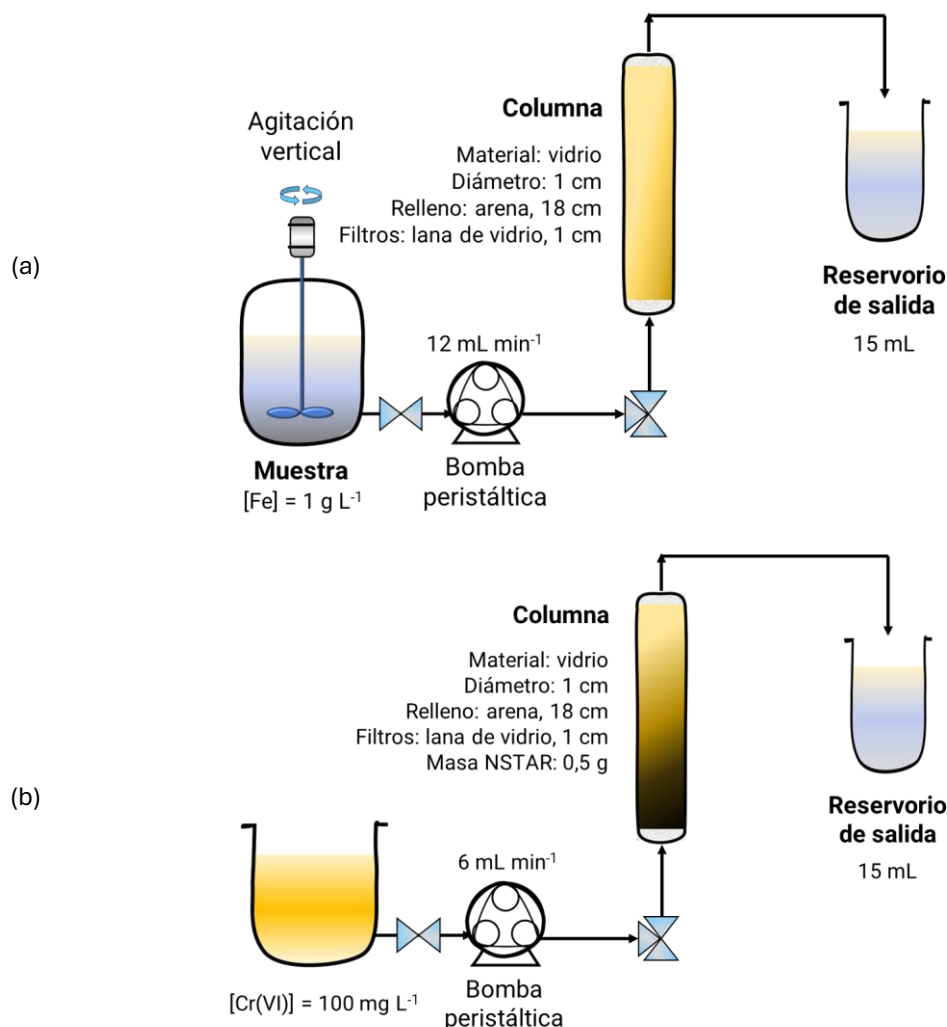


Figura 5.2. Esquema del arreglo experimental empleado para evaluación de reactividad de las nFe en columnas: (a) preparación de la barrera reactiva, (b) experimento de remoción de Cr(VI).

La ausencia de retención de Cr(VI) en la arena se verificó estudiando el transporte de una solución de Cr(VI), por circulación a través del lecho en ausencia de las NPs.

Para comparar con los resultados obtenidos en columna, se realizaron en paralelo experimentos en *batch* con iguales masas de Cr(VI) y nFe que en el experimento en columna. En un Erlenmeyer se mezclaron 100 mL de una solución 3,8 mM (200 mg L^{-1}) de Cr(VI) con 100 mL de b-5NSTAR (suspensión con 5 g L^{-1} de Fe(total)), es decir, 20 mg de Cr(VI) y 0,5 g de Fe(total) (RM = 23,2). El reactor se agitó orbitalmente durante 30 minutos a 200 rpm. Al finalizar el experimento, se tomaron muestras para determinar la concentración de Cr(VI) y se midió el pH final.

5.2.4. Métodos analíticos

En los experimentos, se tomaron muestras y se centrifugaron a 13.000 rpm usando una microcentrífuga MiniSpin® (Eppendorf). El sobrenadante se separó para determinar las concentraciones como se detalla a continuación.

La medición de Cr(VI) se realizó por el método de la difenilcarbácida [8]. La técnica consiste en agregar 1 mL de solución (1 + 1) de H₃PO₄, 1 mL de difenilcarbácida en acetona (0,25 % m/v) y 0,5 mL de muestra en un matraz de 10 mL. Se lleva a volumen con agua y se mide la absorbancia del complejo Cr-difenilcarbácida a 540 nm dentro de los 15 - 30 min.

La medición de Fe(total) se realizó con el método de la *o*-fenantrolina [9]. Se agregó en un matraz de 5 mL la cantidad necesaria de muestra, 0,1 mL de solución de hidroquinona 1% m/v, para reducir el Fe(III) presente a Fe(II), y 0,2 mL de solución acuosa de *o*-fenantrolina 0,25% m/v, se llevó a volumen y se midió la absorbancia a 508 nm, dentro de los 10 - 15 minutos.

Las mediciones espectrofotométricas se realizaron empleando un espectrofotómetro UV-vis Hewlett Packard Agilent 8453. Durante los experimentos, se registraron los valores de pH en el sistema empleando un pHmetro portátil (Meterlab PH M210).

5.3. Resultados y discusión

5.3.1. Remoción de Cr(VI) en *batch* empleando NFs basados en nFe

En la Figura 5.3 se muestra la evolución de la concentración relativa de Cr(VI) en función del tiempo, para los NFs basados en N25. Se puede observar en el gráfico que, empleando f-N25, se removió el 100% del Cr(VI) en 30 minutos. Por el contrario, a los 60 minutos de experimento, se removió el 35% del Cr(VI) inicial empleando CMC10-N25, el 40% con b-N25 y un 70% con GX5-N25.

Al comparar los NFs con las NPs tomadas directamente del frasco, se observa, no sólo una disminución en el porcentaje de remoción alcanzado, sino también una disminución de la velocidad inicial de reacción. Con f-N25 se removió más del 90% del Cr(VI) inicial dentro de los primeros 5 minutos, mientras que, en ese tiempo, con los NFs se alcanzó una remoción entre 20 y 40%. Esto podría indicar que para el caso de los NFs la adsorción inicial del Cr(VI) sobre la superficie de las NPs se ve parcialmente impedida, dado que este es el paso limitante en la cinética de la reacción entre el Cr(VI) y las nFe [10]. En el caso de los NFs estabilizados, la presencia del polímero podría disminuir la superficie disponible para la adsorción. Pero al observarse la disminución de la reactividad también en las b-NSTAR, se evidencia que la mayor pérdida de

capacidad de reacción no es causa del estabilizante, sino probablemente del protocolo empleado para preparar los NFs, que podría causar una oxidación excesiva del Fe(0) presente inicialmente.

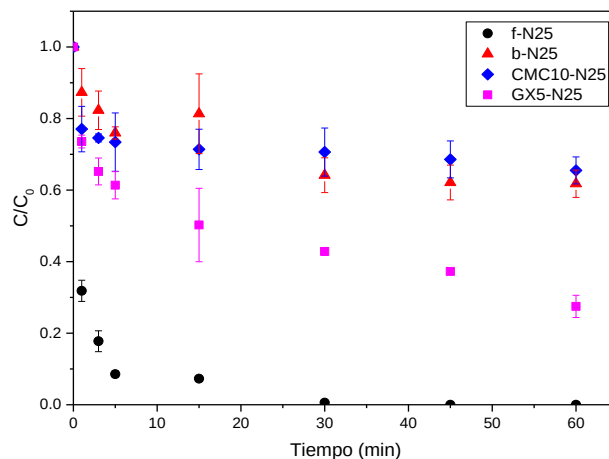


Figura 5.3. Evolución de la concentración relativa de Cr(VI) en el tiempo, para experimentos de remoción de Cr(VI) con NFs basados en N25.

Entre los NFs también se observaron diferencias. En primer lugar, con GX5-N25 se alcanzó el doble del porcentaje de remoción que con CMC10-N25, lo que indica que la presencia de GX en la suspensión estaría evitando parcialmente la oxidación del Fe(0) inicial, y tendría menor efecto que la CMC en cuanto a la superficie disponible para la adsorción. La GX, en ausencia de nFe, no es capaz de remover Cr(VI) [11], por lo que la adsorción del Cr(VI) sobre la GX no puede considerarse como un factor que aumente la capacidad de remoción del NF. Por otro lado, con b-N25 y CMC10-N25 luego de los 30 minutos se observa un *plateau*, indicando una saturación del material, mientras que con GX-N25 la concentración continúa disminuyendo hasta el final del experimento, indicando que las NPs todavía se mantienen reactivas.

Por otro lado, los resultados de los experimentos de remoción de Cr(VI) empleando NFs basados en NSTAR se muestran en la Figura 5.4. Como puede observarse en la figura, la remoción fue completa dentro de los 10 minutos de reacción empleando f-NSTAR. En cambio, al emplearse b-NSTAR se removi6 un 36% del Cr(VI) en 60 minutos, un 43% con CMC10-NSTAR y un 48% con GX5-NSTAR.

En este caso, los NFs también mostraron menor capacidad de remoción y menor velocidad inicial de reacción, respecto de la suspensión f-NSTAR. La diferencia observada entre los NFs para N25 no se observó para NSTAR tan claramente. Si bien en el tiempo del experimento se obtuvo una remoción mayor con GX que con CMC, y podría decirse que el material aún no alcanza un *plateau* a los 60 minutos, las diferencias entre GX y CMC no son significativas, ya

que los últimos puntos presentan mucho error entre original y duplicado. A pesar de esto, puede afirmarse que la remoción con GX5-NSTAR resultó mayor que para b-NSTAR.

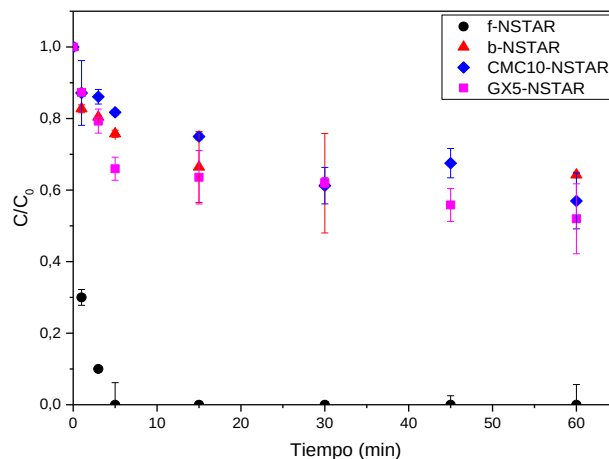


Figura 5.4. Evolución de la concentración relativa de Cr(VI) en el tiempo, para experimentos de remoción de Cr(VI) con NFs basados en NSTAR.

Como en los experimentos con N25 se empleó una RM igual a 3 y en los que se empleó NSTAR fue igual a 10, para comparar los resultados con ambas NPs se calcularon las capacidades de remoción, expresadas en mg de Cr(VI) removido por gramo de Fe(total), según la ecuación (5.2) (Figura 5.5). Cabe destacar que tanto f-N25 como f-NSTAR alcanzaron el 100% de remoción en 30 y 10 minutos, por lo que la capacidad calculada no es necesariamente su capacidad máxima. En todos los casos, la capacidad de remoción resultó mayor para los NFs con N25 que los NFs con NSTAR (también debido a la diferencia de RM empleada). La capacidad de remoción resultó descendente en el siguiente orden: f-N25 > GX5-N25 > b-N25 $\approx$ CMC10-N25 (Figura 5.5(a)) y f-NSTAR > GX5-NSTAR $\approx$ CMC10-NSTAR > b-NSTAR (Figura 5.5(b)).

En primer lugar, se observó distinta capacidad de remoción entre f-N25 y f-NSTAR. De todas formas, cabe destacar que en ninguno de los dos casos puede hablarse de capacidad máxima de remoción, ya que, al haberse alcanzado remoción total podría existir capacidad remanente no utilizada. La gran diferencia entre ambos valores (309,5 vs. 92,9 mg Cr(VI)/g Fe(total), respectivamente) radica en el empleo de una mayor RM Fe:Cr en el caso de NSTAR. La elección de la RM se realizó en base a resultados previos, en los que se determinó que con f-NSTAR, la RM = 3 resultaba insuficiente para remover completamente el Cr(VI) en 60 minutos por presentar una cinética más lenta. La menor velocidad de reacción de NSTAR respecto de la de N25 fue observada también por Kašlik y col. (2018), que encontraron que para la remoción completa del Cr(VI) empleando f-NSTAR activadas eran necesarios tiempos muy superiores a los de f-N25

utilizando igual RM en cada caso (en las condiciones estudiadas, 14 días vs. 1 día, respectivamente) [12].

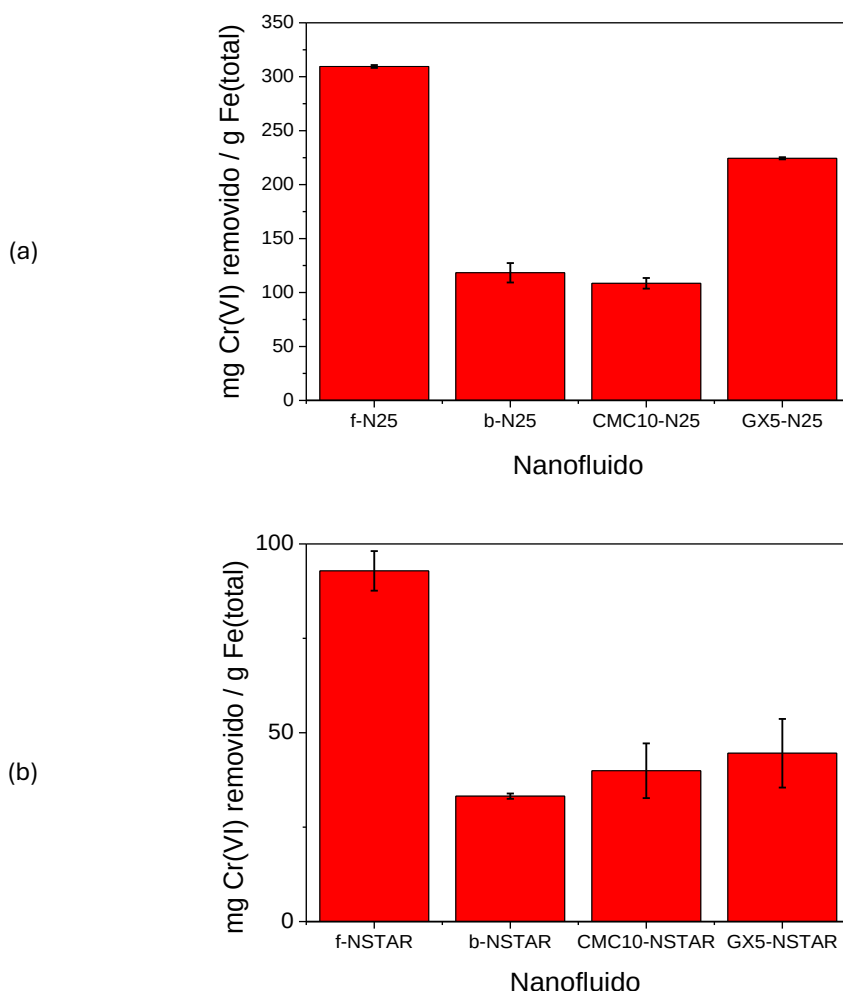
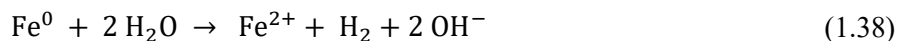


Figura 5.5. Capacidad de remoción de Cr(VI) en 60 minutos en *batch* de los NFs: (a) basados en N25, en comparación con f-N25; y (b) basados en NSTAR, en comparación con f-NSTAR.

En el trabajo de Kašlik, adjudican la diferencia en la cinética de reacción principalmente a diferencias en la conformación de la capa externa de óxidos que presentan las NPs. En su producción, las NSTAR pasan por un proceso de estabilización de los óxidos (mediante una oxigenación controlada), que luego se vuelven porosos a partir de la activación [7,12]. En cambio, en las N25, la capa de óxidos se forma por reacción instantánea del Fe(0) al preparar la suspensión acuosa. Esta capa externa de estructura menos cristalina otorga mayor accesibilidad al Fe(0) presente en el material. Adicionalmente, el contenido de Fe(0) de las f-NSTAR disminuye parcialmente luego del proceso de activación [13,14].

Por otro lado, los resultados obtenidos con los distintos NFs mostraron una pérdida de capacidad de remoción respecto de las f-NPs. Sin embargo, aún resultan satisfactorios, ya que la presencia de los estabilizantes no disminuye por completo la reactividad de las NPs.

Dado que también los NFs no estabilizados mostraron un descenso marcado en el porcentaje de remoción alcanzado respecto de las f-NPs (60% menor para N25 y 64% para NSTAR), una primera explicación de esta pérdida de reactividad podría encontrarse en el protocolo de preparación. Este protocolo, como se detalló en el Capítulo 2, implica sucesivas diluciones de las suspensiones NPs, y una hora de agitación luego de agregar el estabilizante (o agua, en el caso de las b-NPs). A pesar de emplear agua previamente purgada con N₂ para desoxigenar y de realizar todos los pasos en contenedores cerrados a la atmósfera, la reacción con el agua evidentemente produce una oxidación excesiva de las NPs. Según se detalló en la sección 1.7.1, el Fe(0) puede oxidarse por reacción con el agua en condiciones anóxicas según la ecuación (1.38):



Por otro lado, la presencia de los estabilizantes puede afectar también la reactividad. Ambos estabilizantes se adsorben sobre la superficie de las NPs [15,16]. Como ya se mencionó, la adsorción del polímero sobre la superficie disminuye los sitios disponibles para la adsorción del Cr(VI) [17]. Al comparar CMC10-N25 y b-N25, la diferencia no es significativa (108,5 vs. 118,3 mg Cr(VI)/ g Fe(total), respectivamente), pero pareciera existir una disminución adicional en la reactividad debido al agregado de CMC. En el caso de NSTAR la tendencia es inversa: 33,2 mg Cr(VI)/g Fe(total) con b-NSTAR y 39,9 mg Cr(VI)/g Fe(total) con CMC10-NSTAR, lo que implica que el agregado de CMC previene parcialmente la pérdida de reactividad. Sin embargo, las diferencias observadas no son concluyentes si se consideran las barras de error, por lo que no pudo verificarse si la CMC proporciona una mejora o no.

En el caso de la GX la diferencia es mayor: para GX5-N25 se encontró una capacidad de 224,4 mg Cr(VI)/g Fe(total) (casi el doble de la obtenida para b-N25), y para GX5-NSTAR de 44,6 mg Cr(VI)/g Fe(total) (34% mayor a la capacidad de b-NSTAR). Es decir que, si bien la reactividad de los NFs es menor que la de las f-NPs, pareciera que el efecto de la oxidación en los pasos del protocolo es mayor que el efecto de la presencia de estabilizantes, verificándose incluso que la GX previene parcialmente esta pérdida de capacidad de remoción.

En la bibliografía hay resultados encontrados sobre el efecto del agregado de estabilizante sobre la reactividad. Por un lado, el estabilizante permite mantener las NPs desagregadas [18], aumentando la superficie total disponible y, por el otro, los sitios de adsorción se ven reducidos

[17]. La relación estabilizante:Fe es uno de los parámetros que puede estudiarse como uno de los factores que afectan a la reactividad.

En particular, en todos de los trabajos en los que estudiaron remoción de Cr(VI) en *batch* empleando CMC-nFe, esto se hizo con NFs preparados por *pre-síntesis*, según el método tradicional por reducción con borohidruro, desarrollado por He y Zhao (2007) [19]. En la mayoría de estos trabajos encontraron mejores resultados con CMC-nFe que con b-nFe en iguales condiciones [18,20,21], sin embargo, en algunos casos observaron que esta mejora dependía de la relación másica CMC:Fe, y que a partir de cierta concentración de CMC, el agregado de estabilizante resultaba contraproducente [18,22]. Por ejemplo, en el trabajo de Yu y col. (2020), encontraron peores capacidades de remoción (a distintas RM Fe:Cr) empleando una relación másica CMC:Fe = 3, mientras que con CMC:Fe = 0, 1/3 y 1 se obtuvieron mayores capacidades de remoción (en general resultó mejor la remoción con CMC:Fe = 1).

En la búsqueda bibliográfica realizada no se encontraron trabajos de nFe estabilizado con GX, en los que se estudie la remoción de Cr(VI) en *batch*. En trabajos que emplearon otras gomas, los efectos fueron similares a los reportados con CMC. Por ejemplo, Izadi y col. (2022) [23] usaron goma proveniente del mucílago de la linaza (*flaxseed gum*, FG) para estabilizar nFe por *pre-síntesis*. Encontraron que el agregado de cierta cantidad de FG aumentaba el porcentaje de remoción, mientras que, a partir de la relación óptima de FG:Fe, al aumentar esta relación, el porcentaje de remoción disminuía (incluso hasta un menor porcentaje remoción que FG/Fe = 0). Padil y col. (2017) [24] emplearon NSTAR activadas, estabilizadas *post-síntesis* con goma karaya (GK), para remoción de Cr(VI). En todas las concentraciones estudiadas informaron una mayor remoción empleando GK-NSTAR.

En la Tabla 5.2 se resumieron algunos de los resultados de capacidad de remoción calculados con datos de la bibliografía, en las condiciones más cercanas a las empleadas en esta tesis. Como puede observarse, hay una gran dispersión en las capacidades de remoción, pero están en el orden de las capacidades mostradas en la Figura 5.5. Se encontró la menor capacidad en el trabajo de Padil y col., del orden de las que se obtuvieron con b-NSTAR, mientras que la mayor capacidad la obtuvieron Yu y col., en el orden de las obtenidas con b-N25. Si bien se encontraron trabajos con mayores capacidades de remoción (incluso mayores a la obtenida con f-N25), las condiciones de trabajo son muy distintas como para poder hacer una comparación provechosa.

Tabla 5.2. Capacidad de remoción de Cr(VI) de distintos NFs empleados en bibliografía, en condiciones similares a las de esta tesis.¹

Ref.	Estabilizante	Relación másica Estabilizante:Fe	t _{reacción} (h)	pH	mg Cr(VI)/g Fe(total)
Wang y col. (2010) [18]	CMC (pre)	10	1	5,5	88
	No	0	1	5,5	52
Yu y col. (2020) [25]	CMC (pre)	3	2	6	57,1
		1	2	6	131,2
	No	0	2	6	117,0
Padil y col. (2017) [24]	GK (post)	ND	1	6	30
	No	0	1	6	22
Wei y col. (2021) [26]	GG (pre)	ND	1,3	6	56

Pre = *pre*-síntesis / Post = *post*-síntesis / ND = no disponible / GK = goma karaya / GG = goma guar

En cuanto a la relación estabilizante:Fe, en el trabajo de Wang y col. emplearon una relación igual a la empleada en esta tesis con CMC, y la capacidad de remoción reportada se encuentra entre las obtenidas con CMC10-N25 y CMC10-NSTAR. Sin embargo, en la mayoría de los trabajos las relaciones estabilizante:Fe empleadas son menores [20–22]. En esta tesis, la cantidad óptima de estabilizantes se definió en el Capítulo 2 a partir de los tiempos de sedimentación, para garantizar que las NPs se mantuvieran en suspensión durante los ensayos de transporte y reactividad. En el Capítulo 3, se verificó que las concentraciones de estabilizante empleadas permitían a los NFs tener un comportamiento pseudoplástico, y en el Capítulo 4 se comprobó el aumento de la movilidad para estas concentraciones óptimas.

Por otro lado, volviendo a la Tabla 5.2, un solo trabajo estudió la remoción de Cr(VI) mediante NFs estabilizados mediante *post*-síntesis, y es el que menor capacidad de remoción presenta [24]. Podría suponerse entonces que la pérdida de reactividad es una consecuencia directa del método de estabilización. Mondal y col (2022) compararon la remoción de Cr(VI) empleando nFe y nFe/Cu con CMC-nFe/Cu preparados por *pre* y *post*-síntesis [17]. Encontraron que, a pH inicial 3, ambos NFs estables dieron igual porcentaje de remoción entre sí, y este valor resultó menor a los porcentajes de remoción obtenidos con nFe y nFe/Cu. A pH mayores, los porcentajes de remoción para CMC-nFe/Cu *post*-síntesis siempre resultaron menores a los obtenidos por *pre*-síntesis o no estabilizados. Además, en todos los casos, se observó una pérdida

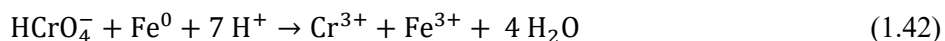
¹ En la columna de capacidad de remoción (mg Cr(VI)/g Fe(total)) se empleó un color verde más intenso para mostrar los mejores resultados y rojo intenso para los peores resultados, con las gamas de colores para los resultados intermedios.

de reactividad entre nFe/Cu y CMC-nFe/Cu, es decir, que el método *pre-síntesis* tampoco produjo un aumento en la capacidad de remoción.

Esta disminución de la reactividad respecto de las NPs no estabilizadas la atribuyen a la relación entre la especiación de Cr(VI) y el potencial zeta de las NPs [17]. A pH 3, la especie dominante de Cr(VI) es HCrO_4^- [27]. A este pH, las f-N25 están cargadas positivamente [28], mientras que las f-NSTAR presentan una carga negativa pero baja (-6 mV) [29]. Esto puede favorecer el contacto entre las NPs y el Cr(VI), en particular para f-N25, ya que al mismo pH muestran cargas opuestas, y mejorar su capacidad de remoción.

Las interacciones entre el polímero y la superficie de las NPs puede hacer que la carga superficial se vuelva más negativa [30]. En el caso de la CMC, la interacción con las NPs se da a partir de los grupos COO^- y OH de la CMC, mediante uniones quelantes monodentadas o bidentadas [15,30,31], mientras que la interacción entre GX y las NPs se da por la adsorción de los grupos carbonilos sobre la magnetita de la capa externa [16]. En particular, para un NF con 10 g L^{-1} de CMC y $2,5 \text{ g L}^{-1}$ de Fe(total) (preparado a partir de NSTAR), se encontró un potencial zeta de -63 mV [29], y para un NF preparado *post-síntesis* con GX se encontró igual a -25 mV [32]. La disminución del potencial puede aumentar la repulsión electrostática con el HCrO_4^- , dificultando la remoción, con mayor efecto en el caso de la CMC.

Finalmente, para comparar los resultados obtenidos en esta tesis con los mostrados en la Tabla 5.2, debe tenerse en cuenta el pH inicial, que resultó más alto en los trabajos analizados (5,5 o 6 vs. 3 en esta tesis). Como se desarrolló en el Capítulo 1, la reacción global entre el Cr(VI) y el Fe(0) es:



por lo que un pH menor favorece la reacción. Por otro lado, una alta concentración de H^+ permite la disolución de la capa de óxidos, generando mayor cantidad de sitios activos de Fe(0) en contacto con el Cr(VI) [17].

5.3.2. Remoción de Cr(VI) en columnas empleando NFs basados en nFe

La Figura 5.6 muestra la curva de ruptura de Cr(VI) en presencia de la barrera de NSTAR (Cr(VI) con barrera reactiva) comparada con la obtenida en ausencia de NPs (Cr(VI) sin barrera reactiva). Como puede observarse en la Figura 5.6(a), en ausencia de NPs, la concentración normalizada de Cr(VI) alcanza el valor de 1 luego de apenas 1,7 volúmenes de poro, mostrando que no existe retención de Cr(VI) en el sistema (como se mencionó en la sección 5.2.3.2, dado que coincide con la curva del trazador, NaCl). En cambio, en presencia de la BRP, la concentración normalizada a la salida presenta una curva de ruptura diferente.

Para la curva en presencia de la barrera reactiva, puede observarse una primera región, hasta 5 VP, en los que no se detectó Cr(VI) a la salida de la columna, es decir que todo el Cr(VI) fue retenido por las NPs. Luego, una segunda región en la que la concentración de Cr(VI) aumenta, con menor pendiente que la correspondiente a la curva en ausencia de BRP, lo que indica que una porción del Cr(VI) ingresante continúa reaccionando con las NPs. Finalmente, luego de 24 VP la concentración normalizada supera el valor de 0,95, indicando que prácticamente todo el Cr(VI) que ingresa a la columna se detecta a la salida. En la Figura 5.6(b) se muestran las curvas de elución para ambos sistemas, entre los que no se observan grandes diferencias, lo que indica que, una vez agotada la reactividad de las NPs, la columna se comporta como si no hubiera BRP, y el Cr(VI) es simplemente transportado. Tampoco se observa una caída de presión por la presencia de NPs (lo que experimentalmente se confirma porque no hubo cambio en el caudal). No se observó Fe disuelto en las muestras a la salida de la columna.

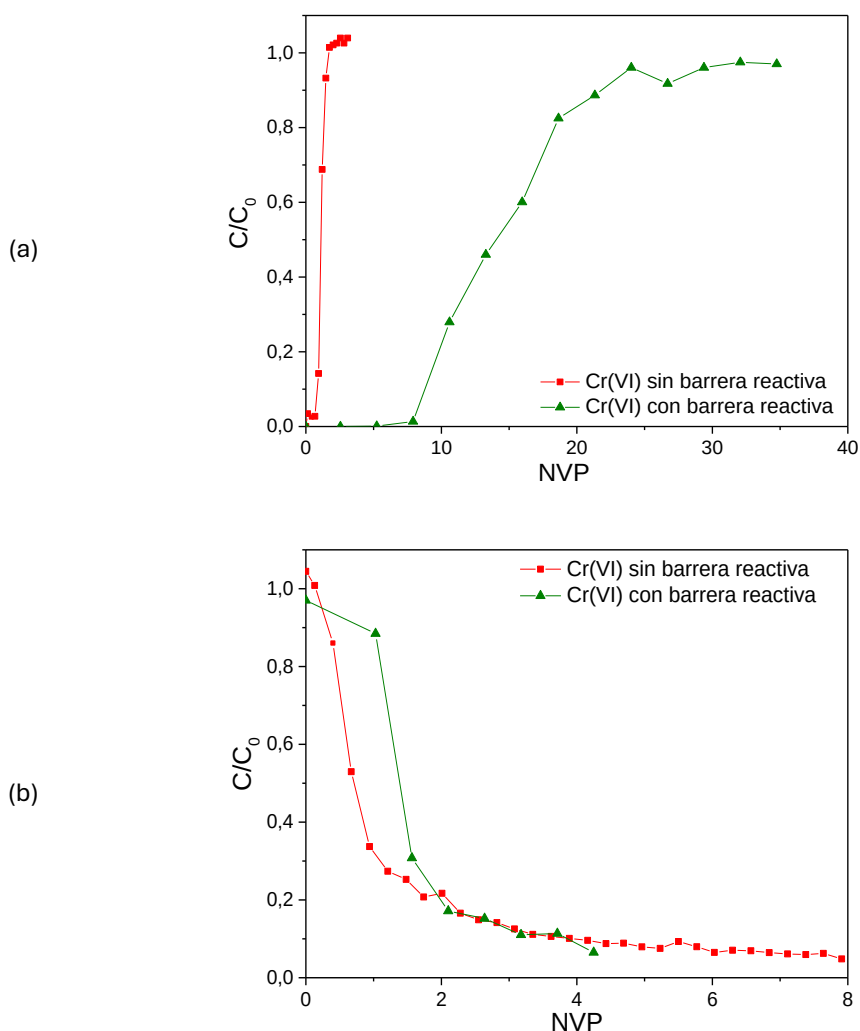


Figura 5.6. Curvas de ruptura de Cr(VI) en el medio poroso sin barrera reactiva y con barrera de NSTAR: (a) alimentación continua de solución de Cr(VI), (b) elución con agua.

La forma de la curva de ruptura obtenida en presencia de la BRP puede relacionarse con los resultados obtenidos en *batch*, donde el mayor porcentaje de remoción se alcanza rápidamente (durante los primeros 5 minutos) y luego la velocidad de reacción disminuye a medida que las NPs se saturan. En los resultados en columna, la remoción tuvo una dinámica similar: en la primera región se observó una remoción completa, lo que implica que el tiempo de residencia y la reactividad de las NPs son adecuadas para lograr la conversión del Cr(VI). Luego se observa una región en la que la remoción es parcial, lo que evidencia que las NPs van perdiendo capacidad de reacción hasta que ya no son capaces de remover Cr(VI) adicional (cuando finalmente se alcanza la concentración normalizada unitaria).

Este tipo de curva de ruptura dividida en tres regiones es comparable con lo obtenido por otros autores que estudiaron sistemas similares [33,34], aunque, en esos trabajos no se alcanzó la saturación del material, sino que se encontró un *plateau* de concentración menor a la de alimentación a la columna (C/C_0 menor a 1). Por ejemplo, en el trabajo de Gong y col. (2017) [33] el *plateau* alcanzado fue $C/C_0 = 0,85$ indicando que la columna preservaba reactividad.

Esta aparente mejora en la remoción de Cr(VI) respecto de nuestro trabajo podría adjudicarse principalmente a dos causas: por un lado, la diferencia en la carga superficial de las NPs y, por otro, un menor caudal (o velocidad de inyección). Según lo reportado por Gong y col. [33], la carga superficial de las nFe resultó positiva trabajando a pH 5, lo que sería beneficioso ante la reacción con Cr(VI) (como se detalló en la sección anterior), mientras que en nuestro trabajo, las NPs tendrían carga neutra o levemente negativa, dificultando la interacción entre las nFe y el HCrO_4^- . Por su parte, un caudal mucho menor, como el que emplearon Gong y col. ($0,2 \text{ mL min}^{-1}$ vs. 6 mL min^{-1} en esta tesis), resulta en el aumento del tiempo de contacto entre las NPs y el Cr(VI) y, por lo tanto, favorecería la capacidad de remoción [34].

A partir de las curvas de alimentación y elución se calculó que la masa total de Cr(VI) removido, retenido como Cr(III), fue de $15,5 \text{ mg Cr(VI)/g Fe(total)}$ de acuerdo con las siguientes expresiones:

$$\frac{\text{masa de Cr(VI) removida}}{\text{g Fe(total)}} = \frac{m_{\text{alim}} - m_{\text{salida}}}{m_{\text{Fe(total)}}} \quad (5.3)$$

donde la masa de Cr(VI) alimentada (m_{alim}) se calcula en función de la concentración inicial de la solución de Cr(VI) (C_0) y el volumen de solución ingresado a la columna (V_{alim}):

$$m_{\text{alim}} = C_0 \cdot V_{\text{alim}} \quad (5.4)$$

La masa de Cr(VI) a la salida de la columna (m_{salida}) se calcula multiplicando la concentración de cada muestra tomada a la salida de la columna (que se graficó en las curvas de ruptura y elución, normalizada como $\left(\frac{C}{C_0}\right)_i$) por el volumen de cada muestra (V_m):

$$m_{salida} = \sum \left(\frac{C}{C_0}\right)_i V_m C_0 \quad (5.5)$$

Finalmente, la masa de hierro total retenida en la columna ($m_{Fe(total)}$) se calculó multiplicando la concentración del NF por el volumen alimentado.

Simultáneamente con los experimentos en columnas, se realizaron experimentos en *batch*, con iguales condiciones iniciales. Se encontró una remoción del 57% del Cr(VI) inicial en 30 minutos, lo que correspondió a 22,8 mg Cr(VI) removidos /g Fe(total), un valor 50% mayor al encontrado en la columna. En este sentido, el resultado obtenido en el experimento en columna resulta alentador, ya que no mostró una gran disminución de la capacidad respecto al experimento en *batch*, a pesar de que las condiciones son mucho menos favorables en la columna. Por un lado, como se analizó en el Capítulo 4, las NPs quedan retenidas en el lecho por interacción entre sí (agregación) y con la arena, perdiendo superficie disponible para la adsorción y reacción. Por otro lado, el tiempo de contacto entre el Cr(VI) y las NPs en la columna es menor, y dependiente del caudal empleado, mientras que en *batch* el contacto es casi permanente, y favorecido a través de la agitación del reactor.

Para facilitar la comparación entre los distintos resultados obtenidos en esta tesis, se resumieron en la Tabla 5.3 los resultados obtenidos en *batch* y columna con los distintos nanofluidos basados en NSTAR (mostrados en las secciones 5.3.1 y 5.3.2). Los resultados de la sección 5.3.1 se realizaron a pH 3 con $[Cr(VI)]_0 = 15,6 \text{ mg L}^{-1}$ y RM Fe:Cr = 10, mientras que los de la sección 5.3.2 se realizaron a pH 4,5, con $[Cr(VI)]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ y RM Fe:Cr = 23.

Como puede observarse, los resultados para b-NSTAR en *batch* no difieren en gran medida entre sí, incluso sin el ajuste de pH: a pH 3 se removieron 33,2 mg Cr(VI)/g Fe(total), en 60 minutos (valor prácticamente constante desde los 15 minutos), mientras que a pH 4,5 se removieron 22,8 mg Cr(VI)/g Fe(total), en 30 minutos. Como se esperaba, el aumento en el pH disminuyó la capacidad de remoción. En este último no se estudió la cinética, por lo que no es posible decir si se alcanzó la saturación del material. Sin embargo, a pH 3 se observó la saturación del material entre los 15 y 30 minutos (Figura 5.4), por lo que podría esperarse que a pH 4,5 también se cumpla esto, ya que el cambio de pH o el cambio de RM no provocan cambios en la forma de la curva de remoción (aunque sí en el porcentaje de remoción alcanzado) [35].

Tabla 5.3. Comparación entre los resultados de remoción de Cr(VI) con distintos nanofluidos basados en NSTAR, en experimentos en *batch* y columna. Los experimentos a pH 3 se realizaron con $[\text{Cr(VI)}]_0 = 15,6 \text{ mg L}^{-1}$ y RM Fe:Cr = 10; los experimentos a pH 4,5 se realizaron con $[\text{Cr(VI)}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ y RM Fe:Cr = 23.

Nanofluido	Tipo de experimento	pH ₀	Cr(VI) removido (mg Cr(VI)/g Fe)
f-NSTAR	<i>Batch</i>	3 (ajustado)	92,9 en 30 min ^(a)
b-NSTAR	<i>Batch</i>	3 (ajustado)	33,2 en 60 min
CMC10-NSTAR	<i>Batch</i>	3 (ajustado)	39,9 en 60 min
GX5-NSTAR	<i>Batch</i>	3 (ajustado)	44,6 en 60 min ^(b)
b-NSTAR	<i>Batch</i>	4,5 (no ajustado)	22,8 en 30 min
b-NSTAR	Columna	4,5 (no ajustado)	15,5 en 30 min

^(a)Se removió el 100% del Cr(VI) en 30 minutos, por lo que la capacidad máxima de remoción podría ser mayor.

^(b)Al no haberse observado claramente un *plateau* de saturación, la capacidad máxima de remoción podría ser mayor con tiempos de reacción superiores.

5.3.3. Estrategias de remoción para aplicaciones de inyección *in situ*

Siguiendo el razonamiento de la sección anterior, podría suponerse que una estrategia para aumentar la capacidad de remoción en medios porosos sería emplear los NFs estabilizados, ya que mostraron mejor capacidad en *batch* que b-NSTAR a pH 3. El empleo de f-NSTAR sería muy dificultoso, ya que inyectar una suspensión concentrada de NPs en la columna puede conducir a la obstrucción total de los poros, y diluir la suspensión podría conducir a reducir su reactividad, de igual forma que se observa con b-NSTAR.

Para emplear NFs estabilizados en experimentos en columna debería repensarse el diseño experimental, ya que no sería posible emplearlos como BRP debido a su alta movilidad. Como se vio en la sección 1.7.2, en bibliografía hay distintas estrategias empleadas para remover contaminantes del agua empleando NFs en experimentos en columnas: (i) los experimentos tipo BRP, (ii) la inyección de la solución de contaminante hasta obtener una concentración estacionaria y luego la inyección del NF y (iii) la inyección de contaminante y NF en pulsos. De estas estrategias, sólo las dos primeras se emplearon para remoción de Cr(VI).

En el caso de la segunda estrategia, un solo trabajo estudió la remoción de Cr(VI), empleando nFe estabilizados con otro tipo de goma, en una columna de 27 cm de diámetro interno por 7 cm de alto [23]. En primer lugar, inyectaron la solución de Cr(VI) hasta saturar el medio poroso, luego inyectaron las NPs en el centro de la columna, en dirección descendente, y finalmente inyectaron una solución de lavado (en bibliografía se suele denominar *background solution*) para movilizar las NPs. Encontraron que la remoción de Cr(VI) dependía del radio,

debido al alto diámetro de la columna y a que la inyección de las NPs se realizó en el centro, y del caudal de la solución de fondo. Esta estrategia implica un análisis que no es unidimensional, por eso podría ser un próximo paso de estudio del sistema, luego del ensayo en columnas de mayor relación altura:diámetro.

El estudio de la estrategia de la BRP igualmente brinda información para el diseño de la implementación de los NFs estabilizados en aplicaciones *in situ*. Como se analizó en el Capítulo 4, los NFs presentan alta movilidad en el momento de la inyección apoyados en el hecho de que su viscosidad se reduce ante altas velocidades de deformación, pero luego, en condiciones de las velocidades más bajas que se presentan en el acuífero, la viscosidad aumenta y las NPs permanecen confinadas, según se estimó en la Tabla 4.9 [36]. Así, conociendo que la reactividad en *batch* de los NFs estabilizados es mayor que la de b-NSTAR, y encontrando una buena capacidad de remoción con b-NSTAR en ensayos con flujo, se proyecta que los NFs estabilizados presentarán altos porcentajes de remoción en aplicaciones *in situ*.

5.4. Conclusiones

En este capítulo se estudió la remoción de Cr(VI) empleando NFs, estabilizados y no estabilizados para analizar la capacidad de remoción de los mismos. Los experimentos se realizaron primero en *batch* y luego se estudió la remoción en columna empleando b-NSTAR como BRP.

Si bien la reactividad de los NFs estudiados resultó aceptable (en 60 minutos se alcanzaron porcentajes de remoción mayores a 35% en todos los casos), se observó una pérdida de capacidad de remoción respecto de las f-NPs. Las posibles causas analizadas incluyeron: (i) una oxidación excesiva del Fe(0) debido al protocolo de estabilización; (ii) la presencia de estabilizante y la relación estabilizante:hierro y (iii) la carga superficial de los NFs. La oxidación excesiva debido al protocolo de estabilización pudo verificarse como principal causa, dado que los NFs no estabilizados también mostraron una pérdida de reactividad.

Dado que el agregado de estabilizante en la mayoría de los casos resultó beneficioso en comparación con las b-NPs, la segunda causa puede descartarse. La relación estabilizante:hierro empleada en este capítulo es alta en comparación con la mayoría de los trabajos de bibliografía, sin embargo, estas concentraciones fueron optimizadas en el Capítulo 2 para evitar la sedimentación y en los Capítulos 3 y 4 se verificó que mostraban buenas condiciones para el transporte, en función de la capacidad de estabilización y el comportamiento reológico.

Finalmente, la carga superficial de los NFs parece ser otra causa con relevancia en la pérdida de reactividad, dado que los NFs presentan cargas más negativas que las f-NPs, lo que podría favorecer la repulsión con el HCrO_4^- y desfavorecer la reacción entre el Cr(VI) y el Fe(0).

En los experimentos en columna se encontró una menor capacidad de remoción, en comparación con experimentos en *batch* en iguales condiciones, probablemente debido a una menor superficie disponible de las NPs para la adsorción (por interacciones NP-NP y NP-medio) y a un alto caudal que minimiza el tiempo de contacto entre contaminante y NPs. Sin embargo, las NPs aún muestran reactividad, y los resultados son interesantes con miras al diseño de la aplicación *in situ*. El empleo de NFs estabilizados permitiría aumentar la capacidad de remoción, con la posibilidad de alcanzar el acuífero subterráneo debido a su alta movilidad frente a velocidades de inyección, y luego simular una BRP, ya que las NPs pueden permanecer relativamente inmóviles ante las velocidades del agua subterránea.

5.5. Referencias

- [1] Gheju M. Hexavalent chromium reduction with zero-valent iron (ZVI) in aquatic systems. *Water. Air. Soil Pollut.* 2011; 222(1-4); 103-48.
- [2] Montesinos V.N., Quici N., Halac E.B., Leyva A.G., Custo G., Bengio S., Zampieri G., Litter M.I. Highly efficient removal of Cr(VI) from water with nanoparticulated zerovalent iron: Understanding the Fe(III)–Cr(III) passive outer layer structure. *Chem. Eng. J.* 2014; 244; 569-75.
- [3] Tumolo M., Ancona V., De Paola D., Losacco D., Campanale C., Massarelli C., Uricchio V.F. Chromium pollution in European water, sources, health risk, and remediation strategies: An overview. *Int. J. Environ. Res. Public Health.* 2020; 17(15); 1-25.
- [4] Li X., Zhang J., Ma J., Liu Q., Shi T., Gong Y., Yang S., Wu Y. Status of chromium accumulation in agricultural soils across China (1989–2016). *Chemosphere.* 2020; 256; 127036.
- [5] Ceballos E., Dubny S., Othax N., Zabala M.E., Peluso F. Assessment of Human Health Risk of Chromium and Nitrate Pollution in Groundwater and Soil of the Matanza-Riachuelo River Basin, Argentina. *Expo. Heal.* 2021; 13(3); 323-36.
- [6] Tufo A.E., Vázquez S., Porzionato N.F., Grimolizzi M.C., Prados M.B., Sica M., Curutchet G. Contamination Alters the Physicochemical and Textural Characteristics of Clays in the Sediments of the Peri Urban Reconquista River, Affecting the Associated Indigenous Microorganisms. *Minerals.* 2021; 11(3); 242.

- [7] NanoIron s.r.o. Manual for preparation of an aqueous suspension from dry stabilized iron powder NANOFE STAR. 2016. p. 1-5.
- [8] ASTM. Standard Test Methods for Chromium in Water. Vol. 92. 2002. p. 1-9.
- [9] Harvey Jr. A.E., Smart J.A., Amis E.S. Simoultaneous spectrophotometric determination of iron(II) and total iron with 1,10-phenanthroline. *Anal. Chem.* 1955; 27(1); 26-9.
- [10] Quici N., Meichtry M., Montesinos V.N. Use of Nanoparticulated Iron Materials for Chromium, Arsenic, and Uranium Removal from Water. En: Litter MI, Quici N, Meichtry M, editores. *Iron Nanomaterials for Water and Soil Treatment*. New York: Pan Stanford Publishing Pte. Ltd.; 2018. p. 177-200.
- [11] Han P., Xie J., Qin X., Yang X., Zhao Y. Experimental study on in situ remediation of Cr(VI) contaminated groundwater by sulfidated micron zero valent iron stabilized with xanthan gum. *Sci. Total Environ.* 2022; 828(2519); 154422.
- [12] Kašlík J., Kolařík J., Filip J., Medřík I., Tomanec O., Petr M., Malina O., Zbořil R., Tratnyek P.G. Nanoarchitecture of advanced core-shell zero-valent iron particles with controlled reactivity for contaminant removal. *Chem. Eng. J.* 2018; 354; 335-45.
- [13] Salemme A., Crespi J., Halac E.B., Ramos C.P., Quici N. Structural and spectroscopic characterization of air-stable zerovalent iron nanoparticles after an activation process. En: Pagola O, editor. *Proceedings of WCCE11 - 11th World Congress of Chemical Engineering - Book of abstracts*. Buenos Aires: Asociación Argentina de Ingeniería Química; 2022. p. 593.
- [14] Salemme A. Remoción y encapsulación de uranio presente en agua empleando nanopartículas de hierro cerovalente y pasivación superficial con cromo. Instituto Sabato (UNSAM - CNEA); 2024.
- [15] Cirtiu C.M., Raychoudhury T., Ghoshal S., Moores A. Systematic comparison of the size, surface characteristics and colloidal stability of zero valent iron nanoparticles pre- and post-grafted with common polymers. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 2011; 390(1-3); 95-104.
- [16] Comba S., Sethi R. Stabilization of highly concentrated suspensions of iron nanoparticles using shear-thinning gels of xanthan gum. *Water Res.* 2009; 43(15); 3717-26.
- [17] Mondal A., Arora M., Kumar Dubey B., Mumford K. Comparative assessment of the characteristics and Cr(VI) removal activity of the bimetallic Fe/Cu nanoparticles pre- and post-coated with carboxymethyl cellulose. *Chem. Eng. J.* 2022; 444; 136343.

- [18] Wang Q., Qian H., Yang Y., Zhang Z., Naman C., Xu X. Reduction of hexavalent chromium by carboxymethyl cellulose-stabilized zero-valent iron nanoparticles. *J. Contam. Hydrol.* 2010; 114(1-4); 35-42.
- [19] He F., Zhao D. Manipulating the size and dispersibility of zerovalent iron nanoparticles by use of carboxymethyl cellulose stabilizers. *Environ. Sci. Technol.* 2007; 41(17); 6216-21.
- [20] Xu Y., Zhao D. Reductive immobilization of chromate in water and soil using stabilized iron nanoparticles. *Water Res.* 2007; 41(10); 2101-8.
- [21] Zhao L., Zhao Y., Yang B., Teng H. Application of Carboxymethyl Cellulose–Stabilized Sulfidated Nano Zerovalent Iron for Removal of Cr(VI) in Simulated Groundwater. *Water. Air. Soil Pollut.* 2019; 230(6).
- [22] Wu J., Yan M., Lv S., Yin W., Bu H., Liu L., Li P., Deng H., Zheng X. Preparation of highly dispersive and antioxidative nano zero-valent iron for the removal of hexavalent chromium. *Chemosphere.* 2021; 262; 127733.
- [23] Izadi N., Ali B.H., Shahin M.S., Baghdadi M. The removal of Cr(VI) from aqueous and saturated porous media by nanoscale zero-valent iron stabilized with flaxseed gum extract: Synthesis by continuous flow injection method. *Korean J. Chem. Eng.* 2022; 39(8); 2217-28.
- [24] Padil Vinod V.T., Waclawek S., Senan C., Kupčík J., Pešková K., Černík M., Somashekarappa H.M. Gum karaya (*Sterculia urens*) stabilized zero-valent iron nanoparticles: characterization and applications for the removal of chromium and volatile organic pollutants from water. *RSC Adv.* 2017; 7(23); 13997-4009.
- [25] Yu Q., Guo J., Muhammad Y., Li Q., Yun J., Lu Z., Liang Y. SI Mechanisms of enhanced hexavalent chromium removal from groundwater by sodium carboxymethyl cellulose stabilized zerovalent iron nanoparticles. *J. Environ. Manage.* 2020; 276; 111245.
- [26] Wei L., Tielong L., Fangchun L., Jinjuan Z. Synthesis of guar gum stabilized nanoscale zero-valent iron for Cr (VI) removal in water. *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.* 2021; 647(1).
- [27] Kotaś J., Stasicka Z. Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation. *Environ. Pollut.* 2000; 107(3); 263-83.
- [28] Honetschlägerová L., Janoškovcová P., Sofer Z. Nanoscale Zero Valent Iron Coating for Subsurface Application. En: *Nanocon 2012 Conference Proceedings*. Ostrava: Tanger; 2012. p. 498-503.

- [29] Maccari F. Zerovalent iron nanoparticles for groundwater remediation : characterization , transport tests and numerical modeling. 2018.
- [30] Saberinasr A., Rezaei M., Nakhaei M., Hosseini S.M. Transport of CMC-Stabilized nZVI in Saturated Sand Column: the Effect of Particle Concentration and Soil Grain Size. *Water, Air, Soil Pollut.* 2016; 227(10); 394.
- [31] Rychluk I.D. Nanopartículas basadas en hierro cerovalente y óxidos de hierro para la remoción de U(VI) en agua. Instituto Sabato, UNSAM-CNEA; 2019.
- [32] Zhang M., Dong Y., Gao S., Cai P., Dong J. Effective stabilization and distribution of emulsified nanoscale zero-valent iron by xanthan for enhanced nitrobenzene removal. *Chemosphere.* 2019; 223; 375-82.
- [33] Gong Y., Gai L., Tang J., Fu J., Wang Q., Zeng E.Y. Reduction of Cr(VI) in simulated groundwater by FeS-coated iron magnetic nanoparticles. *Sci. Total Environ.* 2017; 595(VI); 743-51.
- [34] Mystrioti C., Xenidis A., Papassiopi N. Application of Iron Nanoparticles Synthesized by Green Tea for the Removal of Hexavalent Chromium in Column Tests. *J. Geosci. Environ. Prot.* 2014; 02(04); 28-36.
- [35] Montesinos V.N. Estudios cinéticos y mecanísticos de procesos fotoquímicos para el tratamiento de contaminantes en solución acuosa y fase gaseosa. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires; 2015.
- [36] He F., Zhang M., Qian T., Zhao D. Transport of carboxymethyl cellulose stabilized iron nanoparticles in porous media: Column experiments and modeling. *J. Colloid Interface Sci.* 2009; 334(1); 96-102.

Capítulo 6

Evaluación de la remoción de U(VI) y el agregado de Cr(VI)

Resumen

Las nanopartículas de hierro cerovalente son eficaces para la eliminación rápida de U(VI) en ausencia de oxígeno disuelto. Sin embargo, la reoxigenación del sistema conduce a la liberación de U(VI) a la solución. En este capítulo se estudió la remoción de U(VI) empleando nFe, con adición de Cr(VI) para pasivar la superficie de las nanopartículas y prevenir la redisolución del U. Partiendo de 0,25 mM de U(VI) en condiciones anóxicas, se añadió nFe en una relación molar Fe(total):U(VI) = 4, logrando una eliminación rápida y completa de U(VI). Después de 0,5 h de reacción, se añadió Cr(VI) 0,33 mM al sistema y se permitió la reoxigenación del sistema durante 24 h. No se observó una nueva liberación de U, en contraste con los experimentos realizados en ausencia de Cr(VI), donde el 16% de U se redisolvió después de la reoxigenación. Los análisis de espectroscopía Raman y difracción de rayos X realizados en los sólidos obtenidos después de los experimentos demostraron la presencia de magnetita, maghemita y Fe(0) en todas las muestras. Las espectroscopías EDS y XPS indicaron que había una mayor cantidad de U presente en las nanopartículas provenientes del experimento en el que se agregó Cr(VI), en comparación con los experimentos en ausencia de Cr(VI). El mecanismo propuesto consiste en la reducción de U(VI) a U(IV) y su adsorción en las nanopartículas, seguida de una pasivación superficial producida por la reducción de Cr(VI) a Cr(III), que impide la reacción entre el oxígeno y el uranio adsorbido.

6.1. Introducción

6.1.1. Remoción de U(VI) con nFe

Como se desarrolló en la sección 1.7, las nFe son materiales efectivos para la remoción de U(VI) en *batch*. Se encontró que el porcentaje de remoción alcanzado depende de la RM Fe:U [1,2], del pH inicial [3] y del OD en el sistema [2]. En particular, se encontraron mejores porcentajes de remoción trabajando a pH entre 5 y 6, y con niveles muy bajos de OD. Para pH

inicial igual a 5,3 y OD menor a 0,1 mg L⁻¹ se encontró que una RM Fe:U igual a 4 conducía a una remoción mayor al 90% del U(VI) inicial en los primeros 30 minutos de reacción, empleando N₂ [2].

Sin embargo, se observó que la reoxigenación de las soluciones lleva a la redisolución del U(VI) al sistema [4]. La reactividad de nFe bajo condiciones óxicas y anóxicas fue comparada, y se encontró que, en presencia de OD, un 40% del U fue liberado a la solución luego de 48 h, mientras que bajo condiciones anóxicas, sólo el 2% del U se liberó en el mismo tiempo [4,5]. Siendo la estabilidad del U sobre las nFe a largo plazo un tema de gran interés, no se han propuesto estrategias para evitar la reoxidación hasta el momento. Adicionalmente, burbujear gases como N₂ o Ar para mantener la anoxicidad del sistema no resulta un enfoque económico para tecnologías de remediación de media o gran escala.

6.1.2. Remoción de Cr(VI) con nFe

El nFe es un reactivo muy eficiente para remover Cr(VI) en sistemas acuosos [6]. En trabajos previos del grupo de investigación [7], se probó que la remoción de Cr(VI) acuoso empleando nFe conducía a la pasivación de la superficie de las nanopartículas. Mediante el análisis por XPS de los sólidos obtenidos luego de la reacción se verificó que Cr(III) es la única especie de Cr incorporada en la capa externa de las nanopartículas. Se comprobó que, empleando N₂, una RM Fe:Cr igual a 3 permitía la remoción de todo el Cr(VI) inicial a pH 3 en 30 minutos, mientras que a pH 5, con RM = 4 se consiguió una remoción menor al 20% [8].

6.1.3. Estrategia presentada en el capítulo

A partir de estos resultados, se estudió la remoción de U(VI) empleando nFe, agregando Cr(VI) como una estrategia para prevenir la redisolución del U(VI) durante el tratamiento y al finalizar este, aprovechando la pasivación de la superficie de las nFe debido a la presencia de Cr. El siguiente diagrama de flujo resume el esquema del capítulo para facilitar la lectura.

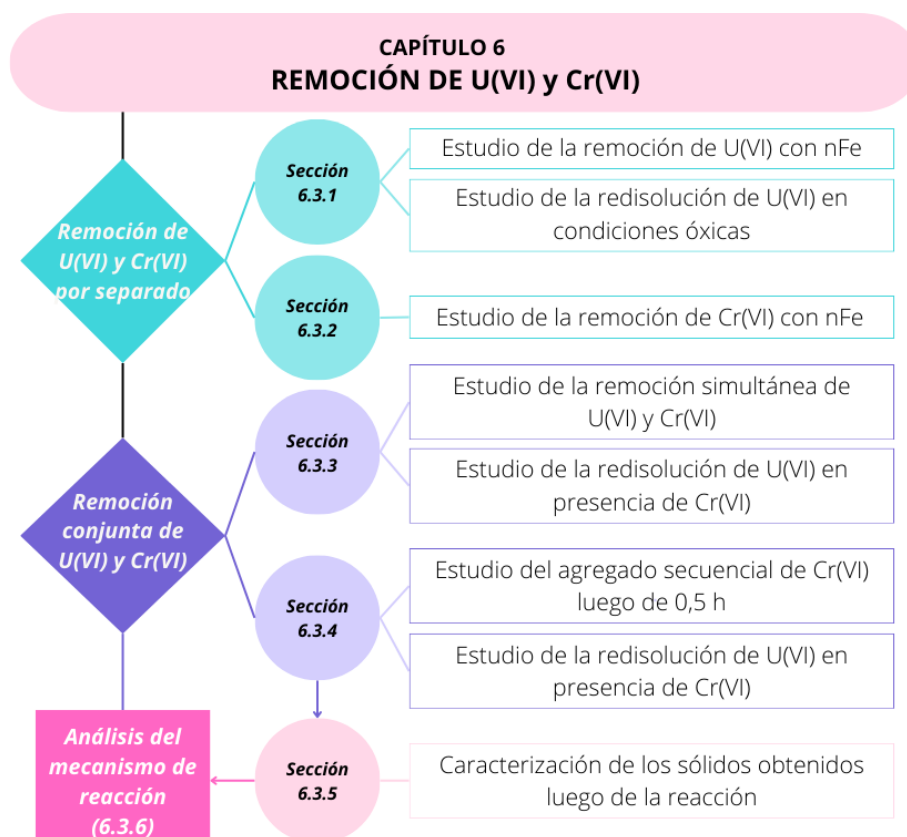


Figura 6.1. Diagrama de flujo de los resultados mostrados en el capítulo.

6.2. Materiales y métodos

6.2.1. Reactivos

Las soluciones de U(VI) se prepararon empleando $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ provisto por May & Baker (actualmente Sanofi-Aventis). Las soluciones de Cr(VI) fueron preparadas a partir de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (Mallinkrodt). Las nFe empleadas fueron las NANOFEER 25 (N25), provistas por NANO IRON s.r.o., descritas en el capítulo 2. Se emplearon otros reactivos de grado analítico: *o*-fenantrolina (Mallinckrodt), NaOH (Biopack), hidroquinona (Merck), 1,5-difenilcarbazida (UCB) y ácido fosfórico (Biopack). En todos los experimentos, se empleó agua Milli-Q (resistividad = 18 MΩ cm), obtenida con un equipo OSMOION (APEMA S.R.L.). El nitrógeno gaseoso (pureza 5.0) fue provisto por Linde.

6.2.2. Arreglo experimental

Los experimentos de remoción en condiciones anóxicas se realizaron en *batch* en un reactor cilíndrico de vidrio Pyrex® de 400 mL, encamisado para control de temperatura por recirculación de agua por medio de un controlador de temperatura Polystat® (Cole-Parmer). El

reactor fue sellado por medio de una tapa de PTFE con 5 orificios para: 1) toma de muestra; 2) sonda de OD; 3) sonda de pH, 4) ingreso de la varilla de un agitador vertical de paletas (Decalab); 5) ingreso de un tubo de vidrio fritado para burbujeo de N₂. La Figura 6.2 muestra un esquema del arreglo experimental.

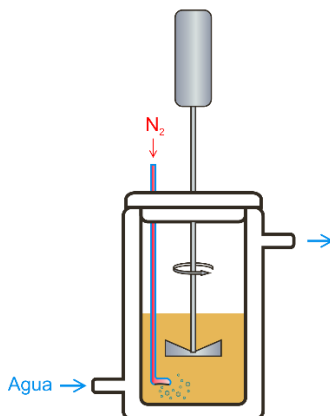


Figura 6.2. Arreglo experimental empleado para los experimentos de remoción de U(VI) y Cr(VI) con N25.

6.2.3. Procedimiento

Se realizaron experimentos de remoción de U(VI), Cr(VI) y U(VI) + Cr(VI):

- (#1) U + N25 (siendo el U(VI) el único contaminante en solución),
- (#2) Cr + N25, (siendo el Cr(VI) el único contaminante en solución)
- (#3) (U + Cr) + N25 simultáneo (agregando U(VI) y Cr(VI) simultáneamente desde el inicio),
- (#4) (U + N25) + Cr (con agregado de U(VI) al inicio y adición de Cr(VI) luego de 0,5 h de reacción).

Para todos los experimentos se utilizaron 200 mL de solución acuosa conteniendo $[\text{Fe}(\text{total})]_0 = 1 \text{ mM}$ de nFe, $[\text{U}(\text{VI})]_0 = 0,25 \text{ mM}$ (RM Fe:U= 4) y/o $[\text{Cr}(\text{VI})]_0 = 0,33 \text{ mM}$ (RM Fe:Cr = 3), según se describe más adelante. En todos los casos la temperatura se mantuvo siempre a 25 °C y el pH inicial se ajustó a 5,2 con NaOH 1 M. Los experimentos se desarrollaron, por duplicado, durante 26 h en dos etapas:

- 1) Se estudió la remoción anóxica con burbujeo de N₂ durante 2 h, en el reactor de la Figura 6.2. Al cabo de ese tiempo, el contenido del reactor se separó en dos porciones iguales. Una de ellas se filtró empleando una membrana de Nylon de 0,22 μm (Osmonics), empleando un soporte de policarbonato para filtrar al vacío (Sartorius). La otra porción se empleó en la etapa siguiente.

- 2) Se continuó el experimento en condiciones óxicas, en un Erlenmeyer abierto a la atmósfera, bajo agitación orbital (Vicking). Luego de 24 h, esta suspensión también fue filtrada.

Los sólidos obtenidos luego de la filtración se dejaron en un desecador al vacío por 24 h y luego se preservaron en viales de vidrio, sellados herméticamente y previamente purgados con Ar para mantener la anoxicidad.

En los experimentos de remoción de U(VI) inicialmente se mezclaron 100 mL de suspensión de N25 con $[\text{Fe}(\text{total})] = 2 \text{ mM}$ y 100 mL de solución 0,5 mM de U(VI), ambas previamente purgadas con N_2 . Los experimentos con Cr(VI) se realizaron agregando una solución concentrada a los 200 mL de volumen de reacción, de manera de alcanzar una $[\text{Cr}(\text{VI})]_0 = 0,33 \text{ mM}$ en el reactor.

La siguiente figura muestra un esquema de los experimentos realizados.

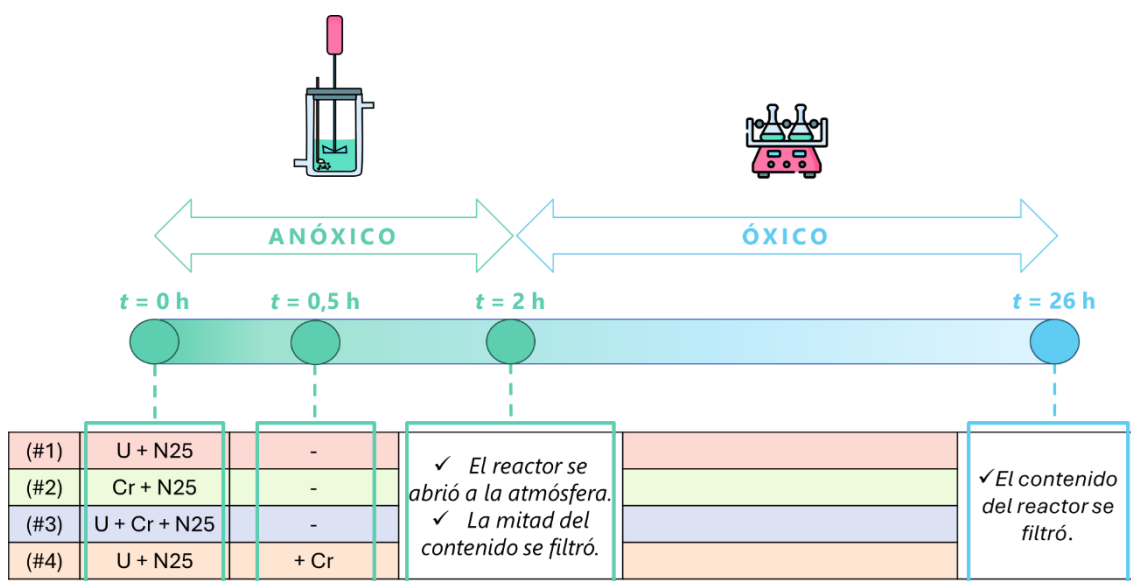


Figura 6.3. Esquema de los experimentos de remoción de U(VI) y Cr(VI) realizados con N25.

6.2.4. Métodos analíticos

En los experimentos, se tomaron muestras de 1,5 mL periódicamente y se centrifugaron a 13.000 rpm usando una microcentrífuga MiniSpin® (Eppendorf). El sobrenadante se separó para determinar las concentraciones de U(total), Cr(VI), Fe(II) y Fe(total) como se detalla a continuación.

La concentración de U(total) en el sobrenadante se determinó por fluorescencia de rayos X por reflexión total (TXRF) usando 1 mg L^{-1} de Ga como estándar interno [9]. Para las

mediciones se utilizó un espectrómetro S2 PICOFOX (Bruker), versión automática, con un intercambiador de muestras con capacidad de 25 muestras y equipado con un tubo de rayos X con ánodo de Mo de 50 W de potencia máxima. Para obtener un haz de rayos X monocromático se utilizó una multicapa de Ni/C. El haz incidió sobre el portamuestras con la muestra con un ángulo muy pequeño ($0,3^\circ - 0,6^\circ$) produciendo reflexión total. La radiación fluorescente característica emitida por la muestra fue colectada mediante un detector dispersivo en energía (detector XFlash® Silicon Drift con enfriamiento Peltier), con un área activa de 10 mm^2 y una resolución por debajo de 160 eV. La intensidad se midió por medio de un amplificador acoplado a un analizador multicanal. Las condiciones de excitación fueron 50 kV y 600 μA y el tiempo de adquisición de cada espectro fue de 200 s en todos los casos.

La medición de Cr(VI) se realizó por el método de la difenilcarbácida [10]. La técnica consistió en agregar 1 mL de solución (1 + 1) de H_3PO_4 , 1 mL de difenilcarbácida en acetona (0,25 % m/v) y la muestra en un matraz de 10 mL. Se llevó a volumen con agua y se midió la absorbancia a 540 nm dentro de los 15 - 30 min.

La medición de Fe(II) y Fe(total) se realizó con el método de la *o*-fenantrolina [11]. Para medir la concentración de Fe(II), se agregó en un matraz de 5 mL la cantidad necesaria de muestra y 0,2 mL de solución acuosa de *o*-fenantrolina 0,25% m/v, se llevó a volumen y se midió la absorbancia a 508 nm, dentro de los 10 - 15 minutos. Para la determinación de Fe(total) se agregaron a la misma cantidad de muestra 0,1 mL de solución de hidroquinona 1% m/v para reducir el Fe(III) presente a Fe(II) y, a continuación, se llevó a cabo la determinación siguiendo el mismo procedimiento.

Todas las mediciones espectrofotométricas se realizaron empleando un espectrofotómetro UV-vis Hewlett Packard Agilent 8453. Durante los experimentos, se registraron los valores de OD (Hach SensION 156 Multiparameter Meter, equipado con un electrodo de OD) y pH (Meterlab PH M210) en el sistema.

Las concentraciones obtenidas de U(total) y Cr(VI) en función del tiempo en cada experimento fueron normalizadas respecto de la concentración inicial, e informadas como porcentaje para una mejor visualización. Los porcentajes de remoción, R (%), alcanzados en cada caso se calcularon de la siguiente manera:

$$R(\%) = 100 \left(1 - \frac{C_t}{C_0} \right) \quad (6.1)$$

donde C_t es la concentración de U(total) o Cr(VI) para un tiempo t de reacción determinado y C_0 es la concentración inicial de dicho contaminante.

6.2.5. Caracterización de los sólidos luego de los experimentos de remoción

Los sólidos obtenidos luego de los experimentos se caracterizaron mediante difracción de rayos X (DRX), espectroscopías Raman y fotoelectrónica de rayos X (XPS), y microscopio electrónico de barrido (SEM) con espectroscopía de rayos X dispersiva en energía (EDS). La descripción teórica de las técnicas se realizó en el Anexo III.

El análisis por DRX¹ se realizó con un equipo Empirean de PanAnalytical con detector PIXcel 3D equipado con una fuente de Cu-K α , en el rango de 2 θ entre 10 y 100° con saltos de 0,026° y 97 segundos de conteo por paso.

Para la obtención de los espectros Raman,² se utilizó un sistema con un espectrómetro comercial LabRAM HR (Horiba Jobin Yvon) equipado con un microscopio confocal con doble monocromador y un detector CCD (*Charge Coupled Device*). La fuente de excitación utilizada fue la línea de 514,5 nm del Ar. Las medidas se realizaron empleando una geometría de retrodispersión, con magnificación de 100 $\times$. Se realizaron varias mediciones ajustando la fluencia del láser para asegurar un mínimo calentamiento producido por el láser, y por lo tanto no alterar la muestra.

Los espectros de fotoemisión³ fueron adquiridos con rayos X Al-K α monocromatizados ($h\nu = 1486,71$ eV) y un analizador Phoibos 150. Se utilizó una energía de paso de 30 eV para los todos los espectros, dando una resolución en energía de 0,9 eV.

Las imágenes SEM se obtuvieron con un equipo Zeiss Supra 40 operando a un voltaje de 3 kV, con un detector EDS modelo INCA x-act (Oxford Instruments), operando a un voltaje de 20 kV.

6.3. Resultados y discusión

6.3.1. Remoción de U(VI) con nFe

En primer lugar, se estudió la remoción de U(VI) solo, empleando N25. Según se describió para el experimento (#1), las primeras 2 horas se realizaron en condiciones anóxicas, bajo burbujeo constante de N₂. En estas condiciones, como se observa en la Figura 6.4, se alcanzó una remoción casi completa del U(VI) inicial (92%) dentro los primeros 15 minutos de

¹ Los estudios de DRX fueron llevados a cabo bajo la supervisión de la Dra. Gabriela Leyva de la Gerencia de Investigación y Aplicaciones de CNEA.

² Los estudios de espectroscopía Raman fueron llevados a cabo bajo la supervisión de la Dra. Emilia Beatriz Halac de la Gerencia de Investigación y Aplicaciones de CNEA.

³ Los estudios de XPS se llevaron a cabo bajo la supervisión del Dr. Guillermo Zampieri, de la División Colisiones Atómicas y Física de Superficies, en el Centro Atómico Bariloche, CNEA.

experimento, situación que se mantuvo hasta completar las 2 horas (99%). Al cabo de las siguientes 24 h de condiciones óxicas, se observó una redisolución del 16% del uranio.

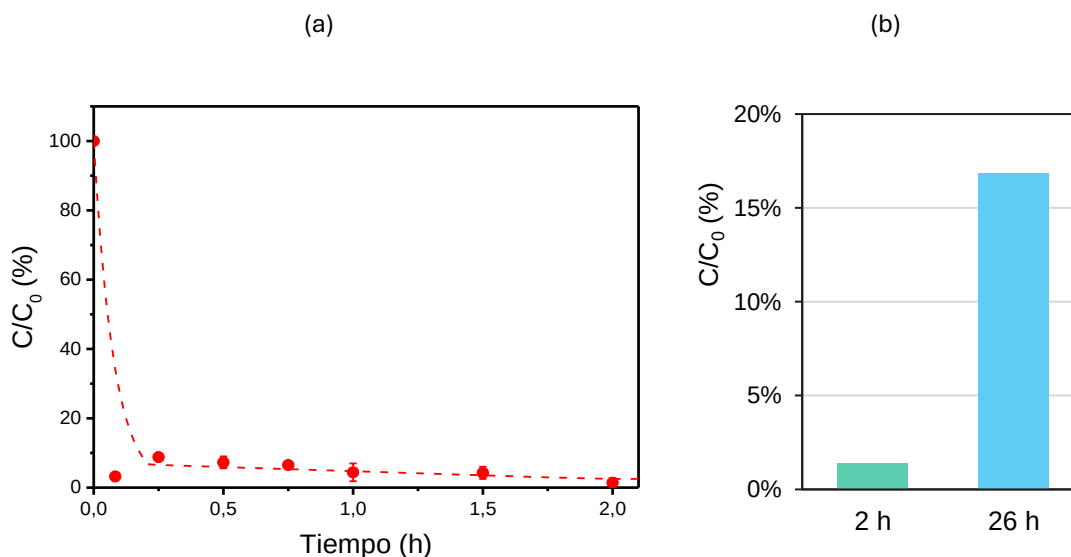
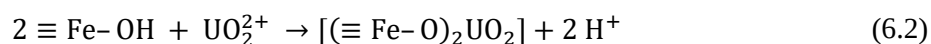


Figura 6.4. Remoción de U(VI) con N25 (experimento #1): (a) perfil temporal de concentración normalizada de U(total), obtenido en condiciones anóxicas; (b) comparación entre la concentración normalizada porcentual alcanzada al cabo de 2 h en condiciones anóxicas y 26 h de experimento completo.

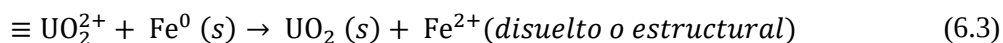
En este experimento se observó también que la [Fe(total)] aumentó rápidamente a valores superiores a 5 mg L⁻¹, de acuerdo a los resultados obtenidos en trabajos anteriores [2]. Adicionalmente, durante las dos horas de condición anóxica, el pH aumentó hasta 7.

El mecanismo de la remoción de U(VI) con nFe bajo condiciones anóxicas involucra una secuencia de pasos de adsorción/reducción y coprecipitación [1,12,13]. El primer paso incluye la adsorción del U(VI) en la superficie de las nFe. Esta adsorción bajo condiciones anóxicas también podría ocurrir a través de un intercambio de protones (ecuación (6.2)) [12].

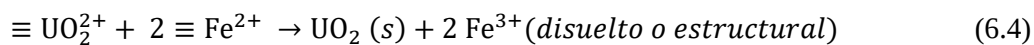


Sin embargo, si esta reacción ocurriese preferencialmente, se observaría un descenso marcado del pH, que no se observó experimentalmente.

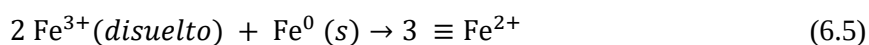
Luego de la adsorción del U(VI) en la superficie de las nFe, ocurre una transferencia electrónica desde el Fe(0) ($E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0}^0 = -0,44 \text{ V}$) al U(VI) ($E_{\text{U(VI)}/\text{U(IV)}}^0 = -0,27 \text{ V}$) [14]. El U(IV) formado queda inmovilizado en la superficie como UO₂:



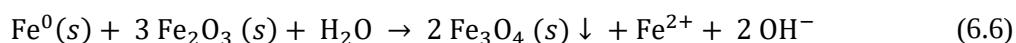
Adicionalmente, el Fe(II) ligado a la superficie (presente en la capa exterior de óxidos) puede reducir rápidamente al U(VI) según la ecuación (6.4) [1], ya que el Fe(II) estructural es una especie más reductora que el Fe(II) acuoso [15]:



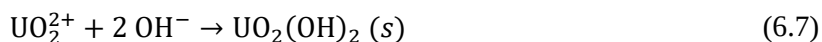
El Fe(III) disuelto que se produce es un oxidante más poderoso que el U(VI) ($E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0,77 \text{ V}$) y puede oxidar al Fe(0) (ecuación (6.5)), generando Fe(II) superficial adicional que puede participar en la ecuación (6.4) [1]. A partir de estas reacciones, podemos justificar la presencia de Fe(II) disuelto en el sistema.



A su vez, el Fe(0) también puede reaccionar con los óxidos de Fe(III) de la capa externa, regenerando Fe^{2+} y produciendo magnetita a medida que el pH aumenta (ecuación (6.6)) [12]. El aumento de pH registrado, de 5,2 a 7, está de acuerdo con esta reacción.

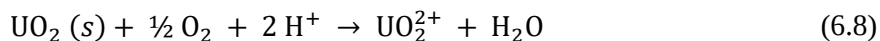


Por otro lado, con un pH entre 5 y 9, también puede ocurrir la hidrólisis de U(VI) con precipitación de $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ en la superficie [16]:



Una extensa caracterización del sistema U(VI)-nFe fue llevada a cabo previamente en el grupo [2,17], en la que se verificó que el mecanismo propuesto describe adecuadamente las reacciones ocurridas en condiciones anóxicas.

Por otro lado, luego de la reoxigenación del sistema, la oxidación del UO_2 a UO_2^{2+} es favorable termodinámicamente ($E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 = 1,23 \text{ V}$) [18], lo que promueve la liberación de U(VI) a la solución, poniendo en riesgo la retención a largo plazo del uranio sobre las nFe:



Finalmente, la formación de complejos carbonato-uranilo [16] podrían comprometer la eficiencia total de tratamiento, sin embargo a pH menores a 8,5 puede descartarse la presencia de carbonatos en el sistema [19]. Por otro lado, como se mencionó en la sección experimental, el nitrato está presente en el sistema como contraión del U(VI), y se ha demostrado que las nFe son eficientes para su remoción [20]. Sin embargo, aunque no se evaluó la variación de concentración

de nitrato durante los experimentos, la remoción completa de uranio alcanzada rápidamente permite descartar cualquier análisis que involucre la competencia con el nitrato.

En la Figura 6.5 se esquematizó el mecanismo propuesto para la remoción en condiciones anóxicas (a) y luego en condiciones óxicas (b). La caracterización de los sólidos obtenidos luego de la reacción del U(VI) con las nFe fue realizada con el fin de comparar con el sistema en el que se agrega Cr(VI), y se mostrará en la sección 6.3.5.

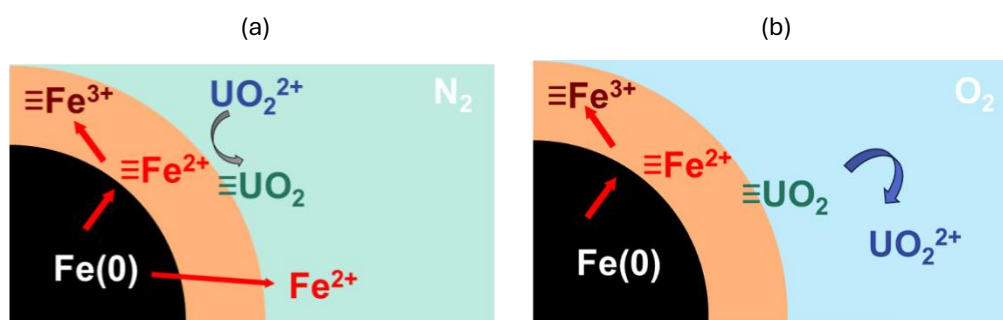


Figura 6.5. Esquema del mecanismo propuesto de remoción de U(VI) con nFe (a) en condiciones anóxicas; (b) seguidas de condiciones óxicas.

6.3.2. Remoción de Cr(VI) con nFe

Respecto de la remoción de Cr(VI) empleando N25 (experimento #2), puede observarse en la Figura 6.6 que el 27% del Cr(VI) inicial se removió en 2 h de condiciones anóxicas sin modificación al cabo de 24 h en condiciones óxicas, consistentemente con resultados previos del grupo [7]. En este experimento no se encontró hierro en solución, y en condiciones anóxicas el pH cambió de 5,2 hasta 6.

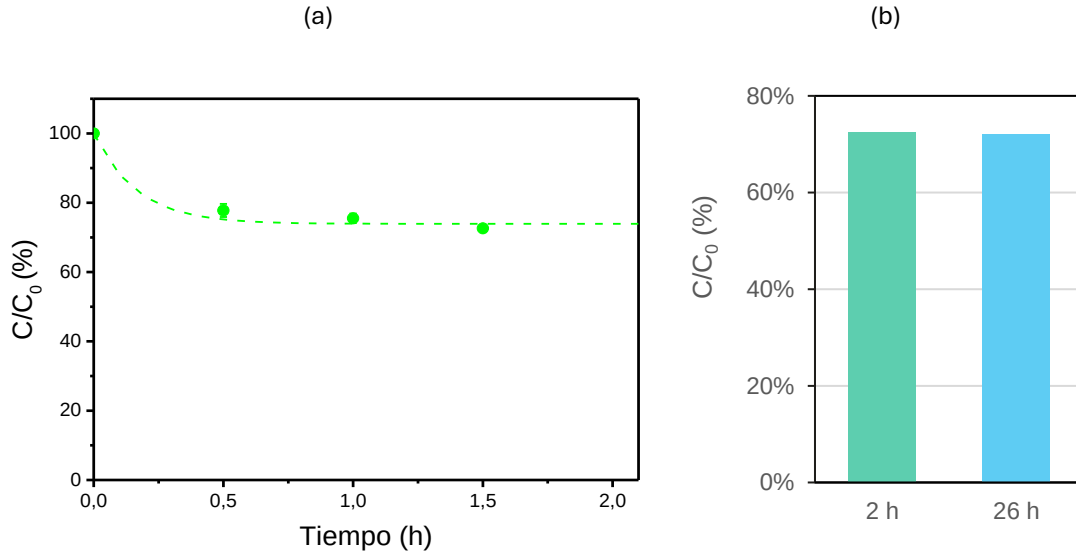
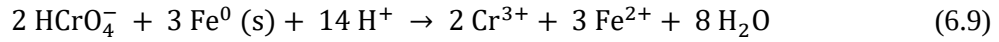
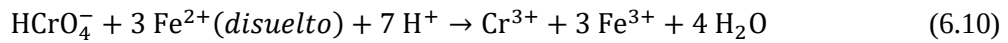


Figura 6.6. Remoción de Cr(VI) con N25 (experimento #2): (a) perfil temporal de concentración normalizada de Cr(VI), obtenido en condiciones anóxicas; (b) comparación entre la concentración normalizada porcentual alcanzada al cabo de 2 h en condiciones anóxicas y 26 h de experimento completo.

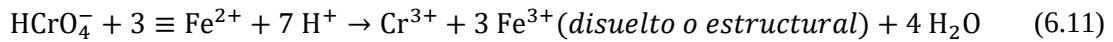
En los experimentos realizados en presencia de Cr, es necesario considerar otras reacciones involucradas. Como se determinó en trabajos anteriores [7,21], la ruta principal de remoción de Cr(VI) empleando nFe implica la reducción heterogénea que incluye la transferencia directa de electrones desde el Fe(0) al Cr(VI) ($E_{\text{HCrO}_4^-/\text{Cr}^{3+}}^0 = 1,36 \text{ V}$) [8] según la ecuación (6.9), produciendo Fe(II) y Cr(III):



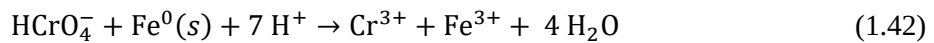
Adicionalmente, el Cr(VI) puede reducirse mediante la reacción del Fe(II) en solución, según la siguiente ecuación:



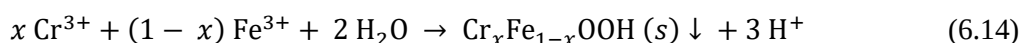
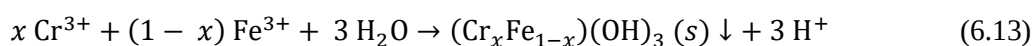
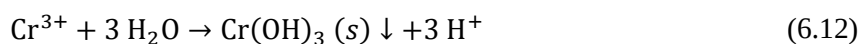
Como se ha postulado en bibliografía [7,22], el Cr(VI) también puede reducirse por el Fe(II) en superficie:



Así, la reacción global para la reducción de Cr(VI) mediante nFe puede representarse según la ecuación (1.42) [7]:



El Cr(III) producido puede precipitar como $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $(\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x})(\text{OH})_3$ y $\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{OOH}$ amorfos (ecuaciones (6.12)-(6.14)), que han sido asociados con la pasivación superficial de las nFe [6,7]. Estas ecuaciones también explican el bajo incremento de pH (de 5,2 a 6) y la ausencia de hierro en solución.



El esquema de la Figura 6.7 resume el mecanismo propuesto para la remoción de Cr(VI) con nFe obtenido en condiciones anóxicas (a) seguidas de condiciones óxicas (b).

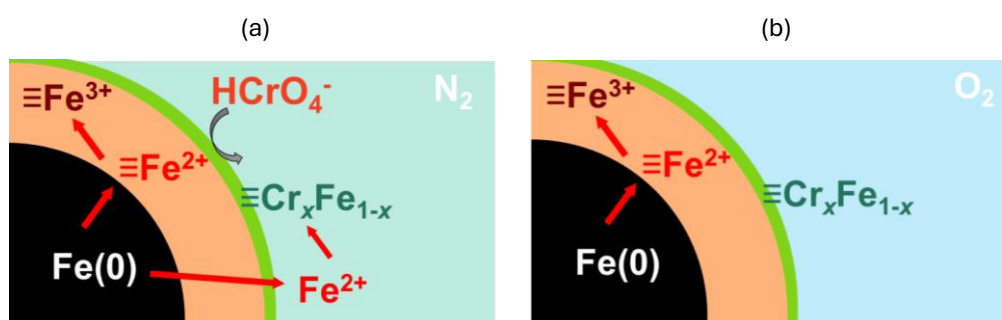


Figura 6.7. Esquema del mecanismo propuesto de remoción de Cr(VI) con nFe: (a) en condiciones anóxicas y (b) seguidas de condiciones óxicas.

6.3.3. Remoción simultánea de U(VI) y Cr(VI) con nFe

En el experimento (#3) (Figura 6.8), en el que el U(VI) y el Cr(VI) se mezclaron inicialmente, y luego se agregaron las N25, se observaron claras diferencias con la remoción de cada metal por separado: la remoción de U inicial cayó al 31% y la de Cr(VI) aumentó hasta alcanzar un 36%. A pesar de una disminución del U removido, su redisolución luego de las 24 h de condiciones óxicas fue menor que para el U(VI) solo (28% de remoción final). Por el contrario, al cabo de 24 h en oxidadad, la remoción de Cr(VI) aumentó hasta alcanzar un valor de remoción del 40%. En este experimento tampoco se detectó Fe en solución.

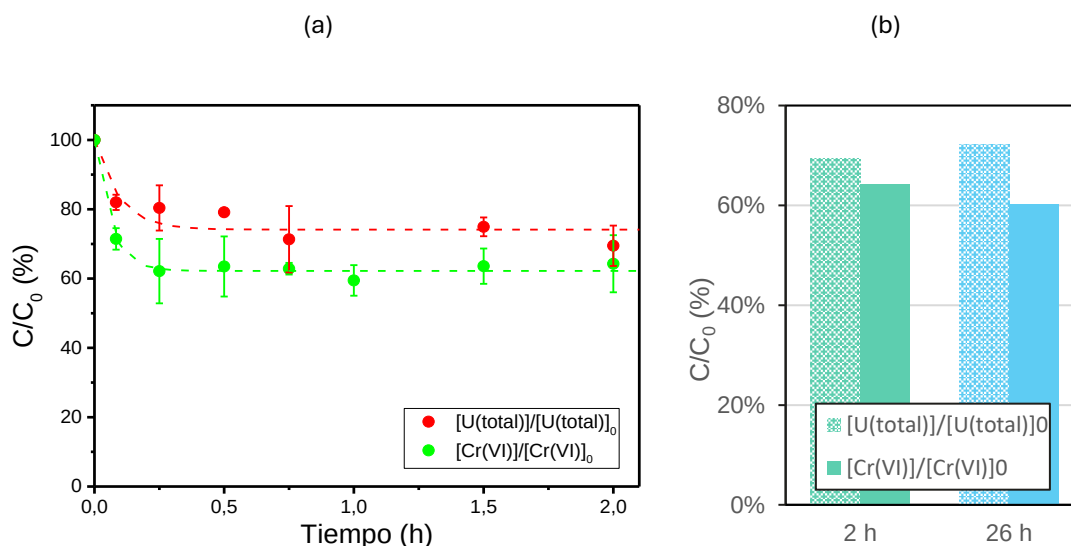


Figura 6.8. Remoción de U(VI) + Cr(VI) con N25 (experimento #3): (a) perfil temporal de concentraciones normalizadas, obtenidos en condiciones anóxicas; (b) comparación entre la concentración normalizada porcentual alcanzada al cabo de 2 h en condiciones anóxicas y 26 h de experimento completo.

Estos resultados permiten suponer que la remoción del U(VI) y el Cr(VI) con nFe son competitivas, por lo que la remoción de U(VI) se ve desfavorecida. El aumento en la remoción de Cr(VI) respecto del experimento (#2) (menor al 10% en condiciones anóxicas y de un 12% al final del experimento) puede deberse a la mayor cantidad de Fe(II) en solución disponible, producido a partir de la reacción del U(VI), que lleva al consumo de Cr(VI) mediante las ecuaciones (6.10) y (6.11).

Si bien luego de las 24 h en condiciones óxicas pareciera haber una redisolución del 3% del U(VI) y una remoción adicional de 4% de Cr(VI), estas diferencias quedan comprendidas dentro de las desviaciones entre original y duplicado, que presentan entre un 6 y 11% de error en los datos. Los errores obtenidos en este sistema (que se muestran en las barras de error) resultaron mayores a los obtenidos en las secciones anteriores, probablemente debido a que se trata de un sistema de reacción experimentalmente más complejo. En la Figura 6.9 se esquematizó el mecanismo propuesto para la remoción de ambos contaminantes agregados simultáneamente.

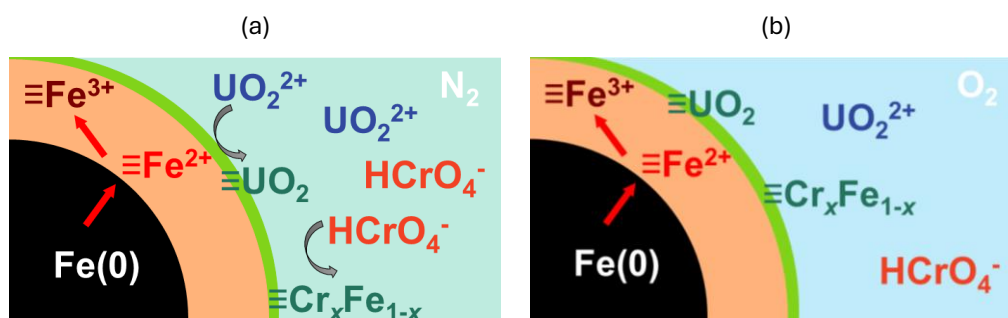


Figura 6.9. Esquema del mecanismo propuesto de remoción de U(VI) y Cr(VI) (agregados simultáneamente) con nFe en: (a) condiciones anóxicas y (b) seguidas de condiciones óxicas.

6.3.4. Remoción secuencial de U(VI) y Cr(VI) con nFe

A partir de los resultados obtenidos en el experimento (#3), se decidió cambiar la estrategia: se inició el experimento con la mezcla del U(VI) con las N25, y luego de 30 minutos se agregó el Cr(VI) al sistema (experimento #4). Se continuó el experimento hasta completar las 2 horas en condiciones anóxicas y luego se mantuvo por 24 horas adicionales en condiciones óxicas. En la Figura 6.10 se observan los resultados obtenidos con este experimento.

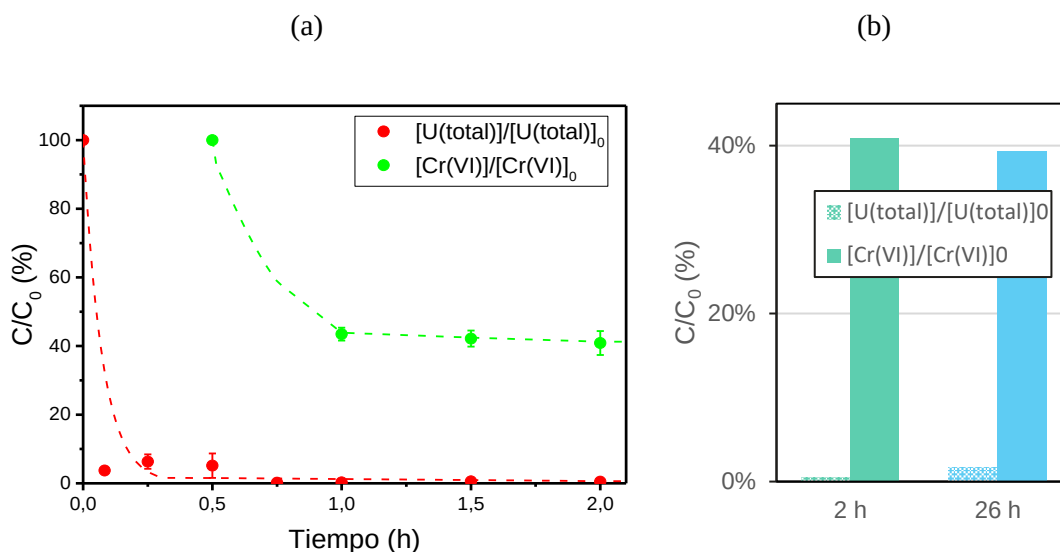


Figura 6.10. Remoción de U(VI) con N25, con agregado de Cr(VI) luego de 0,5 h (experimento #4): (a) perfil temporal de concentraciones normalizadas, obtenidos en condiciones anóxicas; (b) comparación entre la concentración normalizada porcentual alcanzada al cabo de 2 h en condiciones anóxicas y 26 h de experimento completo.

Como era de esperarse, se alcanzó una remoción casi completa del U(VI) rápidamente, y esta situación se mantuvo durante las 2 horas de experimento anóxico (100% de remoción al final de esta etapa). Luego de las 24 horas de experimento óxico no se observó prácticamente la redisolución del uranio, con una remoción final del 98%. La remoción de Cr(VI) aumentó respecto de los experimentos anteriores: se obtuvo un 61% de remoción final. Consistentemente, la adición de Cr(VI) luego de 30 min de reacción de U(VI) con N25 provocó el descenso abrupto del contenido de Fe de la solución (Figura 6.11). El pH final registrado luego de las 2 horas de experimento anóxico fue igual a 6.

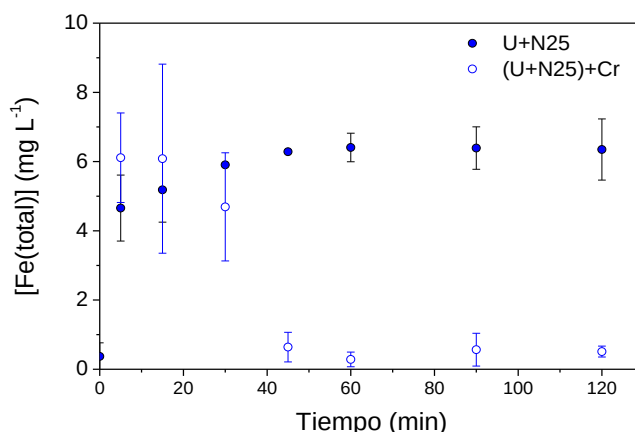


Figura 6.11. Contenido de hierro total en solución en los experimentos U+N25 [2] y (U+N25)+Cr (resultados de este capítulo).

La Tabla 6.1 muestra el resumen de los resultados de la remoción de U(VI) y Cr(VI) con N25, en los distintos experimentos, para una mejor visualización.

Tabla 6.1. Porcentajes de remoción de U(VI) y Cr(VI) durante los experimentos, a las 2 h (anóxico) y 26 h (2 h anóxico + 24 h óxico).

Experimento	Remoción de U(VI)		Remoción de Cr(VI)	
	2 h	26 h	2 h	26 h
(#1) U+N25	99%	83%	-	-
(#2) Cr+N25	-	-	27%	28%
(#3) (U+Cr)+N25	31%	28%	36%	40%
(#4) (U+N25)+Cr	100%	98%	59%	61%

El análisis de los perfiles temporales de los experimentos (#1) y (#4) permitió, en primer lugar, validar la hipótesis de que el U inicial se removía casi completamente, con la cantidad presente de nFe, en condiciones anóxicas, en menos de media hora. Así, el agregado de Cr(VI) en el experimento (#4) se realizó una vez que todo el U se encontraba retenido en las NPs.

La diferencia observada en el experimento (#1) entre las condiciones anóxicas y óxicas, indicó una redisolución del 16% del U inicial, mientras que en el experimento (#4), la redisolución observada resultó del 3%.

La mejor condición de remoción de Cr(VI) se encontró en el experimento (#4). Esto puede correlacionarse con la presencia/ausencia de Fe en solución: cuando se agregó el Cr(VI) en el experimento (#4), existía en el sistema una cantidad importante de Fe(II) en solución debido a la

reacción previa entre el U y las nFe (ecuaciones (6.3), (6.5) y (6.6)), mientras que en los experimentos (#2) y (#3) el Fe(II) se fue consumiendo en el sistema a medida que se generaba, a través de la ecuación (6.9). Luego de agregar el Cr al sistema, en ninguno de los experimentos se detectó Fe en solución.

6.3.5. Caracterización de los sólidos obtenidos luego de la reacción

Para poder explicar el mecanismo de reacción en los distintos sistemas, es necesario también estudiar los cambios en las nFe. Para esto, se estudiaron cuatro muestras sólidas:

- Sólido obtenido en el experimento (#1), U + N25, luego de 2 h de reacción en condiciones anóxicas;
- Sólido obtenido en el experimento (#1), U + N25, luego de 2 h de reacción en condiciones anóxicas y 24 h en condiciones óxicas;
- Sólido obtenido en el experimento (#4), (U + N25) + Cr, luego de 2 h de reacción en condiciones anóxicas;
- Sólido obtenido en el experimento (#4), (U + N25) + Cr, luego de 2 h de reacción en condiciones anóxicas y 24 h en condiciones óxicas;

6.3.5.1. *Determinación de la estructura de los sólidos*

Las muestras sólidas obtenidas luego de 2 h de experimento en condiciones anóxicas, y luego de 26 h de experimento total, para los experimentos (#1) y (#4), se analizaron por difracción de rayos X y espectroscopía Raman, para caracterizar las fases presentes.

En la Figura 6.12 se muestran los difractogramas obtenidos, en comparación con el correspondiente a N25 previo a la reacción. Todas las muestras exhibieron el pico correspondiente a hierro cerovalente (alrededor de $44,7^\circ$). Los picos correspondientes a magnetita y/o maghemita (M,m) se encontraron también en todas las muestras luego de los experimentos, aunque no es posible definir cuál de estos óxidos está presente por medio de esta técnica. Los difractogramas obtenidos para el experimento (#1) muestran picos con mayor intensidad y definición que los del experimento (#4), lo que puede corresponderse con una mayor amorfización de la muestra luego del agregado de Cr(VI). Las muestras con Cr(VI) muestran menor intensidad en los picos de Fe(0) y de óxidos, por un lado, sugiriendo un mayor consumo del Fe(0) luego de la reacción con ambos contaminantes, y por otro lado, la formación de óxidos amorfos distintos de la magnetita y/o maghemita.

El hombro amorfo que se observa alrededor de 26° en las muestras (excepto en el de N25) corresponde al papel de filtro empleado para separar los sólidos luego del experimento.

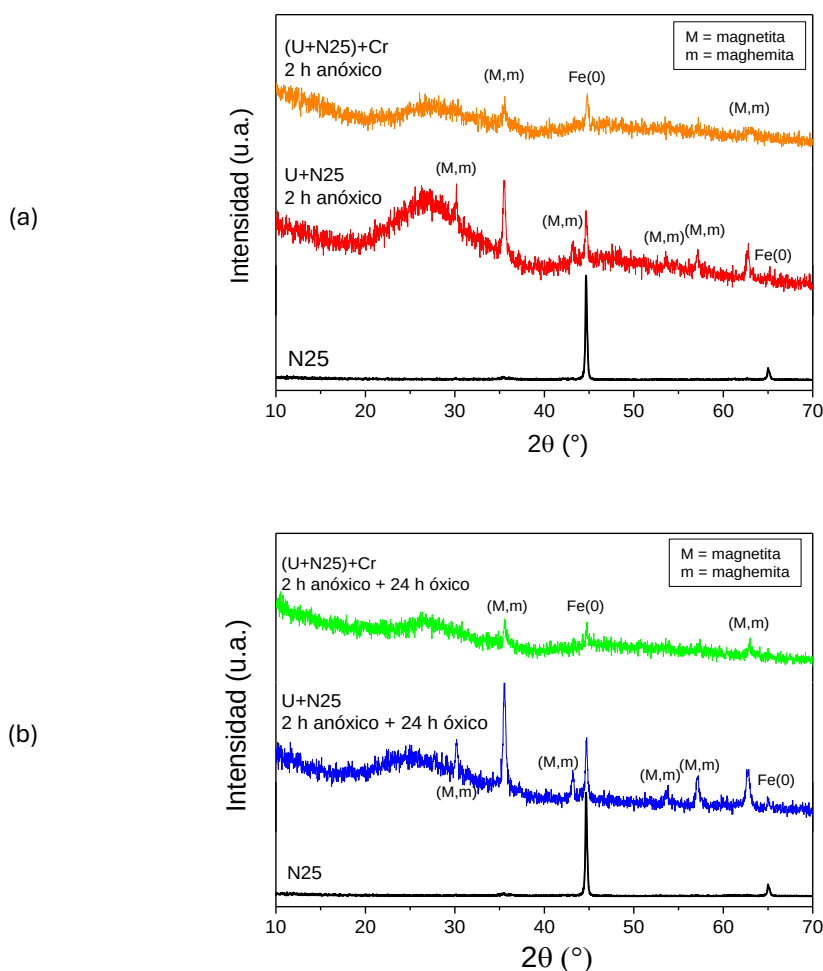


Figura 6.12. Difractogramas obtenidos para los experimentos (#1) y (#4) luego de: (a) 2 h de condiciones anóxicas, y (b) 2 h anóxicas + 24 h en condiciones óxicas. Se agregó como comparación el correspondiente a las N25 antes de la reacción [23].

Los espectros Raman de los sólidos obtenidos para los experimentos (#1) y (#4) obtenidos luego de 2 h de condiciones anóxicas o de 26 h de experimento total se muestran en la Figura 6.13. Dependiendo de la localización del láser en cada muestra, se obtuvieron espectros diferentes, lo que indicó una distribución no homogénea de las fases en las muestras. En la figura se muestran algunos de los espectros representativos de cada muestra, hasta 1000 cm^{-1} . Por encima de ese valor solamente se encontró en algunas muestras un amplio hombro alrededor de los 1400 cm^{-1} que no pudo asignarse a ningún compuesto de acuerdo con las bases de datos disponibles. En algunos espectros apareció también un hombro alrededor de los 1300 cm^{-1} que puede asignarse a la hematita, pero es muy probable que ésta sea resultado de la oxidación de la magnetita al ser

alcanzada por el láser [24], a pesar de haber usado una fluencia de láser ajustada para minimizar el calentamiento. Estos espectros fueron descartados. Los espectros de referencia que se muestran fueron extraídos de la base de datos RRUFF [25].

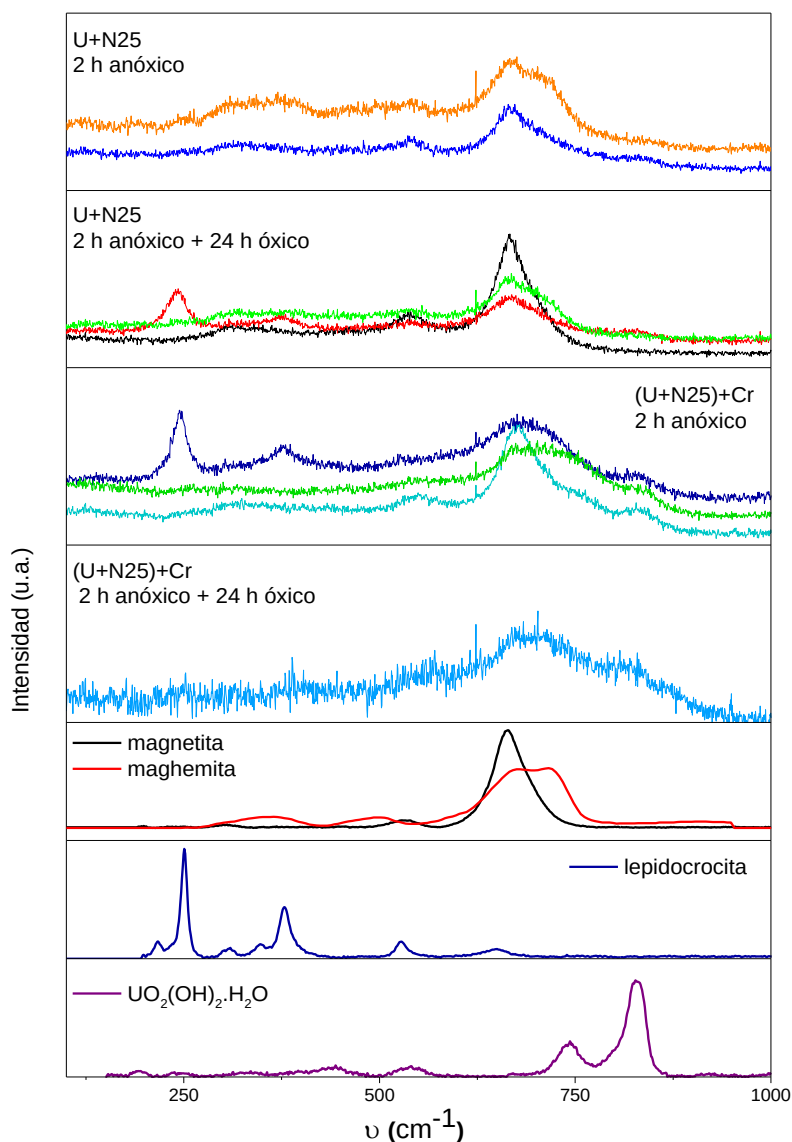


Figura 6.13. Espectros Raman obtenidos para los experimentos (#1) y (#4) luego de 2 h en condiciones anóxicas, y 26 h de experimento completo. Se muestran también los espectros correspondientes a magnetita, maghemita, lepidocrocita y $\text{UO}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [25].

Los distintos picos encontrados en los espectros pueden atribuirse a distintos óxidos de hierro, principalmente magnetita y maghemita, pero también lepidocrocita ($\gamma\text{-FeO}(\text{OH})$). Adicionalmente, en todas las muestras se encontraron hombros que pueden correlacionarse con los picos característicos correspondientes al $\text{UO}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Al comparar los espectros del experimento (#1) a las 2 h y a las 26 h, la única diferencia es una presencia de lepidocrocita más

evidente luego de las 24 h de condiciones óxicas. La señal del compuesto de uranio es apenas visible como un hombro alrededor de 830 cm^{-1} en ambas muestras. Los espectros obtenidos para la muestra del experimento (#4) luego de 2 h anóxicas presentan todos los picos atribuidos a las especies mencionadas, con una presencia marcada de lepidocrocita en la curva más oscura. Luego de las 24 h óxicas, los espectros se presentaron más ruidosos y menos nítidos, aunque se observan claramente hombros que sugieren la presencia de magnetita, maghemita y $\text{UO}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Los resultados de ambas técnicas de caracterización permiten proponer la composición de los sólidos estudiados. En primer lugar, por DRX se encontró Fe(0) en todas las muestras, lo que significa que aún existe potencial para reducir los contaminantes en el sistema luego de la reacción. Así, la presencia de U y/o Cr en solución luego de la reacción no sería una consecuencia de una concentración insuficiente de Fe(0) en las NPs sino de la limitación en la disponibilidad del Fe(0). Mediante ambas técnicas de caracterización se confirmó la presencia de magnetita y maghemita. Ya se ha demostrado la presencia de óxidos de hierro debido a corrosión acuosa en las nFe, formándose en primer lugar productos amorfos de hierro y magnetita, y luego estos pueden convertirse a maghemita [26]. También se sugirió la presencia de lepidocrocita, un oxihidróxido de Fe que se forma por oxidación del Fe en medio ácido [27]. En estas muestras no se pudieron encontrar compuestos de Cr, en consistencia con estudios anteriores de remoción de Cr(VI) con N25 en el grupo de investigación [8].

En todas las muestras, pero con mayor nitidez en las del experimento (#4), se encontraron también picos característicos que podrían asignarse a $\text{UO}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, lo que evidencia la presencia de U(VI) en los sólidos.

6.3.5.2. *Determinación de la composición elemental de los sólidos*

Las muestras sólidas obtenidas luego de 2 h de experimento en condiciones anóxicas, y luego de 26 h de experimento total, para los experimentos (#1) y (#4), se caracterizaron por XPS y EDS, para determinar la composición elemental.

En la Figura 6.14 se muestran los espectros obtenidos por XPS. Las regiones de energía de unión se eligieron para permitir una correcta visualización de los picos de U, Fe, Cr y O. No pudo realizarse un análisis de los estados de oxidación de cada uno de los elementos debido a que, durante las mediciones, la muestras se cargaban debido a la irradiación con el haz de rayos X, lo generó incertidumbre en las posiciones relativas, impidiendo la correcta deconvolución de los picos respectivos. De todas formas, fue posible realizar un análisis comparativo entre las intensidades de los picos normalizando los espectros para obtener igual intensidad en el pico de O1s, contra los que se compararon el resto de los picos.

La Figura 6.14(a) muestra los dos espectros obtenidos para la remoción de U(VI) sin Cr(VI) (experimento #1). La principal diferencia entre ambos espectros se observó en la región entre -415 y -345 eV, en la intensidad del doblete correspondiente a U4f respecto a cada pico O1s (-530 eV). En condiciones anóxicas, estos picos fueron más intensos que el de O1s, mientras que, al final del experimento, se observa que resultaron menores al 50% del pico del O1s. Similarmente, el doblete U4d presentó mucha menor intensidad en el espectro luego de las condiciones óxicas. Por el contrario, el doblete de Fe2p se presentó con mayor intensidad al finalizar las 26 h de experimento. Es decir, si se observa la región entre -800 y -700 eV, para los sólidos obtenidos en condiciones anóxicas, los picos de U4d resultaron mayores en intensidad que los de Fe2p, mientras que para los sólidos obtenidos del experimento completo (anóxico + óxico), la relación se invirtió.

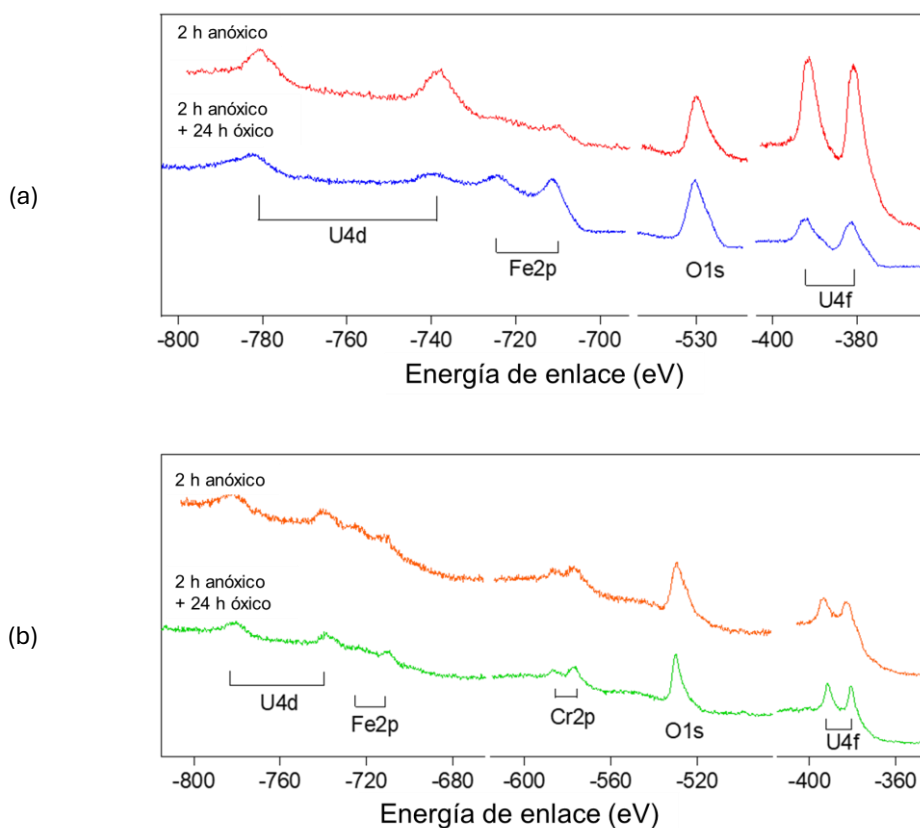


Figura 6.14. Espectros XPS para los experimentos: (a) experimento (#1), (b) experimento (#4).

Por otro lado, en cuanto al experimento en presencia de Cr(VI) (experimento (#4), Figura 6.14(b)), no se observaron grandes diferencias entre el espectro obtenido luego de 2 h en condiciones anóxicas, en comparación con el obtenido luego de las 26 h de experimento completo.

Los resultados del análisis espectroscópico por EDS se muestra en la Tabla 6.2, donde se resumieron los porcentajes atómicos obtenidos para los elementos Fe, O, Cr y U en cada muestra, calculados sumando únicamente la contribución de estos elementos. Para el experimento (#1) se observa que el porcentaje de U en condiciones anóxicas es 4,5 veces mayor que en condiciones óxicas, mientras que para el experimento (#2) esta relación es 1,5. Además, el porcentaje de O aumenta levemente en las muestras obtenidas en condiciones óxicas. Respecto al Cr, se observó un aumento de la cantidad en el sólido luego de las condiciones óxicas, en concordancia con el aumento en la remoción observada en la solución (Figura 6.10(b)).

Tabla 6.2. Resultados obtenidos por EDS, porcentajes calculados sobre la suma de las cantidades de Fe, U, O y Cr.

	Experimento (#1)		Experimento (#4)	
	2 h anóxico	2 h anóxico + 24 h óxico	2 h anóxico	2 h anóxico + 24 h óxico
Elemento	% atómico respecto del total de elementos analizados			
O	72,23	76,79	76,56	84,90
Cr	0	0	2,49	4,36
Fe	18,11	21,07	17,21	8,32
U	9,67	2,15	3,73	2,41

Si bien no es completamente correcto suponer que la cantidad de O se mantiene constante entre muestras (luego de las 24 h en condiciones óxicas), la variación en cada experimento (calculada de manera porcentual sobre los elementos presentes por EDS en la Tabla 6.2) permite ver que la variación de cantidad de O es pequeña, entre 6 y 11% respecto de la cantidad presente en la muestra obtenida en condiciones anóxicas. Así, retomando los resultados obtenidos por XPS, la variación en el experimento (#1) entre ambas muestras respecto de la intensidad de los dobletes del U es mucho más notoria que el probable aumento de O, sugiriendo que existe menor cantidad de U en la superficie de la NP luego de las 24 h en condiciones óxicas. Esto también puede pensarse al analizar el doblete del Fe2p, ya que, si bien en el caso de las 2 h anóxicas también debe haber Fe superficial en las NPs, es probable que la cantidad de U lo haya enmascarado. Luego de las condiciones óxicas, la redisolución del U permitiría detectar el Fe superficial. En cambio, en el experimento (#4), no se observan diferencias entre ambas muestras lo suficientemente definidas como para poder concluir que hubo cambios en la composición elemental de la superficie.

Cabe remarcar que tanto por EDS como por XPS el análisis que se realiza es superficial (por XPS el análisis no supera los 10 nm de profundidad sobre la muestra), por lo que los

porcentajes obtenidos se tomaron únicamente como una confirmación cualitativa de los resultados observados en las cinéticas de remoción.

6.3.5.3. *Caracterización morfológica de los sólidos*

La Figura 6.15 muestra las micrografías SEM de los sólidos obtenidos luego de los experimentos (#1) y (#4), luego de 2 h de condiciones anóxicas (Figura 6.15(a) y (b)) y luego de 26 h de experimento completo (Figura 6.15(c) y (d)). También se muestra como referencia la imagen de N25 antes de la reacción (con menor magnificación).

Luego de la remoción de U en ausencia de Cr(VI) (Figura 6.15(a) y (c)), se observaron placas elongadas, mezcladas con nanopartículas. Estas placas elongadas sugieren la formación de partículas de óxidos de hierro [28], lo que resulta consistente con lo observado en la caracterización estructural. En presencia de Cr(VI), en cambio, (Figura 6.15(b) y (d)), la morfología de las nanopartículas no parece diferir demasiado en comparación con las N25 de referencia, manteniendo la forma esférica, lo que sugiere que el Cr previene parcialmente la oxidación de las NPs.

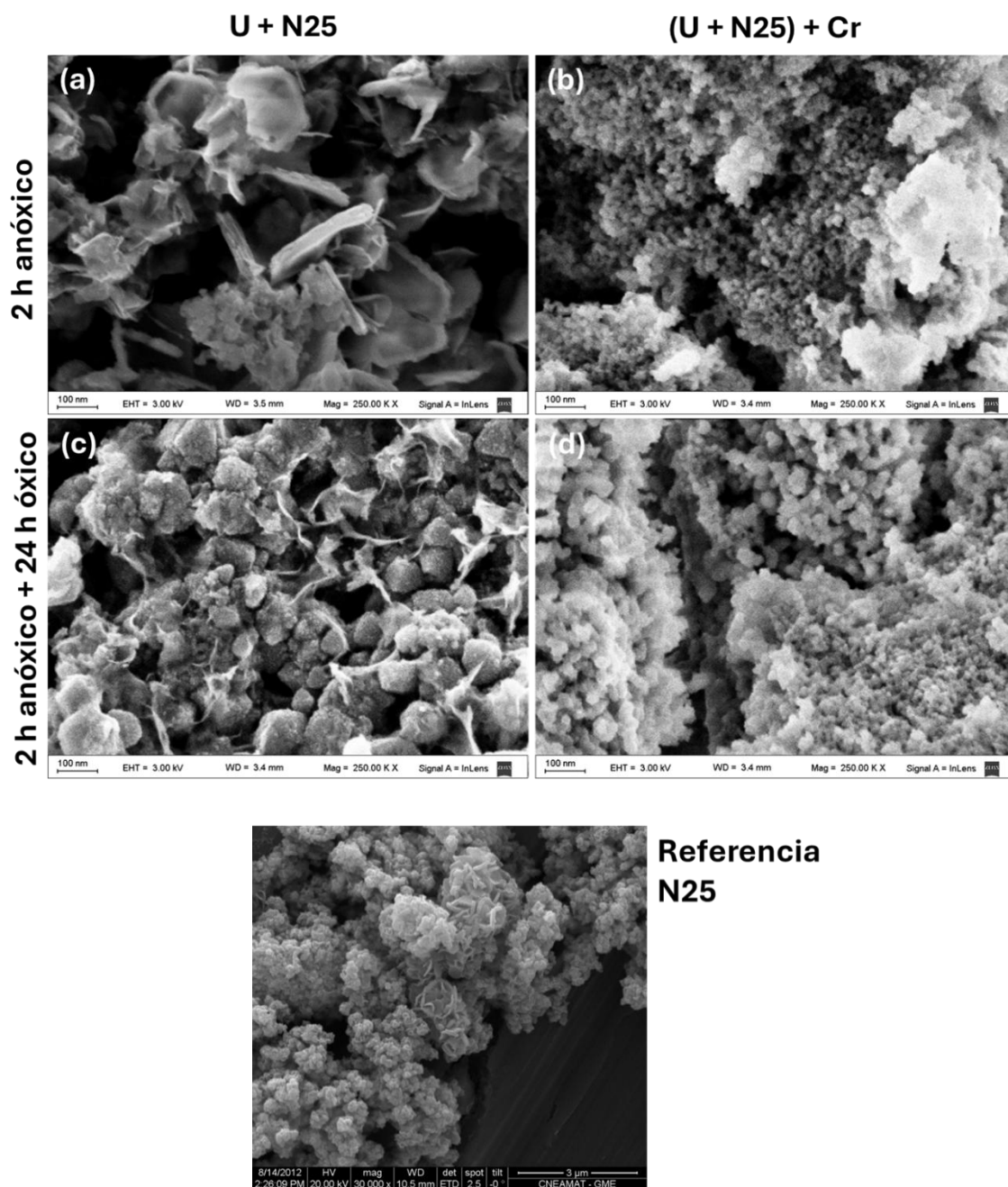


Figura 6.15. Micrografías SEM de los sólidos obtenidos en los experimentos (#1) y (#4) en las siguientes condiciones: (a) y (b) luego de 2 h en condiciones anóxicas, (c) y (d): luego de 2 h en condiciones anóxicas + 24 h en condiciones óxicas. La micrografía correspondiente a N25 antes de la reacción se muestra a modo de comparación.

6.3.6. Análisis de la estrategia propuesta y los mecanismos involucrados

En ausencia de Cr, el U(VI) se adsorbe superficialmente y luego se reduce a UO_2 , pudiendo redisolverse en la solución como U(VI) luego de la oxigenación del sistema (experimento #1). Como producto de la reacción con el U(VI), las nFe producen Fe(II), que puede ser retenido superficialmente para luego continuar oxidándose a Fe(III) o liberarse a la solución.

La presencia de cantidades importantes de óxidos de hierro, como magnetita, maghemita y lepidocrocita fue confirmada en los sólidos caracterizados. Al mismo tiempo, se detectaron altas cantidades de Fe(II) en solución.

En ausencia de U, el Cr reacciona con el Fe(0), y luego con el Fe(II) producto de esta reacción, formándose oxihidróxidos de Fe y Cr que pasivan la superficie de las NPs (experimento #2). Esto es consistente con el hecho de que, luego de la oxigenación del sistema, no se observaron cambios en cuanto al porcentaje de Cr(VI) removido.

Al estudiar la remoción simultánea de ambos contaminantes (experimento #3), se encontró una menor eficiencia de remoción de U(VI) en condiciones anóxicas, mostrando una competencia con el Cr(VI) y dejando altas cantidades de U(VI) en solución. Asimismo, se encontró una mayor remoción de Cr(VI) respecto del experimento (#2), probablemente debido a una mayor formación de Fe(II) producto de la reacción entre nFe y U (ecuaciones (6.3) y (6.6)), que luego reaccionaría con el Cr según la ecuación (6.10). Luego de oxigenar el sistema, no se observó redisolución del U(VI), lo que sugirió que la pasivación de las nFe fue efectiva, aunque al no ser selectivas las NPs, la remoción de U(VI) fue menor por competencia con el Cr(VI).

Finalmente, el agregado desplazado en el tiempo de Cr(VI) (experimento #4) permitió la remoción completa del U(VI) que persistió al cabo de las 26 h de experimento, alcanzándose también una mayor remoción de Cr(VI). La mayor remoción de Cr(VI) puede explicarse por la reacción del Cr(VI) con el Fe(II) que se produjo en mayores cantidades debido a la alta eficiencia de reacción del U con las nFe. Esta reducción del Cr(VI) es seguida por la pasivación de las nanopartículas (ecuaciones (6.12)-(6.14)) evidenciado por la ausencia posterior de Fe en solución luego del agregado de Cr(VI), lo que evitó la redisolución del U. En el esquema de la Figura 6.16 se muestran los principales procesos involucrados en el experimento (#4), en condiciones anóxicas (bajo burbujeo de N₂) y en condiciones óxicas (abierto a la atmósfera, O₂).

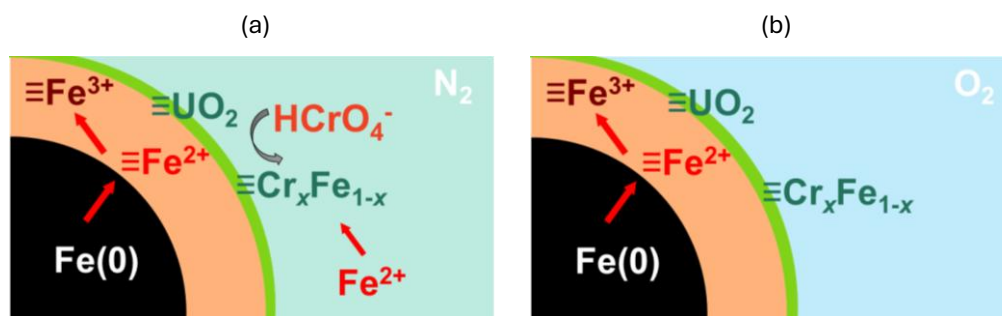


Figura 6.16. Esquema gráfico de los mecanismos propuestos para la remoción de U(VI) con nFe, con el agregado de Cr(VI) luego de 0,5 h de reacción en condiciones anóxicas (a) seguidas de condiciones óxicas (b).

En función de lo observado, el efecto de la adición del Cr(VI) al sistema U(VI)-nFe debe ser analizado teniendo en cuenta si el Cr(VI) se agrega simultánea o secuencialmente al sistema con uranio. En el primer caso, existirá una competencia entre el Cr(VI) y el U(VI) al reaccionar con las nFe, y el Cr(VI) podría rápidamente pasivar la superficie, evitando la reducción del U(VI). Por el contrario, si el Cr(VI) se agrega luego de completar la remoción del U(VI), producirá la pasivación de la superficie, previniendo el acceso de oxígeno y la subsecuente reoxidación del U(IV) a U(VI) (junto con la liberación de uranio a la solución). Por lo tanto, la adición secuencial es crucial para obtener la remoción completa del uranio y evitar su reoxidación.

Finalmente, deberán buscarse estrategias para conseguir una remoción completa del Cr(VI) al final del tratamiento, evitando así dejar un contaminante adicional en el sistema. Dado que el Cr(VI) tiene alta toxicidad, solubilidad y movilidad, la concentración máxima recomendada en agua potable es 0,05 mg L⁻¹ [29]. En este trabajo, una concentración mucho mayor de Cr(VI) permanece en el agua luego de la reacción. Sin embargo, la concentración de NPs estudiada fue extremadamente baja (1 mM = 0,056 g L⁻¹). Las nFe fueron aplicadas tanto a escala laboratorio como en campo para remediación de U en concentraciones de hasta 0,5 [30], 1 [31] y 2 g L⁻¹ [32]. Con un mayor exceso de hierro, se espera que la remoción tanto de U(VI) como de Cr(VI) sea completa.

6.4. Conclusiones

El agregado de Cr(VI) al sistema U(VI)-nFe después de alcanzar la remoción total de U(VI) ha demostrado ser una solución eficiente para evitar la reoxidación de U(IV) a U(VI) y su redisolución posterior. Una mayor concentración de hierro en solución, como consecuencia de la reacción previa entre Fe(0) y U(VI), conduce también a una mejora en la eliminación de Cr(VI), en comparación con la reacción de Cr(VI) con nFe en ausencia de U(VI). En contraste, la adición simultánea de U(VI) y Cr(VI) en el sistema mostró porcentajes de eliminación bajos para ambas especies, lo que indica que la adición secuencial es crucial para obtener la eliminación completa de U. Es importante señalar que, tras la adición simultánea de U(VI) y Cr(VI), también se evita la liberación de U(VI). En el caso del Cr(VI), se encontró el mismo grado de remoción en condiciones óxicas y anóxicas.

Los análisis XPS y EDS de los sólidos obtenidos después de la remoción mostraron una mayor incorporación de U cuando el Cr estaba presente en los experimentos, de acuerdo con la hipótesis de que la adición de Cr(VI) mejora la retención de U en las nanopartículas. Además, el análisis por DRX mostró la presencia de Fe(0), maghemita y/o magnetita después de la remoción. Estos óxidos también pudieron detectarse mediante análisis Raman, junto con el UO₂(OH)₂·H₂O observado en los experimentos en condiciones anóxicas.

La estrategia presentada en este capítulo puede ser útil para mejorar la eliminación de uranio del agua, evitando la redisolución perjudicial de uranio en ambientes óxicos. No obstante, el diseño debería contemplar que se debe lograr una remoción completa de Cr(VI) para no agregar un contaminante adicional al sistema.

6.5. Referencias

- [1] Yan S., Chen Y., Xiang W., Bao Z., Liu C., Deng B. Uranium(VI) reduction by nanoscale zero-valent iron in anoxic batch systems: The role of Fe(II) and Fe(III). *Chemosphere*. 2014; 117(1); 625-30.
- [2] Crespi J., Quici N., Halac E.B., Leyva A.G., Ramos C.P., Mizrahi M., Requejo F.G., Litter M.I. Removal of uranium (VI) with iron nanoparticles. *Chem. Eng. Trans.* 2016; 47(VI); 265-70.
- [3] Riba O., Scott T.B., Vala Ragnarsdottir K., Allen G.C. Reaction mechanism of uranyl in the presence of zero-valent iron nanoparticles. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2008; 72(16); 4047-57.
- [4] Crane R.A., Scott T. The removal of uranium onto carbon-supported nanoscale zero-valent iron particles. *J. Nanoparticle Res.* 2014; 16(12).
- [5] Dickinson M., Scott T.B. The application of zero-valent iron nanoparticles for the remediation of a uranium-contaminated waste effluent. *J. Hazard. Mater.* 2010; 178(1-3); 171-9.
- [6] Zou Y., Wang X., Khan A., Wang P., Liu Y., Alsaedi A., Hayat T., Wang X. Environmental Remediation and Application of Nanoscale Zero-Valent Iron and Its Composites for the Removal of Heavy Metal Ions: A Review. *Environ. Sci. Technol.* 2016; 50(14); 7290-304.
- [7] Montesinos V.N., Quici N., Halac E.B., Leyva A.G., Custo G., Bengio S., Zampieri G., Litter M.I. Highly efficient removal of Cr(VI) from water with nanoparticulated zerovalent iron: Understanding the Fe(III)–Cr(III) passive outer layer structure. *Chem. Eng. J.* 2014; 244; 569-75.
- [8] Montesinos V.N. Estudios cinéticos y mecanísticos de procesos fotoquímicos para el tratamiento de contaminantes en solución acuosa y fase gaseosa. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires; 2015.
- [9] Custo G., Litter M.I., Rodríguez D., Vázquez C. Total reflection X-ray fluorescence trace

- mercury determination by trapping complexation: Application in advanced oxidation technologies. *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* 2006; 61; 1119-23.
- [10] ASTM. Standard Test Methods for Chromium in Water. Vol. 92. 2002. p. 1-9.
- [11] Harvey Jr. A.E., Smart J.A., Amis E.S. Simoultaneous spectrophotometric determination of iron(II) and total iron with 1,10-phenanthroline. *Anal. Chem.* 1955; 27(1); 26-9.
- [12] Li Z.J., Wang L., Yuan L.Y., Xiao C.L., Mei L., Zheng L.R., Zhang J., Yang J.H., Zhao Y.L., Zhu Z.T., Chai Z.F., Shi W.Q. Efficient removal of uranium from aqueous solution by zero-valent iron nanoparticle and its graphene composite. *J. Hazard. Mater.* 2015; 290; 26-33.
- [13] Quici N., Meichtry M., Montesinos V.N. Use of Nanoparticulated Iron Materials for Chromium, Arsenic, and Uranium Removal from Water. En: Litter MI, Quici N, Meichtry M, editores. *Iron Nanomaterials for Water and Soil Treatment*. New York: Pan Stanford Publishing Pte. Ltd.; 2018. p. 177-200.
- [14] Martinot L., Fuger J. Actinides. En: Bard JA, Parsons R, editores. *Standard Potentials in Aqueous Solutions*. New York: Marcel Dekker, Inc.; 1985. p. 631-74.
- [15] White A.F., Peterson M.L. Reduction of aqueous transition metal species on the surfaces of Fe(II)-containing oxides. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1996; 60(20); 3799-814.
- [16] Grenthe I., Fuger J., Lemire R.J., Muller A.B., Wanner H., Forest I. Chemical Thermodynamics of Uranium. 1992. 1992; 715.
- [17] Crespi J. Síntesis, caracterización y evaluación de la reactividad de nanopartículas de hierro cerovalente u óxidos de hierro nanoparticulados para el tratamiento de uranio hexavalente en agua. Instituto Sabato (UNSAM - CNEA); 2016.
- [18] Hoare J.P. Oxygen. En: Bard JA, Parsons R, editores. *Standard Potentials in Aqueous Solutions*. New York: Marcel Dekker, Inc.; 1985. p. 49-66.
- [19] Mook W. Chemistry of carbonic acid in water. *Environ. Isot. Hydrol. Cycle Princ. Appl.* 2000; 143-65.
- [20] Choe S., Hwang K.Y., Chang Y.Y., Khim J. The rapid denitrification of nitrate-polluted water by synthesized nanoscale iron particles. *Environ. Eng. Res.* 2001; 6(1); 1-6.
- [21] Gheju M. Hexavalent chromium reduction with zero-valent iron (ZVI) in aquatic systems. *Water. Air. Soil Pollut.* 2011; 222(1-4); 103-48.
- [22] dos Santos Coelho F., Ardisson J.D., Moura F.C.C., Lago R.M., Murad E., Fabris J.D.

Potential application of highly reactive Fe(0)/Fe₃O₄ composites for the reduction of Cr(VI) environmental contaminants. *Chemosphere*. 2008; 71(1); 90-6.

- [23] Salomone V.N. Estudios mecanísticos y cinéticos en el tratamiento de uranio (VI) en solución acuosa por procesos fotoquímicos. Digital.BI.Fcen.Uba.Ar. Universidad de Buenos Aires; 2014.
- [24] Shebanova O.N., Lazor P. Raman study of magnetite (Fe₃O₄): laser-induced thermal effects and oxidation. *J. Raman Spectrosc.* 2003; 34(11); 845-52.
- [25] Lafuente B., Downs R.T., Yang H., Stone N. The power of databases: the RRUFF project. En: Armbruster T, Danisi RM, editores. Highlights in Mineralogical Crystallography. Berlin, Germany: W. De Gruyter; 2015. p. 1-30.
- [26] Pullin H., Springell R., Parry S., Scott T. The effect of aqueous corrosion on the structure and reactivity of zero-valent iron nanoparticles. *Chem. Eng. J.* 2017; 308; 568-77.
- [27] Schwertmann U., Cornell R.M. Iron Oxides in the Laboratory. Preparation and Characterization. 2nd ed. Wiley-VCH; 2000. 188 pages.
- [28] Sohn K., Kang S.W., Ahn S., Woo M., Yang S.K. Fe(0) nanoparticles for nitrate reduction: Stability, reactivity, and transformation. *Environ. Sci. Technol.* 2006; 40(17); 5514-9.
- [29] World Health Organization. Chromium in Drinking-Water. 2020.
- [30] Crane R.A., Scott T.B. The Removal of Uranium onto Nanoscale Zero-Valent Iron Particles in Anoxic Batch Systems. *J. Nanomater.* 2014; 2014(12); 1-9.
- [31] Klimkova S., Černík M., Lacinova L., Filip J., Jancik D., Zboril R. Zero-valent iron nanoparticles in treatment of acid mine water from in situ uranium leaching. *Chemosphere*. 2011; 82(8); 1178-84.
- [32] Yuan T., Chen D. Experimental study on the treatment of uranium-contaminated mine wastewater using zero-valent iron nanoparticles. *Appl. Mech. Mater.* 2013; 316-317; 516-9.

Conclusiones generales

7.1. Preparación y estabilidad de los nanofluidos

7.1.1. Protocolo de estabilización

En esta tesis se desarrollaron protocolos de estabilización *post-síntesis* sobre cuatro tipos de nanopartículas de hierro comerciales, empleando distintos polielectrolitos. A partir de suspensiones concentradas de nFe y nFeOx se realizaron sucesivas diluciones, empleando una lavadora ultrasónica para romper los agregados posiblemente formados, y mantener las NPs homogéneamente dispersas. Finalmente, la suspensión diluida se mezcló con una solución de polielectrolito para obtener el NF estabilizado. Este protocolo resulta relativamente sencillo, ya que no requiere de reactivos especiales, ni de burbujeo constante de gas inerte para mantener la anoxicidad, como es el caso de la estabilización *pre-síntesis*.

Empleando como criterios la estabilidad química, la concentración de Fe y el análisis de la velocidad de sedimentación se realizó una selección de los nanofluidos y se ajustó la concentración de estabilizante. Se diseñó un protocolo que permitió obtener NFs con una concentración de Fe tal ($\text{Fe}(\text{total}) = 1 \text{ g L}^{-1}$) que permitiera realizar experimentos de transporte y reactividad, asegurando su estabilidad en el tiempo de dichos experimentos. Esta concentración resultó adecuada para experimentos de reactividad permitiendo variar las RM empleadas, e incluso podría eliminar la interferencia del OD [1].

7.1.2. Determinación de la velocidad de sedimentación

Empleando el análisis de la velocidad de sedimentación para determinar la estabilidad de los NFs [2], además de emplear técnicas convencionales (que sirvieron de validación) se exploró el análisis por susceptibilidad magnética, empleada sólo por un grupo extranjero, desarrollando capacidades nuevas en el grupo de investigación, y se desarrolló una técnica cuantitativa por análisis de imágenes. La comparación de la velocidad de sedimentación a partir de análisis de fotografías se emplea ampliamente en bibliografía, pero en forma cualitativa. La técnica de análisis cuantitativo de las imágenes desarrollada en el marco de esta tesis permite determinar la

velocidad y el tiempo crítico de estabilidad a partir de la generación de las curvas de sedimentación, en las que pueden distinguirse las distintas etapas de agregación y sedimentación. La técnica resultó versátil, económica y de fácil acceso.

A partir de las curvas de sedimentación ajustadas mediante regresiones logarítmicas se determinaron dos parámetros: el t_{90} , indicativo de la duración de la etapa de agregación, y la velocidad de sedimentación, v_s [3].

7.1.3. Selección de NFs estables

A partir de los criterios descritos, se seleccionaron la CMC y la GX como estabilizantes (entre los ocho estudiados) para estabilizar las cuatro NPs comerciales elegidas (N25, NSTAR, H1 y Fm), y se optimizó la relación másica estabilizante:Fe. Se eligieron como condiciones óptimas de trabajo nanofluidos con 1 g L⁻¹ de Fe(total), estabilizados con 10 g L⁻¹ de CMC o 5 g L⁻¹ de GX. Estas concentraciones de CMC y GX elegidas proveen un tiempo suficiente de estabilidad en suspensión (respecto de los tiempos de reacción contemplados), pero además una viscosidad del nanofluido que permite trabajar con los mismos, para poder tomar muestra y agitar con relativa facilidad, debido a su comportamiento pseudoplástico. De las NPs estudiadas, las mejores condiciones de estabilidad se encontraron con las NSTAR.

Como se analizó en el Capítulo 1, los polielectrolitos permiten disminuir la agregación de las NPs principalmente a partir de la estabilización electro-estérica [4], pero además el aumento de la viscosidad de la suspensión contribuye disminuyendo el movimiento browniano de las NPs [5] y disminuyendo la velocidad de sedimentación, según la ley de Stokes. A velocidades de deformación bajas, como la de sedimentación, la viscosidad de los NFs se mantiene elevada. Velocidades de sedimentación bajas se obtuvieron en el Capítulo 2, por ejemplo, para los NFs estabilizados con 10 g L⁻¹ de CMC ($2,5 < v_s < 5,7 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$, o bien, $4,2 < v_s < 9,5 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$). Sin embargo, en las condiciones empleadas en los Capítulos 3 y 4, con velocidades mayores a 4 s⁻¹, las viscosidades son mucho menores, lo que favorece el transporte.

Por otra parte, se encontró que la GX es capaz de mantener las NPs en suspensión por mucho más tiempo que la CMC debido a que presenta un límite de fluencia muy superior al esfuerzo de arrastre que generan las NPs al sedimentar. Para poder determinar con mayor precisión el comportamiento viscoelástico de las muestras (en particular el de la CMC, que no fue posible verificar), deberían realizarse ensayos de *creep*, en los que se estudia el grado de deformación que mantiene el NF al dejar de aplicar el esfuerzo. Complementaría este trabajo el estudio de ensayos oscilatorios con barrido en frecuencia, para analizar la variación de G' y G''

con la frecuencia de oscilación y, análogamente al barrido en velocidad de deformación, poder predecir el comportamiento en condiciones de almacenamiento o de inyección y transporte.

Tanto la CMC como la GX presentan ventajas y desventajas. Por un lado, como se estudió en el Capítulo 2, la GX presentó una mejor estabilización que la CMC, manteniendo las NPs en suspensión por tiempos mucho más largos (al menos 11 días vs. entre 7 y 19 horas, respectivamente, para todas las NPs). La mejor estabilización se debió principalmente a la estructura viscoelástica de la GX, que presenta propiedades tipo gel, y una mayor viscosidad. Esta mejor estabilización también se tradujo, como se analizará en las secciones siguientes, en mayores capacidades de transporte y remoción. Sin embargo, el costo de la GX es muy superior al costo de la CMC (casi 5 veces mayor), por lo que aun cuando son necesarias menores cantidades de GX para obtener iguales o mejores resultados, la inversión económica resulta mayor.

En el caso de ser necesarias mayores cantidades, por ejemplo, para el escalado de los procesos, podría considerarse el empleo de CMC o GX de grado alimenticio, cuyo costo es muy inferior (menor al 5% del costo de los reactivos de grado analítico). En ese caso, ambos polielectrolitos son de costo similar y su disponibilidad es mucho mayor. Sería necesario en ese caso realizar ensayos nuevos de sedimentación para verificar la concentración de estabilizante necesaria, ya que, como se analizó en el Capítulo 2, además de la pureza del material, es necesario considerar la masa molar y el grado de sustitución del polielectrolito.

7.2. Transporte de los nanofluidos

Los ensayos de transporte en columnas rellenas permitieron comprobar que los NFs sin estabilizar presentaban una movilidad reducida, sin alcanzar el extremo superior del lecho e incluso quedando retenidas irreversiblemente en el mismo. La agregación y sedimentación entre las NPs, y la interacción entre las NPs y el medio a través de distintos mecanismos, favorecen el depósito irreversible de las NPs no estabilizadas [6].

En cambio, los NFs estables mostraron buena movilidad, obteniéndose mejores resultados con los estabilizados con GX respecto a los estabilizados con CMC, y también los preparados con NSTAR respecto de los de N25. Para los NFs preparados con CMC y GX5-N25 se observaron los fenómenos de maduración y adhesión/ liberación reversible. El NF GX5-NSTAR tuvo una movilidad similar a la del trazador. La capacidad de eliminar completamente las NPs del lecho poroso por lavado con agua, resulta ventajoso ya que evidencia su alta capacidad de desplazamiento pudiendo tratar radios amplios por inyección *in situ*.

La mejor movilidad observada con GX que con CMC puede deberse a la mejor estabilización lograda con GX, pero además a la mayor concentración de polímero libre con CMC

que podría conducir a una progresiva obstrucción de los poros, que se verificó además por un aumento en la caída de presión a lo largo de la columna [7]. Adicionalmente, el transporte de los NFs a través de los lechos porosos condujo a la disminución de la porosidad y al aumento de la dispersividad. El primer efecto probablemente se debe al fenómeno de maduración, mientras que la mayor dispersividad es probablemente provocada por la combinación de cambios en la tortuosidad del medio al reducirse la porosidad y de la existencia de caminos preferenciales [8].

Los estudios en escala piloto se realizaron con NFs preparados con CMC, observándose menor capacidad de transporte en comparación con los resultados obtenidos en laboratorio. Esto podría explicarse por: (i) la mayor velocidad de flujo empleada a escala laboratorio que favorece el arrastre de las NPs [9,10]; (ii) la mayor viscosidad del NF a escala laboratorio, que previene en mayor medida la agregación y sedimentación gravitacional [11]; y (iii) la menor concentración inicial empleada en escala piloto [12,13]. Además, los resultados obtenidos en escala piloto sugirieron la ocurrencia del mecanismo de *straining* en lugar del mecanismo de maduración, junto con el de adhesión/ liberación, debido al aumento progresivo de la concentración de salida.

El escalado del sistema presentó los siguientes desafíos experimentales: (i) la dificultad para preparar un lecho con distribución homogénea de la arena llevando a la formación de burbujas e incluso la fluidización del lecho en muchas oportunidades (probablemente debido a la menor relación altura:diámetro); y (ii) la dificultad en la preparación de volúmenes grandes de NF y en el mantenimiento de las condiciones anóxicas (ya que las capacidades de preparación usadas fueron las de escala laboratorio). Sin embargo, una ventaja evidente de los experimentos a escala piloto fue la posibilidad de obtener mayor número de puntos de muestreo, permitiendo graficar curvas de ruptura más detalladas que proveyeron de más información al momento del modelado.

Por otra parte, se logró la caracterización reológica de los NFs permitiendo obtener datos imprescindibles (viscosidad a la velocidad de deformación de los poros y los parámetros del modelo de Cross) para caracterizar los mecanismos de transporte mediante el empleo del programa MNMs 2021. Sin embargo, los ajustes realizados por Cross en las muestras con CMC no resultaron satisfactorios, por lo que se llegó a la conclusión de que deberían realizarse ensayos de flujo en un rango más amplio de velocidades de deformación, tomando una mayor cantidad de puntos, para obtener una mejor estadística. El empleo del programa MNMs 2021 permitió caracterizar los mecanismos de transporte actuantes en escala piloto, posiblemente adhesión/ liberación lineal y *straining*.

Para este modelado, además, se consideró el cálculo de la constante de velocidad de adhesión mediante la teoría de filtración de coloides, que también permitió calcular una distancia máxima de alcance de las NPs en condiciones de transporte de los ensayos y en agua subterránea.

En condiciones de inyección de los NFs (con los caudales empleados en los experimentos), la distancia que podrían alcanzar las NPs en un medio poroso se estimó entre 0,8 y 3,7 m, dependiendo del NF. En situaciones de inyección reales, como se analizará en la sección final, conocer esta distancia permite estimar el volumen de suelo o pluma a tratar, para definir la distancia entre los pozos de inyección y la toma de muestras, y el volumen de NF necesario para la remediación. Por otro lado, las distancias estimadas en función de la velocidad del agua subterránea (entre 0,1 y 2,4 mm) permite predecir que, una vez que las NPs fueron inyectadas y alcanzaron el acuífero, permanecerán relativamente inmóviles, funcionando también como una BRP. Este análisis se continuará en las siguientes secciones, al discutir la posibilidad de aplicación para remoción *in situ*. Como se mencionó en el Capítulo 4, la teoría de filtración de coloides resulta insuficiente para evaluar los mecanismos de transporte de las nFe y nFe estabilizadas [6], por lo que los resultados calculados en esta tesis deberían tomarse sólo como una primera aproximación.

El modelado realizado permitió comparar los resultados de los distintos NFs y, en particular, los resultados de escala piloto con los parámetros reportados en bibliografía. Sin embargo, no fue posible modelar la curva completa de alimentación y elución, por lo que no pudieron determinarse completamente los mecanismos actuantes. Una estrategia posible con miras al diseño de la aplicación *in situ* debería incluir ensayos en 2D, para simular condiciones similares al sitio a remediar (considerando medio poroso, velocidades de inyección y agua subterránea, etc.) para luego poder modelar con MNMs en el modo de simulación radial [14].

7.3. Reactividad de las nanopartículas y nanofluidos

7.3.1. Remoción de Cr(VI) empleando NFs en *batch* y columna

Para analizar la reactividad de los NFs, se estudió la remoción de Cr(VI) en *batch*. Con todos los NFs se obtuvieron capacidades de remoción entre 33,2 y 309,5 mg Cr(VI)/g Fe(total), en 60 minutos de reacción, encontrándose en el orden de las reportadas en bibliografía con NFs basados en nFe. Sin embargo, se observó una pérdida de capacidad respecto de las f-NPs, debido principalmente a la oxidación excesiva durante el protocolo de estabilización. El agregado de CMC no mostró una ventaja respecto de los NFs no estabilizados, mientras que con el agregado de GX pudo mejorarse la capacidad de reacción respecto de los b-NFs.

Como se mencionó, la optimización de los NFs se realizó en función de los resultados obtenidos en el Capítulo 2, para garantizar la estabilidad a la sedimentación, pero además estos NFs mostraron una mejora notable en el transporte, según se vio en el Capítulo 4. Por esto, la

pérdida de reactividad representa una desventaja, sin embargo, es necesario encontrar una solución de compromiso entre las tres condiciones: estabilidad, transporte y reactividad.

La principal causa de la pérdida de reactividad se atribuyó al protocolo de estabilización, que no fue lo suficientemente efectivo en la prevención de la oxidación del Fe(0) a pesar de emplear agua desoxigenada. Por esto, es necesario optimizar el procedimiento. Un aspecto a mejorar es la preservación del contenido de Fe(0). Una posible alternativa es la estabilización previa de las nFe empleando especies sulfuradas para producir S-nFe. Se ha demostrado que las S-nFe pueden prevenir parcialmente la reacción del Fe(0) con agua [15], lo que implica una mayor estabilidad química en el tiempo. Adicionalmente, se encontró que las CMC-S-nFe presentan mayor estabilidad química y física (menor sedimentación) cuando se las compara con las CMC-nFe [13]. El desarrollo de la sulfidación de las nFe será una de las líneas de investigación mediante la cual se continuará el estudio de los nanofluidos estables para remediación ambiental.

Como un paso fundamental para el diseño de la aplicación *in situ*, se estudió la remoción de Cr(VI) en columnas rellenas de arena, con las NPs formando una BRP. Se encontró una remoción completa del Cr durante una etapa inicial, y luego la eficiencia de remoción fue disminuyendo hasta la saturación del material. Si bien se encontró una menor capacidad de remoción, en comparación con experimentos en *batch* en iguales condiciones, esto se relacionó con las diferencias en los tiempos de contacto en ambos sistemas. Teniendo en cuenta que la velocidad de inyección del Cr(VI) en los experimentos en columna ($7,6 \text{ cm min}^{-1}$) fue mucho mayor que las velocidades observadas en agua subterránea (por ejemplo, entre $0,02$ y $0,8 \text{ m d}^{-1}$ según las referencias citadas en [16]), resulta razonable suponer que en condiciones de aplicación *in situ* los tiempos de residencia son suficientes para garantizar la mayor capacidad de remoción. Es necesario en ese caso, calcular las cantidades necesarias de nFe, como se analizará en la sección siguiente.

Un próximo paso debería incluir inyecciones de NFs a escala piloto, en condiciones que simulen las condiciones reales del sitio a remediar. Por ejemplo, en la bibliografía se reporta el uso de tanques 2D o 3D rellenos de material poroso, usualmente suelo simulado (mezclas de arena, arcilla, grava, etc. en condiciones similares a la del suelo del sitio) [17] o inyecciones a escala piloto en el mismo sitio [18]. En este caso, pueden emplearse los parámetros modelados por MNMs (como se discutió en la sección anterior) para predecir las cantidades de NF a emplear, y hacer circular la concentración de contaminante con velocidades similares a la de los acuíferos. Estos ensayos tienen escalas de tiempo mucho mayores (meses) para simular las condiciones reales [17,18]. También es posible emplear suelo contaminado (real o simulado), y analizar también su descontaminación, analizando su composición luego de tiempos determinados [19].

7.3.2. Remoción de U(VI) y Cr(VI) empleando nFe

Empleando nFe libres (N25) se estudió la remoción de U(VI) en *batch*, como continuación de resultados obtenidos previamente, donde se demostró la necesidad de un ambiente anóxico para garantizar la remoción del U(VI). En el caso de la remoción por inyección *in situ*, el agua subterránea de la zona freática presenta bajos niveles de OD [1] por lo que esta condición no representa una desventaja, pero si la pluma contaminada se encuentra en la zona vadosa (o no saturada), o en el caso de aplicaciones *ex situ*, mantener un ambiente anóxico requiere de alta intervención.

El agregado de Cr(VI) al sistema U(VI)-nFe después de alcanzar la remoción total de U(VI) resultó una solución eficiente para evitar la reoxidación de U(IV) a U(VI) y su redisolución posterior. Como consecuencia de la reacción entre Fe(0) y U(VI) se produjo Fe(II) en solución, que permitió además obtener una mayor remoción de Cr(VI), en comparación con la reacción de Cr(VI) con nFe en ausencia de U(VI). Empleando técnicas de caracterización de sólidos fue posible establecer un mecanismo de reacción en todos los sistemas, para explicar la efectividad del procedimiento.

Sin embargo, la estrategia presentada debería diseñarse contemplando una remoción completa de Cr(VI) para no agregar un contaminante adicional al sistema. Es necesario para eso estudiar otras RM o pH de trabajo, y realizar ensayos a largo plazo. Este tema fue continuado en otro trabajo del grupo de investigación, en el que no se encontró redisolución de U(VI) luego de 14 días en ambiente óxico empleando NSTAR con una RM Fe:U igual a 100. En el caso de una RM Fe:U = 25, en ausencia de Cr(VI) se redisolvió el 95% del U(VI) removido al cabo de 14 días en condiciones óxicas, mientras que tras el agregado de Cr(VI) la redisolución fue sólo del 60% [20]. Es necesario entonces continuar con la optimización del sistema.

7.4. Estrategias de implementación

La implementación de la inyección *in situ* de nanopartículas de hierro se ha llevado a cabo con éxito en numerosas ocasiones. Al 2017, se habían reportado 77 sitios remediados, uno contaminado con As y el resto con compuestos orgánicos volátiles [16]. Un único caso de remediación *in situ* de Cr(VI) empleando nFe fue reportado en la literatura académica hasta la fecha [21]. En el mencionado trabajo, Brumovský y col. (2021) aplicaron S-nFe para remediación de un sitio con concentraciones de Cr(VI) entre 5 y 600 mg kg⁻¹ en suelo y 0,9 a 15 mg L⁻¹ en agua subterránea (Brno, República Checa). Realizaron una primera inyección a escala piloto, empleando 370 L de suspensión de S-nFe (90 kg de NPs), inyectados en 10 pozos. Luego de 3 meses inyectaron 1600 L de una suspensión de 5 g L⁻¹ de S-nFe en cada pozo, con un caudal de 40 L min⁻¹. Aunque no emplearon estabilizante, encontraron S-nFe en el pozo de monitoreo a 4

metros del pozo de inyección más cercano, mostrando una buena movilidad (probablemente debido a cambios en parámetros fisicoquímicos del medio, como la formación de Fe(II) e hidrógeno disuelto). Observaron una disminución rápida (menor a un mes) de la concentración de Cr(VI) y Cr(total) disuelto en todos los pozos de inyección y en la mayoría de los pozos de monitoreo, que se mantuvo por los 11 meses estudiados. Las S-nFe mostraron alta concentración de Fe(0) varios meses después de la inyección, durante ese tiempo la capa de FeS fue desintegrándose y/o disolviéndose en las condiciones del acuífero, mientras que las especies de Fe formadas (minerales) resultaron benignas para el ambiente [21].

En función de estos resultados y de las experiencias reportadas en bibliografía, el diseño de una aplicación *in situ* debería considerar una primera etapa de inyección a escala piloto en el sitio. A partir de esta etapa, pueden ajustarse parámetros tales como cantidad y concentración de suspensión de NPs empleadas, el proceso de preparación de los NFs en el sitio, el flujo de inyección y la duración. La estrategia de monitoreo debe diseñarse con anterioridad, y es necesario contar con la evolución temporal de parámetros fisicoquímicos y composición tanto del suelo como del agua subterránea.

A partir de los datos geológicos del sitio, es necesario ubicar puntos de monitoreo y puntos de inyección. Los pozos de inyección deben localizarse aguas arriba de los pozos de monitoreo, para garantizar el arrastre de los NFs. Para determinar las distancias entre los pozos de inyección y el punto de monitoreo es fundamental considerar la conductividad hidráulica del suelo en la zona (puede variar entre 10^{-2} y 10^2 m d⁻¹, según el tipo de suelo [16]), y el tiempo necesario para el monitoreo (que puede ser días o meses posteriores a la inyección).

Las variaciones estacionales del nivel freático son datos imprescindibles para definir la profundidad del tratamiento y, entonces, la profundidad de los pozos. El volumen de suelo a tratar dependerá de la profundidad de los pozos, y del radio de acción esperado (dependiendo de las distancias entre pozos de inyección). Para estimar la masa de NPs a emplear, debe considerarse la porosidad del medio (típicamente entre 0,2 y 0,35 [16]), el volumen a tratar y la concentración de contaminante, y el volumen de agua a tratar (en un marco de tiempo estipulado).

Para poder realizar las inyecciones es necesario realizar perforaciones, donde se colocan caños metálicos en la parte superior, y caños filtro en la parte inferior, en la zona a tratar. Entre el caño filtro y la pared de la perforación se coloca gravilla para emplear como pre-filtro. El volumen de NF a emplear dependerá del volumen de caño a llenar, considerando también el volumen de poro de la zona a tratar. La inyección puede realizarse directamente por alimentación gravitacional (con un caudal entre 1 y 20 L min⁻¹), empuje directo (3 – 50 L min⁻¹) o inyección neumática (21 -107 L min⁻¹).

Según el diseño del monitoreo, deberán tomarse muestras cada cierta cantidad de días o meses, y analizar concentración de contaminantes, de sales disueltas, Fe(II) o Fe(III) y parámetros fisicoquímicos, a fin de comparar con los datos históricos, teniendo en cuenta las variaciones estacionales.

7.5. Referencias

- [1] Crane R.A., Scott T.B. The Removal of Uranium onto Nanoscale Zero-Valent Iron Particles in Anoxic Batch Systems. *J. Nanomater.* 2014; 2014(12); 1-9.
- [2] Phenrat T., Saleh N., Sirk K., Kim H.J., Tilton R.D., Lowry G. V. Stabilization of aqueous nanoscale zerovalent iron dispersions by anionic polyelectrolytes: Adsorbed anionic polyelectrolyte layer properties and their effect on aggregation and sedimentation. *J. Nanoparticle Res.* 2008; 10(5); 795-814.
- [3] Phenrat T., Saleh N., Sirk K., Tilton R.D., Lowry G. V. Aggregation and Sedimentation of Aqueous Nanoscale Zerovalent Iron Dispersions. *Environ. Sci. Technol.* 2007; 41(1); 284-90.
- [4] Phenrat T., Lowry G.V., Babakhani P. Colloidal and Surface Science and Engineering for Bare and Polymer-Modified NZVI Applications: Dispersion Stability, Mobility in Porous Media, and Contaminant Specificity. En: Phenrat T, Lowry GV, editores. *Nanoscale Zerovalent Iron Particles for Environmental Restoration*. Cham: Springer International Publishing; 2019. p. 201-34.
- [5] Li J., Rajajayavel S.R.C., Ghoshal S. Transport of carboxymethyl cellulose-coated zerovalent iron nanoparticles in a sand tank: Effects of sand grain size, nanoparticle concentration and injection velocity. *Chemosphere.* 2016; 150; 8-16.
- [6] Phenrat T., Babakhani P., Bridge J., Doong R. an, Lowry G. V. Mechanistic, mechanistic-based empirical, and continuum-based concepts and models for the transport of polyelectrolyte-modified nanoscale zerovalent iron (NZVI) in saturated porous media. En: *Nanoscale Zerovalent Iron Particles for Environmental Restoration: From Fundamental Science to Field Scale Engineering Applications*. 2019. p. 235-91.
- [7] Gastone F., Tosco T., Sethi R. Guar gum solutions for improved delivery of iron particles in porous media (Part 1): Porous medium rheology and guar gum-induced clogging. *J. Contam. Hydrol.* 2014; 166; 23-33.
- [8] Chrysikopoulos C. V., Katzourakis V.E. Colloid particle size-dependent dispersivity. *Water Resour. Res.* 2015; 51(6); 4668-83.

- [9] He F., Zhang M., Qian T., Zhao D. Transport of carboxymethyl cellulose stabilized iron nanoparticles in porous media: Column experiments and modeling. *J. Colloid Interface Sci.* 2009; 334(1); 96-102.
- [10] Raychoudhury T., Naja G., Ghoshal S. Assessment of transport of two polyelectrolyte-stabilized zero-valent iron nanoparticles in porous media. *J. Contam. Hydrol.* 2010; 118(3-4); 143-51.
- [11] Tosco T., Sethi R. Transport of Non-Newtonian Suspensions of Highly Concentrated Micro- And Nanoscale Iron Particles in Porous Media: A Modeling Approach. *Environ. Sci. Technol.* 2010; 44(23); 9062-8.
- [12] Ibrahim H.M., Awad M., Al-Farraj A.S., Al-Turki A.M. Effect of flow rate and particle concentration on the transport and deposition of bare and stabilized zero-valent iron nanoparticles in sandy soil. *Sustain.* 2019; 11(23); 1-13.
- [13] Gong L., Shi S., Lv N., Xu W., Ye Z., Gao B., O'Carroll D.M., He F. Sulfidation enhances stability and mobility of carboxymethyl cellulose stabilized nanoscale zero-valent iron in saturated porous media. *Sci. Total Environ.* 2020; 718; 137427.
- [14] Tosco T., Gastone F., Sethi R. Guar gum solutions for improved delivery of iron particles in porous media (Part 2): Iron transport tests and modeling in radial geometry. *J. Contam. Hydrol.* 2014; 166(Part 2); 34-51.
- [15] He F., Li Z., Shi S., Xu W., Sheng H., Gu Y., Jiang Y., Xi B. Dechlorination of Excess Trichloroethene by Bimetallic and Sulfidated Nanoscale Zero-Valent Iron. *Environ. Sci. Technol.* 2018; 52(15); 8627-37.
- [16] Phenrat T., Lowry G. V., Babakhani P. Nanoscale Zerovalent Iron (NZVI) for Environmental Decontamination: A Brief History of 20 Years of Research and Field-Scale Application. En: Phenrat T, Lowry GV, editores. Nanoscale Zerovalent Iron Particles for Environmental Restoration. Cham: Springer International Publishing; 2019. p. 1-43.
- [17] Mystrioti C., Toli A., Papasiopi N., Dermatas D., Thimi S. Chromium Removal with Environmentally Friendly Iron Nanoparticles in a Pilot Scale Study. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 2018; 101(6); 705-10.
- [18] He F., Zhao D., Paul C. Field assessment of carboxymethyl cellulose stabilized iron nanoparticles for in situ destruction of chlorinated solvents in source zones. *Water Res.* 2010; 44(7); 2360-70.
- [19] Zhang R., Zhang N., Fang Z. In situ remediation of hexavalent chromium contaminated soil by CMC-stabilized nanoscale zero-valent iron composited with biochar. *Water Sci.*

Technol. 2018; 77(6); 1622-31.

- [20] Salemme A. Remoción y encapsulación de uranio presente en agua empleando nanopartículas de hierro cerovalente y pasivación superficial con cromo. Instituto Sabato (UNSAM - CNEA); 2024.
- [21] Brumovský M., Oborná J., Lacina P., Hegedüs M., Sracek O., Kolařík J., Petr M., Kašlík J., Hofmann T., Filip J. Sulfidated nano-scale zerovalent iron is able to effectively reduce in situ hexavalent chromium in a contaminated aquifer. *J. Hazard. Mater.* 2021; 405; 124665.

Datos de la caracterización reológica

I.1. Datos del reómetro

Se realizaron las determinaciones en un reómetro híbrido Discovery HR2, TA Instruments, del Departamento de Ingeniería Química, Facultad Regional Buenos Aires, Universidad Tecnológica Nacional. La geometría empleada fue de plato y cono, de 2,0° y 40 mm de diámetro; los datos de la geometría se resumieron en la Tabla I.1.

Tabla I.1. Datos de la geometría usada en el reómetro.

Diámetro	40 mm
Ángulo del cono	02° 00' 00"
Material	Acero
Sistema ambiente	Plato Peltier
Capacitancia	1,03 mrad (N·m) ⁻¹
Inercia de la geometría	8,09418 μN·m·s ²
Fricción	0,275545 μN·m (rad s ⁻¹) ⁻¹ (corrección por fricción activada)
Constante de esfuerzo	59683,1 Pa (N·m) ⁻¹
Constante de deformación	28,6479 rad ⁻¹
Constante de esfuerzo normal	1591,55 Pa N ⁻¹
Constante de densidad del fluido	4,67892 × 10 ⁻¹¹

I.2. Procedimientos

Para medir las muestras se siguió un procedimiento estándar, que involucró los siguientes pasos:

1. Acondicionamiento de la muestra
2. Oscilación, barrido en tiempo (*Time Sweep*)
3. Oscilación, barrido en frecuencia (*Frequency Sweep*)
4. Oscilación, barrido en amplitud (*Amplitude Sweep*)
5. Acondicionamiento de la muestra
6. Flujo, rampa ascendente (*Flow-Ramp*)

Todos los pasos se realizaron a temperatura constante (20 °C), sin tiempo de inmersión (*soak time*: 0,0 s). Las condiciones de cada paso se detallan en la Tabla I.2.

Anexo I – Datos de la caracterización reológica

Tabla I.2. Condiciones operativas de los pasos involucrados en el procedimiento empleado en el reómetro.

Paso		Condiciones
1	Acondicionamiento de la muestra	Etapas de pre-cizalla a una velocidad angular de 0,1 rad/s durante 30,0 s. Luego, 120,0 s de equilibrio de la muestra a velocidad cero.
2	Oscilatorio, barrido en tiempo (<i>Time Sweep</i>)	Durante 120,0 s, cada muestra se acondicionó 3,0 s y se midió durante 3,0 s, con una deformación de 1,0% y frecuencia angular 6,28319 rad/s.
3	Oscilatorio, barrido en frecuencia (<i>Frequency Sweep</i>)	Se varió logarítmicamente la frecuencia angular desde 100,0 a 1,0 rad/s, con 100% de deformación, tomando 10 puntos por década. Cada muestra se acondicionó 3,0 s y se midió durante 3,0 s.
4	Oscilatorio, barrido en amplitud (<i>Amplitude Sweep</i>)	Se varió logarítmicamente la deformación, desde 0,01 a 500,0%, con una frecuencia de 1,0 Hz (frecuencia angular 6,28319 rad/s), tomando 5 puntos por década. Cada muestra se acondicionó 3,0 s y se midió durante 3,0 s.
5	Acondicionamiento de la muestra	Se mantuvo la muestra en equilibrio durante 120,0 s.
6	Flujo, rampa (<i>Flow-Ramp</i>)	Se varió linealmente la velocidad de corte desde 0,1 a 100,0 1/s, durante 120,0 s, muestreando con intervalos de 10,0 s/punto.

Los resultados obtenidos mediante la etapa de barrido en frecuencia no resultaron confiables, ya que fueron realizados con 100% de deformación, y luego de analizar los resultados del barrido en amplitud, para todas las muestras esa deformación corresponde a una región fuera del límite viscoelástico lineal. Por esto, no se incluyeron en el análisis del Capítulo 3.

I.3. Modelado de las curvas de flujo

Las curvas de flujo obtenidas se ajustaron mediante todos los modelos disponibles en el software del equipo (TRIOS, TA[®] Instruments). Las curvas de esfuerzo vs. velocidad de deformación se ajustaron mediante los modelos Newtoniano, Bingham, Casson, ley de Potencia y Herschel-Bulkley (ecuaciones 1.5-1.7, 1.9 y 1.10). Los parámetros obtenidos para las muestras CMC10 y GX5 se detallaron en la Tabla I.3. Las curvas de viscosidad vs. velocidad de deformación fueron ajustadas mediante los modelos Cross, Carreau, Carreau-Yasuda, Sisko y Williamson (ecuaciones 1.11-1.15). Los parámetros obtenidos para las muestras CMC10 y GX5 se detallaron en la Tabla I.4.

Anexo I – Datos de la caracterización reológica

Tabla I.3. Parámetros de ajuste para las curvas de esfuerzo de corte (τ) vs. velocidad de deformación ($\dot{\gamma}$) de CMC10 y GX5 durante el proceso *Flow Ramp*, obtenidos con el software TRIOS.

	τ_0 (Pa)	η (Pa · s)	c	R^2
CMC10				
Newtoniano		0,0647056		0,990254
Bingham	$3,02399 \times 10^{-1}$	0,0601667		0,997799
Casson	$4,77458 \times 10^{-2}$	0,0520257		0,999425
Ley de potencia		0,112985	0,869272	0,999974
Herschel-Bulkley	$-3,26121 \times 10^{-2}$	0,118692	0,859464	0,999989
GX5				
Newtoniano		0,0868651		0,789109
Bingham	1,63044	0,0623896		0,991882
Casson	0,730243	0,0366268		0,993156
Ley de potencia		0,507818	0,583909	0,983025
Herschel-Bulkley	1,25638	0,128496	0,850729	0,994516

Tabla I.4. Parámetros de ajuste para las curvas de viscosidad (η) vs. velocidad de deformación ($\dot{\gamma}$) de CMC10 y GX5 durante el proceso *Flow Ramp*, obtenidos con el software TRIOS.

	η_0 (Pa s)	η_∞ (Pa s)	Consistencia, K (s)	Índice de velocidad, n	Índice de transición, a	R^2
CMC10						
Cross	0,548531	-0,0247267	49688,3	0,111927		0,999470
Carreau	0,105443	-0,0434304	0,821003	0,921479		0,999353
Carreau-Yasuda	4,03261	-4,11448	1,67371	0,995669	$4,56785 \times 10^{-3}$	0,998325
Sisko		-0,0511161	0,158200	0,926979		0,999489
Williamson	0,273317		13,7409	0,169890		0,999426
GX5						
Cross	92,9419	0,0610271	81,6468	0,950054		0,995458
Carreau	1,26671	0,0622288	0,784860	0,0207658		0,995473
Carreau-Yasuda	$2,21711 \times 10^{10}$	0,0615326	$2,04195 \times 10^9$	-0,0412286	0,0993738	0,995444
Sisko		0,0609220	1,40669	0,0526254		0,995459
Williamson	1066,45		1532450	0,511058		0,961532

Modelado de curvas de transporte

II.1. Interfaz del programa

El programa MNMs 2021 [1] permite tres tipos de proyecto: DLVO, eficiencia de colector único y simulación de transporte. Este último tipo es el que se empleó en las curvas mostradas en el Capítulo 4. Una vez elegido el tipo de proyecto, deben cargarse las condiciones de modelado. En primer lugar, el proceso principal elegido (Figura II.1) puede ser transporte de soluto (como en el caso del trazador) o transporte de micro y nanopartículas. A su vez, puede seleccionarse si se desea ajustar los parámetros (modo de ajuste de datos, modelo inverso), de lo contrario a partir de parámetros definidos se pueden simular las curvas (simulaciones predictivas, modo directo) [2].

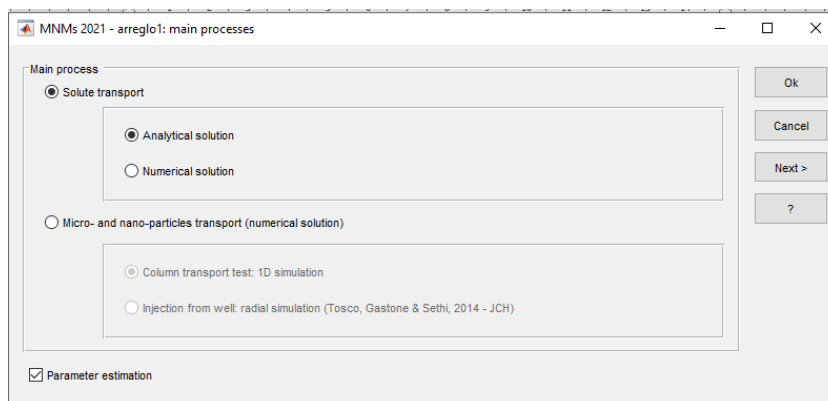


Figura II.1. Elección del proceso principal.

II.1.1. Transporte de soluto

A continuación, se ingresan las propiedades del sistema (Figura II.2). Las condiciones de flujo pueden definirse a partir del caudal de descarga y el radio de la columna o la sección transversal, o mediante la velocidad de Darcy. Además, debe precisarse la densidad de los granos de arena. Los parámetros que pueden o no ajustarse son la porosidad efectiva y la dispersividad, y en la pestaña siguiente (Figura II.3) la velocidad de degradación de primer orden y la constante de partición suelo-agua.

Anexo II – Modelado de curvas de transporte

System properties

Flow field - Define: Discharge rate + Column Radius

Parameter	Value
Column Length [m]	0.2000
Radius of the column [m]	0.0100
Discharge rate [m³/s]	1.8333e-07
Density of the sand grains [kg/m³]	2650

Parameter	Value	Fit	Upper limit	Lower limit
Dispersivity [m]	1.0000e-03	☐	0.1000	1.0000e-05
Effective porosity [-]	0.2000	☐	0.5000	0.0100

Figura II.2. Propiedades del sistema.

Interaction parameters

Parameter	Value	Fit	Upper limit	Lower limit
1 st order degradation rate, λ [1/s]	0	☐	0	0
Soil-water partition coefficient, K_d	0	☐	0	0

Figura II.3. Parámetros de interacción.

Seguidamente, deben completarse las condiciones iniciales y de límites (Figura II.4). Se completa la concentración inicial disuelta en la fase líquida, y luego para cada período de ensayo (alimentación de trazador, nanofluido, agua, etc.) se define la duración y la concentración de la fase.

En la pestaña siguiente, pueden elegirse algunos parámetros para configurar el método de resolución (Figura II.5), por ejemplo: las condiciones límite de entrada, el criterio de finalización de la iteración, o cómo se generan los resultados (intervalo de tiempo para las curvas de ruptura, número de puntos en el perfil de la columna).

Finalmente, es posible incluir los datos experimentales de curvas de ruptura, expresados en concentración (kg m^{-3}) vs. tiempo (s), para poder emplear el modo inverso (de ajuste de parámetros), o como comparación con las curvas simuladas en modo directo.

Anexo II – Modelado de curvas de transporte

The dialog box is titled "MNMs 2021 - arreglo1: initial and boundary conditions". It has two main sections: "Initial conditions" and "Boundary conditions".

Initial conditions: A text box labeled "Dissolved concentration in liquid phase [kg/m^3]" contains the value "0".

Boundary conditions: A table with two columns: "Stress Period Duration [s]" and "Dissolved concentration in liquid phase C [kg/m^3]". The first row, labeled "Stress Period # 1", has a duration of "8800" and a concentration of "1".

Navigation buttons on the right: "OK", "Cancel", "< Previous", "Next >".

Buttons at the bottom: "+", "-", "A", "V".

Figura II.4. Condiciones iniciales y límites.

The dialog box is titled "MNMs 2021 - arreglo1: solver settings and output control". It has two main sections: "Solver settings" and "Output control".

Solver settings:

- Discretization in space and time:** "Number of cells" (200), "Time step [s]" (2), "Numerical scheme" (Central in space), "Inlet boundary condition" (1st Type - Dirich...).
- Convergence criteria for inner iterations:** "Tolerance" (1e-3), "Maximum n. iterations" (200).
- Stopping criteria for parameter estimation:** "Tolerance" (1e-10), "Maximum n. iterations" (200).

Output control:

- Concentration vs time:** "Time interval for breakthrough" (2). "Save output at:" has radio buttons for "column..." (selected) and "user defined p...". "Output section position" is shown with a list box containing "0".
- Concentration vs space:** "Number of points along profiles" (200). "Save output at:" has radio buttons for "end of stress ..." (selected) and "user defined ti...". "Output time [s]" is shown with a list box.

Navigation buttons on the right: "Ok", "Cancel", "< Previo...", "Next >".

Buttons at the bottom: "+", "-", "Reset", "++", "--", "Reset".

Figura II.5. Configuración de la resolución y control de salida.

II.1.2. Transporte de nanopartículas

En la primera pestaña (Figura II.1), se debe elegir la opción de transporte de micro- y nanopartículas, ensayos de transporte en columnas con simulación 1D. En la definición del problema (Figura II.6) se puede elegir entre un fluido Newtoniano o no Newtoniano, o dos fluidos (uno Newtoniano y uno no Newtoniano). Al elegir fluidos no Newtonianos se incluye la

simulación de la obstrucción. Para fluidos Newtonianos además se puede modelar con fuerza iónica constante o no constante. Además, deben definirse el número de sitios activos (uno o dos), definiendo para cada uno un mecanismo (adhesión/liberación lineal, maduración, bloqueo o *straining*).

The screenshot shows a software interface for defining simulation parameters. It is organized into several sections:

- Number and type of fluids:** Contains radio buttons for '1 Fluid' and '2 Fluids (1 Newtonian+1 Non-Newtonian)'. The '2 Fluids' option is selected. Below it, there are radio buttons for 'Newtonian' and 'Non-Newtonian (shear-thinning)'.
- Type of model:** Contains radio buttons for 'Constant Ionic Strength' and 'Transient Ionic Strength'.
- Number of active sites:** Contains radio buttons for '1 site' and '2 sites'. The '2 sites' option is selected.
- Active site kinetics:** Contains two dropdown menus. 'Site 1' is set to 'Ripening' and 'Site 2' is set to 'Straining'.
- Porous medium Clogging:** Contains a checked checkbox and three radio buttons: 'Coupled flow and transport' (selected), and 'Decoupled flow and transport (faster simulation)'.

Figura II.6. Definición del problema.

A continuación, deben ingresarse las propiedades de la geometría y el medio, del polímero y de las partículas. Para la geometría y el medio (Figura II.7), deben completarse largo y radio de la columna, caudal, dispersividad y porosidad efectiva de lecho limpio, la densidad de los granos de arena y el diámetro promedio de los granos. Los parámetros adicionales necesarios para el cálculo de la obstrucción son la permeabilidad inicial, la superficie específica del medio y de las partículas y la densidad de las partículas.

En cuando a las propiedades del polímero (Figura II.8), pueden elegirse dos modelos para el fluido no Newtoniano: el modelo de Cross, modificado por interpolación lineal para tener en cuenta la concentración de partículas [3] y el modelo de Cross con dependencia de la concentración de polímero [4]. En ambos casos, deben completarse los parámetros correspondientes de cada modelo. Además, un factor de corrimiento α , que correlaciona las curvas de esfuerzo obtenidas por ensayos en reómetro y por flujo en medio poroso [3]. Las propiedades de las partículas que deben ingresarse son la densidad, el diámetro y la superficie específica (Figura II.9).

Anexo II – Modelado de curvas de transporte

Geometry and medium properties Polymer properties Particle properties

System properties

Water Flow - Define: Discharge + Column Radius

Parameter	Value
Column Length [m]	0.4600
Radius of the column [m]	0.0200
Discharge [m ³ /s]	4.6890e-07
Dispersivity [m]	0.0035
Clean Bed effective porosity [-]	0.3866
Density of sand grains [kg/m ³]	2650
Mean diameter of sand grains (for straining) [m]	1.0000e-03

Additional parameters for clogging	Value
Initial Permeability of porous medium [m ²]	2.7700e-11
Specific surface area of porous medium (default spherical grains) [m ² /m ³]	5400
Specific surface area of colloidal particles [m ² /m ³]	1000000
Density of colloidal particles [kg/m ³]	1000

Figura II.7. Propiedades de la geometría y el medio.

Geometry and medium properties Polymer properties Particle properties

System properties

Rheological model to be used:

Cross model with linear interpolation (Tosco and Sethi 2010)

Parameters of Cross Model	Value
Zero-shear Newtonian Plateau μ_0 (Pa*s)	29.4399
High-shear Newtonian Plateau μ_∞ (Pa*s)	0.0145
Cross Time Constant, λ (s)	786164
Exponent of Cross model, χ (-)	0.8813

Non-Newtonian flow in porous media	Value	Fit	Lower limit	Upper limit
Shift factor of porous media rheogram, α [-]	0.8800	☒	0	2

Figura II.8. Propiedades del polímero

Geometry and medium properties Polymer properties Particle properties

System properties

Parameter	Value
Density of colloidal particles [kg/m ³]	1000
Particle diameter [m]	5.0000e-08
Specific surface of particles [m ² /m ³]	1000000

Figura II.9. Propiedades de las partículas

Anexo II – Modelado de curvas de transporte

Para modelar los distintos mecanismos elegidos para cada sitio, deben definirse qué parámetros de cada mecanismo se desea ajustar, un valor semilla y el rango (Figura II.10). Los parámetros de interacción para los distintos mecanismos se definieron en la sección 1.6.2.1.

Interaction parameters for 1D model					
SITE 1: Ripening	Parameter	Value	Fit	Lower Limit	Upper Limit
	Attachment rate in WATER $k_{a1,w}$ [1/s]	7.0133e-04	☒	1.0000e-04	1.0000e-02
	Detachment rate in WATER $k_{d1,w}$ [1/s]	1.0000e-05	☒	1.0000e-05	1.0000e-03
	Attachment rate in POLYMER, $k_{a1,p}$ [1/s]	1.0000e-03	☒	1.0000e-05	1.0000e-03
	Detachment rate in POLYMER, $k_{d1,p}$ [1/s]	1.0000e-04	☒	1.0000e-06	1.0000e-04
	Ripening multiplier, A_1 [-]	9.7231e+02	☐	100	10000
SITE 2: Straining	Parameter	Value	Fit	Lower Limit	Upper Limit
	Attachment rate in WATER $k_{a2,w}$ [1/s]	1.0000e-04	☒	1.0000e-04	1.0000e-02
	Detachment rate in WATER $k_{d2,w}$ [1/s]	1.0000e-05	☒	1.0000e-05	1.0000e-03
	Attachment rate in POLYMER, $k_{a2,p}$ [1/s]	3.6725e-03	☒	1.0000e-04	1.0000e-02
	Detachment rate in POLYMER, $k_{d2,p}$ [1/s]	1.0000e-04	☒	1.0000e-06	1.0000e-04
	Straining exponent, β_{str} [-]	1.9037e-01	☒	1.5000e-01	4.5000e-01
CLOGGING:	Parameter	Value	Fit	Lower Limit	Upper Limit
	Density reduction coefficient of deposits, λ []	4.5000e+00	☐	5.0000e-02	5
	Surface increment coefficient of deposits, θ []	1.0000e-03	☐	1.0000e-04	1.0000e-02

Figura II.10. Parámetros de interacción.

Las condiciones iniciales y de borde (Figura II.11) incluyen las concentraciones de partículas y polímero en cada etapa del proceso, y la duración de cada etapa. Finalmente, debe configurarse la solución como se mostró en la Figura II.5.

Initial conditions			
Particle concentration in liquid phase C_0 [kg/m ³]			0
Particle concentration in solid phase, site 1 S_01 [-]			0
Particle concentration in solid phase, site 2 S_02 [-]			0
Polymer concentration in liquid phase CX_0 [kg/m ³]			0
Boundary conditions			
	Stress Period Duration [s]	Particle concentration in liquid phase C_{in} [kg/m ³]	Polymer concentration c_x [kg/m ³]
Stress Period # 1	2.4315e+03	0.5000	5
Stress Period # 2	2.1325e+03	0	0

Figura II.11. Condiciones iniciales y de borde.

II.2. Datos empleados para la simulación de curvas de trazador

II.2.1. Simulación de curvas de trazador con arreglo #1

Definición del campo de flujo	Caudal + radio de la columna
Longitud de la columna (m)	0,2
Radio de la columna (m)	0,01
Caudal ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$)	$1,83 \times 10^{-7}$
Densidad de los granos de arena (kg m^{-3})	2650

Parámetro	Valor	Ajustar	Límite superior	Límite inferior
Dispersividad (m)	$10^{-3} - 0,01 - 0,1$			
Porosidad efectiva (-)	0,42			

Condiciones iniciales

Concentración disuelta en la fase líquida (kg m^{-3})	0
--	---

Condiciones de límite

	Duración del período (s)	Concentración disuelta en la fase líquida, C (kg m^{-3})
Periodo #1	8800	1

Configuración de resolución

Discretización en espacio y tiempo	
Condiciones límite de entrada	1 ^{er} tipo, Dirichlet
Criterio de parada para la estimación de parámetros	
Tolerancia	10^{-10}
Máximo n. iteraciones	200

Control de salida

Concentración vs. tiempo	
Intervalo de tiempo para las curvas de ruptura (s):	2

Anexo II – Modelado de curvas de transporte

Guardar salida	A la salida de la columna
Concentración vs. espacio	
Número de puntos en los perfiles	200
Guardar salida	Al final de los períodos

II.2.2. Modelado de curvas de trazador con arreglo #2

Definición del campo de flujo	Caudal + radio de la columna
Longitud de la columna (m)	0,18 (laboratorio) – 0,46 (piloto)
Radio de la columna (m)	0,005 (laboratorio) – 0,02 (piloto)
Caudal ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$)	$1,782 \times 10^{-7}$ (laboratorio) – $4,689 \times 10^{-7}$ (piloto)
Densidad de los granos de arena (kg m^{-3})	2650

Parámetro	Valor	Ajustar	Límite superior	Límite inferior
Dispersividad (m)	0,329 (laboratorio) 0,36 (piloto)	✓	0,5 (laboratorio) 0,4 (piloto)	0,2
Porosidad efectiva (-)	0,01 (laboratorio) 0,002 (piloto)	✓	0,5 (laboratorio) 0,1 (piloto)	10^{-5}

Condiciones iniciales

Concentración disuelta en la fase líquida (kg m^{-3})	0
--	---

Condiciones de límite

	Duración del período (s)	Concentración disuelta en la fase líquida, C (kg m^{-3})
Período #1	813,75 (laboratorio) 766 (piloto)	1
Período #2	1675,5 (laboratorio) 632,75 (piloto)	0

Configuración de resolución

Discretización en espacio y tiempo

Anexo II – Modelado de curvas de transporte

Condiciones límite de entrada	1 ^{er} tipo, Dirichlet
Criterio de parada para la estimación de parámetros	
Tolerancia	10^{-10}
Máximo n. iteraciones	200

Control de salida

Concentración vs. tiempo	
Intervalo de tiempo para las curvas de ruptura (s):	2
Guardar salida	A la salida de la columna
Concentración vs. espacio	
Número de puntos en los perfiles	200
Guardar salida	Al final de los períodos

II.3. Modelado de curvas de NF a escala piloto

En primer lugar, se modeló la curva obtenida durante los primeros 1800 s. Se consideró un fluido no Newtoniano, suponiendo dos sitios, lineal y *straining*.

Definición del campo de flujo	Caudal + radio de la columna
Longitud de la columna (m)	0,46
Radio de la columna (m)	0,02
Dispersividad (m)	0,0035
Porosidad efectiva de lecho limpio (-)	0,3866
Caudal (m³ s⁻¹)	$4,689 \times 10^{-7}$
Densidad de los granos de arena (kg m⁻³)	2650
Diámetro promedio de los granos (m)	10^{-3}

Parámetros adicionales para la obstrucción

Permeabilidad inicial	$2,77 \times 10^{-11}$
Superficie específica del medio (m²/m³)	5400
Superficie específica de las partículas (m²/m³)	$5,4545 \times 10^6$
Densidad de las partículas (kg m⁻³)	7800

Propiedades del polímero

Modelo reológico	Cross con interpolación lineal
Viscosidad a velocidad cero (Pa · s)	9,0668
Viscosidad a velocidad infinito (Pa · s)	0,0186
Constante de tiempo (s)	607,6430
Exponente (-)	0,7636
Factor de corrimiento α (-)	0,88 [3]

Propiedades de las partículas

Superficie específica de las partículas (m²/m³)	$5,4545 \times 10^6$
Densidad de las partículas (kg m⁻³)	7800
Diámetro de las partículas (m)	5×10^{-8}

Parámetros de interacción

Sitio 1: Lineal

Parámetro	Valor	Ajustar	Límite superior	Límite inferior
Velocidad de adhesión (s ⁻¹)	$2,11 \times 10^{-3}$	Se empleó la calculada en la sección 4.3.5.2		
Velocidad de liberación (s ⁻¹)	10^{-4}	✓	10^{-6}	10^{-4}

Sitio 2: *Straining*

Parámetro	Valor	Ajustar	Límite superior	Límite inferior
Velocidad de adhesión (s ⁻¹)	$7,5 \times 10^{-4}$	✓	10^{-5}	10^{-3}
Velocidad de liberación (s ⁻¹)	10^{-4}	✓	10^{-6}	10^{-4}
Exponente β_{str} (-)	0,2	✓	0,0432	4,32

Obstrucción [5]

Parámetro	Valor	Ajustar	Límite superior	Límite inferior
Coeficiente de reducción de densidad	0,45			
Coeficiente de incremento de superficie	0,36			

Anexo II – Modelado de curvas de transporte

Condiciones iniciales

Concentración de partículas en la fase líquida (kg m^{-3})	0
Concentración de partículas en la fase sólida, sitio 1 (kg m^{-3})	0
Concentración de partículas en la fase sólida, sitio 2 (kg m^{-3})	0
Concentración de polímero en la fase líquida (kg m^{-3})	0

Condiciones de límite

	Duración del período (s)	Concentración disuelta en la fase líquida, C (kg m^{-3})
Período #1	1776,5	0,5

Configuración de resolución

Discretización en espacio y tiempo	
Condiciones límite de entrada	1 ^{er} tipo, Dirichlet
Criterio de parada para la estimación de parámetros	
Tolerancia	10^{-10}
Máximo n. iteraciones	200

Control de salida

Concentración vs. tiempo	
Intervalo de tiempo para las curvas de ruptura (s):	2
Guardar salida	A la salida de la columna
Concentración vs. espacio	
Número de puntos en los perfiles	200
Guardar salida	Al final de los períodos

La curva obtenida se graficó junto con el ajuste en la Figura 4.13. También se obtuvieron los perfiles de caída de presión (Figura II.12), la permeabilidad y la porosidad (Figura II.13).

Anexo II – Modelado de curvas de transporte

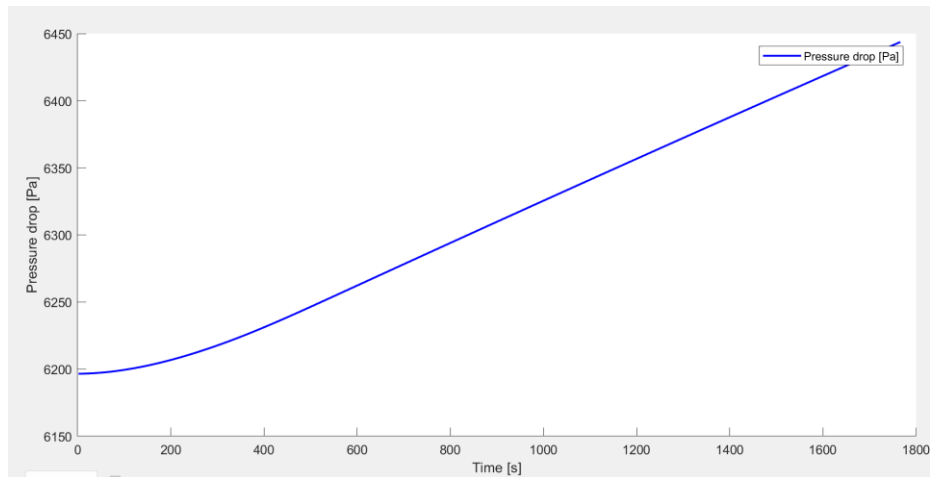


Figura II.12. Aumento de la caída de presión en el tiempo.

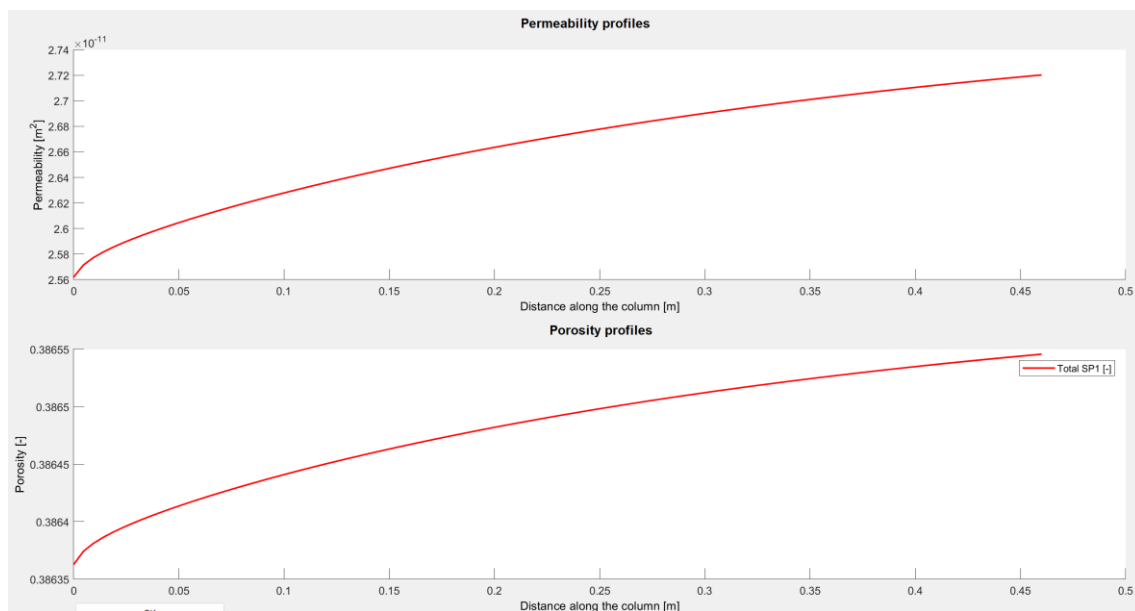


Figura II.13. Perfiles de permeabilidad (arriba) y porosidad (abajo) a lo largo de la columna, al final del experimento.

Luego se modeló la curva alimentación completa, cambiando el tiempo del período, empleando los parámetros de interacción encontrados a partir del modelado anterior.

Condiciones de límite

	Duración del período (s)	Concentración disuelta en la fase líquida, C (kg m ⁻³)
Período #1	2431,5	0,5

La curva de ruptura junto con el ajuste obtenido se graficó en la Figura 4.14.

Finalmente, se intentó modelar la curva completa (alimentación + elución), sin embargo, como se detalló en el capítulo 4, el tipo de liberación observado no pudo ajustarse empleando las ecuaciones disponibles.

Condiciones de límite

	Duración del período (s)	Concentración disuelta en la fase líquida, C (kg m^{-3})
Período #1	2431,5	0,5
Período #2	2132,5	0

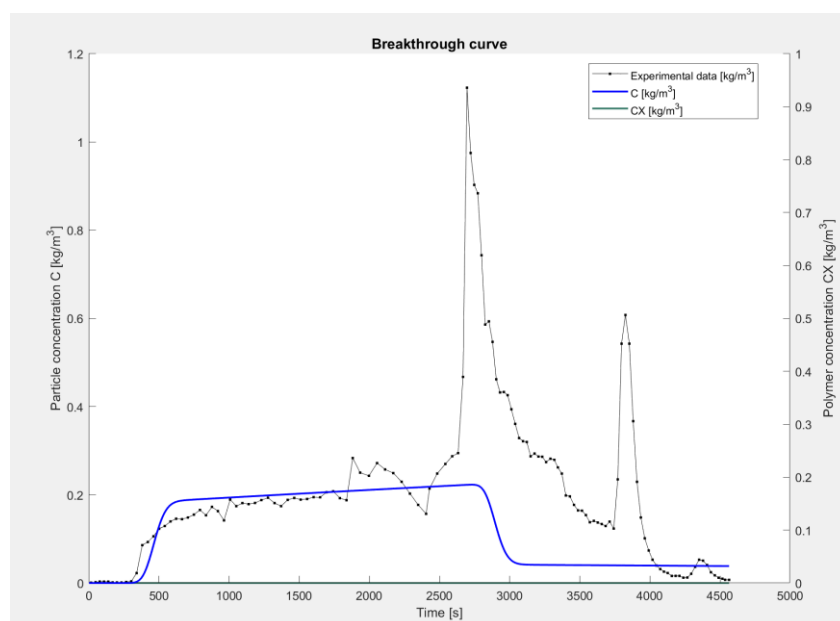


Figura II.14. Curva de ruptura de CMC5-0,5NSTAR con ajuste.

II.4. Referencias

- [1] Politecnico di Torino. MNMs 2021 (Micro-and Nanoparticle transport, filtration and clogging Model – Suite) software. 2021.
- [2] Politecnico di Torino. MNMs 2021 [Internet]. Disponible en: <https://areeweb.polito.it/ricerca/groundwater/software/mnms/>
- [3] Tosco T., Sethi R. Transport of Non-Newtonian Suspensions of Highly Concentrated Micro- And Nanoscale Iron Particles in Porous Media: A Modeling Approach. *Environ. Sci. Technol.* 2010; 44(23); 9062-8.

- [4] Gastone F., Tosco T., Sethi R. Green stabilization of microscale iron particles using guar gum: Bulk rheology, sedimentation rate and enzymatic degradation. *J. Colloid Interface Sci.* 2014; 421; 33-43.
- [5] Mondino F., Piscitello A., Bianco C., Gallo A., de Folly D'Auris A., Tosco T., Tagliabue M., Sethi R. Injection of Zerovalent Iron Gels for Aquifer Nanoremediation: Lab Experiments and Modeling. *Water*. 2020; 12(3); 826.

Técnicas de caracterización de sólidos y analíticas

III.1. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X (DRX) es una técnica que puede emplearse para caracterizar la estructura cristalina de los materiales. Cuando los rayos X inciden sobre la materia, pueden interactuar con los electrones de manera elástica, y el haz incidente se desvía sin pérdida de energía, dando lugar a la difracción. Cuando el cristal tiene una estructura de red periódica tridimensional, los rayos X difundidos por cada punto de la red presentan una diferencia de fase definida, en función de las relaciones geométricas entre los átomos.

Según la diferencia de fase, estas direcciones pueden ser constructivas, dando lugar a los haces difractados que se definen por la ley de Bragg:

$$\lambda = 2 d \sin \theta \quad (\text{III.1})$$

donde λ es la longitud de onda utilizada, d es la distancia interplanar y θ es el ángulo de difracción definido por la dirección del haz incidente y el plano difractante [1].

Cuando se analiza un determinado material por DRX, se obtiene una gráfica de la intensidad de los haces en función del ángulo 2θ , o difractograma de la muestra. Según la estructura cristalina, el plano difractante y la distribución en volumen de los granos que difractan, los picos del difractograma tendrán distinta intensidad. Comparando las posiciones de los picos con bases de datos, es posible encontrar compuestos cuyas posiciones e intensidades relativas de los picos coinciden parcial o totalmente con la muestra analizada. En función de la información disponible de la muestra y los compuestos sugeridos por la base de datos, pueden identificarse las distintas fases presentes.

III.2. Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica no destructiva que permite obtener información sobre la composición de una muestra. Cuando un material es incidido con un láser (luz

monocromática, usualmente del rango visible o IR cercano), el haz se dispersa en gran parte elásticamente, mientras que una parte muy pequeña lo hace inelásticamente. Este haz dispersado inelásticamente sufre cambios en la frecuencia, en función de la estructura química del material (y no de la frecuencia del haz incidente), en dos formas: (i) dispersión Stokes, el fotón cede energía a la molécula y la radiación dispersada tiene menor energía que la radiación incidente, y (ii) dispersión anti-Stokes, el fotón obtiene energía de la molécula, y la radiación dispersada tiene mayor energía (Figura III.1). Ambos efectos se denominan efecto Raman, y comprenden aproximadamente a una millonésima parte de los fotones incidentes.

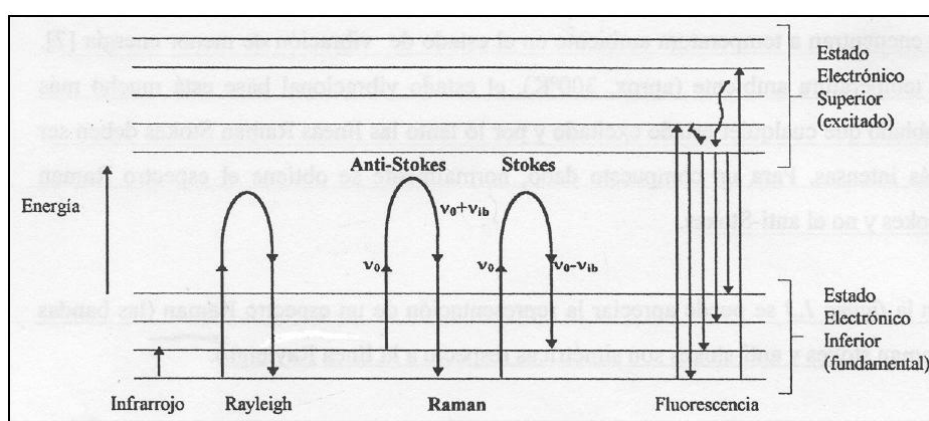


Figura III.1. Diagrama energético en el que se muestran las transiciones entre estados energéticos para diferentes interacciones luz-materia. Las líneas horizontales representan distintos estados vibracionales [2].

La espectroscopía Raman puede realizarse directamente sobre el material, sin necesidad de preparación especial y sin que éste experimente modificaciones, por eso se trata de una técnica no invasiva [3]. Las energías observadas son específicas y distintas para cada enlace covalente presente en la muestra, por eso puede obtenerse información de la composición y estructura de las moléculas presentes en la muestra [4]. Al comparar los espectros obtenidos con espectros de sustancias patrón, pueden identificarse las fases presentes.

III.3. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS, por sus siglas en inglés, *X-ray photoelectron spectroscopy*) es una técnica de caracterización que permite estudiar la composición de la superficie de una muestra (menor a 10 nm). En esta técnica, la muestra se irradia con un haz de rayos X. Cuando un átomo absorbe un fotón de energía $h\nu$ (siendo h la constante de Planck y ν la frecuencia de la radiación de excitación), se genera un efecto

fotoeléctrico mediante el cual se expulsa un fotoelectrón de energía de enlace BE (*binding energy*), con una energía cinética E_k :

$$E_k = h\nu - BE - \varphi \quad (\text{III.2})$$

donde φ es la función trabajo del espectrómetro.

Los electrones fotoemitidos viajan a través del equipo (los experimentos se realizan bajo ultra alto vacío, 10^{-9} Torr) y son colectados en un analizador semiesférico. La BE de cada fotoelectrón depende de la capa atómica de la que procede, y del átomo del que se emite. Como resultado de las mediciones se obtiene un espectro de XPS que muestra picos de distinta intensidad vs. BE. La posición exacta del pico depende del estado de oxidación del átomo y de su entorno químico, mientras que la intensidad depende de la probabilidad de escape de los fotoelectrones (en función del camino libre medio inelástico de los electrones).

III.4. Microscopio electrónico de barrido con espectroscopía de rayos X dispersiva en energía

La microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés *scanning electron microscopy*) es una técnica de caracterización por imágenes mediante la cual puede conocerse la morfología o topología de una superficie. En la Figura III.2 se muestra un esquema del arreglo del microscopio.

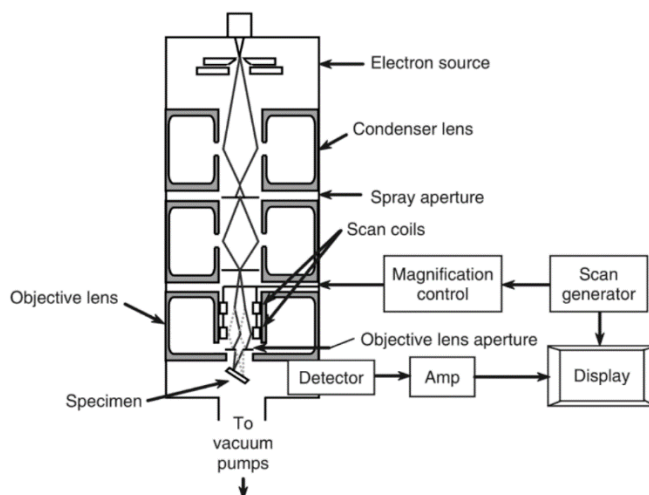


Figura III.2. Esquema de un microscopio electrónico de barrido [5].

El microscopio consta de un cañón electrónico en una columna de alto vacío (10^{-5} Torr), donde se genera el haz de electrones de alta energía (5 – 30 kV), que se colima por una serie de lentes electrónicos para focalizarse sobre la muestra. El cañón electrónico consiste en un

filamento emisor de electrones, que luego se aceleran gracias a un ánodo polarizado positivamente. Debido a la interacción entre el haz y la muestra se produce una dispersión inelástica desprendiendo electrones secundarios, de baja energía (20 – 50 eV). Además, los núcleos atómicos pueden dispersar de forma elástica electrones provenientes de haz incidente, llamados electrones retrodifundidos, de alta energía (10 – 20 keV). La imagen se construye por barrido sobre la superficie a partir de las señales que emite la muestra, que pueden ser analizadas y amplificadas [6].

La espectroscopía dispersiva en energía (EDS, por sus siglas en inglés, *energy dispersive sprectroscopy*) consiste en la detección de los rayos X característicos emitidos por la muestra, que producen pulsos de altura proporcional a la energía de cada fotón incidente. El arreglo además contiene un analizador multicanal que grafica la cantidad de pulsos en función de la energía característica, en forma de espectro [7]. Si además se mide la intensidad de los rayos X característicos, es posible realizar un análisis cuantitativo de la composición elemental.

III.5. Fluorescencia de rayos X por reflexión total

La fluorescencia de rayos X por reflexión total (TXRF, *total X-ray reflection fluorescence*) es una técnica analítica que se aplica para el análisis de elementos trazas (en el rango de nanogramos o ppb), y puede emplearse en muestras líquidas (con cantidades de muestra del orden de 10 μ L) o en muestras sólidas luego de digerirse y diluirse [8]. La muestra se deposita en un soporte, formando una capa delgada y se seca.

El equipo consta de una fuente de rayos X que produce un haz policromático, el cual es colimado y deflectado, e incide sobre un portamuestras plano y pulido a un ángulo menor al ángulo crítico de reflexión externa total, produciendo la reflexión de la mayoría de los fotones del haz incidente sobre la superficie. El arreglo geométrico del equipo se muestra en la Figura III.3.

La radiación que emerge de la muestra se mide usando un detector de Si(Li), dispersivo en energía. La señal medida se separa por amplitud (proporcional a la energía de los rayos X) en un analizador multicanal, obteniéndose un espectro en función de la energía. Para realizar una determinación cuantitativa, se coloca un estándar interno de concentración conocida, que no interfiera con los elementos a determinar. El método de cuantificación de U fue validado por la División Metodologías Nucleares de Análisis de CNEA [9].

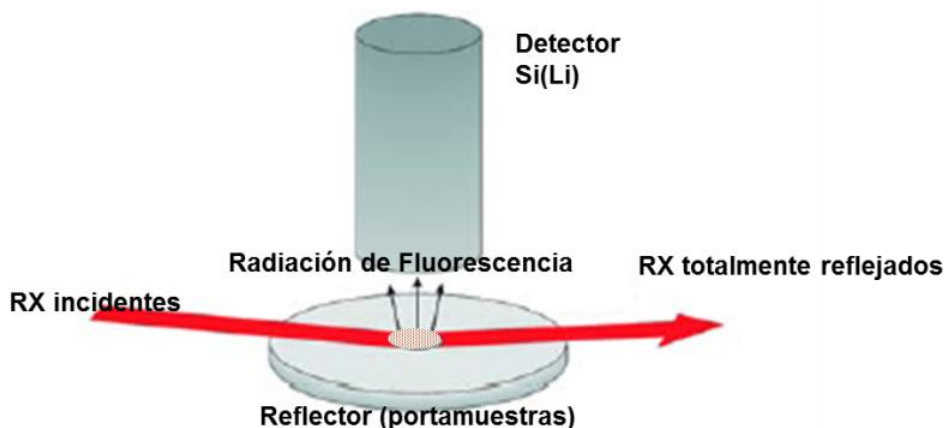


Figura III.3. Arreglo geométrico del TXRF.

III.6. Referencias

- [1] Hermida J.D. Cristalografía y difracción. Instituto Sabato, IT - 58/96; 1996.
- [2] Perez Pueyo R. Procesado y optimización de espectros Raman mediante técnicas de lógica difusa: aplicación a la identificación de materiales pictóricos. Universitat Politècnica de Catalunya; 2005.
- [3] Trigo J.A.H. Teoria i experimentació en espectroscòpia Raman modular amb fibra òptica aplicada a l'anàlisi de pigments (Theory and experiment in modular Raman spectroscopy with fiber optics to the analysis of pigments). Universitat Politècnica de Catalunya; 2011.
- [4] Agilent. What Is Raman Spectroscopy? [Internet]. Disponible en: <https://www.agilent.com/en/support/molecular-spectroscopy/raman-spectroscopy/what-is-raman-spectroscopy-faq-guide>
- [5] Stokes D. Principles and practice of variable pressure/environmental scanning electron microscopy (VP-ESEM). John Wiley & Sons; 2008.
- [6] Ipohorski M., Bozzano P., Versaci R. Microscopía electrónica de barrido. Instituto Sabato, IT/A - 78/08; 2008.
- [7] Ipohorski M., Bozzano P., Versaci R. Microanálisis dispersivo en energía. Instituto Sabato, IT/A - 65/98; 1998.
- [8] Custo G. Fluorescencia de rayos X por reflexión total. 2015.
- [9] Crespi J. Síntesis, caracterización y evaluación de la reactividad de nanopartículas de hierro cerovalente u óxidos de hierro nanoparticulados para el tratamiento de uranio

hexavalente en agua. Instituto Sabato (UNSAM - CNEA); 2016.

Lista de figuras

Figura 1.1. Representación del potencial de interacción entre partículas según la teoría clásica DLVO (V_{DLVO}) en función de la separación entre partículas	8
Figura 1.2. Representación del potencial de interacción entre partículas según la teoría clásica DLVO y la extendida XDLVO (V_{XDLVO}), en presencia de recubrimiento polielectrolítico, en función de la separación entre partículas	10
Figura 1.3. Vista simplificada del plano xy del modelo de doble placa, cuando se aplica sobre la placa superior una fuerza con dirección x	12
Figura 1.4. Clasificación de los fluidos según el comportamiento del esfuerzo vs. velocidad de deformación	14
Figura 1.5. Viscosidad en función de la deformación para un fluido pseudoplástico. Las figuras rojas, grises y azules representan distintas moléculas de un mismo material	15
Figura 1.6. Ondas de esfuerzo y deformación sinusoidales en ensayos oscilatorios	19
Figura 1.7. Relación entre el módulo de corte elástico G' , el módulo de corte viscoso G'' y el módulo de corte complejo G^* (con ángulo δ)	20
Figura 1.8. Algunos de los mecanismos de retención de partículas en el medio: (a) filtración, (b) <i>straining</i> , (c) bloqueo, (d) maduración	21
Figura 2.1. Diagrama de flujo de los resultados presentados en el capítulo (v_s : velocidad de sedimentación)	47
Figura 2.2. Esquema del reactor empleado para la estabilización pre-síntesis	49
Figura 2.3. Esquema de los protocolos de preparación <i>post</i> -síntesis según el tipo de NP	51
Figura 2.4. Pasos de tratamiento de cada fotografía	53
Figura 2.5. Arreglo experimental diseñado para tomar fotografías	54
Figura 2.6. Aplicación de la separación por canales RGB para frascos con contenido amarillo o naranja	54

Figura 2.7. Sedimentación de NSTAR, preparadas según el protocolo optimizado, sin agregar estabilizante, con $[\text{Fe}(\text{total})] = 0,2 \text{ g L}^{-1}$, según las distintas técnicas: (a) absorbancia normalizada en función del tiempo, a distintas longitudes de onda; (b) turbidez en función del tiempo; (c) comparación de ambas curvas	57
Figura 2.8. Regresiones realizadas en la región <i>sedimentación I</i>	58
Figura 2.9. Sedimentación de NSTAR, preparadas según el protocolo optimizado, sin agregar estabilizante, con $[\text{Fe}(\text{total})] = 0,2 \text{ g L}^{-1}$, según las distintas técnicas: (a) turbidez normalizada; (b) <i>IGR</i> ; (c) susceptibilidad magnética normalizada. Se muestran las regresiones realizadas en la región <i>sedimentación I</i>	59
Figura 2.10. Evolución de la sedimentación determinada como intensidad de gris relativa (<i>IGR</i>), por triplicado (experimentos 1, 2, 3). $[\text{Fe}(\text{total})] = 1 \text{ g L}^{-1}$	63
Figura 2.11. Sedimentación de las CMC-nFe preparadas por <i>pre-síntesis</i>	64
Figura 2.12. (a) Tiempo transcurrido hasta una <i>IGR</i> = 0,9 (t_{90}) vs. concentración de CMC en el NF. (b) Ajuste de los datos mediante regresión exponencial. En todos los casos, $[\text{Fe}(\text{total})] = 1 \text{ g L}^{-1}$	67
Figura 2.13. Representación de la velocidad de sedimentación en la región <i>sedimentación I</i> vs. la concentración de CMC en el NF. En todos los casos, $[\text{Fe}(\text{total})] = 1 \text{ g L}^{-1}$	68
Figura 2.14. Tiempo transcurrido hasta una <i>IGR</i> = 0,9 vs. tipo de NP: (a) no estabilizadas y (b) estabilizadas con 10 g L^{-1} de CMC. En todos los casos, $[\text{Fe}(\text{total})] = 1 \text{ g L}^{-1}$	71
Figura 3.1. Diagrama de flujo de los resultados presentados en el presente capítulo ..	81
Figura 3.2. Curvas de esfuerzo (a) y viscosidad (b) en función de la velocidad de corte, para una solución de 10 g L^{-1} de CMC	84
Figura 3.3. Viscosidad vs. velocidad de deformación para distintas concentraciones de CMC: 1, 2, 5 y 10 g L^{-1} (CMC1, CMC2, CMC5 y CMC10, respectivamente)	88
Figura 3.4. Viscosidad vs. velocidad de deformación para los NFs CMC10-NSTAR y CMC5-0,5 NSTAR en comparación con las soluciones de igual concentración de CMC	89
Figura 3.5. Resultados del barrido en amplitud para CMC10: (a) módulos elástico y viscoso, (b) ángulo de fase	90
Figura 3.6. Curva de módulo elástico en función del esfuerzo, para determinar el límite de fluencia de CMC10. En rojo, se muestran las regresiones realizadas	91
Figura 3.7. Variación de los módulos elástico y viscoso durante el barrido en amplitud, para las muestras CMC10 y CMC10-NSTAR	93

Figura 3.8. Curvas de esfuerzo (a) y viscosidad (b) en función de la velocidad de deformación, para una solución de 5 g L ⁻¹ de GX	94
Figura 3.9. Viscosidad vs. velocidad de deformación para el NF GX5-NSTAR en comparación con la solución de igual concentración de GX	98
Figura 3.10. Resultados del barrido en amplitud para GX5: (a) módulos elástico y viscoso, (b) ángulo de fase	100
Figura 3.11. Curva de módulo elástico en función del esfuerzo, para determinar el límite de fluencia de GX5. En rojo, se muestran las regresiones realizadas	101
Figura 3.12. Variación de: (a) los módulos elástico y viscoso y (b) el ángulo de fase, durante el barrido en amplitud, para las muestras GX5 y GX5-NSTAR	102
Figura 3.13. Curva de módulo elástico en función del esfuerzo, para determinar el límite de fluencia de GX5-NSTAR. En rojo, se muestran las regresiones realizadas	103
Figura 4.1. Diagrama de flujo de los resultados presentados en el capítulo	112
Figura 4.2. Esquema de (a) primer arreglo experimental (#1) y (b) segundo arreglo experimental (#2), empleados para evaluación de movilidad de los nanofluidos	115
Figura 4.3. Esquema del arreglo experimental empleado para determinar la conductividad hidráulica del relleno de la columna	118
Figura 4.4. Curva de calibración para las mediciones de conductividad vs. concentración de NaCl	120
Figura 4.5. Curva de calibración para las mediciones de turbidez vs. concentración de Fe(total)	121
Figura 4.6. (a) Evolución de la [Fe(total)] normalizada a la salida de la columna para N25S, N25DS#1 y N25DS#2. En todos los casos, la [Fe(total)] en el ingreso es 1,6 g L ⁻¹ . Se agregaron las curvas de trazador simuladas con MNMs 2021. (b) Detalle de las curvas de trazador simuladas empleando distintos valores de dispersividad (indicados en metros)	122
Figura 4.7. Perfiles de concentración de hierro retenido por cm de relleno (expresado en mg Fe cm ⁻¹) a lo largo de la columna al finalizar el experimento, para: (a) N25S, (b) N25DS#1, y (c) N25DS#2	124
Figura 4.8. Evolución de parámetros fisicoquímicos a la salida de la columna, para experimentos con N25S, N25DS#1 y N25DS#2: (a) ORP, (b) conductividad y (c) pH	126

Figura 4.9. Determinación de la conductividad hidráulica (K) en el segundo arreglo experimental mediante linealización de la ley de Darcy (Ecuación (4.5))	127
Figura 4.10. Ajuste de la curva obtenidas con el trazador empleando el arreglo experimental #2 a escala laboratorio	128
Figura 4.11. Ajuste de la curva obtenidas con el trazador empleando el arreglo experimental #2 a escala piloto	129
Figura 4.12. Curvas de ruptura en función del NVP obtenidas para b-N25, CMC10-N25 y GX5-N25 en comparación con el trazador: (a) alimentación continua de muestra y (b) elución del material retenido en la columna	131
Figura 4.13. Curvas de ruptura en función del NVP obtenidas para b-NSTAR, CMC10-NSTAR y GX5-NSTAR en comparación con el trazador: (a) el ensayo de alimentación continua de NFs a la columna muestra y; (b) en la elución del material retenido en la columna	133
Figura 4.14. Curva de ruptura en función del NVP obtenida a escala piloto con CMC5-0,5NSTAR en el ensayo de comparación con el trazador: (a) alimentación continua de muestra, y (b) de elución del material retenido en la columna	139
Figura 4.15. Ajuste de la curva de ruptura de CMC5-0,5NSTAR durante los primeros 1800 s de experimento	146
Figura 4.16. Ajuste de la curva de alimentación de CMC5-0,5NSTAR completa	147
Figura 5.1. Diagrama de flujo de los resultados mostrados en el capítulo	155
Figura 5.2. Esquema del arreglo experimental empleado para evaluación de reactividad de las nFe en columnas: (a) preparación de la barrera reactiva, (b) experimento de remoción de Cr(VI)	158
Figura 5.3. Evolución de la concentración relativa de Cr(VI) en el tiempo, para experimentos de remoción de Cr(VI) con NFs basados en N25	160
Figura 5.4. Evolución de la concentración relativa de Cr(VI) en el tiempo, para experimentos de remoción de Cr(VI) con NFs basados en NSTAR	161
Figura 5.5. Capacidad de remoción de Cr(VI) en 60 minutos en batch de los NFs: (a) basados en N25, en comparación con f-N25; y (b) basados en NSTAR, en comparación con f-NSTAR	162
Figura 5.6. Curvas de ruptura de Cr(VI) en el medio poroso sin barrera reactiva y con barrera de NSTAR: (a) alimentación continua de solución de Cr(VI), (b) elución con agua	167

Figura 6.1. Diagrama de flujo de los resultados mostrados en el capítulo	179
Figura 6.2. Arreglo experimental empleado para los experimentos de remoción de U(VI) y Cr(VI) con N25.....	180
Figura 6.3. Esquema de los experimentos de remoción de U(VI) y Cr(VI) realizados con N25	181
Figura 6.4. Remoción de U(VI) con N25 (experimento #1): (a) perfil temporal de concentración normalizada de U(total), obtenido en condiciones anóxicas; (b) comparación entre la concentración normalizada porcentual alcanzada al cabo de 2 h en condiciones anóxicas y 26 h de experimento completo	184
Figura 6.5. Esquema del mecanismo propuesto de remoción de U(VI) con nFe (a) en condiciones anóxicas; (b) seguidas de condiciones óxicas	186
Figura 6.6. Remoción de Cr(VI) con N25 (experimento #2): (a) perfil temporal de concentración normalizada de Cr(VI), obtenido en condiciones anóxicas; (b) comparación entre la concentración normalizada porcentual alcanzada al cabo de 2 h en condiciones anóxicas y 26 h de experimento completo	187
Figura 6.7. Esquema del mecanismo propuesto de remoción de Cr(VI) con nFe: (a) en condiciones anóxicas y (b) seguidas de condiciones óxicas	188
Figura 6.8. Remoción de U(VI) + Cr(VI) con N25 (experimento #3): (a) perfil temporal de concentraciones normalizadas, obtenidos en condiciones anóxicas; (b) comparación entre la concentración normalizada porcentual alcanzada al cabo de 2 h en condiciones anóxicas y 26 h de experimento completo	189
Figura 6.9. Esquema del mecanismo propuesto de remoción de U(VI) y Cr(VI) (agregados simultáneamente) con nFe en: (a) condiciones anóxicas y (b) seguidas de condiciones óxicas	189
Figura 6.10. Remoción de U(VI) con N25, con agregado de Cr(VI) luego de 0,5 h (experimento #4): (a) perfil temporal de concentraciones normalizadas, obtenidos en condiciones anóxicas; (b) comparación entre la concentración normalizada porcentual alcanzada al cabo de 2 h en condiciones anóxicas y 26 h de experimento completo ..	190
Figura 6.11. Contenido de hierro total en solución en los experimentos U+N25 y (U+N25)+Cr (resultados de este capítulo)	191
Figura 6.12. Difractogramas obtenidos para los experimentos (#1) y (#4) luego de: (a) 2 h de condiciones anóxicas, y (b) 2 h anóxicas + 24 h en condiciones óxicas. Se agregó como comparación el correspondiente a las N25 antes de la reacción	193
Figura 6.13. Espectros Raman obtenidos para los experimentos (#1) y (#4) luego de 2 h en condiciones anóxicas, y 26 h de experimento completo. Se muestran también los	

espectros correspondientes a magnetita, maghemita, lepidocrocita y $\text{UO}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	194
Figura 6.14. Espectros XPS para los experimentos: (a) experimento (#1), (b) experimento (#4)	196
Figura 6.15. Micrografías SEM de los sólidos obtenidos en los experimentos #1 y #4 en las siguientes condiciones: (a) y (b) luego de 2 h en condiciones anóxicas, (c) y (d): luego de 2 h en condiciones anóxicas + 24 h en condiciones óxicas. La micrografía correspondiente a N25 antes de la reacción se muestra a modo de comparación	199
Figura 6.16. Esquema gráfico de los mecanismos propuestos para la remoción de U(VI) con nFe, con el agregado de Cr(VI) luego de 0,5 h de reacción en condiciones anóxicas (a) seguidas de condiciones óxicas (b)	200
Figura II.1. Elección del proceso principal	221
Figura II.2. Propiedades del sistema	222
Figura II.3. Parámetros de interacción	222
Figura II.4. Condiciones iniciales y límites	223
Figura II.5. Configuración de la resolución y control de salida	223
Figura II.6. Definición del problema	224
Figura II.7. Propiedades de la geometría y el medio	225
Figura II.8. Propiedades del polímero	225
Figura II.9. Propiedades de las partículas	225
Figura II.10. Parámetros de interacción	226
Figura II.11. Condiciones iniciales y de borde	226
Figura II.12. Aumento de la caída de presión en el tiempo	232
Figura II.13. Perfiles de permeabilidad (arriba) y porosidad (abajo) a lo largo de la columna, al final del experimento	232
Figura II.14. Curva de ruptura de CMC5-0,5NSTAR con ajuste	233
Figura III.1. Diagrama energético en el que se muestran las transiciones entre estados energéticos para diferentes interacciones luz-materia. Las líneas horizontales representan distintos estados vibracionales	236

Figura III.2. Esquema de un microscopio electrónico de barrido	237
Figura III.3. Arreglo geométrico del TXRF	239

Lista de tablas

Tabla 1.1. Clasificación de las tecnologías de remediación empleadas en aguas subterráneas para remoción de metales pesados	3
Tabla 1.2. Ecuaciones de esfuerzo o viscosidad vs. velocidad de corte para los distintos modelos reológicos empleados en la tesis	17
Tabla 1.3. Objetivos de la tesis.....	30
Tabla 2.1. Principales características de las nanopartículas empleadas	48
Tabla 2.2. Comparación entre técnicas respecto de las características deseables. Verde: cumple, amarillo: cumple parcialmente, rojo: no cumple	61
Tabla 2.3. Nanofluidos desarrollados mediante protocolo <i>post-síntesis</i>	65
Tabla 2.4. Parámetros obtenidos según la ecuación (2.1) en la región de <i>sedimentación I</i> para los NFs estabilizados con CMC	67
Tabla 2.5. Comparación entre los parámetros obtenidos para dos NFs estudiados con relación másica estabilizante:Fe = 2	70
Tabla 2.6. Velocidad de sedimentación para los nanofluidos no estabilizados (0 g L ⁻¹ de CMC) vs. estabilizados (10 g L ⁻¹ de CMC). En todos los casos, [Fe(total)] = 1 g L ⁻¹ ..	72
Tabla 3.1. Soluciones y nanofluidos estudiados en el reómetro	81
Tabla 3.2. Velocidad de deformación crítica encontrada en distintos trabajos y en esta tesis para soluciones de CMC de 10 g L ⁻¹	85
Tabla 3.3. R ² obtenidos para los ajustes a la curva de esfuerzo vs. velocidad de corte para la muestra CMC10	85
Tabla 3.4. R ² obtenidos para los ajustes a la curva de viscosidad vs. velocidad de corte para la muestra CMC10.....	86
Tabla 3.5. Valores promedio obtenidos para el módulo viscoso en función de la concentración de CMC, en los ensayos oscilatorios	92
Tabla 3.6. Valores de viscosidad encontrados en este trabajo, en comparación con los obtenidos por Xue y Sethi a distintas concentraciones	95

Tabla 3.7. R^2 obtenidos para los ajustes a la curva de esfuerzo vs. velocidad de deformación para la muestra GX5	95
Tabla 3.8. R^2 obtenidos para los ajustes a la curva de viscosidad vs. velocidad de deformación para la muestra GX5	96
Tabla 3.9. Comparación entre viscosidad a velocidad cero e infinito para soluciones de goma xántica	97
Tabla 3.10. Valores obtenidos para G' y G'' en función de la concentración de GX, en ensayos oscilatorios a 1% de deformación y $6,3 \text{ rad s}^{-1}$	99
Tabla 4.1. Nanofluidos estudiados a escala laboratorio	113
Tabla 4.2. Comparación de las dimensiones y condiciones experimentales empleadas con los arreglos experimentales #1 y #2 (escala laboratorio y piloto)	115
Tabla 4.3. Balance de masa en los sistemas de evaluación de transporte de N25, N25DS#1 y N25DS#2	125
Tabla 4.4. Comparación de la porosidad obtenida mediante los distintos métodos, a ambas escalas estudiadas	129
Tabla 4.5. Comparación de movilidad de NFs con CMC	135
Tabla 4.6. Comparación de la movilidad de NFs estabilizadas con GX	138
Tabla 4.7. Comparación de la movilidad de NFs con CMC en escala piloto	140
Tabla 4.8. Valores obtenidos para la viscosidad de la solución de polielectrolito, a la velocidad de deformación en los poros del lecho	142
Tabla 4.9. Resultados obtenidos de las ecuaciones (1.33) y (4.12). Se calculó además L_{max} en agua subterránea (AS)	144
Tabla 5.1. Nanofluidos estudiados para la remoción de Cr(VI)	156
Tabla 5.2. Comparación de capacidad de remoción obtenida con NFs en los distintos trabajos de bibliografía, en condiciones similares a esta tesis	165
Tabla 5.3. Comparación entre los resultados de remoción de Cr(VI) con distintos nanofluidos basados en NSTAR, en experimentos en batch y columna. Los experimentos a pH 3 se realizaron con $[\text{Cr(VI)}]_0 = 15,6 \text{ mg L}^{-1}$ y RM Fe:Cr = 10; los experimentos a pH 4,5 se realizaron con $[\text{Cr(VI)}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ y RM Fe:Cr = 23	170
Tabla 6.1. Porcentajes de remoción de U(VI) y Cr(VI) durante los experimentos, a las 2 h (anóxico) y 26 h (2 h anóxico + 24 h óxico)	191

Tabla 6.2. Resultados obtenidos por EDS, porcentajes calculados sobre la suma de las cantidades de Fe, U, O y Cr	197
Tabla I.1. Datos de la geometría usada en el reómetro	217
Tabla I.2. Condiciones operativas de los pasos involucrados en el procedimiento empleado en el reómetro	218
Tabla I.3. Parámetros de ajuste para las curvas de esfuerzo de corte (τ) vs. velocidad de deformación ($\dot{\gamma}$) de CMC10 y GX5 durante el proceso <i>Flow Ramp</i> , obtenidos con el <i>software</i> TRIOS	219
Tabla I.4. Parámetros de ajuste para las curvas de viscosidad (η) vs. velocidad de deformación ($\dot{\gamma}$) de CMC10 y GX5 durante el proceso <i>Flow Ramp</i> , obtenidos con el <i>software</i> TRIOS	219

Lista de abreviaturas y símbolos

A , absorbancia

a , área sobre la que se aplica la fuerza (reología)

A , área transversal de la columna (transporte)

A_1 , parámetro de maduración (transporte)

ATR-FTIR, espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier de reflectancia total atenuada (*attenuated total reflection – Fourier transform infrared*)

b-N25, NF con 1 g L⁻¹ de Fe(total), preparado a partir de N25, sin estabilizante

b-NPs, NFs preparados sin estabilizante

b-NSTAR, NF con 1 g L⁻¹ de Fe(total), preparado a partir de NSTAR, sin estabilizante

BRP, barrera reactiva permeable

C , concentración

C , concentración de partículas en el fluido (transporte)

c , índice de comportamiento de flujo (reología)

C_0 , concentración inicial

C_{EE} , concentración de salida en el *plateau* de la curva de ruptura

C_t , concentración a un tiempo t

CMC, carboximetilcelulosa

CMC1, solución de CMC de 1 g L⁻¹

CMC10, solución de CMC de 10 g L⁻¹

CMC10-N25, NF con 10 g L⁻¹ de CMC y 1 g L⁻¹ de Fe(total), preparado a partir de N25

CMC10-NSTAR, NF con 10 g L⁻¹ de CMC y 1 g L⁻¹ de Fe(total), preparado a partir de NSTAR

CMC2, solución de CMC de 2 g L⁻¹

CMC5, solución de CMC de 5 g L⁻¹

CMC5-0,5NSTAR, NF con 5 g L⁻¹ de CMC y 0,5 g L⁻¹ de Fe(total), preparado a partir de NSTAR

CNEA, Comisión Nacional de Energía Atómica

d , tamaño de las nanopartículas

D , coeficiente de dispersión hidrodinámico

D^* , coeficiente de difusión molecular efectivo
 d_c , diámetro promedio de los granos del medio poroso
 DLS, dispersión dinámica de luz (*dynamic light scattering*)
 DLVO, teoría clásica de Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek
 DNAPLs, fases líquidas densas no acuosas (*dense non-aqueous phase liquids*)
 DQRA, División Química de la Remediación Ambiental (Gerencia Química, CNEA)
 DRX, difracción de rayos X
 E^0 , potencial de reducción
 EDS, espectroscopía de rayos X dispersiva en energía (*energy-dispersive X-ray spectroscopy*)
 EM, materiales diseñados (*engineered materials*)
 E-nFe, nanopartículas de hierro cerovalente emulsionadas
 ENM, nanomateriales de diseño (*engineered nanomaterials*)
 F , fuerza
 FG, *flaxseed gum*, goma proveniente del mucílago de la linaza
 f-N25, suspensión de N25 tomada directamente del frasco, 200 g L⁻¹
 f-NPs, suspensiones de NPs sin tratar
 f-NSTAR, suspensión de NSTAR preparada según protocolo del fabricante, 220 g L⁻¹
 G , módulo elástico o de corte
 g , aceleración de la gravedad
 G' , módulo de almacenamiento de corte (componente elástico)
 G^* , módulo de corte complejo
 G'' , módulo de pérdida de corte o viscoso
 GA, goma arábica
 GG, goma guar
 GK, goma karaya
 GX, goma xántica
 GX5, solución de GX de 5 g L⁻¹
 GX5-N25, NF con 5 g L⁻¹ de GX y 1 g L⁻¹ de Fe(total), preparado a partir de N25
 GX5-NSTAR, NF con 5 g L⁻¹ de GX y 1 g L⁻¹ de Fe(total), preparado a partir de NSTAR
 H , campo externo magnético aplicado
 h_{col} , altura de la columna
 H_i , altura de la columna

ICP-MS, espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (*inductively coupled plasma mass spectrometry*)

IG , intensidad de gris

IGR , intensidad de gris relativa

K , índice de consistencia (reología)

K , conductividad hidráulica (transporte)

k , permeabilidad intrínseca del medio

k_{att} , constante cinética del mecanismo de adhesión

k_{det} , constante cinética del mecanismo de liberación

k_{rip} , constante cinética del mecanismo de maduración

L , altura del lecho

M , magnetización

m , exponente adimensional (reología)

m_{agua} , masa de agua retenida

m_{arena} , masa de arena

m_i , masa de componente i

mFe, micropartículas de hierro cerovalente

mFeOx, micropartículas de óxidos de hierro

MNMs 2021, *Micro-and Nanoparticle transport, filtration and clogging Model – Suite*

N25, NANOFE 25 (NANO IRON, s.r.o.)

N25DS, NANOFE 25DS (NANO IRON, s.r.o.)

N25S, NANOFE 25S (NANO IRON, s.r.o.)

ND, no disponible

NF, nanofluido

nFe, nanopartículas de hierro cerovalente

nFeOx, nanopartículas de óxidos de hierro

NP, nanopartícula

NSTAR, NANOFE STAR (NANO IRON, s.r.o.)

NTA, análisis de rastreo de nanopartículas (*nanoparticle tracking analysis*)

NTU, unidades nefelométricas de turbidez (*nephelometric turbidity units*)

NVP , número de volúmenes de poro

OD, oxígeno disuelto

OMS, Organización Mundial de la Salud

ORP, potencial rédox (*oxidation-reduction potential*)

p_F , presión del fluido

PAA, ácido poliacrílico

PRAMU, Proyecto de Restitución Ambiental de la Minería del Uranio

q , velocidad de Darcy

R, porcentaje de remoción

r_{col} , radio de la columna

R_H , radio hidrodinámico de los agregados

RGB, rojo, verde, azul (*red, green, blue*)

RM, relación molar

S , concentración de partículas depositadas

S_1 , concentración sitios donde ocurre la maduración

S_m , concentración de saturación de sitios

SEM, microscopio electrónico de barrido (*scanning electronic microscope*)

S-nFe, nanopartículas de hierro cerivalente sulfuradas

t , tiempo

t_{90} , tiempo característico al que IGR = 0,9

t_{crit} , tiempo característico al que comienza la sedimentación (duración de la etapa de agregación)

$t_{reaccion}$, tiempo de reacción

T80, tween 80 (polisorbato 80)

TEM, microscopio electrónico de transmisión (*transmission electronic microscope*)

TXRF, fluorescencia de rayos X por reflexión total (*total reflection X-ray fluorescence*)

V , velocidad de agua en el poro (*pore water velocity*)

V , volumen de muestra (transporte)

V_{agua} , volumen de agua retenida en la columna

V_{arena} , volumen de arena en el lecho

V_{col} , volumen de lecho (geométrico)

V_{elas} , repulsión elástica

V_{ES} , fuerzas repulsivas debido a la doble capa electrostática

V_M , componente magnética del potencial

V_{osm} , repulsión osmótica

V_P , volumen de poro de la columna

v_s , velocidad de sedimentación
 V_{vdW} , fuerzas de van de Waals
 VP, volumen de poro
 x , distancia de transporte en el medio poroso
 XDLVO, teoría extendida de Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek
 XPS, espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (*X-ray photoelectron spectroscopy*)
 α , eficiencia de adhesión (colector-partícula)
 α_L , dispersividad longitudinal
 β , función de la permeabilidad del agregado fractal (sedimentación)
 β , parámetro de *straining* (transporte)
 β_1 , parámetro de maduración
 γ , deformación
 $\dot{\gamma}$, velocidad de deformación
 $\dot{\gamma}_{crit}$, velocidad de deformación crítica
 δ , retardo de fase
 ε , porosidad del lecho
 ε_{teor} , porosidad del lecho teórica
 η , viscosidad
 η^* , viscosidad compleja
 η_0 , viscosidad a velocidad cero (reología)
 η_0 , eficiencia de contacto del colector único (transporte)
 η_∞ , viscosidad a velocidad infinito
 λ , constante de tiempo, tiempo de relajación (reología)
 λ , longitud de onda (sedimentación)
 $\rho_{teor\ arena}$, densidad teórica de la arena
 ρ_{agua} , densidad del agua
 ρ_b , densidad *bulk* del medio poroso
 ρ_f , densidad del fluido
 ρ_p , densidad de las nanopartículas
 τ , esfuerzo de corte
 τ_0 , límite de fluencia
 τ_{NPS} , esfuerzo provocado por las NPs al sedimentar
 τ_s , tiempo característico (inversa de la velocidad de sedimentación)

χ , susceptibilidad magnética

Ψ_1 , función de maduración

Ψ_x , función de retención

ω , frecuencia angular

Lista de publicaciones

Artículos en revistas internacionales con referato

“Preventing Uranium (VI) Redissolution in Water After Treatment with Zerovalent Iron Nanoparticles by Passivation with Chromium (VI)”

J. Crespi, G. Berdina Fabris, E. B. Halac, A. G. Leyva, G. Zampieri, N. Quici

Chemical Engineering Transactions, 2021, **86**, 1489-1494. DOI:10.3303/CET2186249

“Iron based nanofluids stabilization: development of field techniques, challenges and limitations” (en redacción)

J. Crespi, G. F. Binetti Basterrechea, A. S. Finoli, V. N. Montesinos, N. Quici

ChemEngineering, especial issue “Process Intensification for Chemical Engineering” (editorial MDPI)

Capítulo de libros

“Advances and challenges on the LCA applied to nanomaterials for environmental remediation”

N. Quici, V. N. Montesinos, **J. Crespi**.

En: Nanoparticles as sustainable environmental remediation agents. K. Simeonidis, S. Mourdikoudis (Eds.). Royal Society of Chemistry (2023). ISBN 978-1-83916-532-0 (printed), 978-1-83767-021-5 (PDF), 978-1-83767-022-2 (ebook).
<https://doi.org/10.1039/BK9781837670215-00264>

Trabajos completos publicados en libros de congresos y eventos

“Evaluación de la movilidad de suspensiones de nanopartículas estabilizadas en columna rellena de lecho poroso a escala piloto”

Finoli, **J. Crespi**, M. Martinez, R. Mateucci, N. Quici.

En: Congreso Argentino de Ingeniería Química (CD ROM), editor: Oscar Pagola, 2019. ISSN: 1850-3519.

“Estudio de la movilidad de nanofluidos estables basados en hierro para remediación in situ de contaminantes inorgánicos”

J. Crespi, N. Quici, V. N. Montesinos.

Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN, 2020, 5. DOI: 10.33414/ajea.5.757.2020.

“Caracterización reológica de nanofluidos basados en hierro para remoción in situ de contaminantes inorgánicos”

J. Crespi, G. F. Binetti Basterrechea, N. Quici

En: Memorias del Encuentro Argentino y Latinoamericano de Ingeniería: 2021 : tomo II. Ciudad Autónoma de Buenos Aires: Luis Fernandez Luco, 2022. Libro digital, PDF. Pp. 349-356. ISBN 978-987-88-7245-2.

“Iron nanoparticles based nanofluids for in situ environmental remediation”

J. Crespi, G.F. Binetti Basterrechea, A.S. Finoli, V.N. Montesinos, N. Quici.

Actas del 11th World Congress of Chemical Engineering (WCCE11).

Trabajo completo aprobado para publicación (en prensa).

Resúmenes publicados en libros de congresos y eventos

“Sinergia en la remoción de uranio (VI) y cromo (VI) empleando nanopartículas de hierro cerovalente”

J. Crespi, N. Quici y M. I. Litter.

Resumen publicado en Libro de resúmenes del CAFQI 2017 (XX Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica), UniRío editora, Río Cuarto, 2017, ISBN 978-987-688-210-1.

“Estabilización de nanopartículas de hierro cerovalente para remoción in situ de contaminantes inorgánicos”

J. Crespi, I. C. Calzoni, A. M. Golubickas, N. Quici, M. I. Litter.

Resumen publicado en Libro de resúmenes del VII Congreso Argentino de la Sociedad de Toxicología y Química Ambiental (SETAC ARG, Capítulo Argentino), 2018, Fabricio Damián Cid editora, San Luis, 2018, ISBN 978-987-472-5.

“Estabilización de nanopartículas de hierro cerovalente para remoción in situ de contaminantes inorgánicos”

J. Crespi, I. C. Calzoni, A. M. Senn, N. Quici.

Resumen publicado en Libro de resúmenes del CAFQI 2019 (XXI Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica), Universidad Nacional de Tucumán editora, San Miguel de Tucumán, 2019, ISBN 978-987-754-185-4.

“Remoción de U(VI) con nanopartículas de hierro cerovalente: prevención de la redisolución de uranio mediante la pasivación con Cr(VI)”

J. Crespi, E. B. Halac, A. G. Leyva, G. Zampieri, N. Quici.

Resumen publicado en Libro de resúmenes digital de la 1era Jornada Interdisciplinaria de Aplicaciones de Fenómenos de Superficie (JIAFES 2019),
<http://www.fi.uba.ar/sites/default/files/Libro%20de%20Res%C3%BAmenes.pdf>

“Evaluación de la movilidad de suspensiones de nanopartículas estabilizadas en columna rellena de lecho poroso a escala piloto”

A. Finoli, **J. Crespi**, M. Martinez, R. Mateucci, N. Quici.

Resumen publicado en: ABSTRACTS del CAIQ2019 – X Congreso Argentino de Ingeniería Química, EDITOR: Ing. Oscar Pagola (ISSN: 1850 3500).

“Nanofluidos estables de hierro cerovalente para remoción subsuperficial in situ de contaminantes inorgánicos”

J. Crespi, A. Finoli, M. Martínez, I. Calzoni y N. Quici

Resumen publicado en Libro de Resúmenes del IV Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental, 2019, SACyTA Editor, CABA, libro digital (ISBN 978-987-46096-4-9)

“Modelado del flujo de nanofluidos estables de nanopartículas de hierro cerovalente a través de un lecho poroso”

G. F. Binetti Basterrechea, M. Ambe, **J. Crespi**, N. Quici

Resumen publicado en Libro de resúmenes digital del XXII Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica (XXII CAFQI), Universidad Nacional de La Plata, Facultad de Ingeniería, La Plata, 2021. ISBN 978-950-34-1999-1

“Caracterización reológica de nanofluidos basados en hierro para remoción in situ de contaminantes inorgánicos”

J. Crespi, G. F. Binetti Basterrechea, N. Quici

Resumen publicado en Actas Congreso Argentino y Latinoamericano de Ingeniería 2021: CADI CLADI CAEDI 2021, Luis Fernández Luco et al. (eds), Ciudad Autónoma de Buenos Aires, libro digital, ISBN 978-987-88-1872-6.

“Análisis de ciclo de vida aplicado a nanomateriales para remediación ambiental: exploración de la literatura científica vigente”

J. Crespi, V. N. Montesinos, N. Quici.

Resumen publicado en Actas del X Encuentro Argentino de Ciclo de Vida y del IX Encuentro de la Red Argentina de Huella Hídrica: ENARCIV 2022, Bongiovanni R. et al (eds), Oncativo: Oncoi Tiú, 2023; ISBN 978-987-96657-7-0.

“Estudio de la aplicación de ACV en sistemas de remediación de suelos contaminados empleando nanopartículas de hierro”

J. Crespi, V. N. Montesinos, N. Quici

Resumen publicado en Actas del X Encuentro Argentino de Ciclo de Vida y del IX Encuentro de la Red Argentina de Huella Hídrica: ENARCIV 2022, Bongiovanni R. et al (eds), Oncativo: Oncoi Tiú, 2023; ISBN 978-987-96657-7-0.

“Iron nanoparticles based nanofluids for in situ environmental remediation”

J. Crespi, G.F. Binetti Basterrechea, A.S. Finoli, V.N. Montesinos, N. Quici.

Resumen publicado en Proceedings of WCCE11 – Book of abstracts, Asociación Argentina de Ingenieros Químicos, Publisher: Oscar Pagola, 2024, ISSN 2953-5565.

“Structural and spectroscopic characterization of air-stable zerovalent iron nanoparticles after an activation process”

A. Salemme, **J. Crespi**, E.B. Halac, C.P. Ramos, N. Quici

Resumen publicado en Proceedings of WCCE11 – Book of abstracts, Asociación Argentina de Ingenieros Químicos, Publisher: Oscar Pagola, 2024, ISSN 2953-5565. P. 593

“Adaptación de la técnica de medición de la susceptibilidad magnética a la cuantificación de nanopartículas de hierro en matrices líquidas y sólidas”.

P. N. Mancilla, **J. Crespi**, A. S. Finoli, N. Quici

En: IV Jornadas de Tecnologías Químicas (2023). Resumen aceptado para publicación en Libro de Resúmenes (en prensa).