

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

**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**

por Ing. Julieta Crespi

**Directora
Dra. Marta I. Litter
Co-directora
Dra. Ing. Natalia Quici**

Tesis para optar al título de *Magister en Ciencia y Tecnología de Materiales*

República Argentina

2016

Para papá
(parará tachín)

Agradecimientos

A todos los que influyeron directamente en el curso de la maestría:

En primer lugar, quiero agradecer a todos los que colaboraron con mediciones y análisis y largos mails explicativos: Betty Halac, Cinthia Ramos, Martín Mizrahi, Gabriela Leyva, Félix Requejo, y Guillermo Zampieri. A Graciela Custo y Luciana Cerchietti, Vittorio Luca y Lucas Dos Santos, por los accesos a los equipos y las ayudas extras.

A Marta, por la generosidad, el cariño y la confianza, por estar siempre disponible y permitirme un lugar en este grupo de excelencia que dirige y guía. A Nati, por estar y guiarme en cada paso, aguantar mis preguntas y mis desaciertos, y enseñarme día a día. Y también a los chicos del grupo, Nahu, Caro, Fabi, Martín y Ale, por los consejos, las ayudas, las discusiones de política, series y farándula, y por haberme hecho sentir bienvenida y parte del grupo desde el primer día.

A mis compañeros de clase, en especial a mis amigos de estudio, que hicieron posible mi supervivencia durante el primer año: Diego, Toni y Agus (*#NinjaOcre*), porque en un año laaargo aprendimos mucho sobre cocina, política, siestas y Capusotto, y, bueno, también algo sobre vacaciones y Widmanstätten. Sobre todo que la mejor salsa es la que se cocina durante 15 horas, si el tomate viene de Italia, y que las cáscaras de las semillas de girasol se pueden atravesar mortalmente en tu esófago, eso si te comiste media pastafrola antes. Extendiendo este agradecimiento a los concubinos/familiares que nos aguantaron horas y horas de estudio y ocupación ilegítima de mesas, cocinas y sillones.

Finalmente, al personal del Sabato, en especial a Ricardo, por estar siempre atento. A CNEA que me dio junto con la beca la oportunidad de continuar con mi formación, y de conocer un lugar increíble en el que nunca pensé que podría llegar a trabajar. Y a un modelo de país que trabajó por la soberanía y el desarrollo científico y tecnológico, y me permitió hoy estar trabajando de algo que me encanta.

Y a todos los que influyen en todos los aspectos de mi vida:

¡Gracias! A mi familia y amigos todos.

Quiero agradecer especialmente a mi papá, que me enseñó a pelear por lo que uno quiere y a nunca bajar los brazos, y a Santi, que me llena de orgullo y de música. Ellos son mis pilares, porque mis sueños siempre fueron también suyos, y me acompañan en cada paso que doy.

También va un *gracias* muy grande a la abuela Haydeé, porque es la mejor de todas. Y a Ire, que siempre me espera con regalos y abrazos.

Al tío Fito y a la tía Marina, que me llenan de comida cada vez que voy, o sea de amor. A Agus y Guido que los extraño más que a nada. Y a Lulú y Ari, que siempre están.

Vaya un agradecimiento de todo corazón a los compañeros de La Musaranga, porque por ellos estoy hoy acá, en especial a Silvia, que me trajo la primera vez a la CNEA. Y a Paz, por su optimismo y su alma bella.

A Diego, por la tarta de ricota y los fonones en la plaza, el café de las 3 y las computadoras (las mías, las tuyas y las demás), entre tantas otras cosas. Y por los bellos diagramas que ilustran mis experimentos.

Un agradecimiento muy especial a todos los Pintos y asociados, que me abrieron las puertas de sus casas y me hicieron parte de la familia.

Y finalmente, a Dani, por la compañía, las horas de sillón y Campari, las siestas y el mundial, las verduritas y las milanesas con papas fritas, en fin, por ser una concubina de lujo y una amiga como pocas.

Índice de contenidos

Agradecimientos	iii
Índice de contenidos	v
Resumen	ix
Abstract	xi

Capítulo 1: Introducción

<i>1.1 El uranio</i>	<i>1</i>
1.1.1 Propiedades fisicoquímicas	1
1.1.2 El ciclo del combustible nuclear	2
1.1.3 Fuentes de contaminación y efectos sobre la salud	3
1.1.4 Tratamientos de remoción de uranio en agua	5
<i>1.2 Materiales nanoparticulados de hierro</i>	<i>6</i>
1.2.1 Nanopartículas de hierro cerovalente (nZVI)	6
1.2.1.1 Síntesis de nZVI	6
1.2.1.2 Mecanismos de reacción	10
1.2.2 Nanomagnetita (nM)	11
<i>1.3 Caracterización de las nanopartículas y métodos analíticos</i>	<i>12</i>
1.3.1 Determinación de Fe(0) por desplazamiento de H ₂	12
1.3.2 Determinación de Fe(II) y Fe(total)	12
1.3.3 Microscopio electrónico de transmisión (TEM)	13
1.3.4 Espectroscopia Mössbauer	13
1.3.5 Difracción de Rayos X (DRX)	19
1.3.6 Espectroscopia Raman	19
1.3.7 Espectroscopia XANES	20
1.3.8 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)	21
1.3.9 Área superficial – Isoterma de BET (Brunauer – Emmett – Teller)	22
1.3.10 Fluorescencia de rayos X por reflexión total (TXRF)	23
<i>1.4 Referencias</i>	<i>27</i>

Capítulo 2: Síntesis y caracterización de materiales nanoparticulados de hierro

2.1. Síntesis de hierro cerovalente nanoparticulado	31
2.1.1. Introducción	31
2.1.2. Desarrollo experimental	32
2.1.2.1. Materiales y reactivos	32
2.1.2.2. Dispositivos experimentales para la síntesis	33
2.1.2.2.1. Primer dispositivo experimental	33
2.1.2.2.2. Segundo dispositivo experimental	34
2.1.2.3. Procedimiento experimental de síntesis	35
2.1.2.3.1. Primera síntesis (nZVI-S1)	35
2.1.2.3.2. Segunda síntesis (nZVI-S2)	36
2.1.3. nZVI soportado en carbón activado	36
2.2. Caracterización de las nanopartículas	36
2.2.1. Determinación de Fe(0) por desplazamiento de H ₂	36
2.2.2. Determinación de Fe(II) y Fe(total)	37
2.2.3. Microscopio electrónico de transmisión	37
2.2.4. Espectroscopía Mössbauer	38
2.2.5. Difracción de Rayos X (DRX)	38
2.2.6. Espectroscopía Raman	38
2.2.7. Espectroscopía XANES	38
2.2.8. Área superficial – Isoterma de BET (Brunauer – Emmett – Teller)	39
2.3. Resultados	39
2.3.1. Caracterización de nZVI comercial (nZVI-N25, Nanoiron s.r.o.)	39
2.3.1.1. Análisis por Mössbauer – nZVI-N25	39
2.3.1.2. Análisis por difracción de Rayos X – nZVI-N25	41
2.3.1.3. Análisis por espectroscopía Raman – nZVI-N25	41
2.3.1.4. Análisis por espectroscopía XANES – nZVI-N25	42
2.3.1.5. Determinación del área superficial – nZVI-N25	43
2.3.2. Caracterización de nanomagnetita comercial (nM-Ntk, Nanotek S.A.)	43
2.3.2.1. Determinación de la presencia de Fe(0) – nM-Ntk: desplazamiento de H ₂ y análisis Mössbauer	43
2.3.2.2. Análisis por difracción de Rayos X – nM-Ntk	45
2.3.2.3. Análisis por espectroscopía Raman – nM-Ntk	45
2.3.2.4. Determinación del área superficial – nM-Ntk	46
2.3.3. Caracterización de nZVI sintetizadas en el laboratorio	47
2.3.3.1. Determinación de la presencia de Fe(0) – nZVI: desplazamiento de H ₂ y espectroscopía Mössbauer	47
2.3.3.2. Análisis por TEM – nZVI	49
2.3.3.3. Análisis por difracción de Rayos X- nZVI	50
2.3.3.4. Análisis por espectroscopía Raman – nZVI	51
2.3.3.5. Análisis por espectroscopía XANES – nZVI	51
2.3.3.6. Determinación del área superficial – nZVI	51
2.4. Comparación entre los materiales estudiados	53
2.5. Conclusiones	55
2.6. Referencias	55

Capítulo 3: Remoción de U(VI) con nanopartículas de hierro

3.1	Remoción de U(VI) con nanopartículas de hierro: comparación bibliográfica.....	57
3.2	Desarrollo experimental	61
3.2.1	Experimentos de remoción	61
3.2.1.1	Materiales y reactivos	61
3.2.1.2	Procedimiento experimental	62
3.2.1.3	Técnicas analíticas	65
3.2.1.3.1	Determinaciones espectrofotométricas	65
3.2.1.3.2	Fluorescencia de rayos X por reflexión total (TXRF)	66
3.2.2	Técnicas experimentales de caracterización de sólidos	66
3.2.2.1	Difracción de rayos X (DRX)	66
3.2.2.2	Espectroscopía Raman	66
3.2.2.3	Espectroscopía XANES	67
3.2.2.4	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	67
3.3	Resultados	68
3.3.1	Experimentos de remoción	68
3.3.1.1	Remoción de U(VI) con nZVI comerciales (nZVI-N25)	68
3.3.1.1.1	Remoción de U(VI) con nZVI-N25: efecto de la RM Fe:U	68
3.3.1.1.2	Remoción de U(VI) con nZVI-N25: reactividad del nitrato.....	72
3.3.1.1.3	Remoción de U(VI) con nZVI-N25: efecto del OD	72
3.3.1.1.4	Experimentos de remoción de U(VI) con nZVI-N25 bajo irradiación UV-Vis	73
3.3.1.1.5	Remoción de U(VI) y Cr(VI) con nZVI-N25	74
3.3.1.2	Remoción de U(VI) con nM comercial (nM-Ntk)	77
3.3.1.3	Comparación de eficiencia para la remoción de U(VI) entre nZVI-N25 y nM-Ntk	78
3.3.2	Caracterización del sólido	79
3.3.2.1	Remoción de U(VI) con nZVI-N25	79
3.3.2.1.1	Análisis por difracción de rayos X – U-nZVI-N25	79
3.3.2.1.2	Análisis por espectroscopía Raman – U-nZVI-N25	80
3.3.2.1.3	Análisis por espectroscopía XANES – U-nZVI-N25	81
3.3.2.1.4	Análisis por XPS – U-nZVI-N25	82
3.3.2.2	Remoción de U(VI) con nM-Ntk	82
3.3.2.2.1	Análisis por difracción de rayos X – U-nM-Ntk	82
3.3.2.2.2	Análisis por espectroscopía Raman – U-nM-Ntk	83
3.3.2.2.3	Análisis por espectroscopía XANES – U-nM-Ntk	84
3.3.2.2.4	Análisis por XPS – U-nM-Ntk	85
3.3.2.3	Comparación entre distintos materiales	85
3.4	Discusión	86
3.4.1	Mecanismo de remoción de U(VI) empleando materiales de hierro cerovalente (nZVI)	86
3.4.2	Mecanismo de remoción de U(VI) empleando nanomagnetita (nM)	88
3.5	Conclusiones	90
3.6	Referencias	90

Capítulo 4: Conclusiones generales

4.1	<i>Síntesis y caracterización de nanomateriales de hierro cerovalente (nZVI)</i>	93
4.2	<i>Remoción de U(VI) en agua empleando nanomateriales de hierro</i>	95
4.3	<i>Referencias</i>	97

Anexo: Sistema U(VI) – Fe(II)/(III): espectros de absorción UV-Vis

A.1	<i>Sistema Fe(II)-U(VI)</i>	99
A.2	<i>Sistema Fe(III)-U(VI)</i>	103
A.3	<i>Conclusiones</i>	107

Lista de figuras	108
Lista de tablas	113
Lista de abreviaturas	114
Presentaciones a Congresos	116
Publicaciones	116
Proyectos	117

Resumen

En esta Tesis se estudió la síntesis, caracterización y empleo de nanopartículas de hierro para la remoción de uranio en sistemas acuosos. El tratamiento de U(VI) en solución acuosa y su transformación en productos menos tóxicos o más fácilmente removibles de la solución es un aspecto relevante para los estudios relacionados con la actividad nuclear. Particularmente, la remoción de U(VI) empleando nanomateriales de hierro es un tema relevante con amplios antecedentes en la literatura, pero que aún necesita estudios con mayor detalle para su optimización. Es fundamental, además, la caracterización de nanomateriales de hierro comerciales y sintetizados en el laboratorio, con el objetivo de comprender los procesos involucrados en las reacciones de remoción, así como la comparación de la eficiencia de los diferentes nanomateriales, principalmente con miras a una potencial aplicación a la remediación de aguas reales.

En primer lugar, se realizó la síntesis de nanopartículas de hierro cerovalente (nZVI) en el laboratorio, siguiendo un procedimiento ampliamente conocido en la literatura, por la reducción de una sal de Fe(III) mediante borohidruro de sodio en atmósfera anóxica. Se probaron dos dispositivos experimentales diferentes, el primero formado por tres módulos acoplados, cuyo reactor principal consistía en un balón con tapón de goma por el que se insertan los reactivos, agitado de manera orbital, y el segundo formado por un único módulo, un reactor encamisado con tapa de PTFE y agitación mecánica, que permitió simplificar el diseño. Este segundo método se encuentra aún en desarrollo, y se buscará continuar con la optimización del proceso. Posteriormente, se realizó la caracterización completa de las nanopartículas, para conocer sus propiedades estructurales y composicionales, mediante microscopía de transmisión electrónica (TEM), difracción de rayos X (DRX), porosimetría, espectroscopías Raman, XANES y Mössbauer. Adicionalmente, se caracterizaron las nanopartículas comerciales utilizadas para los experimentos de remoción, por las mismas técnicas. Se planea continuar con la caracterización tanto de los materiales sintetizados como de los comerciales, a fin de dilucidar la composición exacta de las nanopartículas y comprender los mecanismos de remoción.

La remoción de U(VI) en solución acuosa por medio de nZVI y nanomagnetita (nM) comerciales se realizó en experimentos en *batch* con igual concentración inicial de U(VI) y en un rango de

concentraciones iniciales de nanopartículas (relación molar (RM) Fe:U = 1 – 100 para nZVI y RM Fe:U = 4 para nM), en condiciones anóxicas. Se evaluaron dos niveles de anoxicidad distintos, oxígeno disuelto (OD) > 0,1 mg L⁻¹ y OD < 0,1 mg L⁻¹, alcanzándose por medio de la modificación del arreglo experimental. Se realizó el análisis de las especies en solución para evaluar la concordancia con los posibles mecanismos descritos en la literatura. Si bien los resultados obtenidos son muy buenos, se espera en trabajos futuros poder optimizar la remoción para alcanzar los niveles permitidos de U(VI) y Fe en agua de acuerdo a la normativa para diversas aplicaciones. También quedan pendientes los experimentos de remoción empleando las nZVI sintetizadas en el laboratorio.

Se realizaron adicionalmente experimentos de remoción con nZVI bajo irradiación UV-Vis, y experimentos preliminares de remoción conjunta de U(VI) y Cr(VI) empleando nZVI, estos últimos con resultados alentadores que plantean una línea de investigación potencial para continuar mejorando los sistemas de remoción de U(VI).

En todos los casos, se analizó el sólido resultante de la remoción utilizando las técnicas de caracterización de sólidos citadas previamente, y se realizaron estudios preliminares por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS). Es necesario realizar estudios complementarios de caracterización para determinar con mayor precisión la composición de las nanopartículas luego de los experimentos, principalmente con relación al estado de oxidación del uranio presente.

Palabras clave: *U(VI), nanopartículas de hierro cerovalente (nZVI), nanomagnetita (nM).*

Abstract

In this Thesis, the synthesis, characterization and use of iron nanoparticles for U(VI) removal in aqueous systems was studied. U(VI) treatment in aqueous solution and its transformation in less toxic or easily removable products is a relevant aspect for studies related to the nuclear activity. Particularly, U(VI) removal employing iron nanomaterials is a relevant subject in the literature, but which needs still more detailed studies for its optimization. Furthermore, it is very important the characterization of iron nanomaterials, commercial and prepared in the laboratory as well, with the aim at understanding the processes involved in the removal reactions, together with the comparison of the efficiency of the different materials, especially in order to a potential application for remediation of real waters.

First, the synthesis of zerovalent iron nanoparticles (nZVI) was performed in the laboratory, following a widely known procedure, by reducing a Fe(III) salt using sodium borohydride in anoxic atmosphere. Two different experimental setups were tested. The first setup consisted in three coupled modules, with the main reactor being a round-bottom flask, and reagents being inserted through a rubber cap, stirred by an orbital shaker. The second setup consisted in only one module, a jacketed reactor with a PTFE gas tight lid and mechanical stirring, which allowed simplifying the design. This method is still under development, and the optimization of the process is underway. Subsequently, the complete characterization of nanoparticles was performed, in order to know their structural and compositional properties, by using transmission electronic microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD), porosimetry, Raman, XANES and Mössbauer spectroscopies. Additionally, commercial nanoparticles used for removal experiments were characterized by the same techniques. The characterization of both synthesized and commercial materials, in order to elucidate the exact composition of the nanoparticles and to understand the removal mechanisms, is planned for future works.

U(VI) removal in aqueous solution by using commercial nZVI and nanomagnetite (nM) was performed in batch experiments with the same U(VI) initial concentration and a range of nanoparticles initial concentration (molar ratio (MR) Fe:U = 1 – 100 for nZVI and MR Fe:U = 4 for nM), in anoxic conditions. Two different anoxicity levels were tested, dissolved oxygen (DO) > 0,1 mg L⁻¹ and DO < 0,1 mg L⁻¹, reached by modifying the setup arrangement. Analysis of species in solution was performed to evaluate the matching with possible mechanisms described in literature.

While the results are very good, it is expected in future works to optimize the removal to achieve the allowed levels of U (VI) and Fe regulated in water for diverse applications. Removal experiments using the nZVI synthesized in the laboratory are also pending.

Removal experiments employing nZVI under UV-Vis irradiation, and preliminary U(VI) and Cr(VI) joint removal experiments using nZVI have been also studied. The results were encouraging and represent a potential investigation line to continue improving the U(VI) removal systems.

In all cases, the solid products obtained after the removal experiments were analyzed by the solid characterization techniques cited before, and preliminary X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analyses were made. Complementary studies of characterization in order to determine with greater accuracy the composition of nanoparticles after the experiments, mainly regarding the uranium oxidation state, are envisaged.

Keywords: *U(VI), zerovalent iron nanoparticles (nZVI), nanomagnetite (nM)*

Capítulo 1

Introducción

1.1 El uranio

1.1.1 Propiedades fisicoquímicas

El uranio, elemento número 92 en la tabla periódica, es un componente radiactivo natural del medio ambiente que se presenta en la corteza terrestre alcanzando una concentración media de casi 4×10^{-4} por ciento en masa. En la naturaleza, se encuentra generalmente como óxido, en minerales, como cualquiera de sus tres isótopos ^{238}U (99,27%), ^{235}U (0,72%) y ^{234}U (0,01%). Aproximadamente 5% de todos los minerales conocidos contienen uranio como un constituyente estructural esencial. Las aguas continentales superficiales contienen de 0,1 a 500 $\mu\text{g L}^{-1}$ de uranio. En ríos, la concentración varía en el rango de 0,2 a 0,6 $\mu\text{g kg}^{-1}$. El agua de mar representa un principal depósito de uranio, con una concentración de alrededor de 3,0 $\mu\text{g g}^{-1}$ [1].

En su forma metálica, el uranio es dúctil y maleable, de color blanco plateado. Presenta muy alta densidad (19,05 g cm^{-3}) y un alto punto de fusión (1132 °C). El polvo de uranio metálico es pirofórico y puede quemarse espontáneamente a temperatura ambiente. Reacciona con casi todos los elementos no metálicos y sus compuestos; su reactividad aumenta con la temperatura. En solución acuosa existe en los estados de oxidación +3, +4, +5 y +6; sin embargo, sólo los estados +4 y +6 son lo suficientemente estables para tener importancia práctica. La especie de uranio presente depende fuertemente del valor de pH. El catión U^{3+} (color rosa o púrpura) es muy reductor, inestable al aire y sin interés analítico. El catión uranoso U^{4+} (verde) es bastante estable al aire, aunque es oxidado con facilidad. Forma hidróxidos, fluoruros hidratados y fosfatos de baja solubilidad. Con el estado de oxidación +5, forma compuestos inestables que dismutan fácilmente en compuestos de uranio hexavalente y tetravalente [2].

El estado de oxidación +6 origina los iones y compuestos más importantes del uranio, con gran carácter ácido, de manera que desplaza los protones del agua formando el catión uranilo, UO_2^{2+} (amarillo con fluorescencia verde). En soluciones acuosas a pH 2,5, el ion uranilo es muy estable. Cerca de pH 7, forma complejos estables con fosfato y carbonato [1].

El dióxido de uranio (UO_2) es la forma química más utilizada como combustible de reactores nucleares. Tanto el U_3O_8 como el UO_2 tienen baja solubilidad en agua, siendo relativamente estables en un amplio rango de condiciones ambientales. De todas formas, el UO_2 se convierte poco a poco en U_3O_8 , dado que este último es más estable [2].

1.1.2 El ciclo del combustible nuclear

La energía nuclear produce cantidades importantes de energía sin producir emisiones gaseosas peligrosas. Comparativamente, un kilogramo de uranio natural puede producir 50000 kWh de energía, mientras que 1 kg de carbón produce tan sólo 3 kWh y 1 kg de petróleo 4 kWh. El ciclo del combustible nuclear, desde la extracción del mineral de uranio hasta su disposición, se resume en la figura 1.1.



Figura 1.1. Ciclo del combustible nuclear [3].

Argentina posee tres centrales nucleares (Atucha I, Embalse y Atucha II) que, operando al cien por ciento de su capacidad, consumen unas 210 toneladas anuales de uranio. A esto se le sumarán próximamente el reactor CAREM 25 (2017) y dos centrales más, una de las cuales funcionará con uranio enriquecido en la planta de Pilcaniyeu. Desde que la actividad minera del uranio fue interrumpida en 1997, la totalidad de uranio que se consume en la Argentina es importada. Hoy, la importación proviene principalmente de Canadá, Kazajistán y la República Checa. En este sentido, la CNEA realiza estudios de impacto ambiental, línea de base y evaluación de sustentabilidad sobre sitios donde potencialmente se podría reactivar la actividad minera. En Argentina existen seis sitios u objetivos principales donde se encuentran reservas comprobadas de uranio potencialmente recuperable. Los principales recursos identificados se encuentran en las provincias de Mendoza y

Chubut donde, además de no contar con un clima social favorable a la actividad, tiene limitaciones muy fuertes desde las legislaciones provinciales [4].

La producción global anual de uranio es del orden de 59500 toneladas y proviene casi en su totalidad de recursos convencionales, extraídos por lixiviación *in situ* (47%), explotación subterránea (27%) y minería a cielo abierto (19%), mientras que el resto (7%) proviene de depósitos donde el uranio es obtenido como subproducto. En la región, Brasil es el único productor de uranio, y destina las 300 toneladas que obtiene anualmente exclusivamente al consumo interno para sus dos centrales en operación comercial [4].

Para la extracción de uranio se utilizan tres técnicas de minería: a cielo abierto, cubierto, e *in situ*. Las dos primeras se utilizan cuando el mineral se encuentra en altas concentraciones, siendo la diferencia entre ambas que las minas a cielo abierto se utilizan cuando los depósitos se encuentran más cercanos a la superficie. La extracción se realiza mediante *leaching*, es decir, por tratamiento del mineral granulado con ácido sulfúrico en piletas de lixiviación. Por el contrario, la minería *in situ* se utiliza cuando el depósito es de menor concentración. Se realiza inyectando una solución de extracción (ácida o básica) por un pozo y obteniendo la solución con uranio por un pozo de recuperación. Para realizar este tipo de minería, es necesario que la piedra sea permeable a la solución de extracción [5].

El paso siguiente es la producción del *yellowcake*, un sólido llamado así por su característico color amarillo. El *yellowcake* es un precipitado de óxidos de uranio y otros minerales que contiene entre 70% y 90% de U_3O_8 . Este precipitado se logra llevando el pH de la solución concentrada (sea ácida o alcalina) a pH 7. Luego se lava, filtra, seca y se empaqueta. El *yellowcake* es el producto final de las instalaciones mineras de uranio. Dependiendo del consumidor final, se continúa su procesamiento. En el proceso de purificación, la mayoría de las impurezas se eliminan o se llevan a valores muy bajos (del orden de partes por millón, ppm), con la finalidad de reducir los elementos absorbentes de neutrones en el reactor. Por ejemplo, para combustible nuclear, el producto final es el UO_2 , a partir del cual se fabrican pastillas, que luego se encapsulan en tubos de zircaloy 4 [6].

1.1.3 Fuentes de contaminación y efectos sobre la salud

El uranio se puede encontrar naturalmente en la mayoría de los reservorios naturales (agua, tierra, rocas), en medidas de partes por millón. Su baja radioactividad permite la existencia de esta concentración sin peligros para el ambiente ni la población humana en el sentido radiológico. Sin embargo, su presencia, sobre todo en aguas, puede ocasionar otros efectos sobre la salud, ya que presenta una toxicidad química no despreciable [1].

La minería puede afectar tanto al agua superficial como al agua subterránea, arroyos locales y demás acuíferos. Los cuerpos de agua superficiales son comúnmente destinatarios de descartes de minería, incluyendo *tailings*, y de agua bombeada hacia la superficie. Los cuerpos de aguas subterráneas sufren los mismos inconvenientes, pero se agrega el peligro de las piletas de evaporación y de piletas de contención, así como el agua de minas abandonadas. Las piletas de evaporación contienen contaminantes muy concentrados y las más mínimas pérdidas pueden contaminar todo un acuífero. El agua que se recolecta en minas abandonadas, si previamente no es tratada convenientemente,

puede solubilizar y arrastrar metales pesados y uranio por lixiviación hacia aguas subterráneas. El rellenado de minas abandonadas y el correcto diseño e ingeniería intentan evitar la entrada de agua a las minas. La CNEA, a través del PRAMU (Programa de Restitución Ambiental de la Minería del Uranio) trabaja para reparar los sitios donde se desarrolló la minería del uranio con anterioridad a 1997 [7].

En lo que respecta a la contaminación aérea, al exponer cantidades importantes de uranio al ambiente, se da un importante aumento de la cantidad de ^{222}Rn , debido a que éste es producto de la desintegración del uranio. Esto sucede tanto en el caso de minería a cielo abierto como en minas cerradas. Otro contaminante atmosférico a tener en cuenta es el polvo fino producido en todas las etapas de la minería, que puede tener efectos nocivos sobre las vías respiratorias de humanos y animales [8].

En suelos, el efecto más importante de la minería es el desplazamiento de millones de toneladas de tierra. Esto provoca pérdida de cobertura vegetal, aumento de la erosión, y posibles desmoronamientos de tierra. Para el caso de minería de uranio, también hay evidencia de que el radio y, de menor manera, el torio pueden migrar y quedar atrapados en arcillas, lo que afecta a los suelos de los alrededores de la mina [8].

El uranio natural tiene baja radioactividad, y no tiene efectos adversos a menos de que se incorpore al cuerpo. Las principales formas de entrada son por ingestión con comidas o aguas con trazas del metal. La minería de uranio también produce uranio como polvo fino que puede ser respirado, facilitando así su entrada al organismo, con los efectos correspondientes. El daño renal es el síntoma más común, siendo los compuestos más solubles los que más daño hacen por ser los más fácilmente absorbidos. En el caso de partículas inhaladas y exposición crónica al uranio, el riesgo de cáncer aumenta ligeramente por la capacidad de emisión de partículas alfa, pero principalmente por los subproductos radioactivos producidos en el decaimiento del uranio. Se ha llegado a la conclusión que la principal causa de cáncer en la minería de uranio proviene del gas de ^{222}Rn [9].

Con referencia a la radiactividad, la Organización Mundial de la Salud (OMS) recomienda calcular los niveles de radionucleídos contenidos en agua potable en base a un criterio de referencia de dosis anual de $0,1 \text{ mSv}^1$ para un consumo de 2 litros por día por año. Los límites más restrictivos son definidos por su toxicidad química. Las concentraciones de uranio en aguas para consumo humano han sido restringidas por la OMS, que recomienda un límite máximo de $0,030 \text{ mg L}^{-1}$ [10]. Se ha establecido un límite de inhalación de uranio de $0,05 \text{ mg m}^{-3}$ y un límite de ingestión de $0,6 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1} \text{ d}^{-1}$. La concentración máxima permisible de uranio en aguas de sitios mineros inactivos es de $0,044 \text{ mg L}^{-1}$ [11].

En nuestro país, el Decreto Nacional 831/93, Reglamentario de la Ley 24.051 de residuos peligrosos [12], indica los siguientes valores permitidos de U en agua para distintos usos (tabla 1.1):

¹El sievert (Sv) es una unidad derivada del SI que mide la dosis de radiación absorbida por la materia viva, corregida por los posibles efectos biológicos producidos. 1 Sv es equivalente a 1 J kg^{-1} . Esta unidad da un valor numérico con el que se pueden cuantificar los efectos estocásticos producidos por las radiaciones ionizantes.

Tabla 1.1. Cantidades máximas permitidas de uranio en agua, según el uso, indicados por el Decreto Nacional 831/93 [12].

Uso	[U] ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Consumo humano con tratamiento convencional	100
Actividades recreativas con contacto directo	-
Actividades agropecuarias, agua de riego	10
Actividades agropecuarias, agua bebida de ganado	200
Protección de la vida acuática, agua dulce superficial	20
Protección de la vida acuática, agua salada superficial	500
Protección de la vida acuática, agua salobre superficial	-

1.1.4 Tratamientos de remoción de uranio en agua

Se aplican distintos tratamientos para lograr la concentración y eliminación de uranio de aguas y suelos. Entre los más usuales, podemos citar la coprecipitación, extracción líquido – líquido, membranas líquidas, intercambio iónico, adsorción, etc. La adsorción es una de las opciones más abordadas, empleándose para ello carbón activado [13], arcilla [14] y otros materiales [15]. Por otra parte, otros materiales como óxidos, hidróxidos y oxihidróxidos de hierro adsorben y tienen una gran capacidad de captura de uranio [16-18].

Otro método utilizado para la remoción de uranio es la biorremediación de aguas y suelos, principalmente mediante el empleo de bacterias, algas, hongos y plantas [19-21]. En general, los microorganismos pueden alterar la estabilidad y movilidad de los actínidos en aguas de desecho radioactivas y en ambientes naturales, de modo que el uranio puede ser reducido y precipitado. En la mayoría de los casos, si bien se obtienen altas eficiencias de remoción, los tiempos de tratamientos biológicos son muy largos, en el orden de días/semanas.

También existen investigaciones acerca de que algunos animales tales como crustáceos o peces [22,23] toman uranio del medio y lo bioacumulan, generando en algunos casos problemas a nivel individual, poblacional y/o de la cadena trófica. Es importante remarcar que un método de tratamiento puede considerarse exitoso para remover U(VI) si asegura no sólo la reducción a U(IV), y la posterior precipitación, sino también que la velocidad de redisolución sea lo suficientemente lenta para asegurar la estabilidad del precipitado durante un período de tiempo de interés práctico.

1.2 Materiales nanoparticulados de hierro

En los últimos años, el uso de nanopartículas metálicas para la remoción de compuestos clorados y metales pesados en sitios contaminados ha recibido una atención importante, en parte debido a su gran capacidad para transformar rápidamente los contaminantes en experimentos de laboratorio controlados [24]. Gracias a su tamaño, los nanomateriales poseen propiedades químicas, catalíticas, electrónicas, magnéticas, mecánicas y ópticas distintivas. A medida que el tamaño de partícula disminuye, la proporción de átomos localizados en la superficie aumenta, lo que incrementa su tendencia a adsorber, interactuar y reaccionar con otros átomos, moléculas y complejos [25].

En comparación con los materiales de tamaño micro- o macroscópico, los nanomateriales exhiben una alta relación área superficial/masa. Al utilizar una menor masa de material para alcanzar el mismo objetivo, se pueden ahorrar costos tanto de materia prima como de energía. Adicionalmente (y significativamente), su tamaño coloidal permite su implementación a través de inyección a la subsuperficie, redundando en el rápido tratamiento de contaminantes acuosos a casi cualquier localización y profundidad en sistemas terrestres de aguas subterráneas [25].

Los materiales más ampliamente estudiados para tratamiento de agua, debido a su bajo costo, compatibilidad ambiental y alta reactividad, son las nanopartículas de hierro tales como el hierro cerovalente (nZVI, por sus siglas en inglés, *nanoscale zerovalent iron*) y los óxidos de hierro, de los cuales se utilizó la nanomagnetita (nM) en este trabajo.

1.2.1 Nanopartículas de hierro cerovalente (nZVI)

Las nZVI presentan usualmente una estructura tipo núcleo-cáscara o *core-shell*, consistente en un núcleo de Fe(0) y una capa exterior formada por óxidos y oxihidróxidos de hierro. Esto se debe, principalmente, a la alta reactividad del Fe(0), que en medio acuoso resulta inestable y se ve expuesto a la corrosión. La capa externa posee una composición variable, en función del proceso de síntesis utilizado, y de las condiciones en las que se mantienen las nanopartículas [24]. Esta capa funciona como protección para el núcleo, pero adicionalmente constituye una superficie de adsorción para los contaminantes, participando además en fenómenos de transferencia de carga entre el Fe(0) y la solución [26].

1.2.1.1 Síntesis de nZVI

Los métodos de síntesis de nanopartículas se pueden clasificar en físicos y químicos. Los métodos físicos implican una subdivisión de un determinado material precursor de tamaño macroscópico, y las nanopartículas que se obtienen se caracterizan por poseer un tamaño promedio grande y una distribución de tamaños amplia. Entre estos métodos se pueden citar: condensación de vapor, pirólisis en spray, deformación mecánica, descomposición termoquímica de precursores metal-orgánicos en reactor de llama y otros procesos en aerosol (cuyos nombres dependen de las fuentes de energía aplicadas para proveer alta temperatura durante la conversión gas-partícula). Por otro lado, los métodos químicos involucran la reducción de iones metálicos o la descomposición de precursores para formar átomos, y luego la agregación de esos átomos. Estas nanopartículas generalmente tienen

una distribución de tamaños más estrecha. Fuera de esta clasificación, algunos métodos pueden considerarse tanto químicos como físicos, dependiendo del medio, los precursores y las condiciones de operación [27].

En el caso particular de las nanopartículas de hierro, la aplicación de los diferentes métodos da como resultado la formación de nanoestructuras con distintas composiciones, morfologías, tamaños, estados de oxidación del hierro y estructuras. En este sentido, es imprescindible el uso de espectroscopía Mössbauer para determinar el número de oxidación exacto del hierro [28]. En la figura 1.2 se pueden ver imágenes de microscopía electrónica de transmisión (MET o TEM, por sus siglas en inglés, *transmission electronic microscopy*) para distintos nanomateriales de hierro sintetizados por diferentes métodos: nZVI y nM [25].

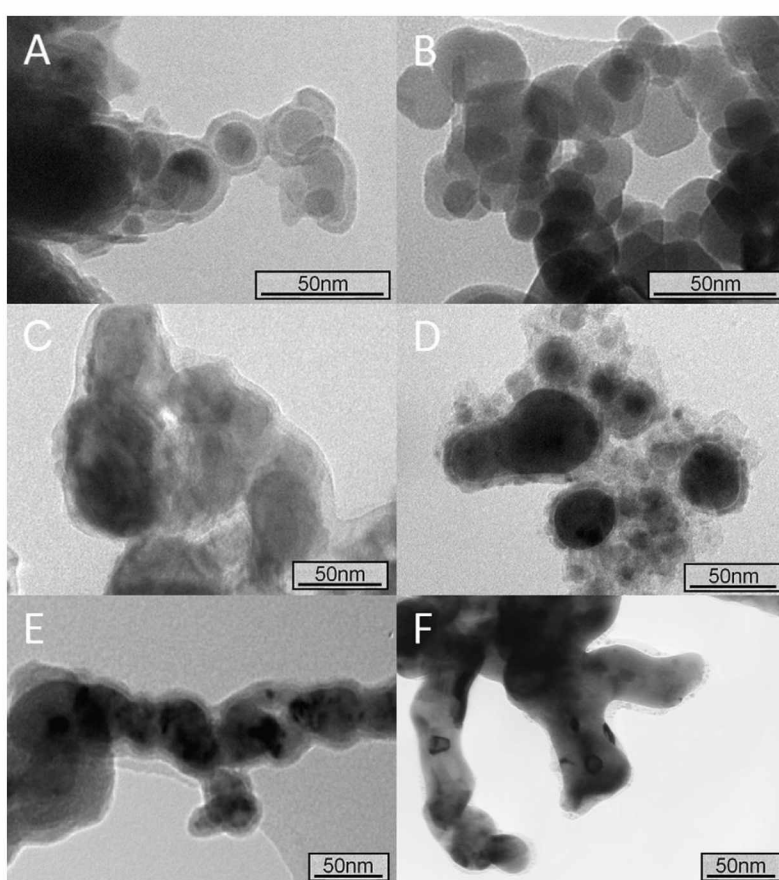


Figura 1.2. Imágenes TEM de distintas nanopartículas (A) nZVI sintetizadas por reducción de Fe^{2+} acuoso usando borohidruro de sodio; (B) nanomagnetita (Sigma-Aldrich); (C) NANO FER STAR (NANO IRON s.r.o.); (D) nZVI sintetizadas por reducción carbotérmica de Fe^{2+} acuoso; (E) nZVI sintetizada por reducción de Fe^{2+} acuoso usando polifenoles de té verde; y (F) nZVI sintetizadas por reducción de Fe^{2+} acuoso usando borohidruro de sodio y luego recocidas al vacío (por lo menos 10^{-6} mbar) a 500°C por 24 h [25].

En los últimos años, se han aplicado exitosamente numerosas técnicas para producir nanopartículas de hierro cerovalente. Estas técnicas pueden dividirse en enfoques *bottom-up* (de abajo hacia arriba),

que involucran la generación de nanopartículas de hierro desde iones o partículas menores a través de nucleación, deposición, precipitación, aglomeración, etc., y en enfoques *top-down* (de arriba hacia abajo), que implican la reducción de tamaño de partículas por molienda, ablación, etc. [25]. Los métodos de síntesis informados en la literatura generalmente pertenecen al primer enfoque, como la descomposición de pentacarbonilo de hierro por procesos químicos estándar de condensación de vapor en solventes orgánicos, en argón o en NH_3 [29,30], precipitación a partir de la reducción de iones Fe^{3+} o Fe^{2+} en presencia de NaBH_4 [31,32], o la reducción de goethita (FeOOH) y hematita (Fe_2O_3) mediante hidrógeno [33]. El uso de ultrasonido durante la síntesis se ha considerado recientemente con resultados positivos, con el resultado de partículas de menor tamaño y formas diferentes [34].

Como una aplicación de la técnica de pirólisis, podemos mencionar la obtención de nanopartículas de hierro incrustadas en una matriz de carbono desde ftalocianina metálica [35] y nZVI encapsuladas en carbono (tamaño entre 5 y 20 nm) a través de la pirólisis de ferroceno inducida por la detonación de ácido pícrico, que se caracteriza por un autocalentamiento y un proceso extremadamente rápido [36].

De manera más reciente, se han desarrollado técnicas de química verde para sintetizar nanopartículas. Entre estos métodos, se destaca el uso de extractos de plantas y otros productos naturales para preparar nZVI y otras nanopartículas que contienen hierro [37,38]. Este proceso emplea extractos de té, que contienen compuestos fenólicos que pueden actuar como agentes reductores y de nivelación (*capping*). La reacción entre los polifenoles y el nitrato férrico ocurre en pocos minutos a temperatura ambiente y está indicada por el cambio de color desde amarillo pálido a verdoso oscuro/negro en la formación de nZVI. Además, la síntesis de nZVI usando polifenoles de té [39] tiene la ventaja de no presentar toxicidad en comparación con las síntesis con reductores químicos como el borohidruro [28].

En algunos casos, un paso siguiente en la síntesis incluye la deposición de una capa delgada de otro metal, como por ejemplo paladio, platino, níquel, plata o cobre, que puede ser continua o discontinua, y permite mejorar la reactividad del hierro como catalizador y modificar las propiedades superficiales de la partícula, aumentando la estabilidad coloidal [24].

La distribución de tamaños de las partículas obtenidas a través de los distintos métodos se encuentra típicamente en el rango de entre 10 y 100 nm, con un área superficial específica correspondiente en el orden de entre 10 y 50 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ [33].

En general, la síntesis de nanopartículas metálicas por métodos químicos puede llevarse a cabo por reducción de iones metálicos con agentes reductores o por la descomposición de precursores metálicos con aporte de energía. Los reductores químicos incluyen hidrógeno molecular, alcoholes (como por ejemplo 1-heptanol), hidracina (N_2H_4), borohidruro de sodio (NaBH_4), hidruro de litio y aluminio (LiAlH_4), citrato, etc. La energía provista desde el exterior puede ser fotoenergía (UV y luz visible), rayos γ , electricidad, energía térmica (calor), energía sonoquímica, etc. [27].

El método de síntesis más fácil, estándar y popular para nZVI es a través de la reducción de sales férricas o ferrosas de la forma FeX_n ($\text{X} = \text{Cl}, \text{OH}, \text{OR}, \text{CN}, \text{OCN}, \text{SCN}$), con agentes reductores en

medio etanólico. La figura 1.3 muestra un ejemplo del dispositivo utilizado para este método de síntesis.

Generalmente, los agentes reductores usados para la reducción de iones metálicos desde sus respectivas sales son el borohidruro de sodio y la hidracina. El borohidruro de sodio es un reductor eficiente, que puede usarse tanto en medios acuosos como orgánicos. Sus ventajas respecto a otros agentes reductores son las siguientes:

- tiene bajo peso equivalente ($4,73 \text{ g mol}^{-1}$) y un mol puede proveer ocho electrones,
- tiene alto poder reductor, con un potencial de reducción de $-1,24 \text{ V}$ vs EEH a pH 14, disminuyendo a $0,48 \text{ V}$ a pH 0,
- puede reducir sales metálicas tanto en medios acuosos como no acuosos a cualquier pH.

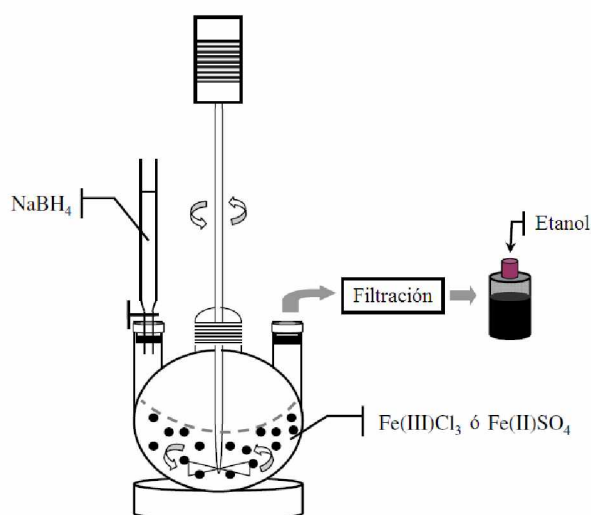


Figura 1.3. Diseño experimental para la síntesis de nanopartículas de hierro [33].

En este medio reductor, también pueden usarse agentes de *capping*, principalmente para controlar el tamaño de las nanopartículas y modificar la carga superficial al incorporar una capa de recubrimiento.

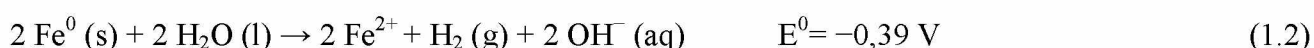
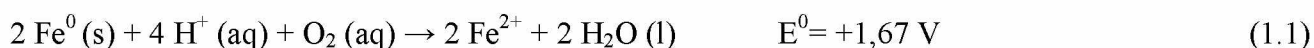
La hidracina es comparativamente más débil que el borohidruro. El potencial estándar de reducción del ion hidracinio (N_2H_5^+) ($\text{N}_2 + 5\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{N}_2\text{H}_5^+$) es $-0,23 \text{ V}$ en medio ácido y $-1,23 \text{ V}$ en medio básico ($\text{N}_2\text{H}_4 + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$). Se usa para la síntesis de metales que tienen potenciales de reducción mayores, generalmente en medio alcalino. La velocidad de reducción es fácilmente controlable variando la capacidad reductora, que depende fuertemente del pH y la temperatura [40].

El método de reducción con borohidruro es el más ampliamente estudiado [25]. Este método produce nZVI altamente reactivo. Sin embargo, las nanopartículas obtenidas usualmente tienen una distribución de tamaño altamente polidispersa, con dimensiones que van desde decenas hasta centenas de nanómetros, y por esto son significativamente susceptibles a la aglomeración [41]. Los altos costos de los reactivos y la producción de grandes volúmenes de gas hidrógeno constituyen, por

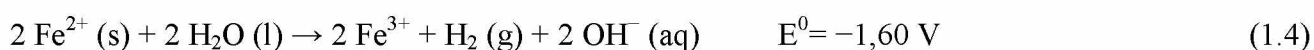
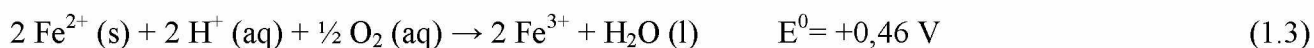
el momento, una barrera a su aplicación industrial [42]. Por otro lado, las nanopartículas resultantes pueden mantenerse en estado de oxidación cerovalente por semanas, sin oxidación significativa. Además de agentes reductores, se pueden agregar estabilizantes para evitar la aglomeración y mantener la suspensión homogénea, como por ejemplo alcohol polivinílico-co-acetato vinílico-co-ácido itacónico (PV3A) [43], o carboximetilcelulosa (CMC) [44].

1.2.1.2 Mecanismos de reacción

Como se mencionó anteriormente, en solución acuosa, el Fe(0) reacciona con agua y oxígeno para formar una capa exterior de óxidos de hierro (ecuaciones 1.1 y 1.2). Como resultado, las nZVI poseen una estructura tipo *core-shell*. La capa delgada de óxidos permite la transferencia electrónica desde el metal (1) directamente a través de defectos como picaduras o pozos en la superficie, (2) indirectamente a través de la banda de conducción del óxido, impurezas o bandas localizadas y (3) desde el Fe(II) estructural, manteniendo así la capacidad de las partículas para la reducción de contaminantes. Además, la capa exterior de óxidos, como ya se dijo, también puede actuar como un adsorbente eficiente para varios contaminantes, incluyendo metales [24].



El ión ferroso es un producto primario de estas reacciones y puede, a su vez, oxidarse según las ecuaciones 1.3 y 1.4.



Como se puede observar en las ecuaciones, durante estas reacciones existe o bien un consumo de protones, o bien una producción de hidroxilos, ambos comportamientos tendientes a aumentar el pH de la solución. Adicionalmente, debido a la gran área superficial reactiva de las nZVI (que puede alcanzar los $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), cuando se agrega una cantidad importante de material a un sistema acuoso, pueden alcanzarse rápidamente condiciones químicamente reductoras a través de la producción de H_2 (ecuaciones 1.2 y 1.4), induciendo condiciones muy favorables para la remoción de contaminantes [25].

Los mecanismos de remoción específicos involucrados en el tratamiento de la contaminación con metales pesados empleando nZVI dependen del potencial redox (E^0) del contaminante metálico (ver tabla 1.2). Los metales cuyo E^0 es más negativo o similar al del Fe(0) (por ejemplo Cd y Zn) son removidos puramente por adsorción sobre la capa externa de óxidos de hierro. Metales con E^0 mucho más positivo que el del Fe(0) (como Cr, As, Cu o U) son removidos preferentemente por reducción y precipitación. Los metales con E^0 ligeramente más positivos que el del Fe(0) (por ejemplo Pb y Ni) pueden ser removidos tanto por reducción como por adsorción [24].

Tabla 1.2. Potencial de reducción estándar respecto del electrodo estándar de hidrógeno (EEH) para especies de hierro en medio ácido y contaminantes de interés.

Semireacción de reducción	E^0 (EEH) (V)
$\text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Zn}^0$	-0,76
$\text{Fe}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^0$	-0,44
$\text{Cd}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cd}^0$	-0,40
$\text{Ni}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Ni}^0$	-0,25
$\text{Pb}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Pb}^0$	-0,13
$2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	0,00
$\text{H}_3\text{AsO}_3 + 3 \text{H}^+ + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{As} + 3 \text{H}_2\text{O}$	0,24
$\text{UO}_2^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{UO}_2$	0,27
$\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^0$	0,33
$\text{C}_2\text{Cl}_4 + \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{C}_2\text{HCl}_3 + \text{Cl}^-$	0,59
$\text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	0,70
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	0,77
$\text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$	1,23
$\text{NO}_3^- + 6 \text{H}^+ + 5 \text{e}^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{N}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$	1,25
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$	1,33

Las interacciones metal-nZVI se pueden clasificar de la siguiente manera [24]:

- (i) Reducción: Cr, As, Cu, U, Pb, Ni, Se, Co, Pd, Pt, Hg, Ag
- (ii) Adsorción: Cr, As, U, Pb, Ni, Se, Co, Cd, Zn, Ba
- (iii) Oxidación/ reoxidación: As, U, Se, Pb
- (iv) Coprecipitación: Cr, As, Ni, Se
- (v) Precipitación: Cu, Pb, Cd, Co, Zn

Algunos metales reaccionan con nZVI por más de un mecanismo, por ejemplo el Cr, cuyo mecanismo de reacción implica pasos de adsorción, reducción y coprecipitación.

1.2.2 Nanomagnetita (nM)

La magnetita (Fe_3O_4) es un mineral negro, ferromagnético, que contiene tanto Fe(II) como Fe(III). Si bien en la magnetita estequiométrica $\text{Fe(II)/Fe(III)} = 0,5$, usualmente la magnetita no es estequiométrica, lo que resulta en una capa deficiente de cationes Fe(III). La estructura cristalina es un espinel inverso, con una celda unitaria consistente en 32 átomos de oxígeno en una estructura

cúbica centrada en las caras y un parámetro de red de 0,839 nm. En esta estructura cristalina, los iones de Fe(II) y la mitad de los iones de Fe(III) ocupan los sitios octaédricos y la otra mitad de los iones de Fe(III) ocupan los sitios tetraédricos [45].

Las nanopartículas de magnetita se han utilizado eficientemente para remover varios metales y metaloides de soluciones acuosas, como As(III), As(V), V, Cr, Co, Mn, Se, Mo, Cd, Pb, Sb, Tl, Th, U [28,46].

Los cuatro métodos principales que se usan para sintetizar nM son: coprecipitación, síntesis hidrotérmica, descomposición térmica y método sol-gel [47]. El método de síntesis más utilizado involucra la coprecipitación química desde sales de Fe(II) y Fe(III) en una relación de 1:2 en medio alcalino [48]:



1.3 Caracterización de las nanopartículas y métodos analíticos

1.3.1 Determinación de Fe(0) por desplazamiento de H₂

El contenido de Fe(0) puede determinarse por digestión ácida de las nanopartículas [49] que conduce a la formación estequiométrica de hidrógeno gaseoso. La reacción producida es la siguiente:



El Fe(II) no tiene el potencial necesario para producir H₂, por lo tanto, todo el gas formado se debe a la oxidación del Fe(0). Midiendo el volumen de hidrógeno producido y empleando la ecuación de los gases ideales (ecuación 1.7) se calculan los moles de H₂, que por estequiometría resultan igual al número de moles de Fe(0) que había inicialmente en las nanopartículas:

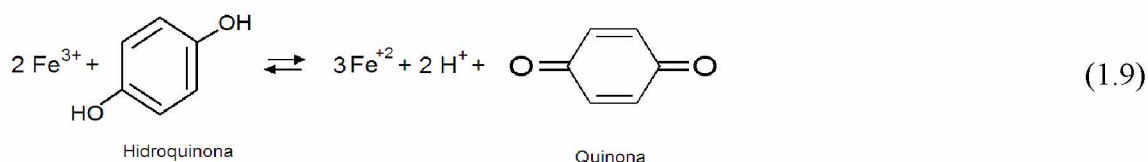
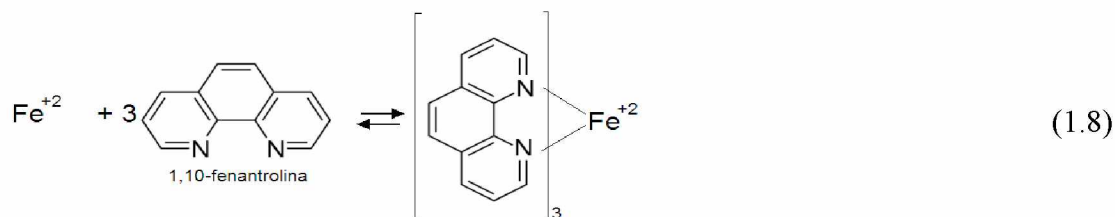
$$n = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} \quad (1.7)$$

donde n es la cantidad de moles producidos, P es la presión, T la temperatura absoluta, R la constante de los gases ideales y V el volumen de gas producido.

1.3.2 Determinación de Fe(II) y Fe(total)

La determinación de Fe(II) se realiza mediante un método espectrofotométrico que consiste en la formación de un complejo Fe(II)-*o*-fenantrolina (ecuación 1.8) que es intensamente coloreado y presenta un máximo de absorción a 508 nm [50]. Para determinar el hierro total, se agrega hidroquinona al sistema de forma tal de reducir todo el Fe(III) presente a Fe(II) (ecuación 1.9), y luego se agrega *o*-fenantrolina para formar el complejo mencionado. En ambos casos, se mide la absorbancia de las soluciones empleando un espectrofotómetro UV-Vis.

De estar presente, el Fe(III) se determina como diferencia entre el Fe(total) y el Fe(II).



1.3.3 Microscopio electrónico de transmisión (TEM)

El principio de funcionamiento del microscopio electrónico de transmisión se basa en la acción de un haz de electrones de alta energía que atraviesan una muestra ultrafina para obtener una imagen formada como resultado de las interacciones de los electrones con la muestra. El registro de la cantidad de electrones transmitidos a través de la muestra observada se denomina micrografía electrónica. Si los electrones de un haz monoenergético inciden sobre una lámina delgada, serán más o menos absorbidos según la zona de la muestra que estén atravesando. Los mecanismos mediante los cuales los electrones son absorbidos son consecuencia de la difusión (*scattering*) por los electrones que componen la muestra, y pueden dividirse en mecanismos de contraste por difusión, si la muestra está compuesta por un material amorfo, o mecanismos de contraste por difracción, si la lámina delgada se compone de material cristalino [51].

La fuente de electrones en un microscopio consiste en un filamento de tungsteno caliente que emite electrones por efecto termoiónico, los cuales se aceleran por un ánodo polarizado con alta tensión. El microscopio contiene tres tipos de lentes:

- Un sistema de lentes magnéticas condensadoras, que permite focalizar el haz sobre la muestra.
- Una lente magnética, denominada “objetivo”, que magnifica la imagen electrónica en un factor 100×, luego de que el haz atraviesa la muestra.
- Una lente, denominada “proyectora”, que aumenta la imagen electrónica, la cual incide sobre una pantalla fluorescente y se hace visible al ojo humano.

1.3.4 Espectroscopía Mössbauer

La espectroscopía Mössbauer [52] es una técnica que permite caracterizar muestras que contengan isótopos que en ciertas condiciones presentan efecto Mössbauer, el cual se explica en el siguiente párrafo. En esta tesis se utilizó para medir ^{57}Fe , por lo que la descripción teórica está orientada a la

utilización de la técnica para ese objetivo específico. Esta técnica brinda información sobre el estado electrónico del núcleo sonda (en este caso el ^{57}Fe), su densidad de carga electrónica local, el gradiente de campo electrónico local, el campo magnético local, y a partir de estos parámetros se pueden inferir las fases presentes, presencia de defectos, desorden, rol de impurezas, etc.

El efecto Mössbauer se define como la absorción resonante nuclear sin retroceso de rayos γ . Para explicar este efecto, es preciso definir algunos términos. En primer lugar, decimos que ocurre el proceso de absorción resonante nuclear cuando un núcleo emisor (fuente) decae del estado excitado al fundamental, emitiendo un rayo γ que es absorbido por un segundo núcleo (resonante o absorbente) del mismo tipo que el núcleo emisor. Este núcleo absorbente se excita y entra en resonancia. Es condición fundamental para que esto ocurra que las energías involucradas sean iguales, es decir, se debe cumplir la siguiente ecuación:

$$E_0 = E_e - E_f \quad (1.10)$$

siendo E_0 la energía del rayo γ y E_e, E_f las energías características del núcleo en el estado excitado y fundamental, respectivamente.

Por otro lado, cuando el núcleo fuente emite el rayo γ , se pone en juego la energía de retroceso (E_R) para compensar la variación de cantidad de movimiento, aumentando también la cantidad de movimiento del núcleo absorbente. Si el núcleo se encuentra inmerso en una matriz sólida, la E_R se puede pensar prácticamente igual a la energía de vibración del núcleo. Se definen como eventos libres de retroceso, aquéllos que implican que la E_R sea mucho menor que la energía necesaria para cambiar el estado vibracional de la red ($\hbar\omega$), por lo que sólo se puede transferir a la red a lo sumo un fonón. Los eventos libres de retroceso cumplen con la ecuación (1.11):

$$E_R = (1 - f)\hbar\omega \quad (1.11)$$

donde f es el factor de Lamb-Mössbauer, $\hbar$ la constante de Planck y ω la frecuencia de oscilación del núcleo.

Se define entonces la probabilidad de que ocurra el efecto Mössbauer a través de f , que representa la fracción de eventos libres de retroceso. Cuando f es 0, la E_R es igual a $\hbar\omega$ y no se da el efecto Mössbauer, mientras que si f es igual a 1, entonces $E_R = 0$, lo que da muy buena condición para Mössbauer. El factor f depende de la energía de los rayos γ emitidos, de la amplitud cuadrática media de las oscilaciones de los núcleos en la dirección de los rayos γ y de la temperatura en relación con la temperatura de Debye (θ_D).

Entre todos los isótopos que pueden presentar efecto Mössbauer, el más utilizado es el ^{57}Fe , ya que emite rayos γ de energía muy baja, posee un estado excitado con tiempo de vida media extenso (lo que permite obtener un ancho de línea lo suficientemente estrecho y por lo tanto una resolución muy alta) y tiene una $\theta_D = 470$ K, lo que implica que se obtengan buenas señales a temperatura ambiente. Otra ventaja de utilizar ^{57}Fe es su abundancia natural (mucho mayor que para otros isótopos en los que se da el efecto Mössbauer).

Para que exista resonancia, es indispensable que E_0 se encuentre entre 10 y 130 keV, ya que para $E_0 < 10$ keV la absorción es no resonante por completo, y para $E_0 > 130$ keV la E_R se hace muy grande por lo que disminuye la resonancia.

El límite de la resolución de la técnica es el ancho natural del estado nuclear excitado. Para el ^{57}Fe , la energía de los rayos γ que se utiliza es la correspondiente al decaimiento del estado excitado de espín nuclear 3/2 al estado fundamental (14,4 keV) y el ancho de línea es del orden de 5×10^{-9} eV, por lo que da una resolución de 1 en 10^{12} .

Los niveles nucleares se ven afectados por las interacciones hiperfinas, que son las interacciones eléctricas y magnéticas entre el núcleo sonda y su entorno, y cuyas perturbaciones son del orden de 10^{-6} - 10^{-8} eV. Esto hace que al medir un entorno químico diferente al del existente en la fuente, las energías involucradas sean distintas, por lo que se puede destruir la resonancia. Para compensar estas pérdidas o ganancias de energía, se aplica a la fuente una velocidad Doppler. Haciendo un barrido de velocidades (o sea de energías) se puede encontrar la velocidad para la cual se logra la absorción resonante:

$$E_\gamma = E_0 + E_D = E_0 \left(1 \pm \frac{|v|}{c} \right) \quad (1.12)$$

siendo E_D la energía Doppler, v la velocidad de la fuente y c la velocidad de la luz.

El arreglo experimental del espectrómetro, en geometría de transmisión, consiste a grandes rasgos en una fuente de ^{57}Co en matriz de rodio (cúbico), cuyo movimiento es generado por un transductor de velocidades que recibe la señal de un generador de onda. En este caso se utilizó una señal triangular con velocidad constante. La fuente produce un espectro de una sola línea, ya que el rodio es una sustancia paramagnética a temperatura ambiente, con un ancho de línea definido. Los rayos γ producidos por la fuente atraviesan la muestra y llegan hasta un detector de tipo contador proporcional. La señal es amplificada por un amplificador de pulso, y luego un discriminador en energía selecciona las energías de interés y las envía a un analizador multicanal que separa en canales de velocidad. El ciclo se cierra mediante un reloj de frecuencia constante que coordina el movimiento de la señal con el analizador de canales.

Se obtiene entonces un espectro de intensidad transmitida en función de la velocidad. El espectro experimental representa la envolvente de la superposición de los espectros individuales de todos los compuestos de hierro contenidos en la muestra en estudio. El área de cada subespectro es proporcional a la cantidad de fase presente. Como para toda técnica de caracterización, resulta fundamental complementar con resultados obtenidos mediante otras técnicas para realizar una buena lectura del espectro, y encontrar el ajuste que lo describa correctamente.

El análisis del espectro permite obtener información sobre los compuestos de hierro presentes, a partir de los parámetros hiperfinos. Las interacciones eléctricas y magnéticas que existen entre el núcleo sonda y su entorno se denominan interacciones hiperfinas y se cuantifican a partir de 3 parámetros hiperfinos o parámetros Mössbauer: el corrimiento isomérico (CI o δ), el desdoblamiento cuadrupolar (DC o ΔE_Q) y el campo magnético hiperfino (B_{hf}). Tanto CI como DC son parámetros que dan información sobre la interacción entre las distribuciones de carga electrónica y nuclear. Por

otro lado, el B_{hf} brinda información sobre la interacción entre espín electrónico y los momentos magnéticos nucleares.

El corrimiento isomérico (CI) describe la interacción monopolar eléctrica entre la carga nuclear y el potencial debido a los electrones de su entorno. Esta interacción se calcula a partir de dos variables clave:

- El radio cuadrático medio de la distribución de carga nuclear, que varía según si el núcleo se encuentra excitado o no.
- La densidad de carga electrónica nuclear, distinta para la fuente que para el absorbente.

La interacción monopolar produce un desplazamiento de los niveles nucleares. Se define entonces el CI como la velocidad Doppler que hay que comunicar a la fuente para compensar dicho desplazamiento. El valor de CI se refiere siempre a un valor estándar conocido, de una sustancia de referencia que se utiliza para hacer la calibración. Es convención definir el cero de velocidad como el centro del espectro del hierro metálico a temperatura ambiente. En la figura 1.4 se muestra qué implica el CI en los niveles de energía y cómo se evidencia en el espectro obtenido.

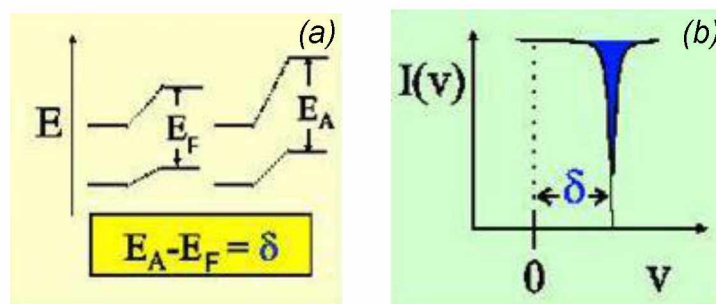


Figura 1.4. (a) Niveles de energía donde se observa el corrimiento isomérico (δ) entre fuente (F) y absorbente (A); (b) corrimiento isomérico (δ) medido en un espectro Mössbauer.

La determinación del CI de un compuesto brinda información, entre otras, sobre las propiedades de enlace, la electronegatividad, el estado de espín y el estado de oxidación del hierro presente en la muestra.

El desdoblamiento cuadrupolar (DC), por otro lado, describe la interacción entre el momento cuadrupolar nuclear y el gradiente de campo eléctrico producido por una distribución asimétrica de cargas alrededor del núcleo. El momento cuadrupolar nuclear (Q) es una medida de la desviación de la densidad de carga de una simetría esférica y depende del espín nuclear. Si el espín nuclear es 0 o $\frac{1}{2}$, $Q = 0$, y la densidad de carga nuclear tiene una simetría esférica, mientras que para espines nucleares mayores a $\frac{1}{2}$, Q es distinto de cero, por lo que la densidad de carga no es uniforme. Sólo los núcleos que tienen Q distinto de cero pueden interactuar con el gradiente de campo eléctrico.

La interacción cuadrupolar rompe parcialmente la degeneración de los niveles nucleares, por lo que produce un desdoblamiento del espectro, obteniéndose un doblete. En el espectro se mide el DC como la distancia entre los dos picos del doblete. Si el espectro muestra sólo una línea (singlete),

implica que la simetría de cargas es esférica. A partir de la determinación del DC se puede obtener información sobre el estado de oxidación y el número de coordinación del hierro presente en la fase estudiada y sobre la distorsión de la red cristalina, entre otras. En la figura 1.5 se muestra qué implica el DC en los niveles de energía y cómo se evidencia en el espectro obtenido.

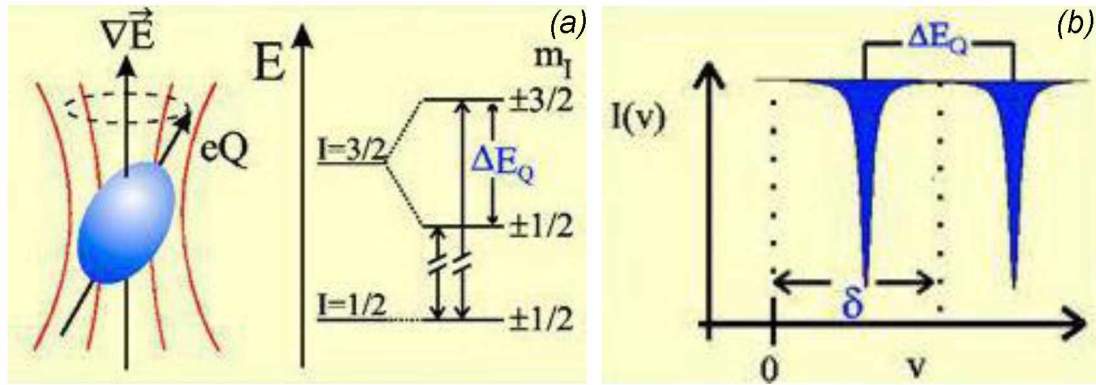


Figura 1.5. (a) Niveles de energía donde se observa el desdoblamiento cuadrupolar para el espín nuclear $I = 3/2$; (b) desdoblamiento cuadrupolar (ΔE_Q) medido en un espectro Mössbauer.

El campo magnético hiperfino (B_{hf}) brinda información sobre las interacciones entre el momento dipolar magnético y un campo magnético B externo al núcleo. El momento dipolar magnético se da en núcleos que tienen espín I distinto de cero. Por su parte, el campo magnético externo es la suma de las contribuciones debidas al campo magnético propio del sólido (del átomo y de la red) y, si existiera, de un campo magnético externo aplicado.

La interacción magnética rompe completamente la degeneración de los niveles nucleares con espín distinto de cero. El espectro observado en este caso tiene 6 picos, es decir, es un sexteto. La distancia entre dos picos del sexteto permite calcular las magnitudes de los saltos energéticos entre los distintos subniveles. En la figura 1.6 se muestra cuáles son los efectos de la interacción magnética en los niveles de energía y cómo se evidencia en el espectro obtenido (cada pico del sexteto corresponde a una transición permitida).

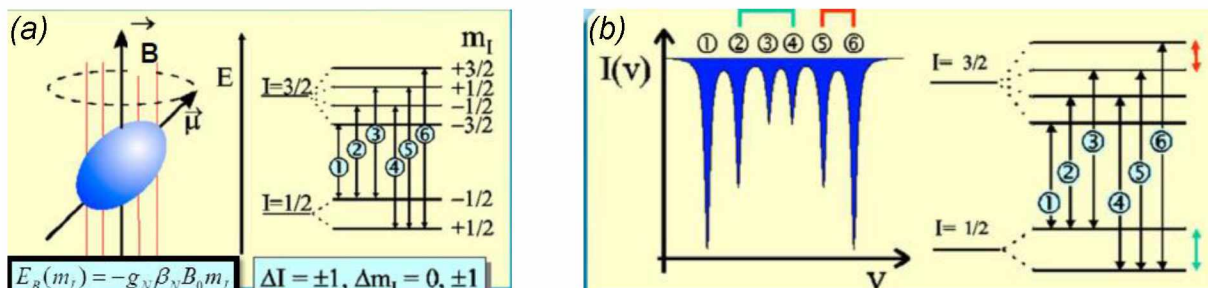


Figura 1.6. (a) Niveles de energía donde se observa el desdoblamiento por interacción magnética; (b) sexteto obtenido en un espectro Mössbauer.

En el caso de existir interacciones combinadas, es decir eléctricas y magnéticas a la vez, las distancias entre los picos cambian, y se obtiene en lugar del DC otro parámetro hiperfino que se denomina corrimiento cuadrupolar (2ε). En la figura 1.7 se muestra qué implica el 2ε en los niveles de energía. En el espectro obtenido se evidencia por la falta de simetría en el mismo.

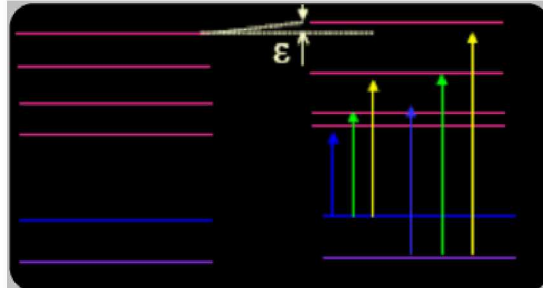


Figura 1.7. Niveles de energía donde se observa el corrimiento cuadrupolar (ε) debido a las interacciones combinadas.

En cuanto al comportamiento magnético de un material, podemos decir que está ordenado magnéticamente por debajo de su temperatura de orden (Curie o Néel). Si las fluctuaciones de los momentos magnéticos son suficientemente lentas en comparación con la escala de tiempo de observación, decimos entonces que tiene una relajación muy lenta y por lo tanto existe un desdoblamiento magnético. Para la Espectroscopía Mössbauer esta escala de tiempo está dada por el tiempo de precesión del espín nuclear en un campo magnético local, denominado τ_L y que es del orden de 10^{-8} seg para ^{57}Fe . En el caso de una sustancia paramagnética, estas fluctuaciones son muy rápidas, por lo que el promedio temporal del campo hiperfino en el período τ_L es nulo. Se observa entonces un espectro de tipo doblete o singlete, es decir, sin desdoblamiento magnético.

Cuando el tiempo de relajación τ es del mismo orden que τ_L , se observa un espectro de relajación en el que las líneas de absorción presentan ensanchamiento. Por esto, las posiciones de las líneas ya no quedan únicamente determinadas por los parámetros hiperfinos, sino que también dependen de ese τ .

Un caso particular de relajación es el superparamagnetismo. Esto sucede cuando las partículas magnéticas son tan pequeñas que consisten en monodominios magnéticos cuyo momento magnético total exhibe fluctuaciones térmicas. En este caso, el tiempo de relajación está dado por:

$$\tau = \tau_0^{KV/kT} \quad (1.13)$$

donde KV es la barrera de energía a superar para que cambie la dirección de la magnetización, K es la densidad de energía de anisotropía, V el volumen, k la constante de Boltzmann y T la temperatura absoluta. Queda claro que τ decrecerá cuando aumente la temperatura pero también cuando disminuya el volumen. En estas circunstancias un material parece ser paramagnético a temperaturas a las cuales normalmente se espera un comportamiento magnético. Al elevar la temperatura, la transición a un estado paramagnético para un sistema de pequeñas partículas sucederá antes de alcanzarse la temperatura de Néel o de Curie. En los sistemas reales, el volumen de la partícula por lo general presenta una distribución, de modo que se genera un rango de tiempos de relajación. Esto

significa que en los espectros de tales sistemas coexisten un doblete (o singulete) y un sexteto en un amplio rango de temperatura.

1.3.5 Difracción de Rayos X (DRX)

Los rayos X interactúan con la materia a través de los electrones que la forman. Cuando la radiación alcanza un electrón, éste se convierte en fuente de radiación electromagnética secundaria dispersada. Según la longitud de onda y las relaciones de fase de esta radiación dispersada, se dan distintos tipos de interacciones que dan lugar a diferentes procesos en el material, como por ejemplo refracción, absorción, fluorescencia, difracción, etc.

La difusión es la emisión coherente de la radiación recibida por el átomo: el átomo emite con la misma longitud de onda de la radiación incidente. La amplitud total difundida por el átomo será la suma de las amplitudes difundidas por cada electrón. Cuando el agregado de átomos está estructurado según una red periódica tridimensional, de forma que los átomos constituyen nodos de esta red, las relaciones geométricas precisas entre los átomos dan lugar a diferencias de fase muy particulares: los rayos X difundidos por cada punto de la red tienen una diferencia de fase definida entre sí, la cual puede ser destructiva o constructiva según las direcciones. Las direcciones constructivas corresponden a los haces difractados y están definidas por la ley de Bragg [53]:

$$\lambda = 2 d \sin\theta \quad (1.14)$$

Según la ley de Bragg, se producirá una difracción correspondiente a la difusión por un plano de la red al cumplirse la relación (1.14) 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.

Si se grafica la intensidad de los haces en función del ángulo 2θ , se obtiene el difractograma de la muestra. La intensidad de los picos difractados depende de cada estructura cristalina, del plano difractante y de la distribución en volumen de los granos en condiciones de difractar. Al comparar los espaciados cristalinos de la muestra incógnita con los de las bases de datos, se genera una lista de compuestos ordenados en base al grado de coincidencias en las posiciones y en sus intensidades relativas. El operador decide entonces, en base a los tres picos más intensos, cuáles son las fases que se presentan en la muestra.

Cada elemento o fase posee una estructura cristalina única. Por ejemplo, el Fe(0) presenta la señal de mayor intensidad asociada a la reflexión (110) ubicada a $2\theta = 44,9^\circ$ y en la magnetita (Fe_3O_4), la mayor intensidad está asociada a la reflexión (311) ubicada a $2\theta = 35,8^\circ$ [54].

1.3.6 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman nos permite obtener información molecular en tan sólo unos cuantos segundos, consiguiendo identificar el material por comparación con otros espectros conocidos. El análisis de materiales con esta técnica se fundamenta en la interpretación de la información contenida en un haz de luz dispersada por el material cuando éste es incidido con luz monocromática, es decir,

un láser. Aunque un porcentaje muy elevado es dispersado elásticamente, uno muy pequeño lo hace inelásticamente y sufriendo cambios en la frecuencia que son característicos de la estructura química del material y totalmente independiente de la frecuencia de la luz incidente. Este cambio o desplazamiento puede ocurrir de dos maneras (ver figura 1.8):

- Cuando el fotón cede energía a la molécula, la energía de la radiación dispersada es menor que la de la radiación incidente (dispersión Stokes)
- Cuando el fotón obtiene energía de la molécula se observa lo contrario (dispersión anti-Stokes).

El desplazamiento en la frecuencia corresponde a energías vibracionales, rotacionales o de transiciones electrónicas de la molécula (ν_{ib}). La dispersión de Raman comprende a una fracción muy pequeña de los fotones incididos (aproximadamente una millonésima parte).

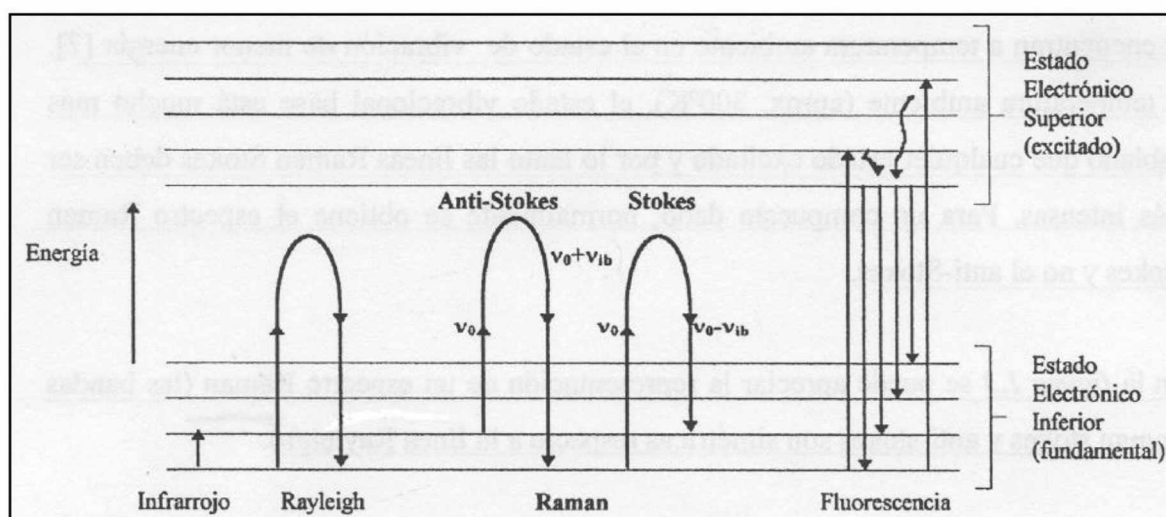


Figura 1.8. Diagrama energético en el que se muestran las transiciones entre estados energéticos para diferentes interacciones luz-materia. Las líneas horizontales representan distintos estados vibracionales [55].

La espectroscopía Raman es una técnica que se realiza directamente sobre el material, sin necesidad de prepararlo para la medida y sin que éste experimente ninguna modificación tanto permanente como temporal, es decir, se trata de una técnica no invasiva [56].

1.3.7 Espectroscopía XANES

La absorción de rayos X es una interacción inelástica radiación-materia que tiene lugar cuando el electrón de un átomo adquiere la energía de un fotón incidente, lo que promueve la transición hasta un estado desocupado en su banda de conducción o banda antienlazante. Esta interacción brinda información detallada sobre la composición química y la estructura local. Cuando un átomo que se encuentra unido en un plano es irradiado con rayos X, la absorción está regida por su coordinación

local, y aparece la estructura fina, que describe el desdoblamiento de las líneas espectrales de los átomos debido al espín electrónico y a correcciones de la ecuación de Schrödinger.

El fundamento de la espectroscopía de absorción de rayos X se basa en la representación del coeficiente de absorción frente a la energía de los fotones incidentes. El espectro se compone de dos regiones, que pueden observarse en la figura 1.9:

- Espectroscopía de absorción de rayos X cerca del borde (XANES, por sus siglas en inglés, *X-ray absorption near edge*), que se enfoca en la forma del borde de absorción, y es altamente sensible al estado de oxidación del átomo y su geometría de unión. Se limita a una medida precisa de un rango de aproximadamente 50 eV alrededor del borde de absorción.
- Estructura fina de absorción de rayos X extendida (EXAFS, por sus siglas en inglés, *extended X-ray absorption fine structure*), que se ocupa de los efectos de interferencia visibles en los espectros de absorción por encima del borde, y provee información detallada sobre distancia, número y tipo de vecinos del átomo absorbente.

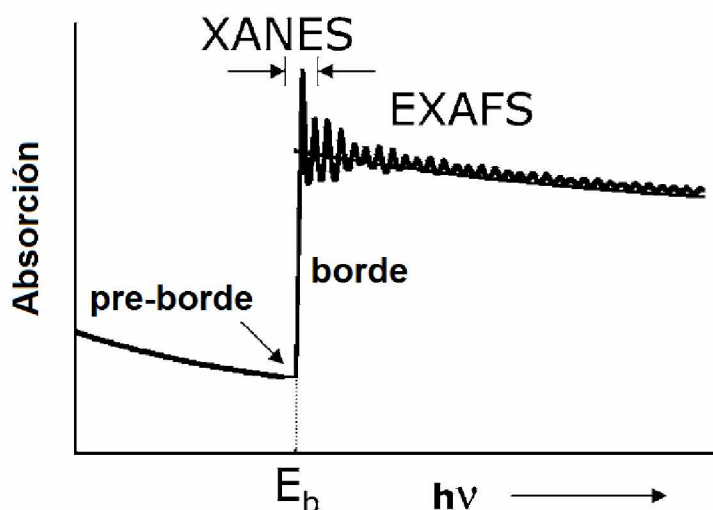


Figura 1.9. Regiones del espectro de absorción [57].

En teoría, describir un espectro XANES no es sencillo, pero puede interpretarse muy bien con la ayuda de espectros de referencia de compuestos conocidos, y construir combinaciones lineales de las referencias para ajustar el espectro de la muestra analizada, obteniéndose información cuantitativa sobre la composición. La posición del borde corresponde al límite de ionización y, por lo tanto, refleja el estado de oxidación del átomo [57].

1.3.8 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS, por sus siglas en inglés, *X-ray photoelectron spectroscopy*) se basa en el efecto fotoeléctrico, por el que un átomo absorbe un fotón de energía $h\nu$, expulsando luego un electrón (fotoelectrón) de energía de enlace (BE, *binding energy*) con energía cinética de valor al correspondiente para que se cumpla la ley de conservación de energía (ecuación 1.15):

$$E_k = h\nu - BE - \varphi \quad (1.15)$$

donde E_k es la energía cinética del fotoelectrón, h es la constante de Planck, ν es la frecuencia de la radiación de excitación, BE es la energía de enlace del electrón fotoemitido y φ es la función trabajo del espectrómetro.

Los experimentos se realizan bajo ultra alto vacío (10^{-9} Torr), a través del cual viajan los electrones fotoemitidos, que son colectados hacia un analizador semiesférico. El espectro de XPS representa la intensidad de fotoemisión en función de BE que depende de la capa atómica de la que procede el fotoelectrón y del átomo en que se encuentra dicha capa atómica.

La posición de la energía de enlace de un espectro de XPS depende del átomo del que se desprende cada fotoelectrón, siendo la estructura fina y la posición exacta del pico dependientes del estado de oxidación y del entorno químico del átomo en cuestión. La intensidad de fotoemisión depende de la probabilidad de escape de los fotoelectrones, que a su vez depende del camino libre medio inelástico de los electrones (distinto para cada elemento). El hecho de que el camino libre medio nunca supere los 10 nm, convierte a la técnica de XPS en una técnica de análisis superficial.

1.3.9 Área superficial – Isoterma de BET (Brunauer – Emmett – Teller)

El área superficial específica de un polvo se determina por adsorción física de un gas (generalmente N_2) en la superficie del sólido, calculando la cantidad de gas adsorbido correspondiente a una capa monomolecular en la superficie. La adsorción física resulta de fuerzas relativamente débiles (fuerzas Van der Waals) entre las moléculas de gas adsorbidas y el área superficial del adsorbente. La determinación se lleva a cabo usualmente a la temperatura del nitrógeno líquido (77 K a presión atmosférica).

La muestra se coloca en un tubo de vidrio para muestra, se enfría hasta la temperatura criogénica y se expone a nitrógeno gaseoso a una serie de presiones precisamente controladas. Con cada incremento de presión, el número de moléculas de nitrógeno en la superficie aumenta. Se mide la presión a la cual ocurre el equilibrio de adsorción y se aplica la ley universal de los gases para determinar la cantidad de moléculas de gas adsorbidas. A medida que la adsorción procede, los microporos se llenan antes que los macroporos y el espesor de la película de nitrógeno adsorbida aumenta. El proceso continúa hasta el punto de condensación del nitrógeno y luego ocurre la secuencia inversa de desorción. La sorción y desorción sistemática del nitrógeno provee información fundamental sobre las características de la superficie y el área superficial total [33].

La isoterma más usada para analizar la adsorción en multicapas se debe a S. Brunauer, P. Emmett y E. Teller denominada isoterma BET. Para su deducción se parte de las siguientes hipótesis [58]:

- Todos los centros de adsorción de la superficie se consideran equivalentes.
- La capacidad de adsorción de un centro no depende del grado de ocupación de los centros vecinos (no existe interacción entre vecinos).

- Sobre cada centro pueden adsorberse varias capas de moléculas, siendo el calor de adsorción para todas ellas equivalentes excepto para la primera (el grado de recubrimiento puede variar de 0 a infinito).

La isoterma de BET se expresa normalmente según la ecuación (1.16):

$$V_a = \frac{V_m \cdot C \cdot P/P_0}{\left(1 - \frac{P}{P_0}\right) \left[1 + (C - 1) \cdot P/P_0\right]} \quad (1.16)$$

donde P es la presión parcial de vapor del adsorbato gaseoso en equilibrio con la superficie a 77,4 K (punto de ebullición del nitrógeno líquido), P_0 es la presión saturada del adsorbato gaseoso, V_a es el volumen de gas adsorbido en condiciones normales de presión y temperatura (CNPT) [273,15 K y presión atmosférica ($1,013 \times 10^5$ Pa)], V_m es el volumen de gas adsorbido en CNPT para producir una monocapa aparente sobre la superficie de la muestra, y C es la constante adimensional empírica relacionada con la entalpía de adsorción del gas adsorbido en la muestra en polvo.

La isoterma de la ecuación (1.16) se linealiza, obteniéndose la ecuación (1.17):

$$\frac{1}{V_a \left(\frac{P_0}{P} - 1\right)} = \frac{C - 1}{V_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_0} + \frac{1}{V_m \cdot C} \quad (1.17)$$

Se grafica entonces $1/V_a \left(\frac{P_0}{P} - 1\right)$ versus P/P_0 . Los puntos obtenidos deben ajustarse a una línea

recta, usualmente para presiones relativas en el rango 0,05 a 0,3. Los datos se consideran aceptables si R^2 no es menor a 0,995. Del valor de V_m determinado así, se calcula el área superficial específica, en $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ a través de la siguiente ecuación:

$$S = \frac{V_m \cdot N \cdot a}{m \cdot V_g} \quad (1.18)$$

donde N es el número de Avogadro ($6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), a es el área efectiva ocupada por una molécula de adsorbato ($0,162 \text{ nm}^2$ para nitrógeno), m es la masa del polvo, y V_g es el volumen ocupado por 1 mol de gas adsorbato en CNPT (22400 mL).

1.3.10 Fluorescencia de rayos X por reflexión total (TXRF)

La técnica analítica de fluorescencia de rayos X (XRF) [59] se utiliza para la evaluación cuali-cuantitativa de la composición química en varios tipos de muestras. Esta técnica es no destructiva y permite el análisis de varios elementos simultáneamente, de modo rápido y con bajo costo.

La XRF consta de tres fases: excitación de los elementos en la muestra, dispersión de los rayos X característicos emitidos por la muestra y detección de esos rayos X.

En primer lugar, para producir rayos X característicos, es necesario expulsar electrones localizados en las capas más internas de los átomos, por ejemplo en la capa K, y para esto la energía mínima debe ser superior la energía de enlace del electrón en esa capa. Para una capa determinada dicha energía mínima es directamente proporcional al cuadrado del número atómico (Z) del elemento (figura 1.10).

Una vez que ocurrió la ionización, al ocuparse la vacancia por un electrón más externo, tiene lugar la emisión de rayos X, de energía característica, cuyo valor depende de la diferencia de la energía de enlace del electrón en los dos niveles cuánticos a través de la siguiente ecuación:

$$E_x = E_{n,i} - E_{n,f} \quad (1.19)$$

donde E_x es la energía del rayo X característico emitido, y $E_{n,i}$, $E_{n,f}$ son las energías del electrón en los niveles inicial y final, respectivamente. Puede inferirse, entonces, que la energía del rayo X también es directamente proporcional al cuadrado del número atómico Z del elemento excitado, cuando se considera el mismo salto cuántico.

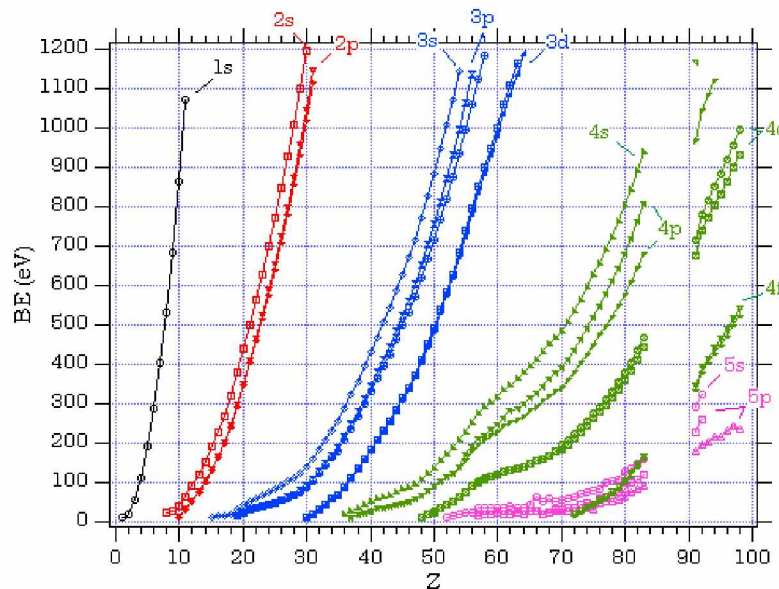


Figura 1.10. Energía de enlace (BE) en función del número atómico (Z) para las distintas capas electrónicas [60].

En algunos casos, los rayos X característicos sufren interacción con electrones más externos del propio átomo. De ese modo, y en lugar de emitir rayos X característicos se emiten electrones Auger. De esta forma, es posible definir el rendimiento de fluorescencia como el número de rayos X efectivamente emitidos en relación al número de vacancias producidas en una dada capa. En la figura 1.11 se representa el rendimiento de fluorescencia en función del número atómico: se puede observar que existe un bajo rendimiento de fluorescencia de la capa K para los elementos livianos (de número atómico menores a 20), de la capa L hasta los elementos de número atómico 60 y de la capa M para prácticamente para todos los elementos.

Los métodos de dispersión usados en la mayoría de los espectrómetros de rayos X pueden ser clasificados en dos categorías, según el tipo de detector que utilice: dispersión por longitud de onda (WDXRF, *wavelength dispersive X-ray fluorescence*) y dispersión de energía (EDXRF, *energy dispersive X-ray fluorescence*). En este último, los rayos X son seleccionados a través de los pulsos electrónicos producidos en un detector apropiado, siendo estos pulsos directamente proporcionales a las energías de los rayos X (y por lo tanto al número atómico).

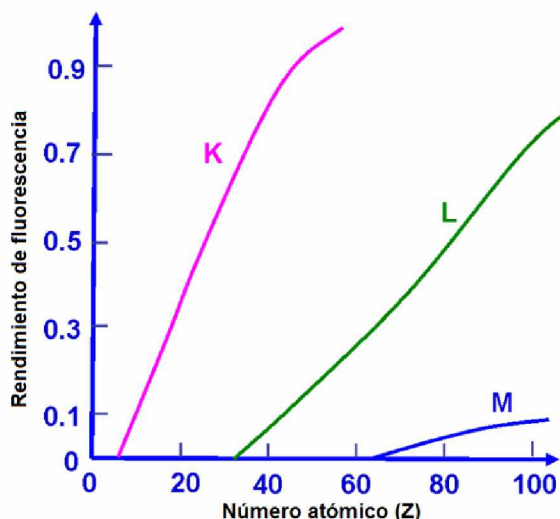


Figura 1.11. Rendimiento de fluorescencia en función del número atómico (Z) para las distintas capas electrónicas [61].

Una variante de la EDXRF, es la fluorescencia de rayos X por reflexión total (TXRF, *total X-ray reflection fluorescence*), que fue desarrollada en los últimos años, y se aplica exitosamente para el análisis de elementos trazas (en el rango de nanogramos o ppb) en muestras líquidas, en el orden de microlitros, y en materiales sólidos, precedida por digestión química y una dilución apropiada, en diversas aplicaciones.

En análisis cuantitativos, tanto EDXRF como WDXRF tienen la desventaja de requerir la corrección de efectos de la matriz, como absorción y refuerzo (*enhancement*) de los rayos X característicos, debido a las interacciones entre los elementos que componen la muestra. Estos efectos no ocurren en la TXRF, ya que se utilizan cantidades muy pequeñas de muestra (menores que 10 μL de muestras líquidas y evaporadas o menores que 10 μg de muestras sólidas) depositadas en un soporte formando un *film* delgado. De esta forma, la relación entre la intensidad de los rayos X y la concentración de los elementos presentes en las muestras se calcula mediante una regresión lineal simple.

El análisis por TXRF es una técnica EDXRF, pero con un arreglo de geometría especial (figura 1.12). El haz proveniente de la fuente 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. La muestra, depositada sobre el portamuestras, forma una capa delgada. A diferencia de la configuración convencional de XRF, donde existe la presencia de una contribución alta de fondo al espectro medido debida a la radiación *Bremsstrahlung* del tubo de rayos X (lo que provoca una baja señal con respecto al ruido), en la configuración especial de

TXRF el fondo espectral medido es menor, por lo que aumenta la proporción señal/ruido. El ángulo crítico para la reflexión total puede calcularse en función de la energía de los fotones, el número atómico y la masa atómica del reflector y la densidad.

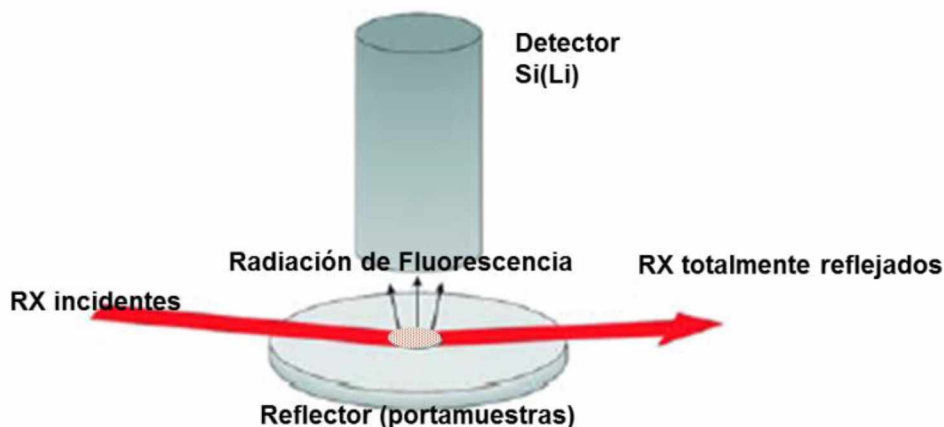


Figura 1.12. Arreglo geométrico del TXRF.

El arreglo experimental básico utiliza un tubo de rayos X convencional, que produce un haz policromático, el cual es colimado y deflectado por el primer reflector, alterando el espectro primario. Para la mayoría de las aplicaciones, un bloque de vidrio pulido de cuarzo es suficiente, actuando como un filtro para la remoción de fotones de alta energía del continuo *Bremsstrahlung* (*cut off*). Sólo el haz reflejado en este modificador de espectro tiene permitido incidir sobre el portamuestras bajo incidencia rasante a un ángulo menor que el que asegura la reflexión total de la mayor energía de excitación. La radiación X emergente desde la muestra se mide usando un detector dispersivo en energía, en estado sólido, usualmente un detector de Si(Li). Ya que las secciones transversales a la dispersión son mínimas a 90 grados, el detector se monta con su ventana de entrada paralela al plano del portamuestras, para obtener un espectro con el fondo de dispersión mínimo. La distancia a la muestra se reduce a alrededor de 1 mm para asegurar la detección de la radiación fluorescente sin un ángulo sólido grande. La señal medida se separa por amplitud (proporcional a la energía de los rayos X) en un analizador multicanal, obteniéndose un espectro dispersivo en energía. Las medidas pueden llevarse a cabo en aire ambiente, pero puede diseñarse una cámara de muestra más sofisticada para permitir medidas bajo vacío o corriente de He para reducir la atenuación de las emisiones de radiación características de baja energía en el aire.

Esta técnica está validada por CNEA para la cuantificación de uranio en agua, con un límite de detección de $3 \mu\text{g L}^{-1}$ de uranio. Presenta varias ventajas frente a otras técnicas como la de espectroscopía de plasma de acoplamiento inductivo (ICP, *inductively coupled plasma*): es más sencilla, utiliza muy poco volumen de muestra, es más rápida y menos costosa, ya que no utiliza gases ni enfriamiento del detector. Adicionalmente, el sistema Fe-U estudiado en este trabajo no presenta interferencias en la zona de interés del espectro.

OBJETIVOS DEL PRESENTE TRABAJO

El presente trabajo de tesis está orientado a la ciencia y tecnología de materiales, y su objetivo general es la síntesis y caracterización de nanomateriales de hierro y la evaluación de su eficiencia para la remoción de uranio hexavalente en fase acuosa.

Además del capítulo de introducción teórica, cuenta con dos capítulos referidos a los dos ejes principales de la Tesis:

- Capítulo II: Síntesis y caracterización de materiales nanoparticulados de hierro.
- Capítulo III: Remoción de U(VI) con nanopartículas de hierro.

Por último, se presenta un capítulo de conclusiones generales en el cual se resumen todos los resultados obtenidos a lo largo de la Tesis.

1.4 Referencias

- [1] L. Zavodská, E. Kosorinová, L. Scerbakova, J. Lesný, *Hungarian Elect. J. Sci.*, 2008, ISSN 1418-7108, 1-19.
- [2] M. F. Burriel, *Química Analítica Cualitativa*. Ed. Paraninfo, Madrid, 1992.
- [3] International Atomic Energy Agency, 1998-2014, IAEA, <www.iaea.org>, último acceso 03.12.2015
- [4] Seminario “Recursos de uranio y torio” dictado por L. López, Instituto Dan Beninson, 2015.
- [5] D. C. Seidel, *OIEA boletín*, 1981, **23**(2), 24-28.
- [6] Conuar, CNEA, <www.conuar.com>, último acceso 02.12.2015.
- [7] CNEA, PRAMU, Documento Marco Evaluación Ambiental, E490 v2, 2005.
- [8] A. Durakovic, Departamento de Medicina Nuclear, Facultad de Medicina de la Universidad Georgetown, Washington D.C., EE.UU. Boletín 161, 2005.
- [9] J. L. Domingo, *Reprod. Toxicol.*, 2001, **15**, 603-609.
- [10] H. G. Gorchev, G. Ozolins, *WHO Chronicle*, 2011, **38**(3), 104-108.

- [11] WISE Uranium Project, <www.wise-uranium.org>, ultimo acceso 01.12.2015.
- [12] Decreto Nro: 831/1993. Decreto Reglamentario de la Ley 24.051 sobre régimen de desechos peligrosos. Sancionada el 23/04/1993. Publicada en el Boletín Oficial del 03/05/1993. Secretaría de recursos hídricos de la República Argentina, 1991, http://www.medioambiente.gov.ar/mlegal/residuos/dec831/dec831_93.htm.
- [13] W. A. Abbasi, M. Streat, *Sep. Sci. Technol.*, 1994, **29**(9), 1217-1230.
- [14] A. Al-Suhybani, S. Al-Khowaiter, F. Abou Al-Nour, E. Hallaba, *Isot. Isot. Environ. Heal. Stud.*, 1983, **19**(3), 72-76.
- [15] T. Arnold, T. Zorn, G. Bernhard, H. Nitsche, *Chem. Geol.*, 1998, **151**(1-4), 129-141.
- [16] S. Doyurum Yusan, S. Akyil Erenturk, *Desalination*, 2011, **269**(1-3), 58-66.
- [17] S. Doyurum Yusan, S. Akyil Erenturk, *J. Hazard. Mater.*, 2008, **160**(2-3), 388-395.
- [18] T. Missana, M. García-Gutiérrez, C. Maffiotte, *J. Colloid Interface Sci.*, 2003, **260**(2), 291-301.
- [19] K. T. Finneran, R. T. Anderson, K. P. Nevin, D. R. Lovley, *Soil Sediment Contam. An Int. J.*, 2002, **11**(3), 339-357.
- [20] D. R. Lovley, E. J. P. Phillips, *Environ. Sci. Technol.*, 1992, **26**(11), 2228-2234.
- [21] E. Cardenas, W.-M. Wu, M. B. Leigh, J. Carley, S. Carroll, T. Gentry, J. Luo, D. Watson, B. Gu, M. Ginder-Vogel, P. K. Kitanidis, P. M. Jardine, J. Zhou, C. S. Criddle, T. L. Marsh, J. M. Tiedje, *Appl. Environ. Microbiol.*, 2008, **74**(12), 3718-3729.
- [22] L. C. Alves, U. Borgmann, D. G. Dixon, *Environ. Pollut.*, 2009, **157**(8-9), 2239-2247.
- [23] S. Barillet, C. Adam-Guillermin, O. Palluel, J.-M. Porcher, A. Devaux, *Environ. Pollut.*, 2011, **159**(2), 495-502.
- [24] D. M. O'Carroll, B. Sleep, M. Krol, H. Boparai, C. Kocur, *Adv. Water Resour.*, 2013, **51**, 104-122.
- [25] R. A. Crane, T. B. Scott, *J. Hazard. Mater.*, 2012, **211-212**, 112-125.
- [26] M. M. Scherer, B. A. Balko, P. G. Tratnyek., *ACS Symp. Ser.*, 1998, **715**, 301-322
- [27] A. Tavakoli, M. Sohrabi, A. Kargari, *Chem. Pap.*, 2007, **61**(3), 151-170.
- [28] B. I. Kharisov, H. V. Rasika Dias, O. V. Kharissova, V. Manuel Jiménez-Pérez, B. Olvera Pérez, B. Muñoz Flores, *RSC Advances*, 2012, **2**, 9325.

- [29] C.-J. Choi, X.-L. Dong, B.-K. Kim, *Mater. Trans.*, 2001, **42**, 2046-2049.
- [30] K. Elihn, F. Otten, M. Boman, H. Fissan, J.-O. Carlsson, *Nanostructured Mater.*, 1999, **12**(99), 79-82.
- [31] W. Zhang, *J. Nanoparticle Res.*, 2003, **5**, 323-332.
- [32] W. Zhang, C.-B. Wang, *Environ. Sci. Technol.*, 1997, **31**(7), 2154-2156.
- [33] Y.-P. Sun, X. Q. Li, J. Cao, W. Zhang, H. P. Wang, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2006, **120**, 47-56.
- [34] M. R. Jamei, M. R. Khosravi, B. Anvaripour, *Ultrasonics Sonochemistry*, 2014, **21**(1), 226-233.
- [35] C. Klinke, K. Kern, *Nanotechn.*, 2007, **18**, 215601.
- [36] Y. Lu, Z. Zhu, Z. Liu, *Carbon*, 2005, **43**(2), 369-374.
- [37] G. E. Hoag, J. B. Collins, J. L. Holcomb, J. R. Hoag, M. N. Nadagouda, R. S. Varma, *J. Mater. Chem.*, 2009, **19**, 8671-8677.
- [38] T. Fujii, K. Fujiwara, H. Yamana, H. Moriyama, *J. Alloys Compd.*, 2001, **323-324**, 859-863.
- [39] M. N. Nadagouda, A. B. Castle, R. C. Murdock, S. M. Hussain, R. S. Varma, *Green Chem.*, 2010, **12**(1), 114.
- [40] R. G. Chaudhuri, S. Paria, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 2373-2433.
- [41] T. B. Scott, M. Dickinson, R. A. Crane, O. Riba, G. M. Hughes, G. C. Allen, *J. Nanoparticle Res.*, 2010, **12**(5), 1765-1775.
- [42] L. B. Hoch, E. J. Mack, B. W. Hydutsky, J. M. Hershman, J. M. Skluzacek, T. E. Mallouk, *Environ. Sci. Technol.*, 2008, **42**(7), 2600-2605.
- [43] Y.-P. Sun, X. Q. Li, W. Zhang, H. P. Wang, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, 2007, **308**, 60-66.
- [44] F. He, D. Zhao, *Environ. Sci. Technol.*, 2007, **41**(17), 6216-6221.
- [45] M. Mohapatra, S. Anand, *Int. J. Eng. Sci. Technol.*, 2010, **2**(8), 127-146.
- [46] H. J. Shipley, K. E. Engates and A. M. Guettner, *J. Nanopart. Res.*, 2010, **13**(6), 2387-2397.
- [47] H. Iida, K. Takayanagi, T. Nakanishi, T. Osaka, *J. Colloid Interface Sci.*, 2007, **314**(1), 274-280.

- [48] A. Khodabakhshi, M. M. Amin, M. Mozaffari, *J. Enviromental Heal. Sci. Eng.*, 2011, **8**(3), 189-200.
- [49] Y. Liu, H. Choi, D. Dionysiou, G. V. Lowry, *Chem. Mater.*, 2005, **17**(21), 5315-5322.
- [50] S. L. Bandemer, P. J. Schaible, *Ind. Eng. Chem.*, 1944, **16**, 317-319.
- [51] M. Ipohorski, Microscopía electrónica de láminas delgadas. IT 41/95.
- [52] Fundamentos de la Espectroscopía Mössbauer, Instituto Sabato. Curso dictado por la Dra. C. Ramos, 2015.
- [53] N. Míngolo, M. Ortiz: Caracterización de Recubrimientos y Superficies por Difracción de Rayos X; Noveno Curso Latinoamericano de Procesamiento de Materiales por Plasma. CNEA-JICA, Bs. As., 2006, 253-262.
- [54] J. D. Hermida, Cristalografía y difracción. IT 58/96.
- [55] O. Sala, en *Fundamentos Da Espectroscopia Raman E No Infravermelho*, Ed. Unesp, São Paulo, 1998, 10-34.
- [56] J. A. Hernández Trigo, “Teoria i experimentació en espectroscòpia Raman modular amb fibra òptica aplicada a l'anàlisi de pigments”, Universitat Politècnica de Catalunya, 2011.
- [57] J. W. Niemantsverdriet., *Spectroscopy in Catalysis: An Introduction*, 3ra Ed., 2007, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
- [58] Apunte química física avanzada universidad de valencia. Tema 7. Superficies sólidas: adsorción y catálisis heterogénea. Departamento de Química Física Universitat de València.
- [59] Fluorescencia de rayos X por reflexión total, apuntes de curso dictado por la Lic. G. Custo, 2015.
- [60] Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder and G.E. Muilenberg (Ed.) (Perkin-Elmer Corp., Flying Cloud, MN, 1979).
- [61] Y. Liao, 2007, *Practical Electron Microscopy and Database*, 2da edición, libro online, <www.globalsino.com>, último acceso: 20.10.15.

Capítulo 2

Síntesis y caracterización de materiales nanoparticulados de hierro

Resumen

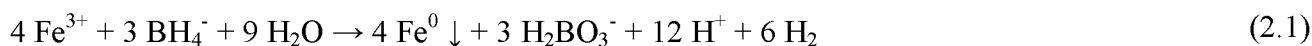
Se describe la síntesis de nanopartículas de hierro cerovalente (nZVI) realizada en el laboratorio por reducción de una sal de Fe(III) mediante borohidruro de sodio en atmósfera anóxica. Se probaron dos dispositivos experimentales diferentes, el primero formado por tres módulos acoplados, con el reactor principal consistente en un balón con tapón de goma por el que se insertaban los reactivos, agitado de manera orbital, y el segundo, formado por un único módulo y cuyo reactor principal era una celda encamisada con tapa de PTFE y agitación mecánica, que permitió simplificar el diseño. Utilizando el primer método se obtuvieron nanopartículas con más de un 90% de Fe(0) cristalino, mientras que con el segundo se obtuvieron nanopartículas con 70% de Fe(0) amorfo. Posteriormente, las nanopartículas se analizaron para conocer sus propiedades estructurales y composicionales mediante microscopía de transmisión electrónica (TEM), difracción de rayos X (DRX), porosimetría, espectroscopías Raman, XANES y Mössbauer. Adicionalmente, se caracterizaron nanopartículas comerciales utilizadas en el capítulo siguiente para los experimentos de remoción.

2.1. Síntesis de hierro cerovalente nanoparticulado

2.1.1. Introducción

En este trabajo se utilizó el método del borohidruro de sodio [1] para la síntesis de nZVI. La ventaja clave de este método es su simplicidad, pudiéndose realizar de forma segura en la mayoría de los laboratorios químicos con reactivos químicos accesibles.

La reacción involucrada es la siguiente:



La reacción de síntesis se acelera agregando exceso de borohidruro, lo cual asegura, al mismo tiempo, un crecimiento uniforme de los cristales de hierro [2].

Parámetros experimentales como pH, concentración de reactivos, velocidad de agitación, velocidad de titulación, tiempo de reacción y temperatura externa ($23 \pm 0,5$ °C) pueden influenciar la composición y las propiedades de superficie de las partículas de hierro producidas y, por lo tanto, necesitan ser mantenidos constantes en los experimentos para producir materiales reproducibles [3].

2.1.2. Desarrollo experimental

2.1.2.1. Materiales y reactivos

Los reactivos empleados para la síntesis fueron los siguientes:

- $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ p.a. ($> 97\%$) provisto por Biopack
- NaBH_4 para síntesis ($\geq 98,0\%$) provisto por Merck
- NaOH p.a. ($\geq 97,0\%$) provisto por Biopack
- Etanol absoluto p.a. ($\geq 99,5\%$) provisto por Biopack
- En todos los experimentos se utilizó agua Milli-Q (resistividad = $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$), obtenida con un equipo purificador de agua OSMOION (APEMA S.R.L.)
- El gas N_2 (pureza 5.0 y 4.8) fue provisto por Linde
- Carbón activado p.a. ($> 99\%$) provisto por Biopack

Para las determinaciones de Fe(0) , Fe(II) y Fe(total) se usaron los siguientes reactivos:

- H_2SO_4 p.a. (A.C.S.) (95,0 - 98,0%) provisto por Biopack
- o-fenantrolina ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) espectrofotométrica provista por Mallinckrodt
- Hidroquinona para síntesis ($\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 > 99\%$) provista por Merck

Los equipos y materiales utilizados en la síntesis fueron los siguientes:

- Agitador orbital (Vicking M23)
- Agitador magnético (Decalab)
- Agitador de paleta (Thorbell)
- Soporte para filtros de policarbonato (Sartorius)
- Balanza (Shimadzu)
- Celda encamisada de vidrio Pyrex[®] de 150 mm de largo, 60 mm de diámetro interno y 424 mL de capacidad, cerrado a la atmósfera por una tapa de PTFE
- Balón de vidrio Pyrex[®] de 250 mL de capacidad
- Jeringa de 20 mL
- Membrana nylon 0,22 μm (Osmonics)
- Evaporador rotatorio (Heidolph)
- Bomba de vacío (Vacuubrand CVC 3000)
- Termostato (Polyscience)

- Reactor de vidrio Pyrex[®] encamisado con robinete
- Medidor de flujo de 0,1 a 0,5 L min⁻¹ VISI-FLOAT (Dwyer)

Otros equipos utilizados en mediciones analíticas se detallan en las secciones correspondientes.

2.1.2.2. Dispositivos experimentales para la síntesis

Para la síntesis de nZVI, se emplearon dos soluciones. La primera contiene Fe(III) 48 mM, y se prepara disolviendo 1,30 g de FeCl₃·6H₂O en 100 mL de etanol al 40%. La segunda contiene NaBH₄ 0,85 M, también en etanol 40%.

2.1.2.2.1. *Primer dispositivo experimental*

La primera síntesis se llevó a cabo en un dispositivo que contó con tres módulos conectados entre sí, como se detalla a continuación (figura 2.1):

- Módulo A, **balón de reacción**: en el interior de un balón de vidrio Pyrex[®] de 250 mL de capacidad, provisto de tapón de goma se colocó la solución de Fe(III); mediante el empleo de una de las mangueras inserta en el tapón del balón, se agregó la solución de borohidruro gota a gota. Otra de las mangueras se empleó para burbujear N₂, y la tercera, según el caso, permitía el egreso de los gases producidos o la salida de la suspensión obtenida (por efecto sifón). El balón de reacción se mantuvo bajo agitación orbital durante todo el desarrollo de la reacción (figura 2.1a).
- Módulo B, **celda de purga**: se emplea para generar un sistema anóxico para el etanol empleado en las síntesis a partir del burbujeo de N₂. Consiste en una celda de vidrio de 400 mL de capacidad con una tapa de PTFE. De este modo, se permite el ingreso de N₂ a través de un tubo de vidrio con una frita del mismo material en el extremo y el egreso del mismo con los restos de O₂ purgados. Un orificio adicional de la tapa se conectó a una jeringa que funcionaba como válvula de alivio en caso de exceso de presión. Una vez purgado, el etanol se extrajo de la celda mediante efecto sifón para su uso posterior en el módulo A o en el módulo C. El contenido de la celda se mantuvo agitado mediante el uso de un agitador magnético (figura 2.1b).
- Módulo C, **filtro**: consiste en un soporte para filtros de policarbonato, en el cual se colocó una membrana de nylon de 0,22 μm (figura 2.1c). El filtro se empleó para lavar y resuspender las nanopartículas sintetizadas con el alcohol proveniente del módulo B. El sistema se conectó a la línea de vacío como se indica en el esquema.

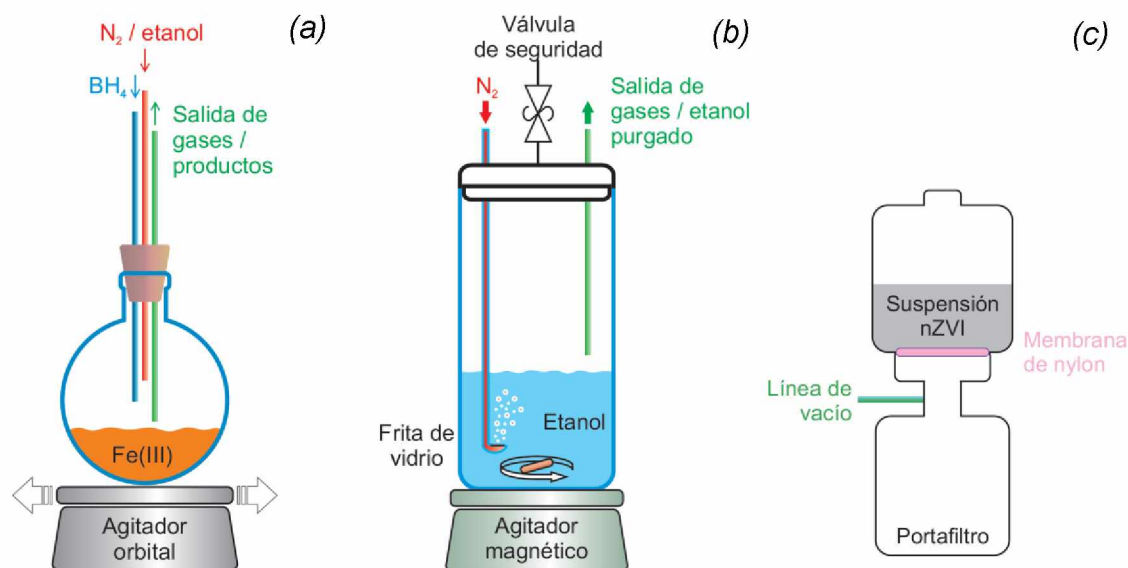


Figura 2.1. Primer dispositivo experimental. (a) Módulo A: balón de reacción de vidrio que contiene la solución de Fe(III) , colocado sobre agitador orbital. (b) Módulo B: celda de vidrio con tapa de teflón para purgar el etanol, colocada sobre un agitador magnético. El N_2 ingresa por un tubo que termina en una frita de vidrio para obtener burbujas más pequeñas. (c) Módulo C: filtro conectado a la línea de vacío donde se lavan, filtran y resuspenden las nanopartículas sintetizadas.

2.1.2.2. Segundo dispositivo experimental

El primer dispositivo, si bien permite realizar la síntesis con muy buenos resultados, requiere muchos pasos previos de preparación, lo que extiende el tiempo empleado en cada experimento. Por ello, se diseñó un segundo dispositivo con la intención de simplificar el procedimiento, y establecer un método más reproducible y con menos control del usuario. El nuevo dispositivo consistió en un único módulo acoplado al módulo C anterior, para el filtrado. El reactor principal era de vidrio Pyrex con camisa y tapa de politetrafluoroetileno (PTFE), agitado mecánicamente mediante un agitador de paletas y en el que se burbujeó N_2 por el fondo para mantener las condiciones anóxicas (figura 2.2). La adición controlada del borohidruro se realizó mediante el empleo de una bureta. La terminación cónica del reactor permite que, una vez finalizada la síntesis, las nanopartículas caigan por gravedad al abrir el robinete inferior, directamente al filtro, sin pérdida de material en el interior de las mangueras, como en el caso del primer dispositivo experimental.

Una ventaja adicional de este arreglo es el uso de un reactor encamisado, que permite controlar la temperatura mediante un recirculador con termostato, variable del proceso que es necesario explorar.

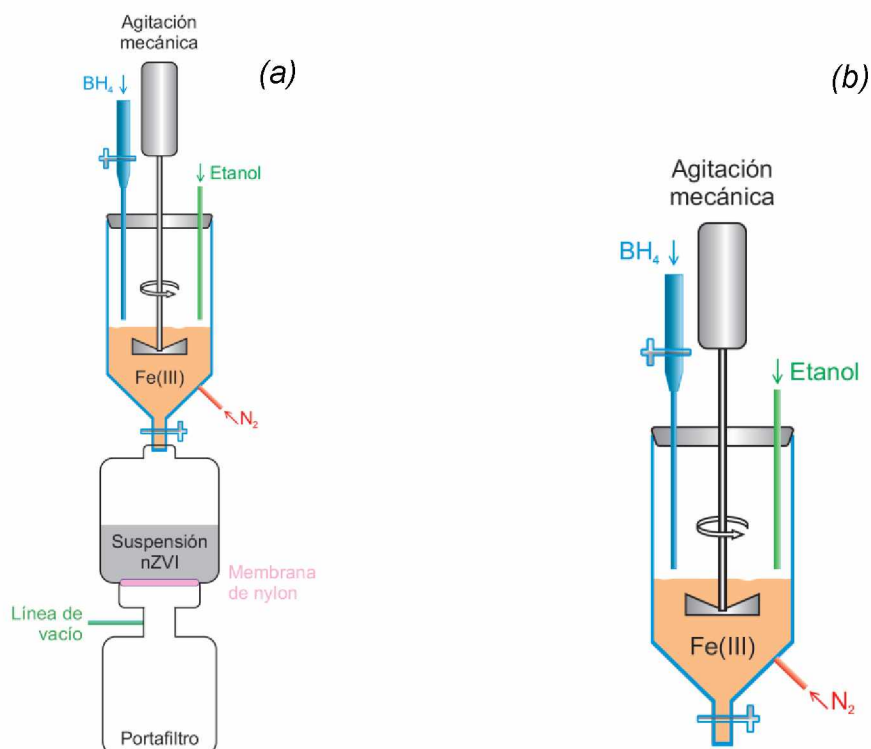


Figura 2.2. Segundo dispositivo experimental. (a) Dispositivo completo incluyendo reactor y filtro (módulo C del dispositivo anterior); (b) detalle del reactor con agitación mecánica, burbujeo de N_2 y goteo de borohidruro desde una bureta.

2.1.2.3. Procedimiento experimental de síntesis

2.1.2.3.1. Primera síntesis (nZVI-S1)

Para la síntesis de nZVI utilizando el primer dispositivo (nZVI-S1), se colocó inicialmente el etanol 40% a utilizar (preparado a partir de etanol absoluto) en el módulo B, se purgó con N_2 y se mantuvo en el mismo en condiciones anóxicas hasta el momento de usar, sin remover la tapa en ningún momento. La manguera que permite la salida de los gases en el módulo B se conectó al módulo A para trasvasar el etanol por efecto sifón. A continuación, se pesaron 1,30 g de $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, que se introdujeron en el módulo A, disolviéndose la sal con 100 mL de etanol 40%, agregados directamente desde el módulo B. La solución de sal de Fe se purgó en el módulo A con N_2 (caudal de $0,4 \text{ L min}^{-1}$) durante 4 minutos. A continuación, se inyectaron gota a gota 20 mL de solución de BH_4^- 0,85 M durante 30 min aproximadamente, empleando una jeringa conectada a la manguera de entrada al reactor, y agitando continuamente con el agitador orbital a 200 rpm. La relación molar $BH_4^-:Fe$ en el reactor resultó igual a 3,5. El H_2 progresivamente formado fue desplazado por una corriente continua de N_2 menor a $0,1 \text{ L min}^{-1}$. La formación de hierro cerovalente se evidenció por el paso del color de la solución de anaranjado a negro, característico de la suspensión de nanopartículas de hierro. Se continuó la agitación por unos minutos más para asegurar la reducción completa del hierro. La suspensión fue filtrada y lavada 3 veces con etanol 40% en el módulo C. Una vez separado el precipitado, se resuspendieron las nanopartículas empleando etanol absoluto, que también fue previamente purgado con N_2 . Por último, se secaron en un evaporador rotatorio, con un vacío de 100

mbar y una temperatura de 37 °C. Las nanopartículas secas se pasaron a un frasco al que se le purgó el espacio superior libre con nitrógeno, y se almacenaron en la heladera hasta su uso.

2.1.2.3.2. *Segunda síntesis (nZVI-S2)*

Para la síntesis de nZVI utilizando el segundo dispositivo (nZVI-S2), se siguieron los mismos pasos básicos, pero modificando el procedimiento de tal forma que el tiempo empleado en la preparación de los reactivos fuera mínimo en comparación con el tiempo de síntesis propiamente dicho. En este sentido, se colocaron en el reactor 10 mL de solución concentrada de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,48 M en etanol 40%, y se agregaron 90 mL más de etanol 40% bajo burbujeo de N_2 a un caudal mayor ($0,5 \text{ L min}^{-1}$), para evitar el reflujo del contenido del reactor. Se agitó el reactor mecánicamente. El etanol había sido previamente purgado con N_2 en otro recipiente bajo agitación magnética. A continuación, se agregaron 20 mL de la solución de borohidruro 0,85 M en etanol 40% (también previamente purgado) desde la bureta durante 40 minutos, controlando la velocidad de goteo. La relación molar $\text{BH}_4^-:\text{Fe}$ en el reactor resultó igual a 3,5. En este caso, también se observó el cambio de color que indica el pasaje de la solución de Fe(III) a la suspensión de Fe(0). Se continuó agitando por 20 minutos más para asegurar la reducción completa del hierro. La suspensión obtenida se pasó al filtro por gravedad, lavando el reactor varias veces con pequeños volúmenes de etanol diluido a través del orificio de la tapa (ver figura 2.2). La suspensión se filtró empleando vacío. Las nanopartículas sintetizadas se resuspendieron en etanol absoluto previamente purgado, que luego se eliminó utilizando un evaporador rotatorio, con un vacío de 100 mbar y una temperatura de 37 °C. Las nanopartículas secas se pasaron a un frasco al que se le purgó el espacio superior libre con nitrógeno y se almacenaron en la heladera hasta su uso.

2.1.3. nZVI soportado en carbón activado (nZVI-S2C)

El procedimiento de síntesis fue similar al de la segunda síntesis anterior (sección 2.1.1.2.4) con la diferencia de que una vez agregada la solución de Fe(III) al reactor, se le adicionaron 0,016 g de carbón activado, y se agitó para homogeneizar durante 5 minutos. El resto de la síntesis se realizó de la forma anteriormente descrita.

2.2. Caracterización de las nanopartículas

2.2.1. Determinación de Fe(0) por desplazamiento de H_2

Según se detalló en la sección 1.3.1, para la determinación del contenido de Fe(0) en las nanopartículas, se necesita medir el volumen de gas producido por reacción y disgregación de las nanopartículas de hierro con ácido sulfúrico. Para ello, se utilizó el dispositivo de la figura 2.3, que consiste en un balón de vidrio Pyrex® de 90 mL de capacidad, cerrado por un tapón de vidrio con esmeril, y que posee una salida lateral de dos vías cerrada mediante un robinete que permite o bien abrir una de las dos salidas, o bien mantener ambas cerradas. El balón de reacción se conectó a través de una de esas dos salidas a un manómetro en U de vidrio de dos ramas abiertas, lleno de agua. Se

colocó el balón sobre un agitador orbital, se agregaron 50 mL de una solución de H_2SO_4 0,5 N, y se purgó con un caudal de $0,1 \text{ L min}^{-1}$ de N_2 . A continuación, se agregó muy rápidamente una cantidad pesada de nanopartículas en polvo al balón; en el caso de las nanopartículas en suspensión, se agregó un volumen determinado de esta suspensión al balón. El balón de reacción se tapó, se conectó al manómetro y se agitó durante 15 min a 200 rpm. Al finalizar, se registró el volumen de líquido desplazado en el manómetro por el H_2 formado.

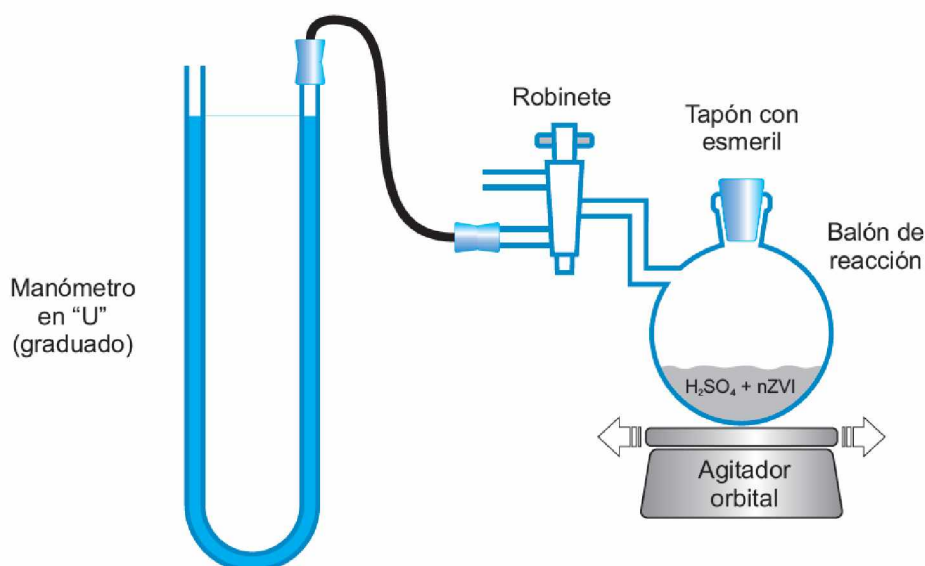


Figura 2.3. Dispositivo empleado para determinar el contenido de Fe(0) en las nanopartículas por desplazamiento de H_2 . Balón de reacción con tapón de vidrio, con salida lateral provista de robinete, colocado sobre un agitador orbital, conectado a un manómetro en “U”.

2.2.2. Determinación de Fe(II) y Fe(total)

Una vez realizada la digestión ácida de las nanopartículas, descrita en la sección anterior, queda una solución de hierro en ácido sulfúrico, principalmente como Fe(II), como producto de la determinación de Fe(0). Para determinar la concentración de Fe(II), se colocó en un matraz de 10 mL la cantidad necesaria de muestra de la solución ácida obtenida del paso anterior, y se le agregaron 0,4 mL de solución de *o*-fenantrolina 0,25% m/v. Se llevó a volumen, y se midió la absorbancia a 508 nm a los 10 minutos, en un espectrofotómetro UV-Vis Hewlett Packard Agilent 8453. Para calcular la concentración de Fe(total), a la muestra se le agregaron primero 0,2 mL de una solución de hidroquinona 1% m/v, luego la solución de *o*-fenantrolina y se siguió el mismo procedimiento.

2.2.3. Microscopio electrónico de transmisión

Las imágenes de las distintas nanopartículas de hierro se obtuvieron en un microscopio de transmisión Philips CM 200 operado a 160 kV. Las muestras fueron suspendidas en etanol y la suspensión se sembró en una grilla de cobre para microscopio electrónico Formvar/carbón 300 mesh.

2.2.4. Espectroscopía Mössbauer

Los espectros Mössbauer¹ de las muestras de nanopartículas se obtuvieron a temperatura ambiente usando un espectrómetro convencional de aceleración constante, con una fuente de ⁵⁷Co/Rh. Las mediciones fueron efectuadas en geometría de transmisión. Las medidas se registraron a 10 mm s⁻¹ y luego se ajustaron usando el programa Normos, desarrollado por Brand [4].

2.2.5. Difracción de Rayos X (DRX)

Para el análisis de los materiales por DRX², la toma de datos fue hecha en un equipo Empirean de PanAnalytical con detector Pixcel 3D, usando radiación de Cu-K α ($\lambda = 1,542 \text{ \AA}$), con 2θ variando entre 10 y 100°, con paso de 0,026° y 24 segundos de conteo por paso.

2.2.6. Espectroscopía Raman

Los espectros Raman³ de las muestras fueron obtenidos en un sistema Raman LabRAM HR (Horiba Jobin Yvon), equipado con dos rejillas monocromadoras y un dispositivo detector de cargas acopladas. La resolución espectral fue de 1,5 cm⁻¹ obtenida mediante el empleo de una red de difracción de 1800 líneas mm⁻¹ y una ranura confocal de 100 μm . El espectrógrafo está acoplado a un microscopio de imagen con magnificaciones 10 $\times$, 50 $\times$ y 100 $\times$. Como fuente de excitación se usó la línea a 632,8 nm del láser He-Ne. Se realizaron varias medidas, ajustando la fluencia del láser para asegurar el mínimo calentamiento producido por el láser y que éste no alterara la muestra provocando un cambio de fase. Las mediciones fueron tomadas en geometría de retroceso, con aumento 50 $\times$. El tiempo de adquisición fue 180 segundos y 4 acumulaciones.

2.2.7. Espectroscopía XANES

Los análisis por espectroscopía de rayos X en el borde de absorción⁴ de las muestras se llevaron a cabo empleando un espectrómetro XRay Looper *in house* de la marca Rigaku Ltd. Se prepararon pastillas del material en polvo mediante el empleo de una prensa hidráulica. Previamente el material fue molido en un mortero para homogeneizar y reducir el tamaño. Los espectros XANES en el borde K del Fe ($E_0 = 7112 \text{ eV}$) se midieron a temperatura ambiente en el modo de detección por transmisión.

¹ Los estudios de espectroscopía Mössbauer fueron llevados a cabo bajo la supervisión de la Dra. Cinthia Ramos de la Gerencia de Investigación y Aplicaciones de CNEA.

² 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.

³ Los estudios de espectroscopía Raman fueron llevados a cabo bajo la supervisión de la Dra. Beatriz Halac de la Gerencia de Investigación y Aplicaciones de CNEA.

⁴ Los estudios de espectroscopía XANES fueron llevados a cabo bajo la supervisión de los Dres. Martín Mizrahi y Félix Requejo del Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas, Universidad Nacional de La Plata.

La radiación proveniente de un tubo de rayos X con ánodo fijo de W refrigerado por agua fue colimada por una rendija de salida del tubo de apertura de 0,1 mm, para luego hacer incidir el haz sobre un cristal monocromador de Si (400). La alta tensión del tubo fue ajustada a 14 kV y la corriente en el tubo a 50 mA. La radiación monocromática incide sobre un primer detector, que consiste en una cámara de ionización llena con Ar; luego incide sobre la muestra, atravesándola, y la cantidad de fotones emergentes de la muestra son registrados en un segundo detector de estado sólido (centellador). Este proceso se realizó para valores de energía del haz incidente que fueron desde 7030 eV hasta 7200 eV con un paso reducido de 0,6 eV en la región en torno al borde de absorción.

Los datos se procesaron usando el algoritmo de remoción de fondo AUTOBK (ATHENA) [5]. Los espectros fueron normalizados pre- y post-borde para obtener un aumento de borde unitario (igual a 1) para facilitar las comparaciones entre distintas muestras. Luego los espectros se alinearon usando las referencias metálicas correspondientes, medidas bajo las mismas condiciones que las usadas para las muestras.

2.2.8. Área superficial – Isoterma de BET (Brunauer – Emmett – Teller)

El área superficial específica de las nanopartículas se determinó mediante el método BET. En este trabajo se utilizó un analizador de área superficial Micromeritics ASAP® 2420 (Micromeritics Instrument Corp., Norcross, GA). Las muestras fueron degasadas a 90 °C por 1 h y luego a 150 °C por 1 h. La temperatura de análisis fue -195,8 °C (77 K).

2.3. Resultados

2.3.1. Caracterización de nZVI comercial (nZVI-N25, NANO IRON s.r.o.)

Las nanopartículas de hierro cerovalente comerciales fueron provistas por NANO IRON s.r.o. De acuerdo a la hoja de especificación del producto [6], la cantidad de Fe(0) presente en las nanopartículas es 80 - 90% en masa (obtenido por desplazamiento de H₂), con una distribución de tamaño de partícula estrecha de 20 a 100 nm, y un tamaño de partícula promedio de 50 nm. El material se provee en forma de suspensión en agua con una cantidad de material equivalente a 242 g Fe(total) L⁻¹.

2.3.1.1. Análisis por Mössbauer – nZVI-N25

El material comercial se analizó previamente en el grupo, empleando la técnica Mössbauer a temperatura ambiente [7]. El espectro obtenido puede observarse en la figura 2.4a, con su respectivo ajuste. En la figura 2.4b se muestra el espectro Mössbauer provisto por el fabricante [6].

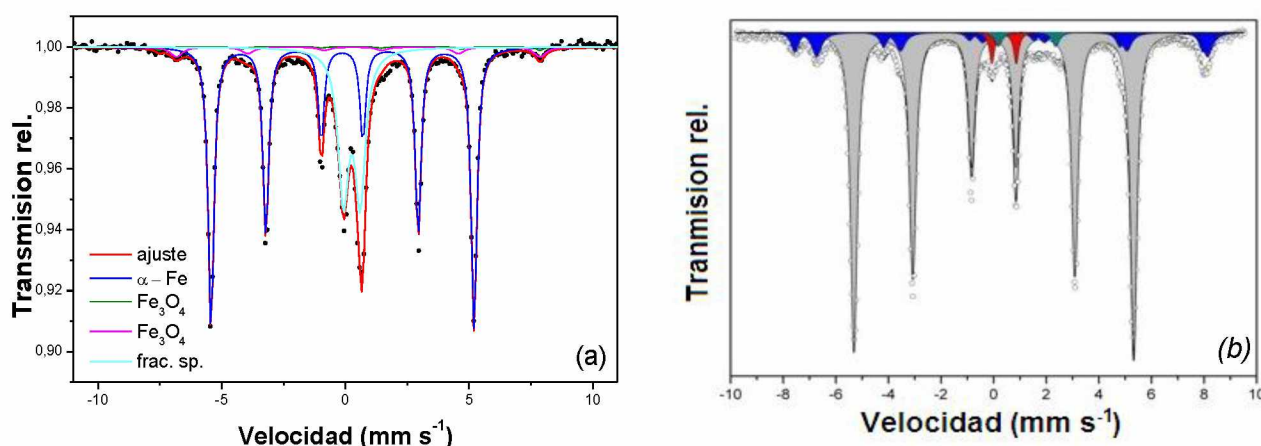


Figura 2.4. (a) Espectro Mössbauer de nZVI-N25 a temperatura ambiente. Los puntos corresponden a la adquisición de datos por parte del equipo. En rojo se observa la envolvente de la curva de ajuste, en azul el espectro correspondiente a Fe(0), en verde y rosa el espectro de magnetita no estequiométrica (sitios octaédricos y tetraédricos, respectivamente) y en celeste el espectro de la fracción de óxidos superparamagnéticos (sp.) [7]; (b) espectro Mössbauer de nZVI-N25 provisto por NANO IRON s.r.o. [6].

El ajuste del espectro Mössbauer permitió distinguir cuatro componentes: un sexteto característico de Fe(0), dos componentes magnéticas correspondientes a sitios de Fe tetraédricos y octaédricos en magnetita no estequiométrica y un doblete cuadrupolar de tipo Fe³⁺. Este último indicaría la presencia de un óxido férrico en estado superparamagnético (sp.), presumiblemente Fe₃O₄ y/o γ -Fe₂O₃. Como se expuso en la sección 1.2.1, el óxido se forma debido a la pasivación del Fe metálico y forma una capa con una distribución de distintas fases.

La información obtenida sobre las áreas correspondientes a cada subespectro permitió hallar la abundancia relativa de las fases presentes. Se calculó que del hierro total presente, un 68% corresponde a Fe(0), 13% a Fe₃O₄ no estequiométrica (suma de sitios octaédricos y tetraédricos) y un 19% a la fracción sp. [7].

En cuanto al espectro brindado por el fabricante (figura 2.4b), se diferencia del obtenido en el grupo principalmente en que presenta menor cantidad de fracción sp. Esto podría explicarse por un envejecimiento de la nanopartícula desde el momento en que el fabricante la analiza hasta que se realiza el análisis en el laboratorio.

Las cantidades de Fe(0) obtenidas por desplazamiento de H₂ y por Mössbauer no son comparables, porque la primera técnica da un porcentaje en masa calculado estequiométricamente a partir de las concentraciones de Fe(0) y Fe(total) (sección 2.2.2), mientras que la segunda da un resultado obtenido por cálculos del área de los espectros, expresado como abundancia relativa de fase respecto del total de hierro observado.

2.3.1.2. Análisis por difracción de Rayos X – nZVI-N25

Este análisis por DRX de las nanopartículas nZVI-N25 había ya sido realizado en trabajos anteriores por el grupo de investigación [8]. Los resultados, junto al difractograma provisto por NANO IRON s.r.o. [6] pueden observarse en las figuras 2.5a y 2.5b, respectivamente. En ambos casos, se evidencian los picos característicos del Fe(0) y, en la figura 2.5b, picos que podría atribuirse tanto a magnetita como a maghemita. Esta técnica no permite la diferenciación de ambos óxidos ya que tienen parámetros de red casi idénticos, y los mismos planos que difractan, obteniéndose los mismos picos para ambos compuestos. Cabe destacar que los espectros de la figura 2.5b fueron obtenidos empleando una fuente de Co-K α , cuya longitud de onda es 1,790 Å, a diferencia de los espectros de la figura 2.5a, que fueron obtenidos empleando una fuente de Cu-K α (por ello, los valores de 2 θ para cada pico son diferentes):

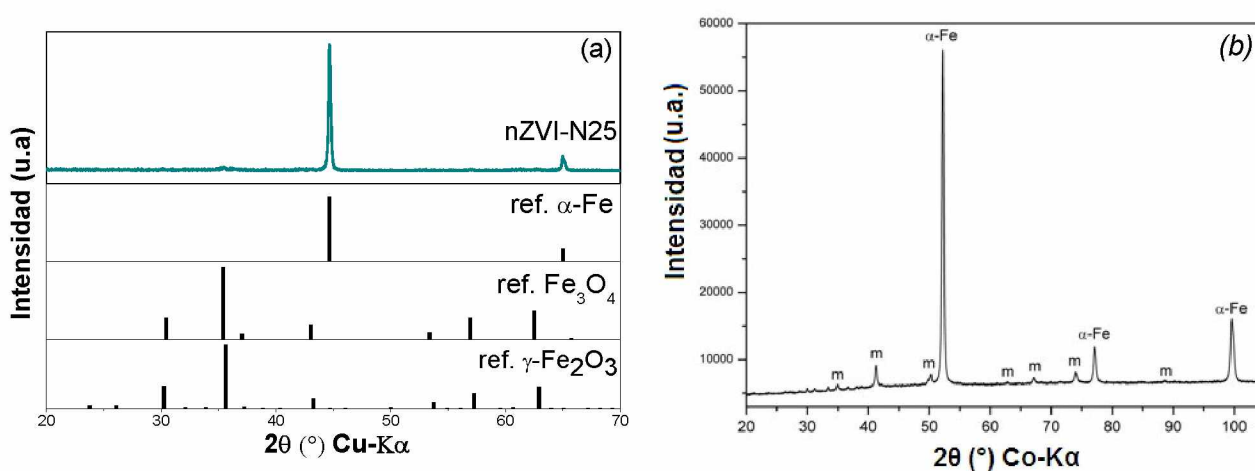


Figura 2.5. (a) Difractograma de nZVI-N25. También se muestran los picos de referencia de α -Fe, magnetita y maghemita [8]; (b) difractograma de nZVI-N25 provista por el fabricante (m: magnetita o maghemita) [6].

2.3.1.3. Análisis por espectroscopía Raman – nZVI-N25

En la figura 2.6 se muestra el espectro Raman de las nanopartículas analizadas junto a los espectros referencia de magnetita y hematita [9], evidenciándose la presencia de ambas fases en la muestra. Si bien análisis previos realizados en el grupo no mostraban la presencia de hematita (descartándose incluso su presencia por espectroscopía Mössbauer [8]), los resultados de este trabajo identifican hematita como fase constituyente de las nanopartículas.

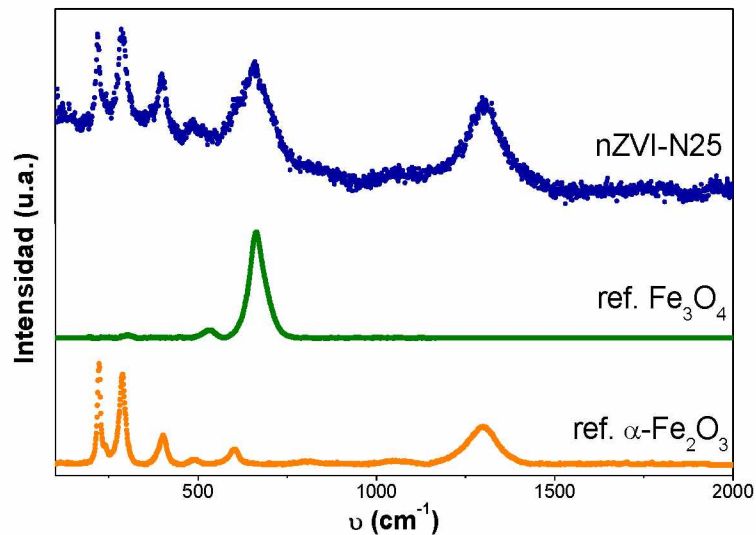


Figura 2.6. Espectros Raman de nZVI-N25, magnetita y hematita (provistas por referencias) [9].

2.3.1.4. Análisis por espectroscopía XANES – nZVI-N25

Los resultados del análisis por espectroscopía XANES realizados previamente en el grupo confirman la presencia mayoritaria de Fe(0) [7]. La figura 2.7 muestra el espectro de nZVI-N25 y el espectro de referencia del hierro metálico.

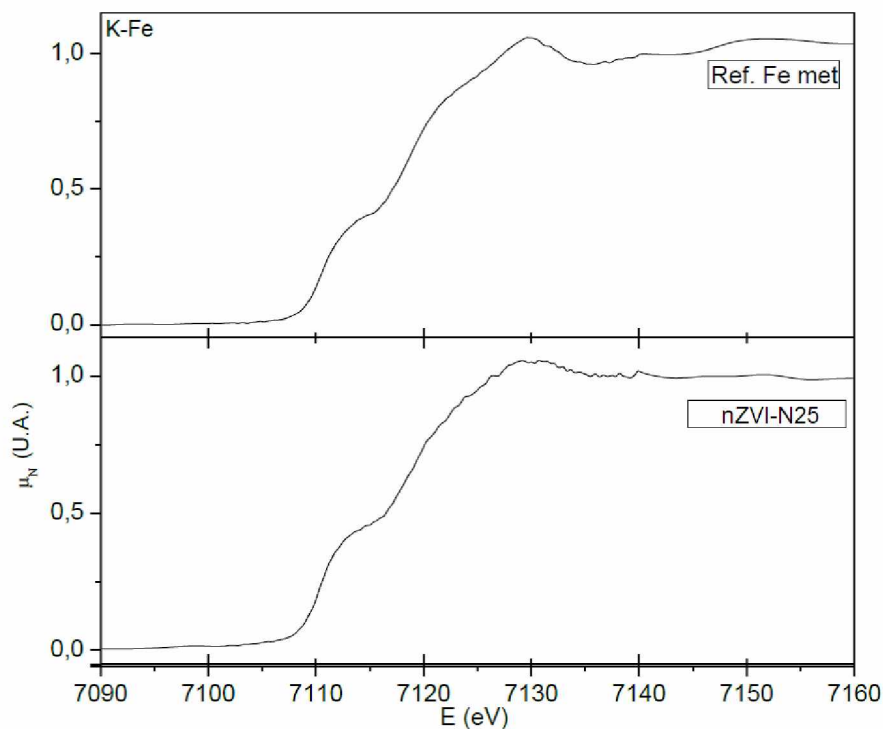


Figura 2.7. Espectro XANES de nZVI-N25 (abajo); referencia de Fe(0) (arriba) [7].

2.3.1.5. Determinación del área superficial – nZVI-N25

En la figura 2.8 se muestra la isoterma BET de las nanopartículas nZVI-N25 provista por el proveedor [6]. El valor de superficie específica, calculado por el fabricante, es en promedio de 20 - 25 m² g⁻¹.

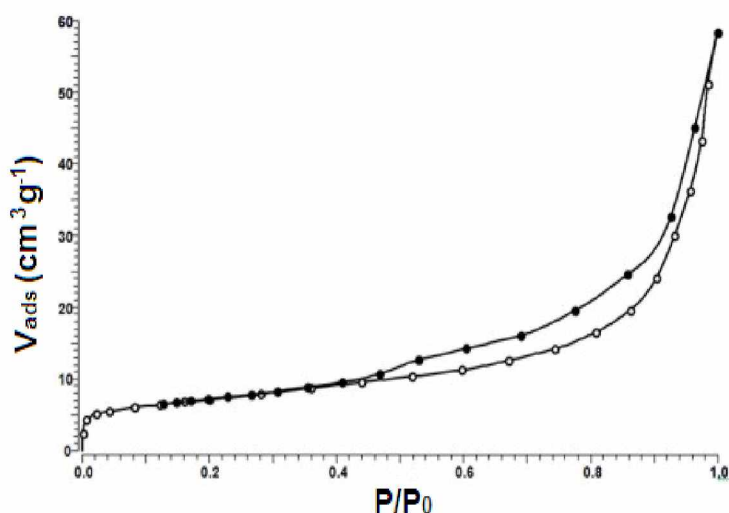


Figura 2.8. Isotherma de adsorción y desorción para nZVI-N25 [6].

2.3.2. Caracterización de nanomagnetita comercial (nM-Ntk, Nanotek S.A.)

Las nanopartículas de magnetita comerciales fueron provistas por la empresa Nanotek S.A. Las nanopartículas se adquieren como suspensión con una cantidad de material equivalente a 25,9 g Fe(total) L⁻¹. Dado que el proveedor no informa datos de composición de fase, se realizaron varios análisis para evaluar la misma.

2.3.2.1. Determinación de la presencia de Fe(0) – nM-Ntk: desplazamiento de H₂ y análisis por Mössbauer

La determinación de Fe(0) se realizó tanto por medición del volumen de H₂ desplazado como por Mössbauer. El resultado de la técnica de desplazamiento de H₂ indicó la presencia de Fe(0) en un porcentaje igual a 6,9% en masa. Sin embargo, el análisis por Mössbauer no muestra presencia de hierro en estado cerovalente. El resultado positivo en el desplazamiento de H₂ podría deberse a la presencia de hidracina, posible reactivo empleado en el proceso de síntesis de nM-Ntk (pendiente a ser confirmado).

La figura 2.9 muestra el espectro Mössbauer correspondiente a la muestra nM-Ntk, el cual fue ajustado con una distribución de campo hiperfino (sexteto) y un doblete. A pesar de que presenta una gran relajación y de que la relación señal-ruido no es la más adecuada, puede inferirse la presencia mayoritaria de magnetita y/o maghemita, con una amplia dispersión de tamaños, motivo por el cual se utilizó una distribución en el ajuste. La presencia de nanopartículas de distintos tamaños, produce un ensanchamiento de los picos debido a los fenómenos de relajación que se describieron en la

sección 1.3.4. Por otro lado, el análisis sugiere la presencia de otros óxidos u oxihidróxidos de hierro en menor cantidad, como goethita (FeOOH), lepidocrocita ($\gamma\text{-FeOOH}$), o algo de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Sin embargo esto último no puede precisarse sin mediciones a baja temperatura, trabajo que se plantea a futuro.

Por otra parte, el doblete central, indica la presencia de otra fase de hierro, no identificada hasta el momento. Una explicación para este pico podría ser un comportamiento superparamagnético de alguno de los óxidos. De todos modos, la cantidad de esta fase es mínima en comparación con la cantidad de la fase mayoritaria. Tal como se enunció anteriormente, para discernir en detalle las fases presentes, es necesario realizar un barrido de temperaturas, utilizando un criostato. Estas determinaciones quedan pendientes para trabajos posteriores. En la tabla 2.1 se muestran los parámetros hiperfinos para ambos subespectros.

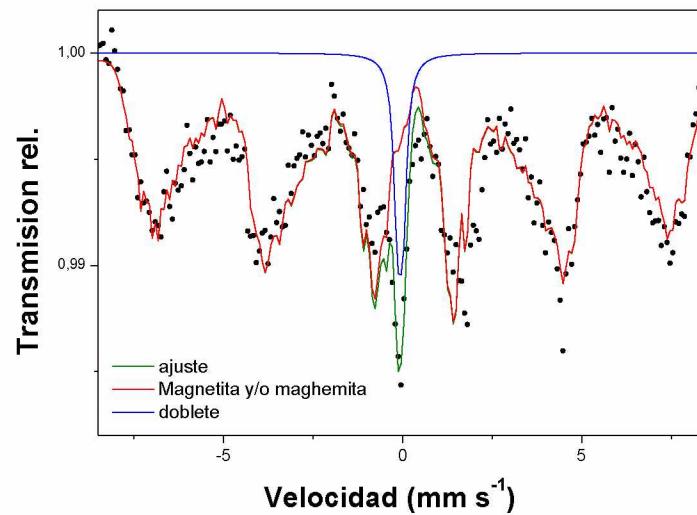


Figura 2.9. Espectro Mössbauer de nM-Ntk a temperatura ambiente. Los puntos corresponden a la adquisición de datos del equipo. El subespectro rojo corresponde a una distribución de campo magnético hiperfino que podría atribuirse a la magnetita y/o maghemita mayoritaria, mientras que el doblete en color azul no puede identificarse aún unívocamente.

Tabla 2.1. Parámetros hiperfinos para los subespectros obtenidos por Mössbauer para la muestra nM-Ntk.

	CI (mm s ⁻¹)	DC (mm s ⁻¹)	2ε (mm s ⁻¹)	B _{hf} (T)*
sexteto	0,46	-	0	45
doblete	0,17	0,15	-	-

*El valor reportado para B_{hf} es el valor más probable en la distribución.

2.3.2.2. Análisis por difracción de Rayos X – nM-Ntk

La figura 2.10 muestra el difractograma correspondiente a una muestra de nM-Ntk. Los picos obtenidos, correspondientes a los planos (220), (311), (511), y (440), en $2\theta = 30,1^\circ$; $35,5^\circ$; 57° y $62,6^\circ$; respectivamente, evidencian la presencia de magnetita y/o maghemita, no pudiéndose identificarse si se trata de una sola fase o ambas, ya que, como se dijo, ambos óxidos poseen patrones de difracción similares. Por el contrario, no se ven picos coincidentes con los de Fe(0), lo que apoya el resultado de Mössbauer que indica que no hay Fe(0) presente.

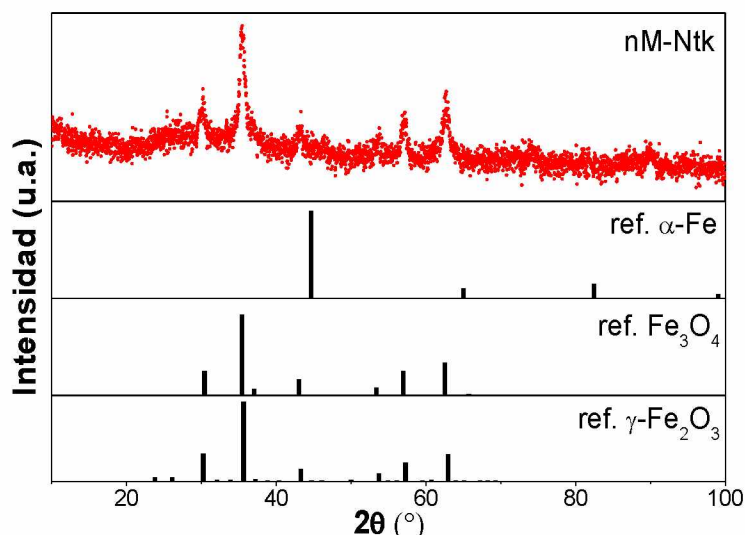


Figura 2.10. Difractograma de nM-Ntk. Se muestran los picos referencia para Fe(0), magnetita y maghemita.

2.3.2.3. Análisis por espectroscopía Raman – nM-Ntk

A partir del análisis del espectro Raman (figura 2.11), se evidencia la presencia de magnetita en la muestra pero también la posibilidad de la existencia de maghemita. La figura 2.11 muestra tanto el espectro de la muestra como los espectros de referencia de magnetita y maghemita [9].

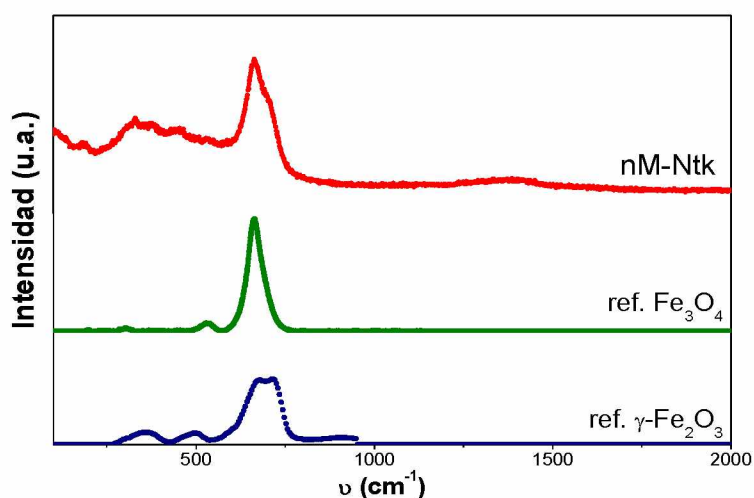


Figura 2.11. Espectros Raman de nM-Ntk, magnetita y maghemita (provistos por la referencia) [9].

2.3.2.4. Determinación del área superficial – nM-Ntk

Para la determinación del área superficial de las nanopartículas, se realizaron determinaciones según el procedimiento antes descrito (sección 1.3.9) para luego ajustar los datos obtenidos mediante la ecuación de la isoterma BET (ecuación 1.17). En la figura 2.12 se observan tanto los datos experimentales como la recta de ajuste:

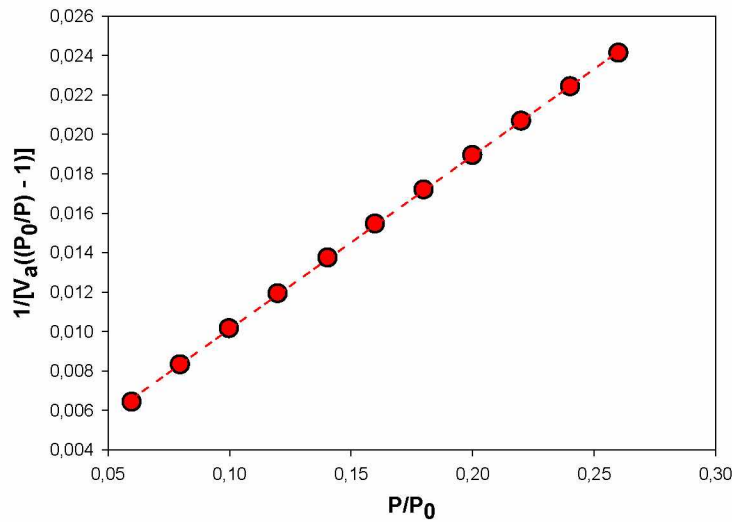


Figura 2.12. Gráfica de BET para nM-Ntk. Los puntos representan los valores calculados a partir de los datos experimentales y la línea punteada la recta de ajuste.

De la recta de ajuste se obtuvieron (con un valor de R^2 igual a 0,9999) los siguientes parámetros:

$$\frac{C - 1}{V_m \cdot C} = \text{pendiente} = 0,0880 \pm 0,0003 \text{ g cm}^{-3} \quad (2.2)$$

$$\frac{1}{V_m \cdot C} = \text{ordenada al origen} = 0,0013 \pm 0,0001 \text{ g cm}^{-3} \quad (2.3)$$

A partir de estos parámetros se pueden calcular tanto el V_m como la constante C , obteniéndose los siguientes valores:

$$V_m = 11,1988 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}; C = 67,6410$$

Finalmente, a partir de la ecuación (1.18), se obtuvo el área superficial específica:

$$S = 48,7504 \pm 0,1917 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$$

2.3.3. Caracterización de nZVI sintetizadas en el laboratorio

Las nanopartículas de hierro cerovalente fueron sintetizadas en el laboratorio según los procedimientos descritos en la sección 2.1.1, realizándose dos síntesis (ver secciones 2.1.1.4.1 y 2.1.1.4.2), dando lugar a las muestras nZVI-S1 y nZVI-S2. Se realizaron varios análisis para evaluar la composición de fase.

2.3.3.1. Determinación de la presencia de Fe(0) – nZVI: desplazamiento de H₂ y análisis por Mössbauer

La determinación de Fe(0) se realizó tanto por medición del volumen de H₂ desplazado como por espectroscopía Mössbauer. El resultado del desplazamiento de H₂, en el caso de nZVI-S1, indicó la presencia de Fe(0) en un porcentaje igual a 76,9% en masa sobre el total de masa de las nanopartículas; este valor representa el 98,5% en masa sobre el Fe(total). El Fe(total) se determinó espectrofotométricamente (ver sección 2.2.2). En el caso de las nanopartículas nZVI-S2, el porcentaje de Fe(0) obtenido fue igual a 58% en masa sobre el total de nanopartícula (77,1% en masa sobre Fe(total)). En la tabla 2.2 se resume la composición de las nanopartículas sintetizadas en el laboratorio.

Si bien la segunda síntesis produjo nanopartículas con menor cantidad de Fe(0), los valores obtenidos se encuentran dentro del rango esperado, muy cercano al contenido de Fe(0) de las nZVI-N25. Se intentará optimizar la metodología de síntesis para alcanzar resultados más similares a los de las nanopartículas comerciales. De todos modos, como se verá en el Capítulo 3, el contenido de cierta cantidad de óxidos también resulta beneficioso para los mecanismos de remoción, por lo que una menor cantidad de Fe(0) no implica necesariamente una reducción de la reactividad de la nanopartícula.

Tabla 2.2. Contenidos de Fe(0) y Fe(total) en las nZVI sintetizadas en el laboratorio.

	nZVI-S1	nZVI-S2
% de Fe(0) en masa de nanopartícula	76,9	58,0
% de Fe(total) en masa de nanopartícula	78,0	75,2
% de Fe(0) respecto del Fe(total)	98,5	77,1

La figura 2.13 muestra el espectro Mössbauer de la muestra de nZVI-S1. Se muestran los puntos obtenidos experimentalmente y el ajuste realizado, correspondiente a dos subspectros: un sexteto para Fe(0), y un doblete para una fracción de óxidos superparamagnéticos. No se puede descartar la presencia minoritaria de sulfuros de Fe que aparecen como “hombritos” en el espectro a campos menores (ver fig. 2.13, las flechas apuntan a esos “hombritos”), pero debería estudiarse su procedencia, ya que no hubo precursores conteniendo azufre y su presencia podría deberse a una

contaminación de la muestra. En la tabla 2.3 se muestran los parámetros hiperfinos para cada subespectro.

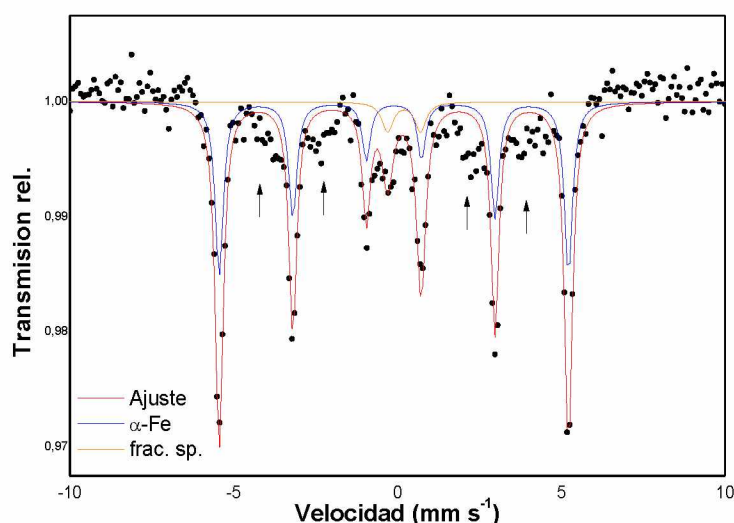


Figura 2.13. Espectro Mössbauer de nZVI-S1 a temperatura ambiente. Los puntos corresponden a la adquisición de datos. En rojo se observa la envolvente de la curva de ajuste, en azul, el subespectro de Fe(0) y, en naranja, el subespectro correspondiente a la fracción sp. Las flechas apuntan a "hombritos" que podrían corresponder a sulfuros de Fe en proporción mínima.

Tabla 2.3. Parámetros hiperfinos para los subespectros obtenidos por Mössbauer para la muestra nZVI-S1

	CI (mm s ⁻¹)	DC (mm s ⁻¹)	2ε (mm s ⁻¹)	B _{hf} (T)
sexteto	0	-	0	33,05
doblete	0,30	0,95	-	-

En el espectro se evidencia una cantidad cercana al 90% de Fe(0) y una cantidad minoritaria de óxidos superparamagnéticos (de tamaño nanométrico) que deberán determinarse a bajas temperaturas. No se realizaron mediciones a bajas temperaturas por falta de criostato en el equipo pero se espera poder realizarlo en futuros trabajos.

Como se dijo en la sección 2.3.1.1, las cantidades de Fe(0) obtenidas por desplazamiento de H₂ y por Mössbauer no son comparables. En este caso, además de dar un resultado basado en las áreas relativas de los espectros, el resultado de Mössbauer es aproximado porque no se conocen con exactitud todas las fases presentes, al no haberse realizado aún el barrido de temperaturas.

2.3.3.2. Análisis por TEM – nZVI-S1 y nZVI-S2

Las imágenes obtenidas por TEM muestran, tanto para nZVI-S1 como para nZVI-S2, partículas de tamaño nanométrico (entre 10 y 60 nm), aglomeradas en cadenas o agregados grandes (de dimensiones del orden de los micrones). nZVI-S1 parece tener dimensiones algo menores que nZVI-S2. En la figura 2.14 se puede observar con claridad la presencia de un núcleo y una capa externa.

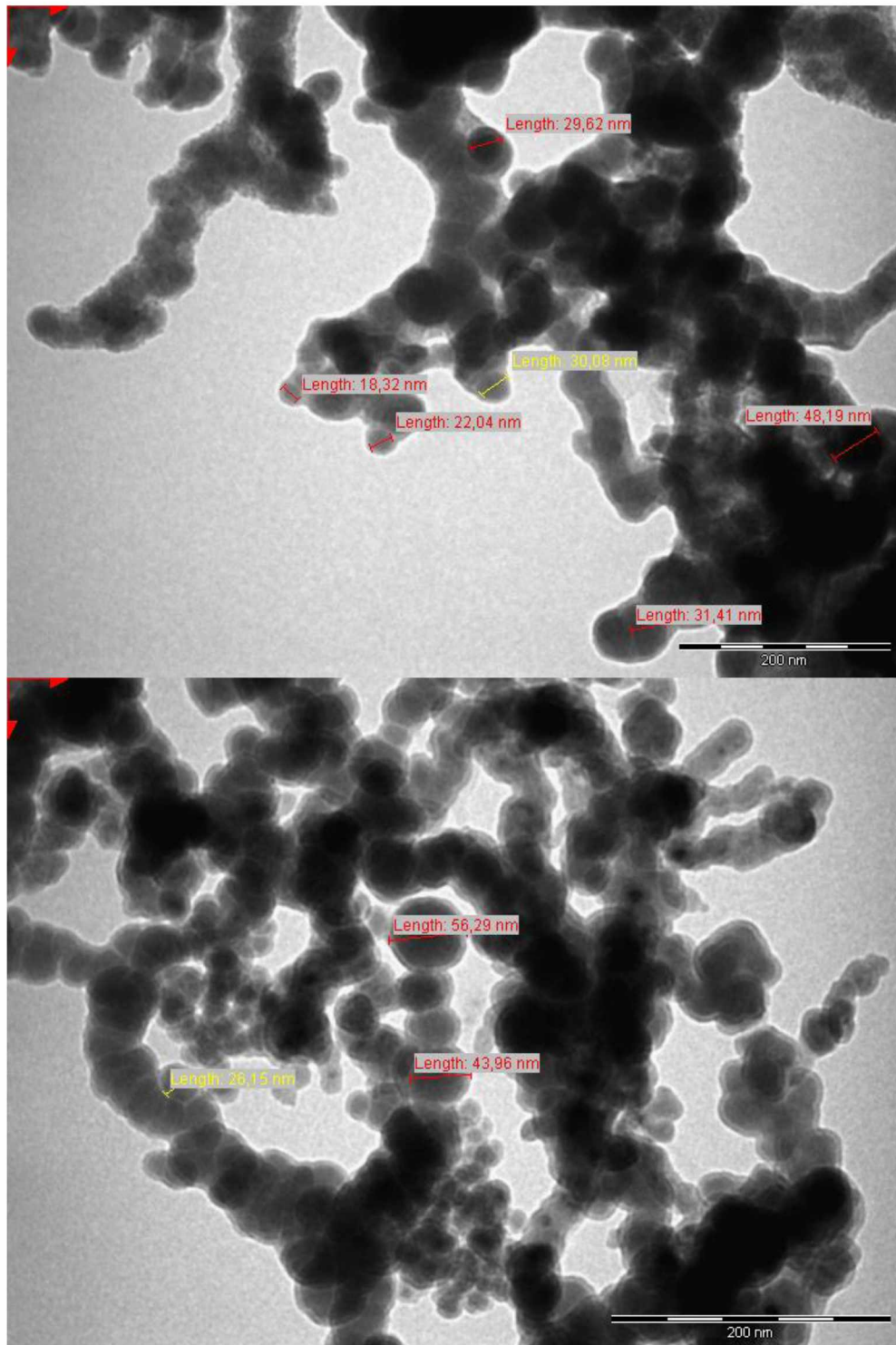


Figura 2.14. Imágenes TEM para nZVI-S1 (arriba) y nZVI-S2 (abajo).

2.3.3.3. Análisis por difracción de Rayos X – nZVI-S1 y nZVI-S2

La diferencia más importante entre los productos de ambas síntesis se presenta a partir del análisis de los patrones de difracción. En la figura 2.15 se observan los difractogramas de ambas muestras. En ellos se evidencia que las nZVI-S1 presentan picos bien definidos correspondientes a los planos (110) de Fe(0) en $2\theta = 44,9^\circ$, el plano (200) en $2\theta = 65^\circ$ y el plano (211) en $2\theta = 82,3^\circ$ y, en cambio, las nZVI-S2 presentan picos poco definidos, en particular uno muy ancho en $2\theta = 44,9^\circ$, lo que sugiere la presencia de Fe(0) amorfo.

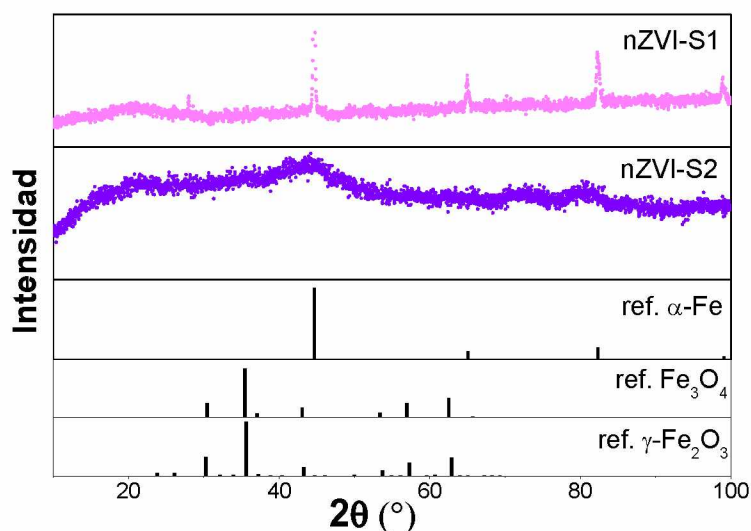


Figura 2.15. Difractogramas de nZVI-S1 y nZVI-S2. También se muestran los picos de referencia de Fe(0), magnetita y maghemita.

El método de síntesis de nZVI empleando borohidruro de sodio se encuentra ampliamente reportado en la literatura. Si bien muchas veces se informa sobre un núcleo de α -Fe con un arreglo cristalino periódico [1], también se han informado núcleos de Fe(0) en estado amorfo [3,10]. Una posible explicación sería que, si bien en ambos casos el arreglo es ordenado y periódico, puede ocurrir que el núcleo de Fe(0) resulte muy pequeño, y por lo tanto por DRX no se pueda ver como una estructura cristalina [11]. En el presente trabajo, los tamaños en ambas síntesis resultan comparables, y si bien las nZVI-S2 poseen una menor cantidad de Fe(0), esto no sería suficiente para explicar la diferencia de cristalinidad. Como se mencionó anteriormente, la segunda síntesis todavía se encuentra en desarrollo, por lo que se buscará resolver diferencias entre procedimientos, para optimizar la eficiencia de síntesis. Las propiedades estructurales de las nZVI influyen fuertemente en la reactividad y en su envejecimiento, y por lo tanto en la eficiencia de la nanopartícula. Por ejemplo, se encontró que la eficiencia de las nZVI con núcleo amorfo es mucho mayor que la de las que poseen un núcleo cristalino [12].

2.3.3.4. Análisis por espectroscopía Raman – nZVI-S1 y nZVI-S2

Los espectros Raman de las nanopartículas obtenidas por ambas síntesis se presentan en la figura 2.16, junto con los espectros de referencia de hematita y magnetita [9], evidenciándose en ambos casos la presencia de los dos óxidos como fase constituyente de las nanopartículas.

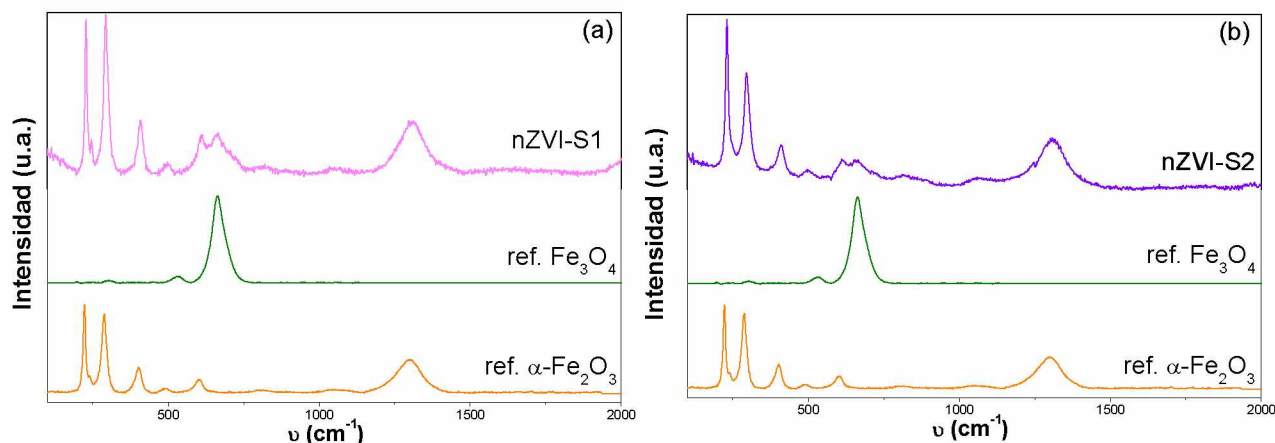


Figura 2.16. Espectros Raman: (a) nZVI-S1 (b) nZVI-S2. En ambas figuras se muestran además los espectros de referencia de magnetita y hematita [9].

2.3.3.5. Análisis por espectroscopía XANES – nZVI-S1 y nZVI-S2

Los análisis realizados por XANES confirman la gran cantidad de Fe(0) presente en las nanopartículas. Al estudiar la pendiente del borde de absorción, se observa que tanto para las nZVI-S1 (figura 2.17a) como para las nZVI-S2 (figura 2.17b), la posición del punto de inflexión de la curva antes del primer hombro coincide con la curva de referencia del Fe metálico en 7112 eV, mientras que para los óxidos este hombro es insignificante. La figura 2.17c muestra una comparación entre ambas. La diferencia entre la altura de los hombros entre ambas curvas evidencia la mayor cantidad de Fe(0) en las nZVI-S1, consistentemente con los resultados encontrados previamente. Para realizar un estudio cuantitativo sobre la composición de fases es necesario realizar un análisis de la muestra empleando radiación sincrotrón, tanto de la zona XANES como de la zona EXAFS (ver sección 1.3.7).

2.3.3.6. Determinación del área superficial – nZVI-S2

Para la determinación del área superficial de las nanopartículas sintetizadas por la segunda síntesis se realizaron determinaciones según el procedimiento antes descrito (sección 1.3.9) para luego ajustar los datos obtenidos mediante la ecuación de la isoterma BET (ecuación 1.17). En la figura 2.18 se observan tanto los datos experimentales como la recta de ajuste:

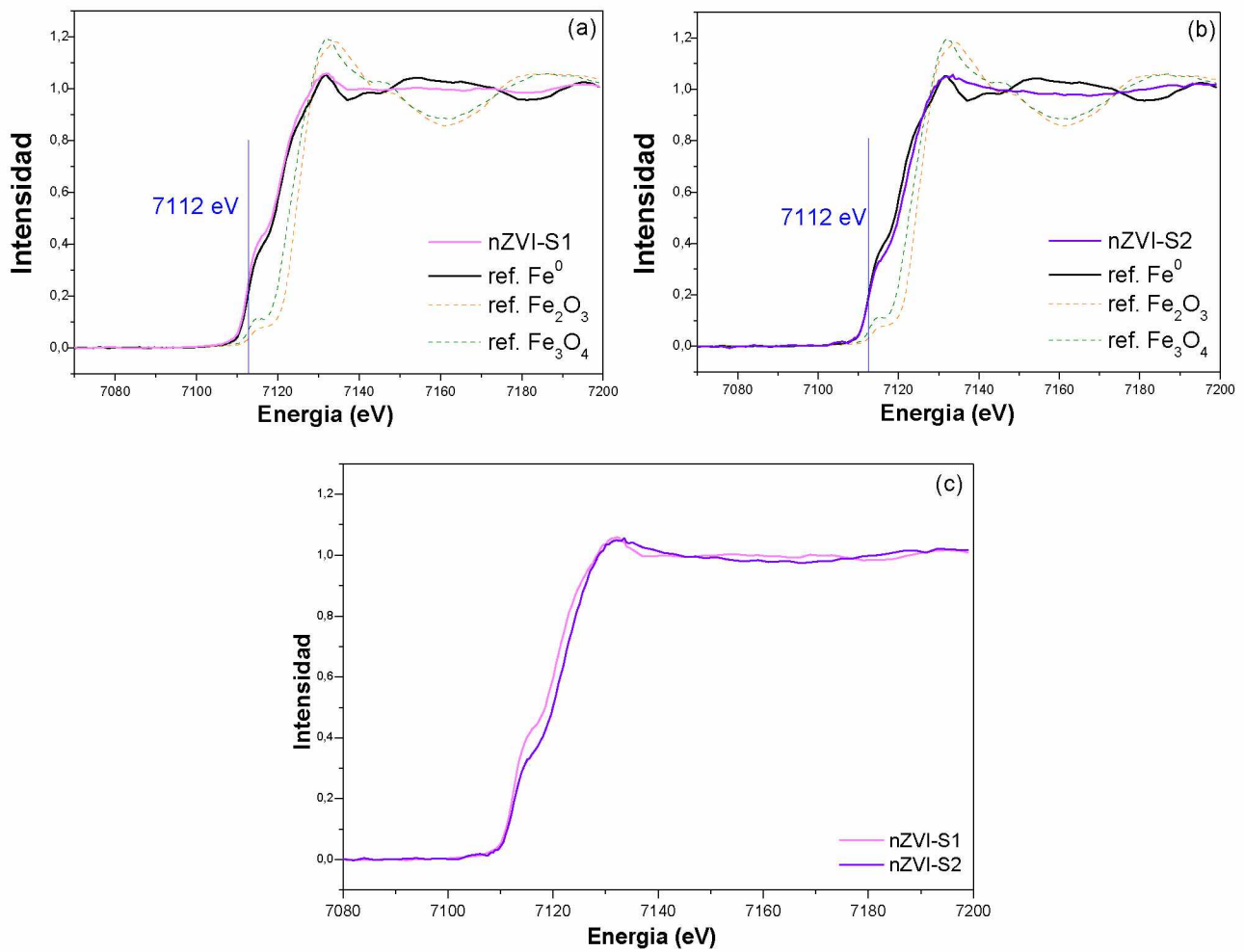


Figura 2.17 (a) Espectro XANES de las nZVI-S1. (b) Espectro XANES de las nZVI-S2. (c) Comparación entre ambas. En (a) y (b) se muestran también los espectros de referencia de Fe(0), Fe₂O₃ y Fe₃O₄, obtenidos previamente en el mismo equipo.

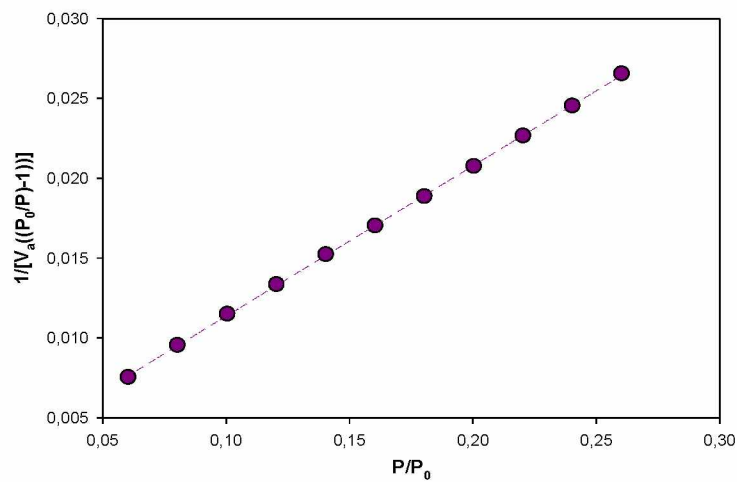


Figura 2.18. Gráfica de BET para nZVI-S2. Los puntos representan los valores calculados a partir de los datos experimentales y la línea punteada la recta de ajuste.

De la recta de ajuste se obtuvieron (con un valor de R^2 igual a 0,9999410) los siguientes parámetros:

$$\frac{C-1}{V_m \cdot C} = \text{pendiente} = 0,0941 \pm 0,0003 \text{ g cm}^{-3} \quad (2.4)$$

$$\frac{1}{V_m \cdot C} = \text{ordenada al origen} = 0,0020 \pm 0,0001 \text{ g/cm}^{-3} \quad (2.5)$$

A partir de estos parámetros se pueden calcular tanto el V_m como la constante C , obteniéndose los siguientes valores:

$$V_m = 10,4109 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}; C = 49,0390$$

Finalmente, a partir de la ecuación (1.18), se obtuvo el área superficial específica:

$$S = 45,3208 \pm 0,1631 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$$

Como se observa, el área superficial específica de las nanopartículas obtenidas en el laboratorio es mayor a la de nZVI-N25 (20 - 25 $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$) y similar a la de nM-Ntk (48,75 $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$).

2.4. Comparación entre los materiales estudiados

Se caracterizaron, en primer lugar, los materiales comerciales utilizados en la remoción de U(VI) descritos en el Capítulo 3.

En cuanto a nZVI-N25, los resultados de caracterización realizados previamente por el grupo de investigación coinciden en gran medida con la información provista por el fabricante respecto de la composición de fases: una estructura *core-shell* con núcleo de Fe(0) y una capa externa compuesta fundamentalmente por magnetita. Por espectroscopía Mössbauer, se encontró que el 68% del hierro presente corresponde a Fe(0), mientras que el 13% a Fe_3O_4 no estequiométrica y un 19% a la fracción sp., correspondiente a óxidos de tamaños muy pequeños, presumiblemente magnetita y/o maghemita. Los resultados de DRX confirman la presencia de Fe(0), y evidencian la presencia de magnetita y/o maghemita. En cuanto a los resultados por espectroscopía XANES, se vio claramente la presencia mayoritaria de Fe(0). A diferencia de los resultados anteriores, en este trabajo se encontró la presencia de hematita por espectroscopía Raman.

A partir de los resultados de nM-Ntk, se pudo caracterizar ampliamente el material, confirmando la presencia mayoritaria de magnetita, así como la ausencia de Fe(0), tanto por Mössbauer como por DRX. Por espectroscopía Mössbauer se encontró una presencia mayoritaria de magnetita y/o maghemita, con efectos de relajación que indican la presencia de una distribución de tamaño de partículas. Además, por espectroscopía Raman se confirmó la presencia tanto de magnetita como de maghemita, como sugieren los resultados de Mössbauer y DRX, indicando que ambos óxidos estarían presentes en la muestra.

Capítulo 2: Síntesis y caracterización de materiales nanoparticulados de hierro

En segundo lugar, se realizó una extensa caracterización de las nanopartículas sintetizadas en el laboratorio mediante los dos procedimientos experimentales descritos en la sección 2.1.2.3.

Las nZVI resultaron similares en composición a las nZVI-N25, ya que poseen un núcleo compuesto por Fe(0) y una capa externa formada por óxidos de hierro, compuesta por magnetita y hematita. Ambas síntesis se diferencian por la cantidad de Fe(0) que contienen, siendo mayor en las nZVI-S1 (confirmado tanto por desplazamiento de H₂ como por espectroscopía XANES). También son comparables los tamaños de partícula observados (entre 10 y 60 nm para las nZVI sintetizadas, 50 nm para nZVI-N25). Adicionalmente, según los resultados obtenidos por DRX, las nZVI-S1 poseen un núcleo cristalino de α -Fe, mientras que en las nZVI-S2 el Fe(0) se encuentra aparentemente en estado amorfo. La diferencia obtenida entre ambas síntesis es notable y deberá estudiarse en profundidad para encontrar las variables que permitan optimizar la síntesis para obtener la mayor reactividad y eficiencia.

En la tabla 2.4 se resumen los resultados de todas las técnicas de caracterización para las muestras analizadas, a fin de facilitar la comparación los mismos.

Para completar la caracterización de las nanopartículas es necesario algún tipo de análisis que permita determinar con exactitud la naturaleza de los óxidos presentes y la proporción en la que se encuentran. En primer lugar, es necesario realizar mediciones de Mössbauer a bajas temperaturas para determinar la composición de la fracción superparamagnética. También se pueden realizar análisis XANES y EXAFS con luz sincrotrón. Por otra parte, quedaron pendientes resultados de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), que pueden dar la composición de la capa exterior por *sputtering* de la superficie.

Tabla 2.4. Comparación de los resultados obtenidos para las muestras analizadas.

Técnica	nZVI-N25	nM-Ntk	nZVI-S1	nZVI-S2
Desplazamiento de H₂ / Determinación de Fe(total)	80-90% Fe(0)/Fe(total) ¹	6,9% Fe(0)/Fe(total) (<i>resultado cuestionado</i>)	98,5% Fe(0)/Fe(total)	77,1% Fe(0)/Fe(total)
Mössbauer	Fe(0) 68%, magnetita 13%, Fracción sp. 19% ²	Magnetita y/o maghemita mayoritaria con distribución de tamaño y efectos de relajación	Fe(0) cercano al 90% Fracción sp.	-
DRX	α -Fe ³	Magnetita y/o maghemita	α -Fe	amorfo
Raman	Magnetita y hematita	Magnetita y maghemita	Magnetita y hematita	Magnetita y hematita
XANES	Fe(0) mayoritario ²	-	Fe(0) mayoritario	Fe(0) mayoritario
BET	20-25 m ² g ⁻¹	48,75 m ² g ⁻¹	-	45,32 m ² g ⁻¹

¹Resultado provisto por [6]

²Resultado extraído de [7]

³Resultado extraído de [8]

2.5. Conclusiones

Se han sintetizado nanopartículas de hierro cerovalente a partir de dos métodos que emplean arreglos experimentales distintos (ver sección 2.1.2). El segundo arreglo experimental surgió de la optimización del primero de manera tal de reducir tiempos de preparación, mejorar la recuperación del material sintetizado y la posibilidad de regular la temperatura de síntesis. Ambos métodos condujeron a la obtención de nanopartículas reactivas con altos contenidos de Fe(0). En el caso del primer método, las nanopartículas presentaron un porcentaje de Fe(0) del 98,5% y de fase cristalina, a diferencia de las sintetizadas por el segundo método, con el que se obtuvieron nanopartículas con un porcentaje de Fe(0) de 77,1% y posiblemente de fase amorfa. Las nanopartículas fueron extensamente caracterizadas, y se encontró que presentan una estructura muy similar a la de las nZVI comerciales (nZVI-N25), de tipo *core-shell*, con una capa exterior de óxidos de hierro y un núcleo rico en hierro cerovalente. En ambos casos, las partículas mostraron tamaños entre 10 y 60 nm, comparables a la distribución de tamaños en las nanopartículas comerciales. Si bien la segunda síntesis dio nanopartículas con menor cantidad de Fe(0), los valores obtenidos se encuentran dentro del rango esperado, muy cercano al contenido de Fe(0) de las nZVI-N25. Se planifica continuar con la optimización del segundo método, estudiando el efecto de algunas variables, como por ejemplo la temperatura de síntesis.

Adicionalmente, se realizó la caracterización de las nanopartículas comerciales (nZVI-N25 y nM-Ntk) que se utilizaron posteriormente para los experimentos de remoción de uranio (Capítulo 3). En el caso de las nZVI-N25 se confirmó la estructura *core-shell* compuesta por un núcleo de Fe(0) y una capa externa de óxidos de hierro, principalmente magnetita. Por otro lado, la caracterización de las nM-Ntk mostró una presencia mayoritaria de magnetita y/o maghemita y la ausencia de Fe(0).

2.6. Referencias

- [1] W. Zhang, C.-B. Wang, *Environ. Sci. Technol.*, 1997, **31**(7), 2154-2156.
- [2] W. Zhang, *J. Nanoparticle Res.*, 2003, **5**, 323-332.
- [3] Y.-P. Sun, X. Q. Li, J. Cao, W. Zhang, H. P. Wang, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2006, **120**, 47-56.
- [4] R.A. Brand, 1991, Normos Programs (SITE-DIST), Duisburg University.
- [5] B. Ravel, M. Newville, *J. Synchrotron Rad.*, 2005, **12**, 537-541.
- [6] NANO IRON s.r.o., 2008-2010, <nanoiron.cz>, último acceso: 18.10.15.

- [7] K. Levy, Estudios mecanísticos y cinéticos en el tratamiento de arsénico en solución acuosa por procesos fotoquímicos (Tesis doctoral), 2013, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires.
- [8] V. N. Montesinos, Estudios cinéticos y mecanísticos de procesos fotoquímicos para el tratamiento de contaminantes en solución acuosa y fase gaseosa (Tesis doctoral), 2014, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires.
- [9] B. Lafuente, R. T. Downs, H. Yang, N. Stone, en Highlights in Mineralogical Crystallography, Eds. T. Armbruster and R. M. Danisi, W. De Gruyter, Berlin, Germany, 2015, 1-30.
- [10] R. A Crane, T. B. Scott, *J. Nanomater.*, 2014, **2014**, 1-9.
- [11] D. M. O'Carroll, B. Sleep, M. Krol, H. Boparai, C. Kocur, *Adv. Water Resour.*, 2013, **51**, 104-122.
- [12] Y. Liu, G. V. Lowry, *Environ. Sci. Technol.*, 2006, **40**(19), 6085-6090.

Capítulo 3

Remoción de U(VI) con nanopartículas de hierro

Resumen

En este capítulo se describen los resultados de la remoción de U(VI) en solución acuosa por medio de nanopartículas comerciales de hierro cerovalente (nZVI-N25) y magnetita (nM-Ntk). Se realizaron experimentos en iguales condiciones: concentración inicial de U(VI) ($[U(VI)]_0 = 0,25$ mM) y concentración inicial de nanopartículas en el rango 0,25 - 25 mM (como Fe(total)), con relaciones molares Fe:U (RM) en el rango de 1 - 100, y condiciones anóxicas. Ambos materiales mostraron máxima eficiencia de remoción a niveles de oxígeno disuelto (OD) muy bajos (por debajo de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$). En estas condiciones, se alcanzó una remoción superior al 90% de la concentración inicial en 60 minutos para una RM Fe:U = 4 (para ambos materiales), y en 15 minutos para RM Fe:U = 40 (en el caso de nZVI), con concentraciones finales de uranio menores a 2 mg L^{-1} . Si bien estas concentraciones superan el límite fijado por la OMS para aguas de consumo humano ($0,03 \text{ mg L}^{-1}$) [1] y los fijados por el Decreto Nacional 831/93 para distintos usos del agua tales como actividades agropecuarias, protección de la vida acuática, etc. (ver Tabla 1.1) [2], implican una muy buena remoción, que puede todavía optimizarse. El análisis de las especies en solución mostró que ambos materiales liberan hierro a la solución, principalmente como Fe(II), aunque en el caso de la nM los valores encontrados no superan 1 mg L^{-1} , con valores muy cercanos a los permitidos por el Código Alimentario Argentino para agua potable ($0,3 \text{ mg L}^{-1}$) [3]. Se realizaron también experimentos de remoción con nZVI bajo irradiación UV-Vis, no encontrándose diferencias con los resultados obtenidos en la oscuridad. En todos los casos, se analizó el sólido resultante de la remoción utilizando las técnicas de caracterización de sólidos descritas previamente en el Capítulo 1. Estos resultados permitieron observar la presencia de magnetita y lepidocrocita, U(VI) y U(IV) en ambos materiales. Adicionalmente se observó un cambio en la composición de la capa externa de óxidos de nZVI-N25, pero no en el caso de nM-Ntk. Se analizaron los mecanismos propuestos en trabajos de bibliografía para la reacción entre los distintos materiales y el U(VI), observándose una buena concordancia con los resultados expuestos en este capítulo.

3.1 Remoción de U(VI) con nanopartículas de hierro: comparación bibliográfica

La remoción de U(VI) por medio de procesos convencionales de tratamiento de agua puede ser una solución parcial o insuficiente, debido a su baja eficiencia o a sus altos costos. En esos casos, los procesos avanzados de reducción basados en el uso de nanopartículas de hierro, como nZVI ó nM son una buena alternativa. La ventaja clave de estos materiales es su potencial utilización para el tratamiento in situ de aguas subterráneas por medio de inyección como una suspensión líquida (nanofluido).

Se realizó un estudio bibliográfico de trabajos previos realizados sobre este tema, para determinar las condiciones de trabajo óptimas a utilizar en los experimentos. Los resultados se presentan brevemente en la tabla 3.1. Se calculó, por un lado, la relación molar Fe:U (RM) utilizada, a partir de la concentración inicial de Fe(total) dividida por la concentración inicial de uranio. Se presenta en la primera columna el tipo de solución de uranio a tratar: si es sintética (preparada a partir de acetato de uranilo en algunos casos) o si es agua de mina. Además, se exponen las condiciones de pH inicial y de oxígeno disuelto (OD), considerando si el sistema es anóxico u óxico y si la anoxicidad se mantuvo únicamente mediante el empleo de burbujeo de nitrógeno o mediante el uso de caja de guantes. En la tabla se exponen también los porcentajes de remoción máxima alcanzada y el tiempo en el cual se alcanzó dicha remoción, así como la remoción final conseguida al final del experimento.

En función de los resultados observados, se eligió el rango de RM, el pH de trabajo, y la condición de oxígeno disuelto:

- RM Fe:U propuestos: 1 - 100
- pH inicial propuesto: 5 - 6,5
- condición de OD propuesto: anóxico mediante burbujeo de N₂

Tabla 3.1. Comparación bibliográfica sobre remoción de uranio(VI) con hierro cerovalente nanoparticulado y nanomagnetita.

Ref.	Solución U(VI)	[U(VI)] ₀ (μM)	Nanopartícula	[Fe] ₀ (mM)	RM Fe:U	pH	Condición O ₂	Remoción máxima		Remoción final	
								%	tiempo	%	tiempo
[4]	Solución sintética ¹	2,1	nZVI	8,93	4250	9,52	Caja de guantes	> 99	1 h	> 99	28 d
							Óxica	> 99	1 h	> 99	28 d
	Agua de mina	5,9			1507	9,29	Caja de guantes	> 99	1 h	> 99	28 d
							Óxica	> 99	1 h	50	28 d
[5]	Solución sintética ²	2,1	nZVI	4,46	2125	8,5	Óxica	> 90	2 h	> 90	84 d
	Agua de mina	2			2195	8,36	Óxica	> 95	1 h	40	84 d
							Caja de guantes	> 95	1 h	20	84 d
							Óxica	< 17	84 d	< 17	84 d
		nM	3,13	1537							
[6]	Solución sintética ¹	200	nZVI	0,49	2,45	6,92	Caja de guantes	93	10'	93	6 h
						8,03		93	20'	93	6 h
						9,03		93	90'	93	6 h
[7]	Solución sintética ²	3600	nZVI	2,90	0,81	3,0	Caja de guantes	41,2	0,2 h	13,2	4 h
						4,0		94,4	0,5 h	7,6	4 h
						5,0		98,9	0,2 h	86	4 h
						5,5		98,6	0,2 h	86	4 h
						6,0		98	0,2 h	86	4 h
						6,5		91,6	4 h	91,6	4 h
						7,0		58	0,5 h	41,2	4 h

¹ No aclara qué sal de U(VI) fue usada

² Preparada a partir de acetato de uranilo

Tabla 3.1 (cont.). Comparación bibliográfica sobre remoción de uranio(VI) con hierro cerovalente nanoparticulado y nanomagnetita.

Ref.	Solución U(VI)	[U(VI)] ₀ (μM)	Nanopartícula	[Fe] ₀ (mM)	RM Fe:U	pH	Condición O ₂	Remoción máxima		Remoción final								
								%	tiempo	%	tiempo							
[8]	Solución sintética ¹	200	nZVI	0,49	2,46	6,9	Caja de guantes	86	0,5 h	86	6 h							
						8,0		63	0,7 h	63	6 h							
						9,0		48	0,7 h	49	6 h							
				0,05	0,3	6,9		25	2 h	25	4 h							
[9]	Solución sintética ²	2,1	nZVI	4,46	2125	8,5	Anóxica (reactor sellado en laboratorio abierto)	≥ 95	48 h	40	84 d							
			VA-nZVI ³					≥ 95	28 d	60	84 d							
	Agua de mina	2,0	nZVI		2195	8,36		≥ 95	48 h	> 90	84 d							
			VA-nZVI ³					≥ 95	48 h	> 90	84 d							
			nM	3,13	1537			< 17	84 d	< 17	84 d							
			VA-nM ⁴					< 17	84 d	< 17	84 d							
			[10]	Solución sintética ² (varios contaminantes)	42			nZVI	8,93	212,5	3,0	Anóxica (reactor sellado en laboratorio abierto)	80	6 h	0	24 h		
5,7	90	6 h				40	7 d											
6,8	100	3 h				100	7 d											
7,1	95	24 h				95	7 d											
9,0	98	2 h				98	7 d											
Solución sintética ²	3,0	62		7 d		65	7 d											
	5,7	95		6 h		85	7 d											
	6,8	100		12 h		75	7 d											
	7,1	100		3 h		95	7 d											
	9,0	95		3 h		60	7 d											
	[11]	Solución sintética ²		4,2		nZVI	1,79				425		6	Caja de guantes	99	1 h	84	7 d

³ VA-nZVI: nZVI a la que se le aplicó un tratamiento de recocido en vacío (*vacuum annealing*)

⁴ VA-nM: nM a la que se le aplicó un tratamiento de recocido en vacío (*vacuum annealing*)

3.2 Desarrollo experimental

3.2.1 Experimentos de remoción

3.2.1.1 Materiales y reactivos

Las soluciones de U(VI) se prepararon utilizando nitrato de uranilo hexahidrato, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, provisto por May & Baker (ahora Sanofi-Aventis).

Las nanopartículas de hierro cerovalente comerciales (NANOFE 25, a partir de ahora nZVI-N25) fueron provistas por NANO IRON s.r.o. De acuerdo a la hoja de especificación del producto [12], la cantidad de Fe(0) presente en las nanopartículas es del 80 - 90% en masa, con una distribución de tamaño de partícula de 20 a 100 nm, y un tamaño de partícula promedio de 50 nm. El material se provee en forma de suspensión en agua con una cantidad de nanopartículas equivalente a 242 g Fe(total) L^{-1} . Las nanopartículas fueron mantenidas a baja temperatura ($\sim 4^\circ\text{C}$) hasta su uso. Una vez abierto el frasco, el espacio superior libre del mismo se purgó con N_2 gaseoso por 1 min y luego se cerró para garantizar condiciones anóxicas de almacenamiento.

Las nanopartículas de magnetita comerciales (NanoFe®, a partir de ahora nM-Ntk) fueron provistas por la empresa Nanotek S.A. Las nanopartículas se adquieren como suspensión, con una cantidad de material equivalente a 25,9 g Fe(total) L^{-1} , y se mantuvieron a baja temperatura ($\sim 4^\circ\text{C}$) hasta su uso.

La tabla 3.2 muestra algunas propiedades de las nanopartículas utilizadas, como resumen del capítulo anterior.

Tabla 3.2. Resumen de las propiedades de las nanopartículas comerciales utilizadas en la remoción de U(VI).

	Tamaño de partícula (nm)	$\left[\frac{\text{Fe}^0}{100 \text{ g Fe(total)}} \right]$	Área específica BET ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Óxidos presentes
nZVI-N25	50 - 65 ^{a,b}	80 - 85 ^a	20 - 25 ^a	$\text{Fe}_3\text{O}_4^{\text{a,b,c}}$ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3^{\text{c}}$
nM-Ntk		0 ^c	48,75 ^c	$\text{Fe}_3\text{O}_4^{\text{c}}$ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3^{\text{c}}$

^aDatos de [12]

^bDatos de [13]

^cCapítulo 2

Los reactivos utilizados en las determinaciones fueron los siguientes:

- HNO_3 (65%) provisto por Biopack

- 4-(2-piridilazo)resorcinol (PAR), sal sódica monohidratada (espectrofotométrica) provisto por Merck
- Trietanolamina provista por Biopack
- NaOH p.a. ($\geq 97,0\%$) provisto por Biopack
- En todos los experimentos se utilizó agua Milli-Q (resistividad = $18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$), obtenida con un equipo purificador de agua OSMOION (APEMA S.R.L.)
- El gas N_2 (pureza 5,0 y 4,8) fue provisto por Linde
- *o*-fenantrolina ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$) espectrofotométrica provista por Mallinckrodt
- Hidroquinona para síntesis ($\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 > 99\%$) provista por Merck
- 1,5-difenilcarbácida provista por UCB
- Ácido fosfórico provisto por Biopack

Los equipos y materiales utilizados para los experimentos fueron los siguientes:

- Agitador de paleta vertical (Decalab)
- Celda encamisada de vidrio Pyrex[®] de 150 mm de largo, 60 mm de diámetro interno y 424 mL de capacidad, cerrado a la atmósfera utilizando una tapa de Nylon[®]
- Circulador Polystat[®] (Cole-Parmer)
- Membrana de nylon 0,22 μm (Osmonics)
- Tubo con frita de vidrio
- Lámpara halógena HPA 400S (Philips)
- Microcentrífuga Eppendorf[®] MiniSpin
- Soporte para filtros de policarbonato (Sartorius)
- Balanza (Shimadzu)
- pH-metro METERLAB M210
- Medidor multiparamétrico Hach Sens Ion 156 equipado con un electrodo de oxígeno (Hach) para medición de O_2 disuelto
- Medidor de flujo de 0,2 a 1 L min^{-1} VISI-FLOAT (Dwyer)

Otros equipos utilizados en mediciones analíticas se detallan en las secciones correspondientes.

3.2.1.2 Procedimiento experimental

Los experimentos de remoción se realizaron en *batch*, utilizando un reactor cilíndrico de vidrio Pyrex encamisado, y dos arreglos experimentales distintos en condiciones anóxicas bajo burbujeo de N_2 (figura 3.1). En el primer arreglo (figura 3.1a: arreglo A), los experimentos se realizaron con el reactor abierto al cual ingresaba el N_2 a través de un tubo en forma de L, con una frita de vidrio en su extremo orientada hacia arriba. Para permitir una mejor eliminación del oxígeno disuelto, y evitar su reingreso, en el segundo arreglo (figura 3.1b: arreglo B), el reactor se cerró a la atmósfera utilizando una tapa de Nylon[®] y se orientó la frita de vidrio hacia abajo, para impedir su bloqueo por las nanopartículas. En ambos casos, la temperatura ($23 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$) se controló mediante la recirculación de agua a través de la camisa externa usando el recirculador, y las soluciones o suspensiones fueron agitadas con el agitador vertical de paletas.

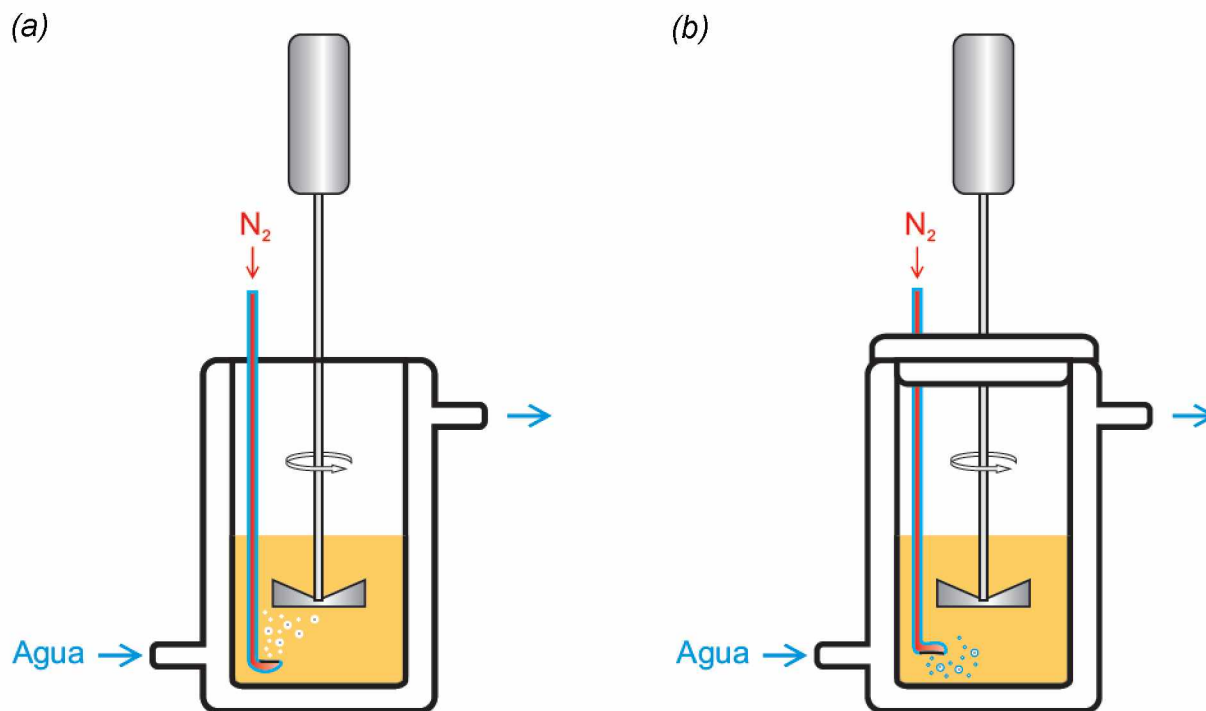


Figura 3.1. Arreglo experimental para el tratamiento de U(VI) con nanopartículas de hierro en oscuridad. (a) Arreglo A: reactor con burbujeo de N₂, abierto a la atmósfera; (b) arreglo B: reactor con burbujeo de N₂ y cerrado mediante una tapa.

Durante los experimentos, se evaluó la capacidad de remoción de U(VI) 0,25 mM por nZVI-N25 en el rango de $[Fe(total)] = 0,25 - 25$ mM (RMs Fe:U entre 1 y 100), y por nM-Ntk utilizando una $[Fe(total)] = 1$ mM (RM = 4). El pH inicial elegido fluctuó entre 5,2 y 5,5.

Todos los experimentos se hicieron con un volumen de reacción de 200 mL, mezclando 100 mL de solución de U(VI) 0,5 mM y 100 mL de suspensión de nanopartículas en la concentración correspondiente (calculada a partir de la concentración provista por el fabricante tanto para nZVI-N25 como nM-Ntk).

La solución de U(VI) se obtuvo a partir de una solución estándar de 1000 mg L⁻¹ de U, preparada a partir de la sal correspondiente, y cuyo pH fue 3,5. Debido a que el agregado de nanopartículas a la solución de U(VI) genera un incremento de pH proporcional a la cantidad de nanopartículas empleada, se exploró previamente esta dependencia y se estableció, en cada caso, qué pH debía tener la solución de U(VI) antes del agregado de las nanopartículas para alcanzar un dado pH inicial en cada experimento. Este ajuste se logró con HNO₃ (20%) ó NaOH (1 ó 4 M), dependiendo de la RM deseada.

Dada la alta reactividad de las nanopartículas que, en condiciones normales de presión y temperatura, reaccionan espontáneamente con el OD, la alícuota deseada de nanopartículas se adicionó a 100 mL de agua en condiciones anóxicas (previo purgado con N₂), y se homogeneizó por agitación durante 5 minutos, continuando el burbujeo de N₂.

La solución de U(VI) y la suspensión de nanopartículas se mezclaron al inicio de la reacción, midiéndose en este momento la concentración de U(VI) como valor a $t = 0$, procediendo como se indica más adelante en la sección 3.2.1.3.

Los experimentos con nZVI-N25 bajo irradiación UV-Vis se realizaron en *batch* utilizando el mismo reactor de vidrio e iguales condiciones experimentales, pero irradiando lateralmente mediante una lámpara halógena HPA 400S (Philips) colocada a 12 cm de su pared externa. El espectro de irradiancia relativa de la lámpara se muestra en la figura 3.2 [14]. En estas condiciones, se evaluó únicamente la RM Fe:U = 1.

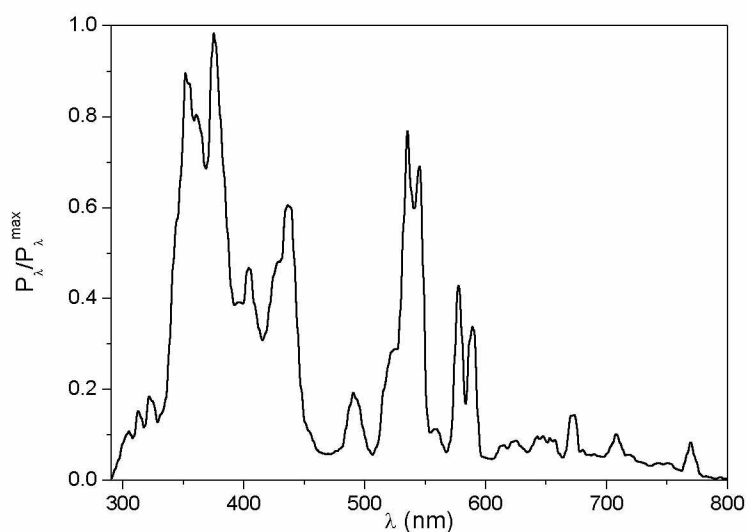


Figura 3.2. Distribución espectral de la irradiancia relativa de la lámpara HPA 400S [14].

En la tabla 3.3 se resumen los experimentos de remoción de U(VI) realizados.

Tabla 3.3. Resumen de los experimentos de remoción realizados.

RM	Oscuridad				Irradiación
	Óxico	Anóxico (OD > 0,1 mg L ⁻¹)		Anóxico (OD < 0,1 mg L ⁻¹)	Anóxico (OD < 0,1 mg L ⁻¹)
1	nZVI-N25	nZVI-N25		nZVI-N25	nZVI-N25
4	-	nZVI-N25	nM-Ntk	nZVI-N25	nM-Ntk
40	-	-		nZVI-N25	-
100	-	-		nZVI-N25	-

3.2.1.3 Técnicas analíticas

Durante los experimentos de remoción, se tomaron periódicamente muestras de 1,2 mL que fueron centrifugadas durante 2 minutos a 13000 rpm para separar las nanopartículas remanentes. El sobrenadante de las muestras centrifugadas fue usado para determinar [U(VI)], [U(total)], [Fe(II)], [Fe(total)] y [NO₃⁻]. La medición de las concentraciones de U(VI), Fe(II) y Fe(total) se realizó mediante espectrofotometría UV-Vis, la de las concentraciones de NO₃⁻ se realizó por cromatografía iónica⁵ y la concentración de U(total) se determinó por fluorescencia de rayos X por reflexión total (TXRF), tal como se describe más abajo.

En estos experimentos, el pH se midió al inicio y al final de la reacción y el OD durante todo el experimento.

Todos los experimentos se realizaron al menos por duplicado, y los resultados se promediaron. El error experimental para la remoción de uranio no fue mayor al 15%, calculado a partir de las desviaciones estándar entre los experimentos replicados. Las barras de error para los experimentos promediados se muestran en las figuras correspondientes.

3.2.1.3.1 Determinaciones espectrofotométricas

Las mediciones de absorción UV-Vis fueron realizadas empleando un espectrofotómetro UV-Vis Hewlett Packard Agilent 8453.

La concentración de U(VI) se determinó mediante la detección espectrofotométrica del producto naranja que forma el U(VI) con PAR [15]. La técnica consiste en agregar a 1 mL de muestra, 1 mL de solución *buffer* de trietanolamina 1 M y 0,4 mL de solución de reactivo PAR 0,2% m/v en un matraz de 10 mL. Se lleva a volumen con agua y se mide la absorbancia a 530 nm en celda de 1 cm de longitud de paso, dentro de los 15 - 20 minutos. Antes de realizar cada medición, se preparó una curva de calibración con un blanco y 4 patrones de concentraciones de U(VI) entre 0 y 8 mg L⁻¹.

La medición de Fe(II) y Fe(total) se realizó con el método de la *o*-fenantrolina descrito en la sección 1.3.2. Para medir la concentración de Fe(II), se agrega 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 lleva a volumen y se mide 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. La concentración de Fe(III) fue calculada como la diferencia entre Fe(total) y Fe(II).

La medición de Cr(VI) se realizó por el método de la difenilcarbácida [16]. La técnica consiste en agregar 1 mL de solución (1 + 1) de H₃PO₄, 1 mL de difenilcarbácida en acetona (0,25 g en 100 mL) y la muestra (de 0,5 a 2 mL) en un matraz de 10 mL. Se lleva a volumen con agua y se mide la absorbancia a 540 nm dentro de los 15 - 30 min.

⁵ Los análisis por cromatografía iónica fueron realizados por CNEA - Servicios Analíticos.

3.2.1.3.2 Fluorescencia de rayos X por reflexión total (TXRF)

La [U(total)] fue medida por TXRF, utilizando una solución de [Ga] = 1 mg L⁻¹ como estándar interno. Para las mediciones se utilizó un espectrómetro S2 PICOFOX (Bruker), versión automática, con un intercambiador de muestras con capacidad de 25 muestras. El tubo de rayos X tiene un ánodo de Mo con una potencia máxima de 50 W. Para obtener un haz de rayos X monocromático se utiliza una multicapa de Ni/C. El haz incide sobre el portamuestras con la muestra con un ángulo muy pequeño (0,3° - 0,6°) produciendo reflexión total. La radiación fluorescente característica emitida por la muestra se detecta por un detector dispersivo en energía (detector XFlash® Silicon Drift con enfriamiento Peltier), con un área activa de 10 mm² y una resolución por debajo de 160 eV. La intensidad se mide 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.

3.2.2 Técnicas experimentales de caracterización de sólidos

Para realizar los análisis de caracterización del sólido, luego de los experimentos de remoción, se filtró el contenido del reactor a través de una membrana de nylon de 0,22 µm marca Osmonics, utilizando un portafiltros conectado a una línea de vacío. El producto filtrado se colocó en un desecador hasta su uso.

3.2.2.1 Difracción de rayos X (DRX)

La toma de datos fue hecha en el equipo Empirean de PanAnalytical con detector Pixcel 3D equipado con una fuente de Cu-Kα, en el rango de 2θ entre 10 y 100° con saltos de 0,026° y 24 segundos de conteo por paso⁶.

3.2.2.2 Espectroscopía Raman

Para la obtención de los espectros Raman⁷, se utilizó un sistema con un espectrómetro comercial LabRAM HR (Horiba Jobin Yvon) equipado con un microscopio confocal con aumentos de 10×, 50×, y 100×, doble monocromador y un detector CCD (*Charge Coupled Device*). La resolución espectral fue de 1,5 cm⁻¹ obtenida mediante el empleo de una red de difracción de 1800 g mm⁻¹ y una ranura confocal de 100 µm. La fuente de excitación utilizada fue la línea de 632,8 nm del He-Ne. Las medidas se realizaron empleando una geometría de retrodispersión, con magnificación de 50× y fijando el tiempo de adquisición en 4 ciclos de 180 s. 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.

⁶ 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.

⁷ Los estudios de espectroscopía Raman fueron llevados a cabo bajo la supervisión de la Dra. Beatriz Halac de la Gerencia de Investigación y Aplicaciones de CNEA.

3.2.2.3 Espectroscopía XANES

Los análisis por espectroscopía de rayos X en el borde de absorción⁸ se desarrollaron empleando un espectrómetro XRay Looper *in house* de la marca Rigaku Ltd. Las muestras en polvo se colocaron en soportes que contaban con ranuras de un diámetro adecuado que permitía darle a la muestra un espesor considerable, y se utilizó cinta Kapton[®] para mantenerlas fijas. Los patrones de UO_2 y U_3O_8 se molieron utilizando un mortero, se suspendieron en isopropanol (por sonicación) y se filtraron utilizando vacío. Se midieron sobre la membrana, para asegurar un mínimo espesor. Los espectros XANES en el borde L_3 del U ($E_0 = 17166$ eV) se midieron a temperatura ambiente en el modo de detección por transmisión.

La radiación proveniente de un tubo de rayos X con ánodo fijo de W refrigerado por agua fue colimada por una rendija de salida del tubo de apertura de 0,1 mm, para luego hacer incidir el haz sobre un cristal monocromador de Si (620). La alta tensión del tubo fue ajustada a 30 kV y la corriente en el tubo a 36 mA. La radiación monocromática incide sobre un primer detector que consiste en una cámara de ionización llena con Xe, luego incide sobre la muestra, atravesándola, y la cantidad de fotones emergentes de la muestra son registrados en un segundo detector de estado sólido (centellador). Este proceso se realizó para valores de energía del haz incidente que fueron desde 17070 a 17400 eV con pasos reducidos de 0,6 eV en la región en torno al borde de absorción.

Los datos se procesaron usando el algoritmo de remoción de fondo AUTOBK (ATHENA) [17]. Los espectros fueron normalizados pre- y post borde para obtener un aumento de borde unitario (igual a 1) para facilitar las comparaciones entre distintas muestras. El espectrómetro se calibró en energía utilizando una muestra de referencia de itrio ($E_0 = 17038$ eV), medida en las mismas condiciones que se utilizaron para las muestras.

3.2.2.4 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Los espectros de fotoemisión⁹ fueron medidos con rayos X Al- $K\alpha$ monocromatizados ($h\nu = 1486,7$ eV) y un analizador hemiesférico de 150 mm marca SPECS. En la geometría del experimento, los fotones incidían a 45° , y se analizaron los electrones emitidos a lo largo de la normal. Se utilizó una energía de paso de 30 eV para los espectros amplios y de 10 eV para los espectros de detalle, resultando en este último caso una resolución total de 0,7 - 0,8 eV estimada a partir del ancho de los picos Au 4f y Cu $2p_{3/2}$ medidos en superficies limpias.

⁸ Los estudios de espectroscopía XANES fueron llevados a cabo bajo la supervisión de los Dres. Félix Requejo y Martín Mizrahi del Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas, Universidad Nacional de La Plata.

⁹ Los estudios de XPS se llevaron a cabo por el Dr. Guillermo Zampieri, de la División Colisiones Atómicas y Física de Superficies, Centro Atómico Bariloche, CNEA.

3.3 Resultados

3.3.1 Experimentos de remoción

3.3.1.1 Remoción de U(VI) con nZVI comerciales (nZVI-N25)

3.3.1.1.1 Remoción de U(VI) con nZVI-N25: efecto de la RM Fe:U

Como se expuso en la sección 1.1.1, el U(VI) es estable en solución en ambientes oxidantes, y se encuentra como UO_2^{2+} [18]. En cambio, el U(IV) es estable en ambientes anóxicos, formando sólidos prácticamente insolubles, por lo que tiende a ser inmóvil [8]. Teniendo en cuenta esto, en primer lugar, se realizó un experimento en el cual se puso en contacto la solución de U(VI) con la suspensión de nZVI-N25 utilizando el arreglo A pero en condiciones óxicas (sin burbujeo de N_2), utilizando una RM Fe:U = 1. El OD inicial medido fue $6,8 \text{ mg L}^{-1}$ y el OD al final del experimento fue $5,3 \text{ mg L}^{-1}$. En la figura 3.3 se puede observar que no hubo variación de la concentración de U(VI) en el tiempo. Se concluyó, por lo tanto, que es imprescindible proveer un ambiente anóxico para asegurar la buena remoción del U(VI) presente. Ya que la finalidad era confirmar la necesidad de un sistema anóxico, este experimento no se realizó por duplicado.

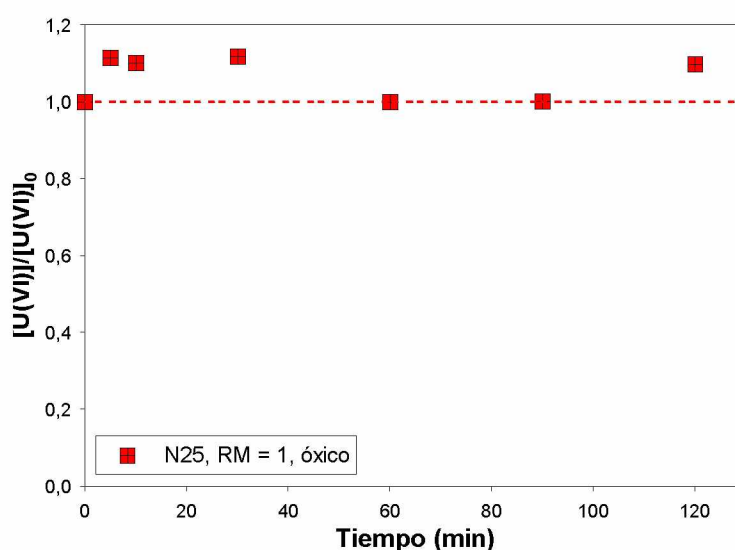


Figura 3.3. Remoción en condiciones óxicas de U(VI) con nZVI-N25, RM Fe:U = 1. $[\text{U(VI)}]_0 = 0,25 \text{ mM}$, pH inicial 5,3, $T = 23 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$, OD inicial = $6,8 \text{ mg L}^{-1}$, OD final = $5,3 \text{ mg L}^{-1}$. Las líneas de puntos se agregaron para una mejor visualización y no corresponden a ningún ajuste cinético.

Los experimentos de remoción en condiciones anóxicas se realizaron empleando los dos arreglos experimentales indicados en la figura 3.1. Con el arreglo A, es decir, bajo burbujeo de N_2 pero con el reactor abierto a la atmósfera, se obtuvieron los resultados indicados en la figura 3.4. En estos experimentos se emplearon RM Fe:U 1 y 4, con pH inicial ajustado entre 5,2 y 5,5. En todos los casos, los niveles de OD se mantuvieron en el rango de 0,1 a $0,8 \text{ mg L}^{-1}$. Se siguió la evolución de la concentración de U(VI), encontrándose en ambos casos una buena remoción al cabo de 120 minutos,

con perfiles cinéticos similares. Se midió la variación de pH solamente para RM = 4, registrándose un aumento de 0,9 unidades.

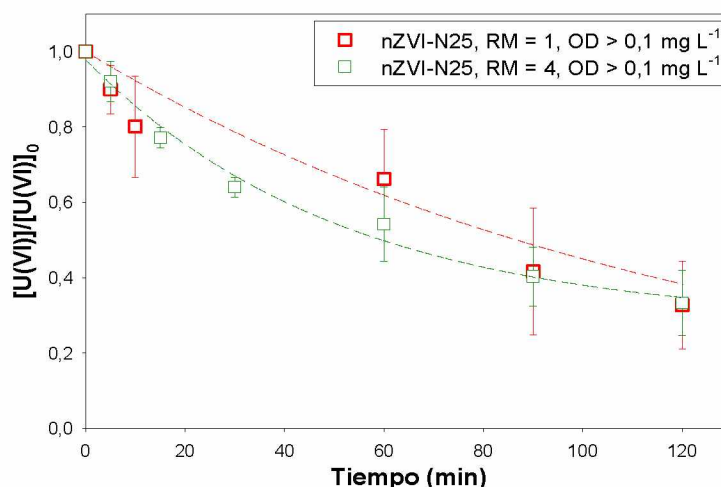


Figura 3.4. Remoción en condiciones anóxicas de U(VI) con nZVI-N25, utilizando el arreglo A, a distintas RM Fe:U. $[U(VI)]_0 = 0,25$ mM, pH inicial entre 5,2 y 5,5, $T = 23 \pm 1$ °C, OD entre $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ y $0,8 \text{ mg L}^{-1}$. Las líneas de puntos se agregaron para una mejor visualización y no corresponden a ningún ajuste cinético.

En la literatura se reportan experimentos en los que se garantizan niveles casi nulos de OD utilizando un exceso de nanopartículas [4,9], incluso empleando RM Fe:U de algunos órdenes de magnitud mayores a los usados en este trabajo. En estos casos, la remoción de uranio es completa y se mantiene por varias horas mientras los niveles de OD son mínimos. Por esta razón, se realizó también un experimento utilizando el arreglo A con un alto exceso de nanopartículas (RM Fe:U = 100). La figura 3.5 muestra que, en esas condiciones, se alcanza una remoción completa en los primeros 5 minutos de contacto con el material. El exceso de nanopartículas permitió que, además, los niveles de OD disminuyeran por debajo de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$. A partir de los 90 minutos, se observa que tanto el OD como la concentración relativa de U(VI) en solución tienden a aumentar. Si bien las nanopartículas están en exceso, al no utilizarse una cantidad excesivamente grande (como en las referencias [8,9], ver tabla 3.1), existe una saturación aparente de la capacidad de remoción del material. Como el sistema no es hermético, continúa ingresando oxígeno al sistema, el ambiente se vuelve óxico y el uranio se redisuelve [4].

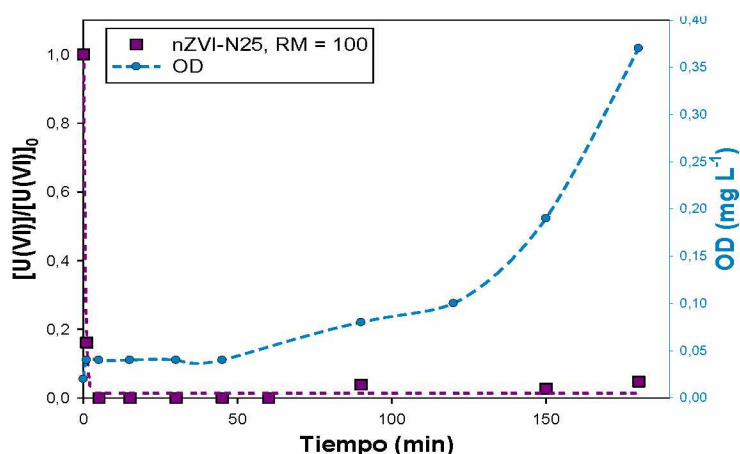


Figura 3.5. Remoción de U(VI) con nZVI-N25 en condiciones anóxicas, utilizando el arreglo A. RM Fe:U = 100, $[U(VI)]_0 = 0,25$ mM, pH inicial entre 5 y 5,5, $T = 23 \pm 1$ °C. Se muestra también la variación de OD en un segundo eje. Las líneas de puntos se agregaron para una mejor visualización y no corresponden a ningún ajuste cinético.

En la tabla 3.4 se resumen los resultados de los experimentos de remoción de U(VI) con nZVI-N25 utilizando el arreglo A. En todos los casos, la remoción máxima se alcanzó a los 120 minutos de reacción, excepto para RM = 100, que se alcanzó en los primeros 5 minutos.

Tabla 3.4 Resultados de los experimentos de remoción con nZVI-N25 utilizando el arreglo A.

RM Fe:U	Duración del experimento (min)	OD (mg L ⁻¹)	Remoción final (t = 120 min) (%)
1	120	6,8 (inicial) - 5,3 (final)	0
1	120	Entre 0,1 y 0,8	67
4	120	Entre 0,1 y 0,8	67
100	180	< 0,1 hasta los 120 minutos	100(*)

(*) Porcentaje de remoción alcanzado a los 5 minutos.

Para mejorar la eficiencia de la remoción del OD, en los experimentos posteriores se utilizó el arreglo B. Se comprobaron, en todos los casos, valores de OD menores a $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ sin necesidad de agregar un gran exceso de nanopartículas. En la figura 3.6a se muestran los resultados de la remoción de U(VI) utilizando RM Fe:U igual a 1, 4 y 40. Se puede observar que la remoción final para RM = 1 es buena, mientras que con RM = 4 y 40 se alcanza una remoción casi completa, siendo mucho más rápida la reacción a mayor cantidad de nanopartículas: la remoción máxima se alcanza en 60 minutos con RM = 4 y en 15 minutos con RM = 40.

En estos sistemas también se evaluó la concentración de hierro liberado a la solución durante los experimentos. En todos los casos, se encontró que el Fe(total) presente coincide prácticamente con el Fe(II), es decir que la cantidad de Fe(III) en solución es muy pequeña, por lo que se continuó midiendo únicamente Fe(total). En la figura 3.6b se muestra la evolución de Fe(total) para RM = 1, 4

y 40. Se puede observar que para $RM = 1$ y 4 la concentración de $Fe(total)$ alcanza valores del mismo orden, mientras que para $RM = 40$ la concentración de $Fe(total)$ en solución es mucho mayor. En la tabla 3.5 se resumen los resultados de los experimentos de remoción de U(VI) con nZVI-N25 utilizando el arreglo B y las concentraciones de $Fe(total)$ observadas al final de la reacción. También se muestra la variación de pH entre el inicio y el final de cada experimento, para cada RM.

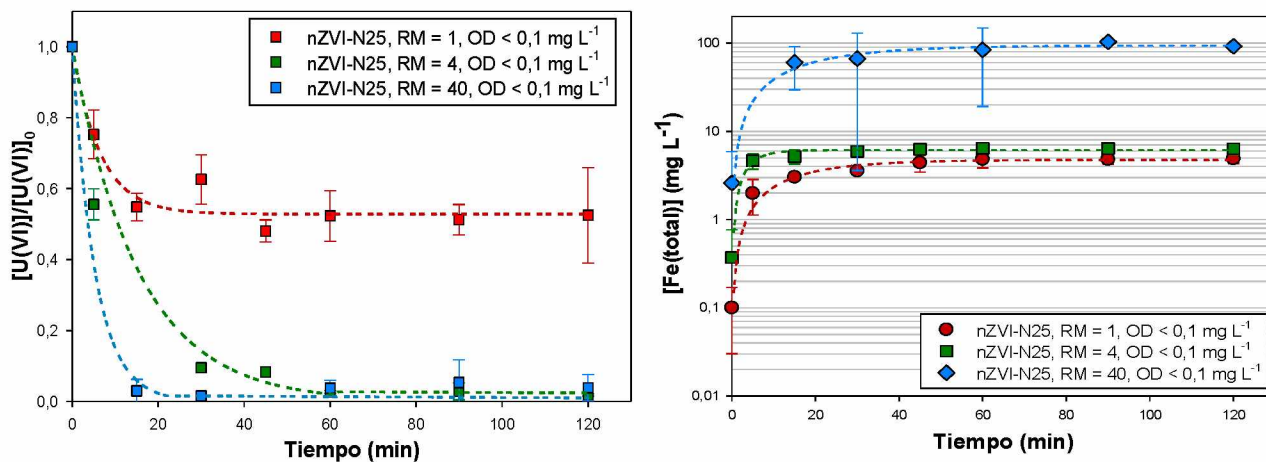


Figura 3.6. Remoción de U(VI) con nZVI-N25 en condiciones anóxicas, utilizando el arreglo B, a distintas RM Fe:U. $[U(VI)]_0 = 0,25$ mM, pH inicial 5,3, $T = 23 \pm 1$ °C, $OD < 0,1$ mg L⁻¹. (a) Evolución de la concentración de U(VI). (b) Evolución de la concentración de Fe(total) en solución. El eje de las ordenadas se muestra en escala logarítmica para permitir una mejor comparación. Las líneas de puntos se agregaron para una mejor visualización y no corresponden a ningún ajuste cinético.

Se observa que la eficiencia de remoción aumenta al aumentar la RM, al mismo tiempo que disminuye el tiempo necesario para alcanzar la remoción casi completa. Por otro lado, la presencia de $Fe(total)$ en solución, principalmente como $Fe(II)$, se corresponde con otros resultados encontrados en la literatura [7]. En el citado trabajo, los autores sintetizan nZVI por el método del borohidruro de sodio descrito en la sección 2.1.1 y lo ponen en contacto con una solución de U(VI) ($RM Fe:U = 0,8$, tabla 3.1). Al final de la reacción, obtienen distintas concentraciones de $Fe(total)$ en solución, en función del pH de trabajo, predominantemente como $Fe(II)$. Por ejemplo, para pH 5,5 y al cabo de 120 minutos de reacción, la $[Fe(total)]$ observada es aproximadamente de 40 mg L⁻¹ (0,7 mM). La mayor liberación de hierro a la solución, correlativa con el aumento de la RM, se presenta como una desventaja frente a la ventaja que representa el aumento de la velocidad de remoción de U(VI). Esto implica que la cantidad de nanopartículas a utilizar debe plantearse como un compromiso entre estas variables, y no simplemente en función del porcentaje de remoción alcanzado y el tiempo consumido en la reacción.

Si bien en todos los casos se observó un aumento del pH, siendo mayor el aumento cuanto mayor es la RM, el incremento no es significativo y no provoca cambios relevantes en las condiciones del experimento.

Tabla 3.5. Resultados de los experimentos de remoción con nZVI-N25 utilizando el arreglo B (en todos los casos $OD < 0,1 \text{ mg L}^{-1}$). La remoción máxima se alcanzó al tiempo señalado y se mantuvo hasta el final del experimento (120 minutos).

RM Fe:U	Remoción final U(VI)		[Fe(total)] _f (t = 120 min) (mg L ⁻¹)	ΔpH (pH final – pH inicial)
	(%)	Tiempo (min)		
1	50	45	4,9	0,7
4	> 95	60	6,3	1,3
40	> 95	15	91,8	1,8

3.3.1.1.2 Remoción de U(VI) con nZVI-N25: reactividad del nitrato

Estudios previos realizados en el grupo sobre la remoción de nitrato empleando nZVI-N25 [19,20] mostraron que el material es capaz de reducir NO_3^- a amonio en cantidades estequiométricas, encontrándose también nitrito como intermediario. Por ejemplo, el contacto de una solución de nitrato 1 mM ($\text{pH}_0 = 5,1$) con nZVI-N25 en $\text{RM Fe:NO}_3^- = 20$, llevó a una remoción completa de nitrato al cabo de 30 minutos, con formación de NH_4^+ y NO_2^- .

Por otro lado, también se estudió previamente en el grupo la remoción de U(VI) por fotocátalisis con TiO_2 partiendo de nitrato de uranilo [21]. Se observó la remoción conjunta de U(VI) y nitrato, proponiéndose en ese caso la acción reductora del nitrato frente al U(VI).

Con el objetivo de evaluar si existe un efecto sinérgico entre el uranio y el nitrato, o bien si ocurre la reducción preferencial de una de las dos especies, se midió la variación de la concentración de nitrato en un experimento con nZVI-N25, para dos condiciones: $\text{RM} = 1$ y 4, utilizando el arreglo B. Mientras que en ambas condiciones se obtuvieron buenas remociones de U(VI), como se muestra en la sección anterior, en ninguno de los dos casos se observaron variaciones importantes en la concentración de nitrato, siendo estos resultados no concluyentes debido a los altos errores experimentales registrados en la cuantificación analítica. Queda pendiente repetir estos experimentos y realizar otros a diferentes RM para evaluar si existe un mecanismo que favorece la reducción del uranio sobre la del nitrato por acción de nZVI.

3.3.1.1.3 Remoción de U(VI) con nZVI-N25: efecto del OD

A modo de comparación, en la figura 3.7 se presentan los resultados de experimentos con $\text{RM} = 4$ para las dos condiciones de anoxicidad presentadas hasta aquí, obtenidas mediante el uso de los dos arreglos experimentales presentados en la figura 3.1. Se puede observar que, para niveles de $OD > 0,1 \text{ mg L}^{-1}$ (arreglo A, experimento descrito en la figura 3.4), la remoción de uranio al cabo de 120 minutos es buena, pero incompleta, mientras que para la condición de mayor anoxicidad (arreglo B, experimento descrito en la figura 3.6) se alcanza una remoción completa luego de 60 minutos de reacción. Si bien en la bibliografía presentada en el Capítulo 1 sobre sistemas de remoción de U(VI)

utilizando nZVI se concluye sobre la necesidad de un sistema anóxico como condición para evitar la redisolución del U(VI), no suelen presentarse con precisión los valores de OD alcanzados. En los casos en los que los autores reportan niveles de OD $< 0,1 \text{ mg L}^{-1}$ [4], tan bajos como los alcanzados en este trabajo, la remoción completa del oxígeno se logra no sólo mediante el agregado de un gran exceso de nanopartículas sino también trabajando en caja de guantes bajo atmósfera de N_2 . Esto agrega gran complejidad al diseño experimental y es inconveniente para un escalado en vías a la transferencia de la tecnología. Nuestros resultados son mucho más ventajosos en tanto que la cantidad de nanopartículas empleadas es bajo y no se ha requerido el uso de la caja de guantes.

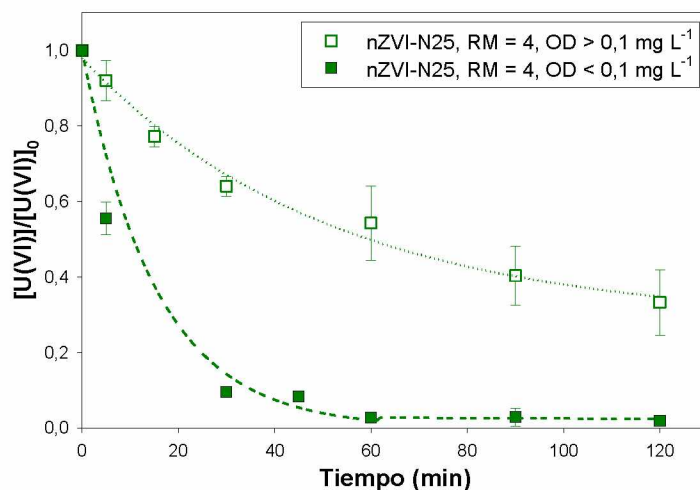


Figura 3.7. Remoción de U(VI) con nZVI-N25 en condiciones anóxicas. RM Fe:U = 4, para dos condiciones de OD distintas (utilizando los arreglos A y B), $[\text{U(VI)}]_0 = 0,25 \text{ mM}$, pH inicial 5,3, $T = 23 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$. Las líneas de puntos se agregaron para una mejor visualización y no corresponden a ningún ajuste cinético.

3.3.1.1.4 Experimentos de remoción de U(VI) con nZVI-N25 bajo irradiación UV-Vis

Estudios previos realizados en el grupo sobre remoción de Cr(VI) empleando nZVI-N25 mostraron que la irradiación de los sistemas con luz UV-Vis conduce a porcentajes de remoción mayores que los obtenidos en los mismos sistemas en oscuridad. Por ejemplo, en experimentos con $[\text{Cr(VI)}]_0 = 300 \text{ } \mu\text{M}$ y RM Fe:Cr = 1, se obtuvo un 59% de remoción bajo irradiación al cabo de 120 minutos contra un 17% de remoción alcanzado en oscuridad [22].

Con el objetivo de evaluar el posible efecto de la irradiación UV-Vis en la remoción de U(VI) con nZVI-N25, se realizaron experimentos en las condiciones hasta aquí presentadas pero bajo irradiación con luz UV-Vis y, adicionalmente, se efectuó el estudio preliminar de la formación de complejos U-Fe en solución por medio de espectrofotometría UV-Vis.

Para el experimento bajo irradiación UV-Vis, se utilizó la lámpara descrita en la sección 3.1.1.2. Se trabajó con RM Fe:U = 1, en las mismas condiciones de los experimentos anteriores. En la figura 3.8 se muestran los resultados de la remoción tanto en oscuridad como bajo irradiación. Si bien no se observan diferencias entre los perfiles de concentración relativa de U(VI) de ambos experimentos (figura 3.8a), se evidenció una diferencia significativa en los perfiles de Fe(total) en solución a lo

largo del experimento (figura 3.8b). En los experimentos bajo irradiación, se observaron menores concentraciones de Fe(total) respecto a los experimentos en iguales condiciones en oscuridad (alrededor de 2,5 mg L⁻¹ en los primeros y de 5 mg L⁻¹ en los segundos).

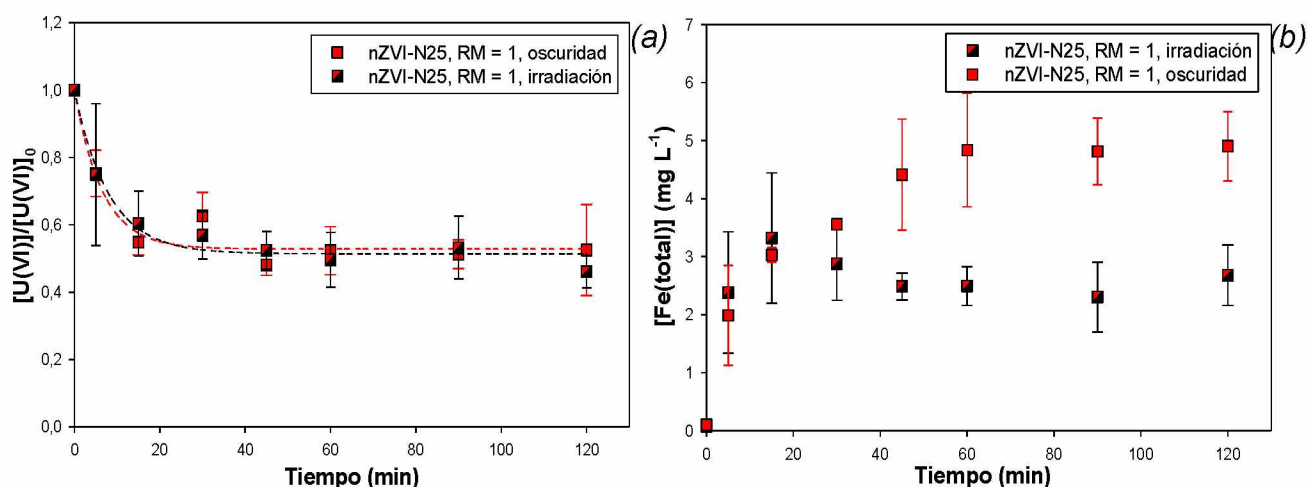


Figura 3.8. Remoción de U(VI) con nZVI-N25 en condiciones anóxicas, RM Fe:U = 1, en oscuridad (rojo) y bajo irradiación (rojo y negro), utilizando el arreglo B. $[U(VI)]_0 = 0,25$ mM, pH inicial 5,3; $T = 23 \pm 1$ °C, $OD < 0,1$ mg L⁻¹. (a) Evolución de la concentración de U(VI). Las líneas de puntos se agregaron para una mejor visualización y no corresponden a ningún ajuste cinético. (b) Evolución de la concentración de Fe(total) en solución.

Como se indicó previamente, se analizó la posible formación de complejos entre especies químicas de U y Fe que pudieran presentar bandas de absorción en longitudes de onda comprendidas en el espectro de emisión de la lámpara usada para irradiar en los experimentos de remoción. Se obtuvieron los espectros de absorción de soluciones conteniendo hierro como Fe(II) ó Fe(III) y U(VI) en distintas RM Fe:U. El procedimiento experimental y los espectros obtenidos en cada uno de los casos se detallan en el Anexo. Si bien los resultados son preliminares, pueden observarse algunos cambios en los espectros que indicarían la formación de complejos, principalmente en los espectros del sistema Fe(III)-U(VI), donde se observa un punto isobéptico a 260 nm y posiblemente otro a 370 nm. Este trabajo es fundamental para evaluar si es posible mejorar la reacción mediante la irradiación con luz UV-Vis en el rango de longitudes de onda correspondientes a la absorción del posible complejo y se continuará en el futuro, por ejemplo, por uso de una lámpara que emita a longitudes de onda menores a las de la lámpara empleada en estos experimentos. También podrían aportar datos acerca de las diferencias con relación a la evolución de la concentración de Fe en solución observadas en la figura 3.8b.

3.3.1.1.5 Remoción de U(VI) y Cr(VI) con nZVI-N25

En publicaciones recientes, se informan resultados que demuestran la posibilidad de encapsular el uranio empleando nZVI, a través de la difusión de éste hacia el centro de la nanopartícula, si se la deja un tiempo suficiente en contacto con la solución [23]. Adicionalmente, la referencia sugiere que, a fin de estabilizar el uranio encapsulado, la nanopartícula podría reforzarse mediante el recubrimiento con algún metal pesado.

Capítulo 3: Remoción de U(VI) con nanopartículas de hierro

En estudios previos realizados en el grupo, en los que se evaluó la remoción de Cr(VI) mediante el uso de nZVI-N25, se encontró que las nanopartículas se pasivan por la formación de una capa de oxihidróxidos e hidróxidos de hierro y cromo [13]. En base a esto, se decidió probar la remoción conjunta de Cr(VI) y U(VI) para evaluar un posible efecto sinérgico en la remoción de ambos metales y una mejora en la retención del U en el sólido evitando su redisolución.

Los experimentos se realizaron en frascos cerrados con tapa y septum conteniendo 30 mL de solución 0,25 mM de U(VI) (preparada a partir de la solución estándar de 1000 mg L⁻¹), a las cuales se les ajustó el pH mediante el agregado de NaOH 1 M para tener un pH inicial de 5,3. Se burbujeó N₂ en el seno de la solución para remover el OD por medio de agujas colocadas a través del septum. A cada frasco se le agregó una alícuota de suspensión de nZVI-N25 de manera que la RM Fe:U fuera igual a 4. Los frascos se agitaron utilizando un agitador orbital. Una vez agregada la alícuota de nZVI, se mantuvieron cerrados (condición anóxica) hasta que se abrieron para sacar muestras. Dos de los frascos (#1 y #2), no contenían Cr(VI). A otro frasco (#3), luego de 30 minutos de agitación, se le agregaron, mediante una jeringa, 1,7 mL de solución de K₂Cr₂O₇ 5,9 mM (de tal forma de que la RM Fe:Cr fuera 3), manteniendo las condiciones anóxicas. De los distintos frascos, se extrajeron alícuotas de 1,2 mL, que se centrifugaron 2 minutos a 13000 rpm, y luego se retiró la cantidad necesaria de sobrenadante para la determinación de [U(VI)], [Fe(II)], [Fe(total)] y [Cr(VI)] por espectrofotometría UV-Vis, y [U(total)] y [Cr(total)] por TXRF. En la tabla 3.6 se detallan las muestras que se tomaron de cada frasco para cada tiempo, y las condiciones mantenidas hasta ese momento.

Tabla 3.6. Muestras tomadas de cada frasco para cada tiempo y condiciones respectivas.

Frasco	0 minutos	30 minutos	60 minutos	120 minutos	1440 minutos
OD	Condición anóxica			Condición óxica	
#1	RM Fe:U = 4	Se tomaron 3 muestras	-	-	-
#2	RM Fe:U = 4	-	Se tomaron 3 muestras. Se dejó abierto a la atmósfera.	Se tomaron 3 muestras	Se tomaron 3 muestras
#3	RM Fe:U = 4	Se agregó Cr(VI) RM Fe:Cr = 3	Se tomaron 4 muestras. Se dejó abierto a la atmósfera.	Se tomaron 4 muestras	Se tomaron 4 muestras

En la figura 3.9 se muestran los resultados de la determinación de U, Fe y Cr realizadas en estos experimentos. En la figura 3.9a se muestra la evolución de la concentración relativa de U(VI) para los sistemas con y sin Cr, observándose que se obtiene una mayor remoción de U(VI) en el sistema que contiene Cr al cabo de los 120 minutos de reacción (60 minutos en condición anóxica y 60 minutos en condición óxica). Además, se evidencia una menor redisolución de U(VI) luego de un día

de permanecer el sistema abierto a la atmósfera. La remoción de uranio obtenida en este caso no se corresponde con los resultados previamente obtenidos, por lo que se puede suponer que el sistema no se mantuvo completamente anóxico en los primeros 60 minutos.

En la figura 3.9b se muestra la evolución de Fe(total) liberado en solución: el frasco al que se le agregó el Cr redujo en el pasaje de una cantidad de Fe a la solución en un orden de magnitud menor en comparación con el mismo sistema en ausencia de Cr. En la figura 3.9c se observa la evolución de la concentración relativa de Cr(VI). En trabajos previos de remoción de Cr(VI) empleando nZVI-N25 realizados en el grupo [14], a pH = 5, RM Fe:Cr = 4 y en condiciones óxicas, se alcanzó un porcentaje menor al 20% de remoción del Cr(VI) inicial al cabo de 120 minutos de reacción. En este caso, la remoción de Cr(VI) obtenida alcanza un 60% de la concentración inicial en el mismo tiempo. Esto indicaría que la presencia de ambos contaminantes mejora la remoción de Cr(VI), evitando posiblemente la pasivación de la nanopartícula causada por el Cr, referida anteriormente.

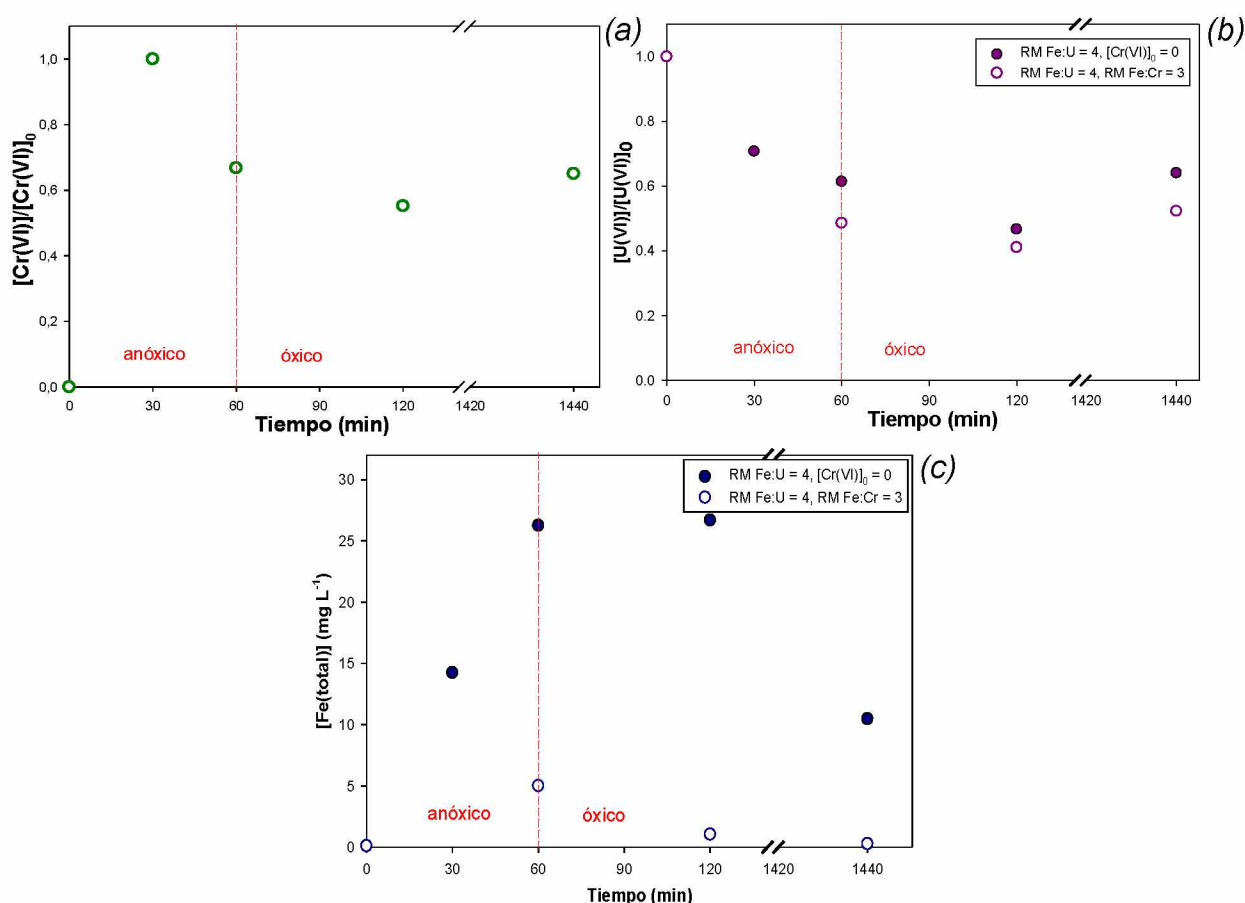


Figura 3.9. Remoción de U(VI) y Cr(VI) empleando nZVI-N25. $[U(VI)]_0 = 0,25$ mM, RM Fe:U = 4, anóxico, pH inicial 5,3, para el sistema sin Cr(VI) (círculo lleno, frascos #1 y #2), y para el sistema al que se le agrega Cr(VI) a los 30 minutos de reacción, $[Cr(VI)]_0 = 0,33$ mM, RM Fe:Cr = 3 (círculo vacío, frasco #3); (a) evolución de la concentración de U(VI); (b) evolución de la concentración de Fe(total) en solución; (c) evolución de la concentración de Cr(VI).

En resumen, la presencia simultánea de Cr(VI) y U(VI) aumentan la remoción de ambos metales de la solución y disminuye la cantidad de hierro que queda en solución. Aunque estos resultados deben aún confirmarse y completarse, resultan alentadores y plantean una línea de investigación potencial para continuar mejorando los sistemas de remoción de U(VI) con posibles aplicaciones a aguas reales.

3.3.1.2 Remoción de U(VI) con nM comercial (nM-Ntk)

Del mismo modo que en la sección 3.2.1.1.1, se realizaron experimentos de remoción utilizando nM-Ntk bajo dos condiciones de anoxicidad: $OD > 0,1 \text{ mg L}^{-1}$ y $OD < 0,1 \text{ mg L}^{-1}$ (arreglos A y B, respectivamente). En ambos casos, la RM Fe:U utilizada fue igual a 4. En la figura 3.10a se muestran los perfiles cinéticos para ambos experimentos. Al cabo de 120 minutos, con $OD > 0,1 \text{ mg L}^{-1}$ se alcanzó una relativamente buena remoción, mientras que con $OD < 0,1 \text{ mg L}^{-1}$, la remoción fue casi completa, indicando que el mecanismo por el cual la magnetita reduce al uranio también depende del OD. Se observó un aumento de pH hasta 8,1 en el sistema con mayores niveles de OD; en el caso del sistema con niveles de OD mínimos, si bien se observó también un aumento de pH, no se pudo obtener un valor final ya que no se llegó a un valor estable. Las medidas de Fe(total) en solución se realizaron sólo en el caso de $OD < 0,1 \text{ mg L}^{-1}$, y se encontró que este parámetro se mantuvo por debajo de 1 mg L^{-1} durante todo el experimento (figura 3.10b). Adicionalmente, se observa que existe un pico de concentración máxima a los 60 minutos que luego desciende a un valor de $0,2 \text{ mg L}^{-1}$, lo que podría indicar la formación de especies no solubles conteniendo hierro, en concordancia con el aumento del pH observado. Este resultado resulta de gran interés para la aplicación a la remediación de aguas reales, ya que los valores de Fe(total) observados en solución al utilizar este material se encuentran durante una gran cantidad del tiempo de reacción dentro del límite establecido por el Código Alimentario Argentino para agua potable ($0,3 \text{ mg L}^{-1}$) [3].

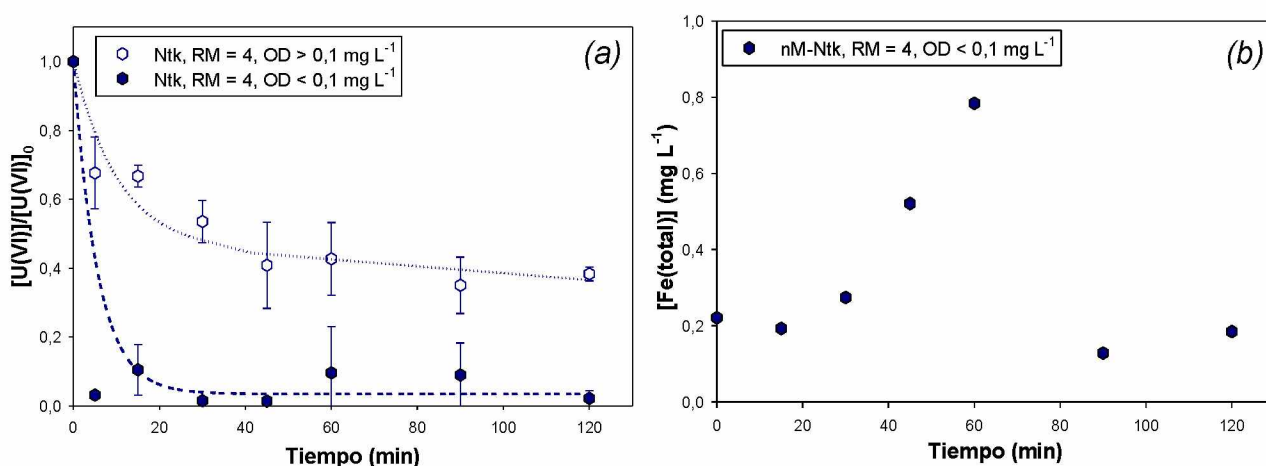


Figura 3.10. Remoción en condiciones anóxicas de U(VI) con nM-Ntk, RM Fe:U = 4, para dos condiciones de OD distintas (utilizando el arreglo A para $OD > 0,1 \text{ mg L}^{-1}$ y el arreglo B para $OD < 0,1 \text{ mg L}^{-1}$). $[U(VI)]_0 = 0,25 \text{ mM}$, pH inicial 5,3; $T = 23 \pm 1 \text{ } ^\circ\text{C}$. (a) Evolución de la concentración de U(VI). Las líneas de puntos se agregaron para una mejor visualización y no corresponden a ningún ajuste cinético. (b) Evolución de la concentración de Fe(total) en solución.

3.3.1.3 Comparación de la eficiencia para la remoción de U(VI) entre nZVI-N25 y nM-Ntk

Se probaron ambos materiales comerciales bajo las mismas condiciones y en la misma RM Fe:U. La figura 3.11 indica que la remoción de uranio al cabo de 120 minutos fue similar empleando ambos materiales. Sin embargo, la evolución temporal fue distinta, siendo el decaimiento de U(VI) mayor con nM-Ntk en los primeros estadios de la reacción. Estos resultados permiten indicar que el empleo de los dos materiales para la remoción de U(VI) es igualmente satisfactorio si el interés radica en alcanzar un porcentaje de remoción determinado al cabo de un cierto tiempo. Sin embargo, al comparar los perfiles cinéticos, se evidencia que los mecanismos a través de los que se reduce el uranio mediante el empleo de los dos materiales puede ser distinto, y puede resultar interesante al momento de diseñar el experimento, incluso si se desea escalar a volúmenes mayores.

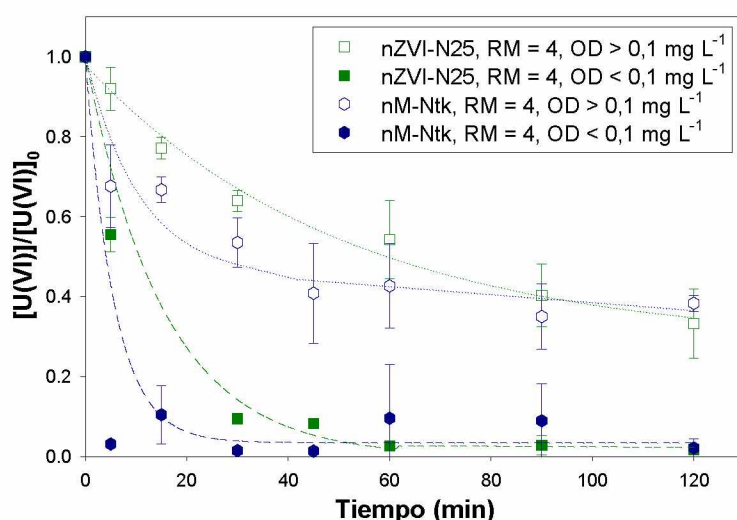


Figura 3.11. Remoción en condiciones anóxicas de U(VI) con nZVI-N25 (verde) y nM-Ntk (azul), RM Fe:U = 4, utilizando el arreglo A para OD > 0,1 mg L⁻¹ y el arreglo B para OD < 0,1 mg L⁻¹. $[U(VI)]_0 = 0,25$ mM, pH inicial 5,3, T = 23 ± 1 °C. Las líneas de puntos se agregaron para una mejor visualización y no corresponden a ningún ajuste cinético.

Por otro lado, la concentración de Fe(total) liberado a la solución fue diferente con cada material. Como puede verse en la figura 3.12, en los experimentos con nZVI-N25, la concentración supera los 6 mg L⁻¹ al cabo de los primeros 60 minutos de reacción, y se mantiene en ese nivel hasta el final del experimento, mientras que en los experimentos con nM-Ntk, en ningún momento supera 1 mg L⁻¹ de Fe(total) en solución. Este resultado, como se explicó en la sección 3.3.4, representa una ventaja de nM-Ntk respecto a nZVI-N25, ya que si bien ambos materiales permiten una remoción casi completa del uranio, nM-Ntk lo hace sin liberar cantidades considerables de hierro a la solución.

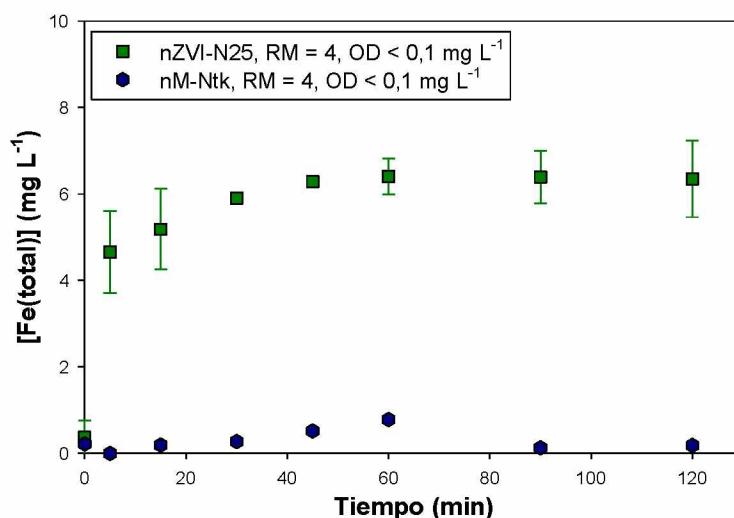


Figura 3.12. Evolución de la concentración de Fe(total) en solución, liberado en experimentos de remoción de U(VI) con nZVI-N25 (verde) y nM-Ntk (azul) realizados en condiciones anóxicas, RM Fe:U=4, [U(VI)]₀ = 0,25 mM, pH inicial 5,3, T = 23 ± 1 °C, OD < 0,1 mg L⁻¹.

3.3.2 Caracterización del sólido

3.3.2.1 Remoción de U(VI) con nZVI-N25

3.3.2.1.1 Análisis por difracción de rayos X – U-nZVI-N25

En la figura 3.13 se muestran los difractogramas obtenidos del análisis por DRX de nZVI-N25 y de los sólidos separados luego de 120 minutos de tratamiento de U(VI) con nZVI-N25 (U-nZVI-N25). También se muestran los picos característicos de patrones de Fe(0), magnetita y maghemita.

Los resultados del análisis indican la presencia de magnetita y/o maghemita en la muestra, las cuales, como se dijo en el Capítulo 2, no pueden diferenciarse mediante esta técnica. Puede observarse que existe una coincidencia con los picos más intensos de los óxidos, correspondientes a los planos (311), (440) y (220), en $2\theta = 35,5^\circ$; $62,6^\circ$ y $30,1^\circ$, respectivamente. Por el contrario, como era de esperar, no se observan los picos del Fe(0). Esta transformación del material se encuentra reportada en bibliografía, con la diferencia que se trata de trabajos que emplearon las nZVI en gran exceso, por lo cual se ven simultáneamente picos del Fe(0) y de magnetita y/o maghemita, ya que el Fe(0) no se consume por completo en estos experimentos [4]. En el difractograma tampoco se ven señales de uranio, pero esto es razonable, ya que la cantidad presente puede o bien no ser suficiente o podría estar mal cristalizado y verse dentro del fondo amorfo. El pico amorfo que se observa alrededor de los 26° se debe a restos del filtro utilizado para separar el sólido.

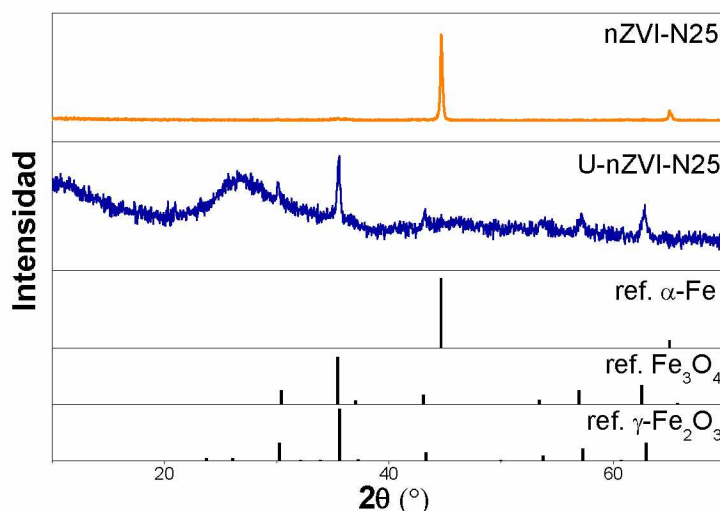


Figura 3.13. Difractogramas de nZVI-N25 y del sólido obtenido luego de la remoción de U(VI) con nZVI-N25 (U-nZVI-N25). Se muestran también los picos correspondientes a α -Fe, magnetita y maghemita.

3.3.2.1.2 Análisis por espectroscopía Raman – U-nZVI-N25

La figura 3.14 muestra los resultados obtenidos por espectroscopía Raman de los sólidos obtenidos luego de la remoción de U(VI) con nZVI-N25, junto con el espectro de nZVI-N25, el espectro de lepidocrocita (FeOOH) y el espectro de heisenbergita ($\text{UO}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) provistos por la referencia [24]. Según se observa en la figura 3.14, el espectro de los sólidos (U-nZVI-N25) presenta, al igual que nZVI-N25 antes de la reacción picos tanto de la magnetita como de la hematita. Además, principalmente a partir del pico observado alrededor de 250 cm^{-1} , se puede sugerir la presencia de lepidocrocita. Por otro lado, se ve un pico muy claro a 825 cm^{-1} , y un ensanchamiento del pico de la magnetita alrededor de 740 cm^{-1} , que podrían coincidir con los de la referencia de heisenbergita ($\text{UO}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) [23], en el que el U se encuentra en estado de oxidación (VI). Además, se observa un pico ancho alrededor de los 130 cm^{-1} , que también podría deberse a alguna especie de uranio, ya que no corresponde a ningún óxido de hierro. En bibliografía se reportan hidróxidos como la metaescopita [7] o complejos superficiales como $\equiv\text{Fe}(\text{OH})_2\text{UO}_2$ [18]. Si bien la metaescopita ($\text{UO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) presenta en su espectro Raman una banda alrededor de los 850 cm^{-1} [25], no presenta la banda a 130 cm^{-1} , por lo cual posiblemente quedaría descartado. Por otro lado, no se han encontrado otros espectros de referencia en bibliografía que permitan dilucidar a qué especie se asocian los picos no identificados.

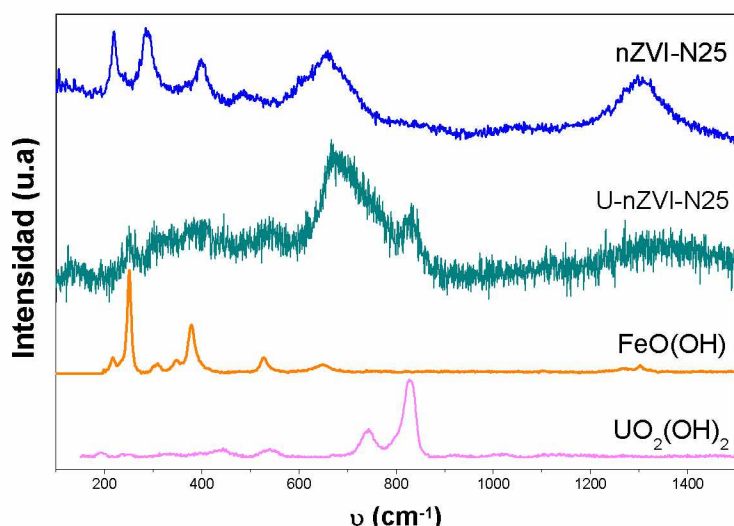


Figura 3.14. Espectro Raman del sólido obtenido luego de la remoción de U(VI) con nZVI-N25 (U-nZVI-N25). También se muestran los espectros de nZVI-N25 antes de la remoción, heisenbergita y lepidocrocita provistos por la referencia [24].

3.3.2.1.3 Análisis por espectroscopía XANES – U-nZVI-N25

A partir de los resultados obtenidos por espectroscopía XANES, se confirmó la presencia de U(IV) en la muestra de sólidos obtenida luego de la remoción de U(VI) con nZVI-N25, al observarse un salto en el borde de absorción de uranio ($E_0 = 17166$ eV, figura 3.15). La pendiente de la curva de la muestra coincide en la región XANES (que incluye aproximadamente 50 eV alrededor del borde de absorción) con la de la curva de la referencia de UO_2 , lo que afirma la presencia de uranio en la muestra en el mismo estado de oxidación de la referencia. No se puede confirmar de qué compuesto se trata ya que, luego del borde de absorción, ambas curvas son diferentes y se requiere otro tipo de análisis (EXAFS) para determinar el entorno del uranio. El análisis EXAFS queda pendiente, y sería una técnica muy valiosa para determinar el mecanismo por el cual se reduce el uranio.

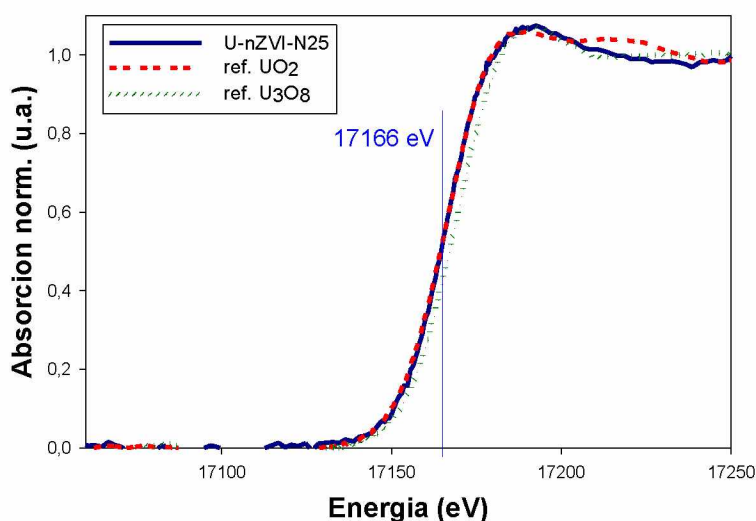


Figura 3.15. Espectro XANES de los sólidos obtenidos luego de la remoción de U(VI) con nZVI-N25. También se muestran los espectros obtenidos para UO_2 y U_3O_8 en las mismas condiciones. La línea vertical indica el valor de energía del borde de absorción de uranio.

3.3.2.1.4 *Análisis por XPS – U-nZVI-N25*

Se midieron dos muestras:

- M1: retirada inmediatamente luego de finalizado el experimento, al cabo de 120 minutos de reacción.
- M2: una vez finalizado el experimento se guardó el reactor cerrado herméticamente durante 24 horas, dejando la solución de uranio en contacto con las nanopartículas, y luego se retiró la muestra (para estudiar si el uranio había difundido hacia el centro de la nanopartícula).

Los análisis preliminares de los espectros (no mostrados) indican una presencia mucho más marcada del uranio en la superficie de la muestra M1 que en la de la M2, mientras que en la M2 existe un indicio de que la superficie presenta mayor cantidad de hierro no reaccionado que la de la muestra M1.

Se planea continuar con este análisis, realizando un *sputtering* para evaluar el gradiente de estas especies a medida que se acerca al núcleo de la nanopartícula. En la muestra M1 se espera que el contenido de uranio disminuya hasta desaparecer (demostrando que sólo existe en la superficie), mientras que en la M2 se espera que el mismo se mantenga o incluso aumente, indicando una difusión hacia el centro de la nanopartícula, de acuerdo con los resultados reportados por Ling y col. [23] que se expusieron previamente en la sección 3.3.1.1.5.

3.3.2.2 Remoción de U(VI) con nM-Ntk

3.3.2.2.1 *Análisis por difracción de rayos X – U-nM-Ntk*

En la figura 3.16 se muestran los difractogramas obtenidos del análisis por DRX de nM-Ntk y de los sólidos separados luego de la remoción de U(VI) con nM-Ntk, junto con los picos característicos de magnetita y maghemita. Los resultados indican la presencia de magnetita y/o maghemita, al igual que en las nanopartículas originales. Puede observarse que existe una coincidencia con los picos más intensos de los óxidos, correspondientes a los planos (220), (311), (511), y (440), en $2\theta = 30,1^\circ$; $35,5^\circ$; 57° y $62,6^\circ$; respectivamente. En este caso, al igual que en los resultados mostrados en la sección 3.3.2.1.1 con nZVI-N25, tampoco se ven señales de uranio.

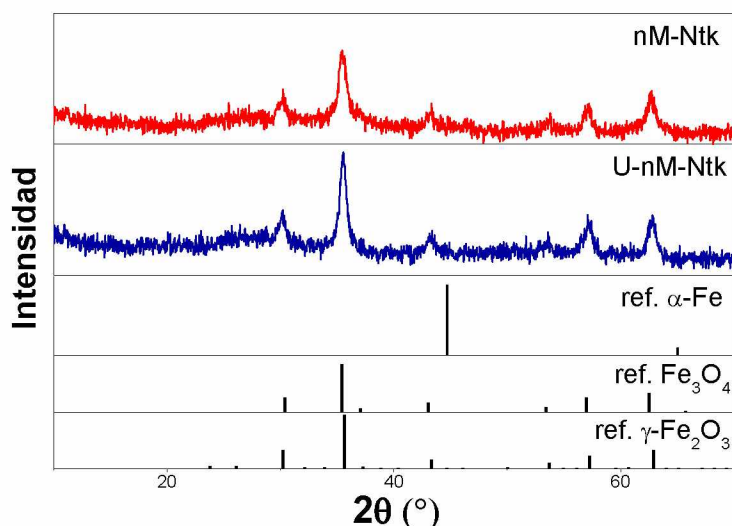


Figura 3.16. Difractogramas de nM-Ntk y de los sólidos obtenidos luego de la remoción de U(VI) con nM-Ntk (U-nM-Ntk). Se muestran también los picos característicos de α -Fe, magnetita y maghemita.

En este caso, se observa que el difractograma de U-nM-Ntk presenta en su pico más alto, correspondiente a $2\theta = 35,5^\circ$, mayor intensidad relativa y menor amplitud que el correspondiente a la nM-Ntk antes de la reacción. Esto deberá estudiarse con más detalle para definir si implica una diferencia de cristalinidad o simplemente es resultado de alguna diferencia en la adquisición de datos.

3.3.2.2.2 *Análisis por espectroscopía Raman – U-nM-Ntk*

La figura 3.17 muestra los resultados obtenidos por espectroscopía Raman de los sólidos obtenidos luego de la remoción de U(VI) con nM-Ntk, junto con el espectro de nM-Ntk y los de referencia de lepidocrocita y heisenbergita [24]. Según lo que se observa en la figura, el espectro de los sólidos (U-nM-Ntk), al igual que el obtenido con nZVI-N25 (sección 3.2.2.3.2), presenta el pico marcado de la lepidocrocita. Además, también en este caso pueden verse los picos que sugieren la presencia de heisenbergita.

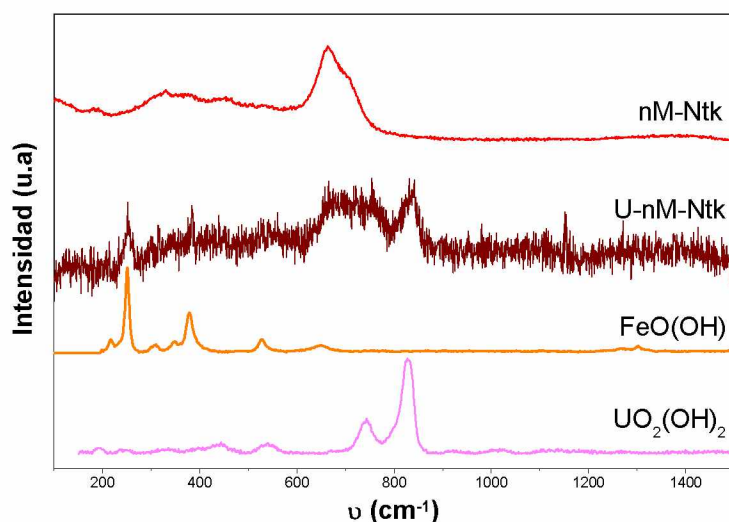


Figura 3.17. Espectro Raman para los sólidos obtenidos luego de la remoción de U(VI) con nM-Ntk. También se muestran los espectros de nM-Ntk antes de la remoción, y de maghemita provisto por la ref.[24].

3.3.2.2.3 Análisis por espectroscopía XANES – U-nM-Ntk

La figura 3.18 muestra el espectro obtenido a partir de los análisis por espectroscopía XANES de la muestra de sólidos separados luego de la remoción de U(VI) con nM-Ntk. En este caso, se confirmó la presencia de U(IV) en la muestra, de la misma manera que para nZVI-N25 en la sección 3.3.2.1. No se puede confirmar tampoco en este caso de qué compuesto se trata ya que luego del borde de absorción ambas curvas son diferentes y se requiere análisis EXAFS para determinar el entorno del uranio.

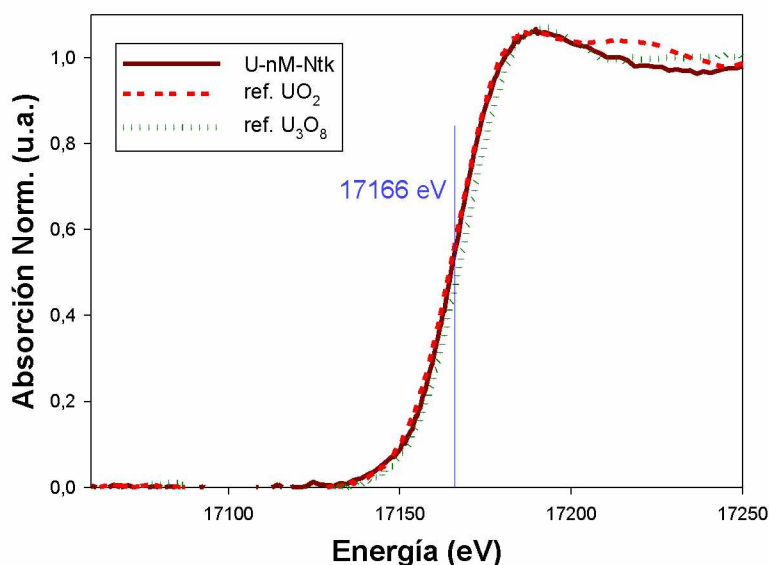


Figura 3.18. Espectro XANES de los sólidos obtenidos luego de la remoción de U(VI) con nM-Ntk. También se muestran los espectros obtenidos para UO_2 y U_3O_8 en las mismas condiciones. La línea vertical indica el valor de energía del borde de absorción de uranio.

3.3.2.2.4 Análisis por XPS – U-nM-Ntk

Se realizó un análisis preliminar de la muestra de nM-Ntk antes de la reacción (JC1), y del sólido obtenido luego de la remoción (JC4). En la figura 3.20 se pueden observar los espectros correspondientes a ambas muestras con la identificación de los picos y la comparación con un espectro de referencia de hierro. La muestra expuesta a la solución exhibe una importante presencia de uranio en la superficie.

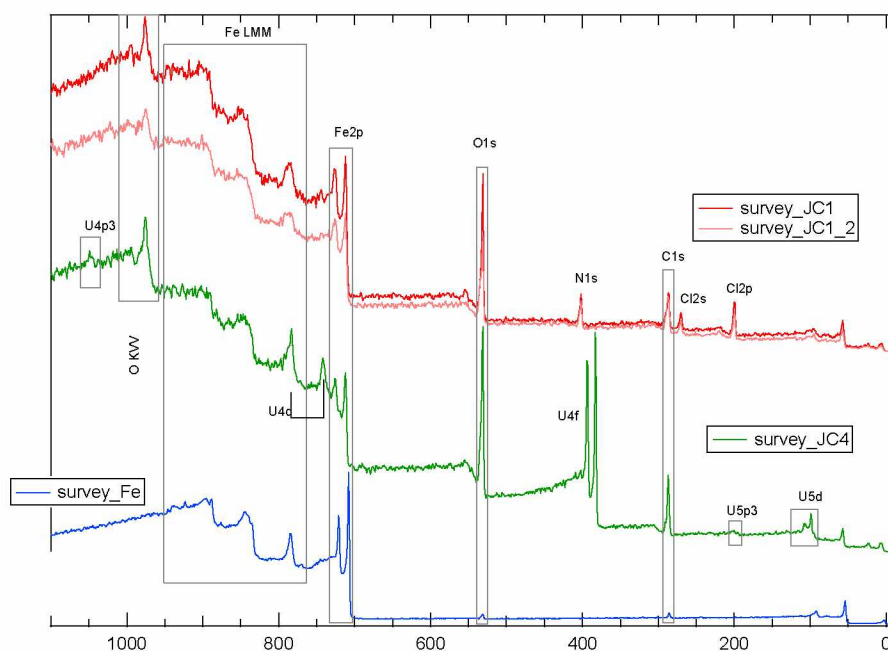


Figura 3.20. Espectro XPS de los sólidos obtenidos luego de la remoción de U(VI) con nM-Ntk (JC4). También se muestra el correspondiente a nM-Ntk (JC1) y el espectro de referencia del hierro.

En cuanto al hierro presente en la muestra, el análisis preliminar (no mostrado) sugiere la presencia de FeOOH (lepidocrocita) en la superficie.

Aún quedan pendientes los análisis en profundidad de estos resultados, a fin de establecer los estados de oxidación de los elementos presentes. Se planea continuar con este análisis, realizando un *sputtering* para evaluar el gradiente de estas especies a medida que se acerca al núcleo de la nanopartícula. En la muestra JC1 se espera que el contenido de Fe tienda hacia una relación Fe(II)/Fe(III) cercana a 0,5 (lo que confirmaría la presencia mayoritaria de magnetita), mientras que en la JC4 se espera que el uranio sólo esté presente en la superficie.

3.3.2.3 Comparación entre distintos materiales: nZVI-N25 y nM-Ntk

Ambos materiales se ensayaron en su eficiencia para remover uranio en condiciones similares. En ambos casos, se observó que el Fe presente en el sólido final se encuentra en forma de magnetita (confirmado por DRX y Raman), mientras que por espectroscopía Raman se encontró lepidocrocita, un oxihidróxido de Fe(III). Adicionalmente, en los sólidos obtenidos luego de la remoción con nZVI-

N25, se encuentra todavía el pico de hematita en el espectro Raman, y no se pudo confirmar la presencia de Fe(0) por DRX. En cuanto a los sólidos obtenidos luego de la remoción con nM-Ntk, se pudo observar la banda de maghemita en el espectro Raman. Análisis preliminares por XPS de la superficie sugieren la presencia de lepidocrocita en el caso de la remoción con nM-Ntk, no teniéndose aún resultados para los correspondientes a nZVI-N25.

Por otro lado, tanto los sólidos obtenidos luego de la remoción con nZVI-N25, como los obtenidos con nM-Ntk, dieron resultados positivos de la presencia de uranio. Todas las técnicas empleadas, Raman, XANES y XPS, evidencian la presencia de especies de uranio, sin que se pueda determinar con precisión de cuáles se trata. Por Raman se pudo identificar un hidróxido de uranio, en el que el uranio se encuentra en estado de oxidación (VI), mientras que por XANES, se ve claramente una presencia mayoritaria de U(IV), sin que se pueda identificar la especie. Por XPS se confirmó la presencia de uranio en la superficie, pero todavía no se cuenta con resultados sobre el estado de oxidación. Es necesario realizar, en este sentido, análisis adicionales, por ejemplo, XANES y EXAFS con luz sincrotrón. Quedan pendientes también resultados de XPS realizando un *sputtering* sobre la superficie, para determinar un gradiente de composiciones a medida que se acerca al núcleo de la nanopartícula.

3.4 Discusión

3.4.1 Mecanismo de remoción de U(VI) empleando materiales de hierro cerovalente (nZVI)

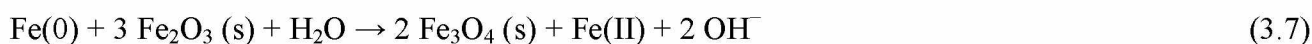
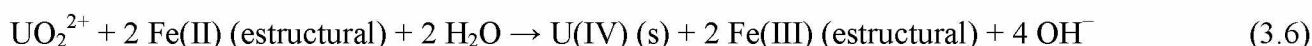
El mecanismo propuesto para la remoción de U(VI) empleando nZVI se encuentra explicado en bibliografía por varios caminos. Se acepta en todos los artículos que involucra procesos de reducción, adsorción y co-precipitación durante la formación de hidróxidos de Fe(III) por contacto con la solución acuosa [18]. Según Yan y col. [8], en el sistema estudiado U(VI)-nZVI, el Fe(0) originalmente presente en las nZVI es el agente reductor primario, que transfiere electrones al U(VI) adsorbido sobre la superficie de las nanopartículas para producir Fe(II) (ec. 3.1). Luego, el Fe(II) ligado a la superficie puede también reducir rápidamente U(VI) (ec. 3.2), con Fe(III) como producto de la oxidación del Fe(II). Tanto el Fe(II) en solución como el Fe(II) ligado a la superficie de la nanopartícula pueden estar presentes en los sistemas estudiados. La reducción de U(VI) por transferencia electrónica directa entre el Fe(II) ligado a la superficie y el U(VI) sobre la superficie de nZVI es una reacción favorable bajo condiciones anóxicas. El Fe(II) ligado a la superficie se considera un reductor más poderoso que el Fe(II) acuoso (para el Fe(II) estructural se informa un E^0 entre 0,34 y 0,65 V, mientras que el del Fe(II) acuoso es 0,771 V) [8,26]. Es importante notar que este potencial de reducción de Fe(III)/Fe(II) acuoso es mucho mayor que el de U(VI)/U(IV) (0,327 V), lo que sugiere que Fe(III) es un oxidante más fuerte que U(VI). Por lo tanto, el Fe(III) producido puede oxidar al Fe(0) (ec. 3.3) y el Fe(II) así producido rápidamente reduce al U(VI) nuevamente.





En resumen, tanto el Fe(II) como el Fe(III) actúan posiblemente como transportadores de electrones, facilitando la transferencia electrónica entre el Fe(0) y el U(VI). Como producto de la reacción global, el U(VI) se reduce a U(IV) [8].

Por otro lado, Li y col. [27] plantean un mecanismo más complejo, luego de realizar una recopilación bibliográfica de distintas referencias sobre remoción de U(VI) con materiales de hierro. Suponen que las reacciones químicas que ocurren durante el tratamiento en atmósfera anóxica son las siguientes:



Se describen dos mecanismos a partir de estas ecuaciones. En primer lugar, se propone la precipitación reductiva del U(VI) sobre la superficie de hierro. De acuerdo a la reacción (3.4), la capa de óxidos de las nZVI contiene grupos hidroxilo, los que son capaces de adsorber UO_2^{2+} a través del intercambio de protones. Los iones U(VI) adsorbidos serán reducidos al precipitado U(IV) escasamente soluble por los núcleos de Fe(0) (reacción 3.5). En general, los productos de corrosión de hierro predominantes se han identificado como Fe_3O_4 y $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, revelando que los iones Fe(II) estructurales pueden reducir U(VI) a U(IV) promoviendo la reacción (3.6). Adicionalmente, la reacción (3.7) representa el proceso que transfiere electrones del núcleo de Fe(0) al óxido de Fe(III) superficial, permitiendo la regeneración de iones Fe(II). Como resultado de estas reacciones, el pH de la solución aumenta, permitiendo una precipitación total del Fe(II) liberado como $\text{Fe}(\text{OH})_2$ [27].

En segundo lugar, se describe la precipitación por hidrólisis de U(VI) sobre la superficie de hierro, caracterizada por una inhibición del aumento de pH y liberación de cantidades importantes de iones Fe(II). La precipitación continua de U(VI) y (hidr)óxidos de hierro sobre la superficie inevitablemente reduce la reactividad del hierro y limita el acceso del UO_2^{2+} a la superficie del Fe(0)/ Fe_3O_4 (y/o $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) [27]. A altos valores de pH, los iones UO_2^{2+} deberían precipitar desde la solución de acuerdo a la reacción (3.8), resultando en la acidificación de la solución, lo que podría iniciar la disolución de los núcleos de Fe(0) a lo largo de las grietas en la superficie. Los OH^- precipitan el UO_2^{2+} como $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ de forma continua, acompañado por la liberación de Fe(II). Dado que la reducción de UO_2^{2+} por iones Fe(II) acuosos es un proceso bastante lento, en esta instancia el que prácticamente posee un rol como precipitante es el Fe(0). Cuando los núcleos de Fe(0) se agotan, la reacción de hidrólisis de UO_2^{2+} se detiene, y se establece el máximo de sorción de Fe(0) para uranio [27]. Se pudieron observar por TEM las capas de óxidos vacías cuando el núcleo se agota [28].

Según los resultados obtenidos en este capítulo, los mecanismos aquí propuestos pueden explicar en forma razonable el comportamiento del sistema U(VI)-nZVI, tanto los referidos a la remoción de

uranio como a la liberación de Fe en solución. El hecho de que el Fe(0) no aparezca en los sólidos luego de la remoción y prácticamente no se observe Fe(III) se corresponde con la ecuación (3.3) del primer mecanismo, y con la (3.7) del segundo. El hecho de que aparezca el $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ podría indicar que, en algún momento, el pH aumentó lo suficiente como para comenzar la hidrólisis, y gracias a ésta se volvió a acidificar la solución, encontrándose al final de la reacción un aumento muy pequeño de pH respecto del inicial.

3.4.2 Mecanismo de remoción de U(VI) empleando nanomagnetita (nM)

El mecanismo propuesto para la remoción de U(VI) empleando nM involucra los siguientes caminos de reacción, que pueden ocurrir simultáneamente: (1) la adsorción no reductiva del uranio sobre la superficie, (2) la adsorción de U(VI) sobre oxihidróxidos de Fe(III), o la incorporación a esta fase y (3) la reducción heterogénea de U(VI) a U(IV) por Fe(II) estructural o adsorbido [29]. En el sistema estudiado U(VI)-nM, la fijación del U(VI) a la superficie del sólido es facilitada por la formación de especies superficiales no electrostáticas que pueden involucrar alguno de los siguientes complejos superficiales: $\equiv\text{FeO-UO}_2^+$ y $\equiv\text{FeO-UO}_2(\text{OH})_2^-$ [26]. Luego, el Fe(II) ligado a la superficie puede reducir parcialmente el U(VI), aunque en la literatura se encuentran discrepancias sobre el producto obtenido: se reportan sistemas donde se muestra clara evidencia de la existencia de U(IV) [26], también se sugiere la formación de una fase de estado de oxidación mixto U(IV)/U(VI) [30], o la ausencia de U(IV) y, por el contrario, la formación de U(V) estable [31]. Adicionalmente, la disolución de la magnetita se observa durante la reacción, liberándose una cantidad de hierro que provoca que aumente la rugosidad de la superficie de la magnetita [29].

La discrepancia entre los estudios previos es entendible, debido a que se utilizan distintas formas de magnetita, incluidas variaciones en la estequiometría de ésta, y diferentes condiciones experimentales. La estequiometría de la magnetita, que puede recuperarse mediante la adsorción de Fe(II) acuoso, es un determinante crítico para la reducción de U(VI) [32].

A pH 5, se supone que la reacción general involucrada es la siguiente [29]:



La correlación entre la liberación de hierro y la reducción de uranio refuerza la hipótesis de que la reducción de U(VI) está acoplada a la oxidación del Fe(II), y por lo tanto limitada a la disponibilidad de sitios de Fe(II) en la superficie de la magnetita, incluido el potencial para reponer los electrones necesarios desde el *bulk* del cristal [29]. A su vez, la presencia de Fe(II) en solución colabora a la reducción de U(VI) a UO_2 , ya que puede ser adsorbido, generando nuevos sitios disponibles, y aumentando así la estequiometría de la magnetita [32].

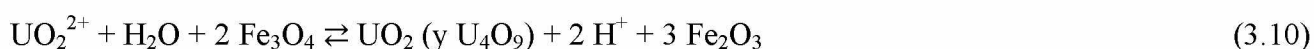
Existe evidencia de que el uranio puede ingresar en la estructura de los óxidos de hierro como U(VI) [33]. Sin embargo, al ser la magnetita un material no poroso, es poco probable que grandes iones, como el uranilo, puedan difundir, lo que hace que las reacciones predominantes sean superficiales [30]. Se encontró que, luego de 8 h, la superficie se pasiva y se agota el potencial reductor de las regiones ricas en defectos, por lo que sólo se forma una monocapa de U(VI) adsorbido [29].

Scott y col. [26], al estudiar la reducción del uranio sobre la superficie de magnetita policristalina en condiciones óxicas, encontraron la presencia de óxido de uranio hiperestequiométrico, que puede ser una fase de UO_{2+x} o U_3O_7 . También se observó que la superficie está formada por una capa de maghemita, asociada al óxido de uranio. Se determinó también que la cantidad de uranio que se detecta en la superficie alcanza una concentración aproximada de 4,9% atómico, independientemente de la concentración de la solución de uranio utilizada y del tiempo de contacto.

Por otro lado, Missana y col. [30] estudiaron la reacción superficial entre nM y U(VI) en condiciones anóxicas ($\text{OD} < 1 \text{ mg L}^{-1}$). Durante los meses que duró el experimento, no se observó la reducción completa del U(VI) adsorbido a U(IV), encontrándose uranio parcialmente reducido en la superficie de la magnetita, formando especies mixtas tales como U_3O_8 (suficientemente estable durante el período investigado). Se encontró que a pH 7 la adsorción era mayor que a pH 5; sin embargo, a pH 5 se observó mayor cantidad de U_3O_8 y de UO_2 , demostrando una mayor reducción en comparación con pH 7, donde la especie mayoritaria encontrada fue UO_3 . Los resultados demostraron que la reducción parcial del uranio en la superficie de la nM ocurre dentro del primer día del experimento, para ambos pH estudiados, y es independiente del tiempo de contacto. Se concluyó que la reducción (parcial) en la superficie es un proceso muy rápido y probablemente esté desencadenada por la adsorción previa, a través de la oxidación de los iones Fe(II) estructurales. Adicionalmente, se remarcó que, en presencia de magnetita, la reducción del uranio también puede ocurrir en fase líquida, dadas las condiciones apropiadas de Eh/pH, especialmente en condiciones ácidas.

Por el contrario, según reportan Ilton y col. [31], al trabajar en condiciones anóxicas ($\text{OD} < 0,1 \text{ mg L}^{-1}$) con el sistema U(VI)-nM, no se detectó U(IV) por ninguna técnica (XPS, XANES), pero se determinó la presencia de U(V), maghemita y schoepita ($(\text{UO}_2)_4\text{O}(\text{OH})_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Los autores justifican las diferencias con respecto a lo encontrado por Missana y col., advirtiendo que si no se considera en el ajuste de los espectros XPS la presencia de U(V), el resultado sería una fase de oxidación mixta U(IV)-U(VI), pero que si se lo considera, el pico de U(IV) no aparece. Adicionalmente, la presencia de picos satélite en los espectros no puede ajustarse mediante componentes de U(IV)-U(VI), pero se ajustan mediante componentes de U(VI) y U(V).

Se encontró que, si bien la energía libre para la siguiente reacción es suficiente:



el U(IV) no se detecta, lo que implica que el sistema no se encuentra en equilibrio redox. En cambio, se encontró que el U(V) era estable durante los 56 días del experimento, lo cual implica que una incorporación parcial del U a una fase secundaria de un oxihidróxido de hierro y/o un precipitado de uranilo estabilizan el U(V) y evitan que se alcance el equilibrio redox [31].

Ante los distintos mecanismos de reacción propuestos, no podemos proponer cuál sería el mecanismo efectivo actuante en el sistema y este estudio será objeto de un próximo trabajo.

3.5 Conclusiones

Tanto las nanopartículas de hierro cerovalente como las de nanomagnetita han demostrado ser agentes eficientes para la remoción de U(VI). A pesar de la notable eficiencia del proceso, se evidenció la necesidad de realizar la reacción en un ambiente completamente anóxico ($OD < 0,1 \text{ mg L}^{-1}$) para evitar la redisolución del uranio. También debe remarcarse que los valores obtenidos de uranio en la solución final superan todavía el valor límite propuesto por la OMS para agua de consumo humano por lo que deben optimizarse los sistemas para llegar a esos valores. Sin embargo, los valores se acercan a los límites fijados por el Decreto Nacional 831/93 para otras actividades como agua para bebida de ganado, o protección de la vida acuática para agua salada superficial (tabla 1.1, Capítulo 1). Se encontró también que nZVI-N25 libera una gran cantidad de Fe a la solución (principalmente como Fe(II)), mientras que para nM-Ntk empleado en la RM Fe:U = 4, el Fe(total) se encuentra muy cercano a los límites permitidos por el Código Alimentario Argentino, posiblemente porque el pH aumenta en mayor medida en los experimentos con este material. Para los experimentos con RM Fe:U = 4, se encontró al cabo de 120 minutos una concentración de Fe(total) en solución igual a $6,3 \text{ mg L}^{-1}$ para nZVI-N25 y a $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ para nM-Ntk.

La caracterización de los sólidos que se obtienen luego de la remoción permitió observar un cambio en la composición de la capa externa de óxidos de nZVI-N25, no resultando el mismo efecto para nM-Ntk. En ambos casos, se observó la presencia de magnetita y lepidocrocita, lo que demuestra que existe una gran cantidad de hierro en estado Fe(III). Por su parte, el uranio se encontró sobre la superficie tanto como U(VI) como en U(IV).

Adicionalmente, se desarrollaron los mecanismos propuestos para la reacción entre los distintos materiales y el U(VI), observándose una buena concordancia con los resultados expuestos en este capítulo.

3.6 Referencias

- [1] H. G. Gorchev, G. Ozolins, *WHO Chronicle*, 2011, **38**(3), 104-108.
- [2] Decreto Nro: 831/1993. Decreto Reglamentario de la Ley 24.051 sobre régimen de desechos peligrosos. Sancionada el 23/04/1993. Publicada en el Boletín Oficial del 03/05/1993. Secretaría de recursos hídricos de la República Argentina, 1991, http://www.medioambiente.gov.ar/mlegal/residuos/dec831/dec831_93.htm.
- [3] Capítulo XII, Código Alimentario Argentino. ANMAT. http://www.anmat.gov.ar/alimentos/codigoa/CAPITULO_XII.pdf.
- [4] R. A. Crane, T. B. Scott, *J. Nanomater.*, 2014, **2014**, 1-9.
- [5] R. A Crane, M. Dickinson, I. C. Popescu, T. B. Scott, *Water Res.*, 2011, **45**(9), 2931-2942.

- [6] S. Yan, B. Hua, X. Bao, J. Yang, C. Liu, B. Deng, *Environ. Sci. Technol.*, 2010, **44**(20), 7783-7789.
- [7] O. Riba, T. B. Scott, K. V. Ragnarsdottir, G. C. Allen, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2008, **72**, 4047-4057.
- [8] S. Yan, Y. Chen, W. Xiang, Z. Bao, C. Liu, B. Deng, *Chemosphere*, 2014, **117**, 625-630.
- [9] R. A. Crane, T. B. Scott, *J. Nanotechnol.*, 2013, **2013**, 1-11.
- [10] T. B. Scott, I. C. Popescu, R. A. Crane, C. Noubactep, *J. Hazard. Mater.*, 2011, **186**(1), 280-287.
- [11] R. A. Crane, M. Dickinson, T. B. Scott, *Chem. Eng. J.*, 2015, **262**, 319-325.
- [12] NANOIRON s.r.o., 2008-2010, NANOIRON Future Technology <nanoiron.cz> accessed 16.10.2015.
- [13] V. N. Montesinos, N. Quici, E. B. Halac, A. G. Leyva, G. Custo, S. Bengio, G. Zampieri, M. I. Litter, *Chem. Eng. J.*, 2014, **244**, 569-575.
- [14] V. N. Montesinos, “Estudios cinéticos y mecanísticos de procesos fotoquímicos para el tratamiento de contaminantes en solución acuosa y fase gaseosa” (Tesis doctoral), Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, UBA, Buenos Aires, 2014.
- [15] T. M. Florence, Y. Farrar, *Anal. Chem.*, 1963, **35**(11), 1613-1616.
- [16] J. M. Eckert, R. J. Judd, P. A. Lay, A. D Symons, *Anal. Chem. Acta*, 1991, **255**, 31-33.
- [17] B. Ravel, M. Newville, *J. Synchrotron Rad.*, 2005, **12**, 537-541.
- [18] X. Li, M. Zhang, Y. Liu, X. Li, Y. Liu, R. Hua, C. He, *Water Qual. Expo Health*, 2013, **5**, 31-40.
- [19] A. M. Senn, M. I. Litter. “Remoción de nitrato y nitrito por medio de hierro cerovalente nanoparticulado” XI Encuentro “Superficies y Materiales Nanoestructurados”, Buenos Aires. Mayo, 2011.
- [20] A. M. Senn, S. Arronis, C. Colbeau-Justin, J. M. Meichtry, M. I. Litter “Tratamiento de nitratos y nitritos mediante fotocatalisis heterogénea con TiO₂ y Fe cerovalente nanoparticulado” 1^{er} Congreso Argentina y Ambiente de la Sociedad Argentina de Ciencia y Tecnología Ambiental, Mar del Plata. Mayo, 2012.
- [21] V. N. Salomone, J. M. Meichtry, G. Schinelli, A. G. Leyva, M. I. Litter, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, 2013, **277**, 19-26.

- [22] V. N. Montesinos, N. Quici, M. I Litter, *Catal. Commun.*, 2014, **46**, 57-60.
- [23] L. Ling, W.-X. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, DOI: 10.1021/ja510488r.
- [24] B. Lafuente, R. T. Downs, H. Yang, N. Stone, 2015, The power of databases: the RRUFF project. In: Highlights in Mineralogical Crystallography, Eds. Armbruster T., Danisi R.M., Berlin, Germany, W. De Gruyter, 1-30.
- [25] D. E. Giammar, J. G. Hering, *Environ. Sci. Technol.*, 2004, **38**(1), 171-179.
- [26] T. B. Scott, G. C. Allen, P. J Heard, M. G. Randell, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2005, **69**, 5639-5646.
- [27] Z. Li, L. Wang, L. Yuan, C. Xiao, L. Mei, L. Zheng, *J. Hazard. Mater.*, 2015, **290**, 26-33.
- [28] Y. Zhang, Y. Su, X. Zhou, C. Dai, A. Keller, *J. Hazard. Mater.*, 2013, **263**, 685-693.
- [29] D. M. Singer, S. M. Chatman, E. S. Ilton, K. M. Rosso, J. F. Banfield, G. A. Waychunas, *Environ. Sci. Technol.*, 2012, **46**(7), 3821-3830.
- [30] T. Missana, C. Maffiotte, M. García-Gutiérrez, *J. Colloid Interface Sci.*, 2003, **261**, 154-160.
- [31] E. S. Ilton, J. -F. Boily, E. C. Buck, F. N. Skomurski, K. M. Rosso, C. L. Cahill, J. R. Bargar, A. R. Felmy, *Environ. Sci. Technol.*, 2010, **44**(1), 170-176.
- [32] D. E. Latta, C. A. Gorski, M. I. Boyanov, E. J. O'Loughlin, K. M. Kemner, M. M. Scherer, *Environ. Sci. Technol.*, 2012, **46**, 778-786.
- [33] M. C. Duff, J. U. Coughlin, D. B. Hunter, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2002, **66**(20), 3533-3547.

Capítulo 4

Conclusiones generales

En esta Tesis se realizaron estudios relacionados con la síntesis, caracterización y uso de nanomateriales de hierro para la remoción de U(VI) en agua. En primer lugar, se realizó una síntesis de nanopartículas de hierro cerovalente (nZVI) empleando una sal de Fe(III) y borohidruro de sodio, a partir de un procedimiento ampliamente conocido en la literatura. Se buscó simplificar el proceso, planteando alternativas en el diseño del sistema de reacción. Posteriormente, se caracterizó este material con el objeto de obtener una completa descripción de su estructura, y lo mismo se llevó a cabo con otros dos nanomateriales de hierro comerciales: nZVI-N25 [1], un material de hierro cerovalente comercial preparado por una técnica diferente, y una nanomagnetita (nM-Ntk) comercial producida en el país.

Posteriormente, se llevaron a cabo experimentos de remoción de U(VI) en agua empleando los dos materiales de hierro comerciales. Estos experimentos permitieron establecer diferencias en los mecanismos de remoción y su dependencia con respecto a diferentes parámetros operativos tales como la relación molar entre la cantidad de hierro agregado y la concentración de U(VI), y la concentración de oxígeno disuelto en el medio acuoso. Paralelamente, la caracterización de los nanomateriales antes y después de los procesos de remoción permitió establecer las transformaciones ocurridas en el material y la incorporación de uranio en los sólidos.

Queda pendiente el estudio de la remoción de U(VI) con el nanomaterial sintetizado en el laboratorio.

4.1 Síntesis y caracterización de nanomateriales de hierro cerovalente (nZVI)

Se sintetizaron nZVI usando dos métodos que emplean arreglos experimentales distintos. La síntesis de nZVI se realizó a partir del método desarrollado por Zhang y Wang [2], haciendo reaccionar una sal de Fe(III) con borohidruro de sodio en ambiente anóxico. El primer arreglo había sido utilizado exitosamente en experimentos previos en nuestro laboratorio. El segundo arreglo experimental surgió de la optimización del primero de manera tal de reducir tiempos de preparación, mejorar la recuperación del material sintetizado y permitir regular la temperatura de síntesis. Para ello, se pasó de un diseño inicial de tres módulos acoplados a un único módulo consistente en una celda encamisada con tapa de PTFE y agitación mecánica. Las nanopartículas sintetizadas por ambos métodos fueron extensamente caracterizadas a fin de evaluar la eficiencia de la síntesis, y establecer similitudes y diferencias entre los productos obtenidos por ambos procedimientos y con respecto a las nZVI comerciales disponibles en el laboratorio.

Capítulo 4: Conclusiones generales

Los métodos de preparación con ambos arreglos condujeron a la obtención de nanopartículas reactivas con altos contenidos de Fe(0). La segunda síntesis todavía se encuentra en desarrollo y optimización, y se buscará resolver las diferencias entre procedimientos estudiando principalmente el efecto de algunas variables, como por ejemplo la temperatura de síntesis.

Las nanopartículas obtenidas con el primer arreglo presentaron un porcentaje de Fe(0) del 98,5% y fase cristalina, a diferencia de las sintetizadas por el segundo método, con el que se obtuvieron nanopartículas con un porcentaje de Fe(0) de 77,1% y posiblemente de fase amorfa. Estos datos se obtuvieron por las técnicas de determinación de Fe(0) por desplazamiento de H₂ y DRX, respectivamente. Si bien el material obtenido con el segundo arreglo contenía menor cantidad de Fe(0), los valores se encuentran dentro del rango esperado, muy cercano al contenido de Fe(0) de las nZVI-N25 [1]. Por otro lado, que el material contenga cierta cantidad de óxidos de hierro en su estructura resulta beneficioso para la remoción, por lo que una menor cantidad de Fe(0) no implica necesariamente una reducción de la reactividad de la nanopartícula. Estas conclusiones se verificarán en futuros experimentos de remoción de uranio. Los tamaños de las nanopartículas obtenidas con ambos arreglos (observados por TEM) resultaron comparables, por lo que las diferencias en cristalinidad deben continuar estudiándose.

Las nZVI sintetizadas presentaron una estructura muy similar a la de las nZVI comerciales (nZVI-N25), de tipo *core-shell* (observada por TEM), donde el Fe(0) se ubica en el núcleo, rodeado por una capa exterior de óxidos de hierro, en particular magnetita y hematita. La presencia de estos óxidos se verificó a partir de los resultados de espectroscopía Raman, mientras que la presencia mayoritaria de Fe(0) se pudo confirmar por espectroscopías Mössbauer y XANES. Las nanopartículas sintetizadas mostraron tamaños entre 10 y 60 nm, comparable a la distribución de tamaños en nZVI-N25 comerciales [1].

Adicionalmente, se realizó la caracterización completa de las nanopartículas comerciales, tanto las de hierro cerovalente (nZVI-N25) como las de nanomagnetita (nM-Ntk), que se utilizaron posteriormente en los experimentos de remoción de uranio.

Los resultados de caracterización de nZVI-N25 realizados previamente por el grupo de investigación coinciden en gran medida con la información provista por el fabricante respecto de la composición de fases [1]. Se confirmó que presentan también una estructura *core-shell* compuesta por un núcleo de Fe(0) y una capa externa de óxidos de hierro, principalmente magnetita, y posiblemente maghemita [3,4]. A diferencia de los resultados anteriormente obtenidos por el grupo, los análisis realizados por espectroscopía Raman en el presente trabajo revelaron la presencia de hematita.

La caracterización de las nM-Ntk por espectroscopía Mössbauer, Raman y DRX mostró la presencia mayoritaria de magnetita y/o maghemita y la ausencia de Fe(0). Adicionalmente, el espectro Mössbauer de la muestra presentó picos muy ensanchados (debido a fenómenos de relajación), lo que permite suponer una gran distribución de tamaños de partículas. Además, sugirió la presencia de una fracción de óxidos superparamagnéticos, posiblemente lepidocrocita, goethita o hematita. La presencia de lepidocrocita en superficie también fue sugerida por los análisis preliminares de XPS expuestos en la sección 3.3.2.2.4.

Tanto para las nZVI sintetizadas en el laboratorio como para nM-Ntk, se planea continuar los análisis para determinar con exactitud la naturaleza de los óxidos presentes y la proporción en la que se encuentran. Es de especial interés el estudio por espectroscopía Mössbauer a bajas temperaturas para determinar la composición de la fracción superparamagnética. También serían muy útiles análisis XANES y EXAFS con luz sincrotrón. En cuanto a los análisis por XPS, se han realizado sólo estudios superficiales preliminares para nM-Ntk, y quedaron pendientes los resultados mediante *sputtering* de la superficie, que permitirían obtener un gradiente de composición a medida que se avanza hacia el centro de la nanopartícula. En cambio, aún no se han realizado análisis por XPS para las nZVI sintetizadas en el laboratorio.

4.2 Remoción de U(VI) en agua empleando nanomateriales de hierro

Se ensayó la remoción de U(VI) en solución acuosa ($[U(VI)]_0 = 0,25 \text{ mM}$) empleando las nanopartículas de hierro cerovalente comerciales nZVI-N25 (RMs Fe:U entre 1 y 100) y la nanomagnetita comercial nM-Ntk (RM Fe:U = 4). Todos los experimentos se realizaron en *batch*, a pH inicial entre 5,2 y 5,5 y $23 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$. El tiempo de reacción fue de 120 minutos. Ambos materiales demostraron ser agentes eficientes para la remoción de U(VI) y, a pesar de la notable eficiencia del proceso, se confirmó la necesidad de un ambiente completamente anóxico ($OD < 0,1 \text{ mg L}^{-1}$) para evitar la redisolución del uranio [5,6].

En el caso de los experimentos con nZVI-N25, se probaron dos condiciones de anoxicidad ($OD > 0,1 \text{ mg L}^{-1}$ y $OD < 0,1 \text{ mg L}^{-1}$), y distintas RM Fe:U. Se encontró que si bien los porcentajes de remoción con $OD > 0,1 \text{ mg L}^{-1}$ fueron importantes, fue necesario disminuir el OD hasta valores menores a $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ para alcanzar una remoción superior al 90% de la concentración inicial de U(VI). Este porcentaje de remoción se obtuvo en 60 minutos para una RM Fe:U = 4, y en 15 minutos para RM Fe:U = 40, alcanzándose concentraciones finales de uranio menores a 2 mg L^{-1} . La remoción con nM-Ntk siguió la misma dependencia con respecto al OD, obteniéndose porcentajes de remoción muy similares a los obtenidos con nZVI-N25, en la única RM ensayada (RM Fe:U = 4), para ambas condiciones de OD. Si bien las concentraciones obtenidas superan el límite fijado por la OMS para aguas de consumo humano ($0,03 \text{ mg L}^{-1}$) [7], y los límites que fija el Decreto Nacional 831/93 para distintos usos del agua [8], los resultados indican una muy buena remoción, que puede todavía optimizarse.

Los resultados del presente trabajo son comparables a los reportados en bibliografía para nZVI (tabla 3.1). En particular, es interesante la comparación con los resultados publicados por Riba y col. [9], que emplean nZVI sintetizadas por el método del borohidruro ($[U(VI)]_0 = 3,6 \text{ mM}$, RM Fe:U = 0,8, pH inicial 5 y 5,5) y con una remoción superior al 95% dentro de los primeros 15 minutos. Con respecto a trabajos con nM, no se encuentran en bibliografía condiciones comparables a las utilizadas en este trabajo. Se reportan, en cambio, experimentos de remoción de U(VI) con muestras de nM comercial sobre agua de mina conteniendo $[U(VI)]_0 = 2 \text{ }\mu\text{M}$, pH 8,36, en los que se encontraron remociones de U(VI) menores al 17% en todos los casos [10,11].

Una diferencia importante entre los dos materiales empleados en este trabajo reside en la cantidad de hierro liberado a la solución durante los experimentos de remoción. Mientras que nZVI-N25 libera una gran cantidad de Fe, siendo esta cantidad mayor cuanto mayor es la RM utilizada (alrededor de 5

mg L⁻¹ para RM = 1 y 4, y de 100 mg L⁻¹ para RM = 40), para nM-Ntk con RM Fe:U = 4, la concentración de Fe liberada durante la reacción se encuentra la mayor parte del tiempo muy cercana a los límites permitidos por el Código Alimentario Argentino para agua potable (0,3 mg L⁻¹) [12] y no supera en ningún momento 1 mg L⁻¹. Esta baja concentración se debe posiblemente al mayor aumento de pH registrado en los experimentos realizados empleando este material, que conduce a la precipitación de oxihidróxidos de hierro. La elevada concentración de Fe en solución observada al emplear nZVI-N25 se corresponde con otros resultados encontrados en la literatura. En particular, Riba y col. [9], trabajando con nZVI sintetizada por borohidruro ([U(VI)]₀ = 3,6 mM, RM Fe:U = 0,8, y pH inicial 5,5) reportan una cantidad de Fe en solución de aproximadamente 40 mg L⁻¹ (0,7 mM) al cabo de 120 minutos de reacción, un orden mayor que el encontrado en el presente trabajo para RM = 1. Es importante remarcar que si bien nZVI-N25 con una mayor RM permite un mayor porcentaje de remoción de U(VI), así como un aumento en la velocidad de remoción, también implica una mayor liberación de hierro a la solución. Este resultado sugiere la necesidad de plantear un compromiso entre estas variables al definir la cantidad de nanopartículas a utilizar, y no hacerlo simplemente en función del porcentaje de remoción alcanzado y el tiempo consumido en la reacción. En este sentido, los bajos valores de Fe disuelto encontrados con nM-Ntk resultan promisorios para una potencial aplicación a la remediación de aguas reales, adicionándose a esto el interés agregado por tratarse de un material producido en el país.

La caracterización de los sólidos obtenidos luego de la remoción de uranio con los dos materiales de hierro permitió observar las transformaciones ocurridas durante la reacción. En el caso de nZVI-N25, la ausencia de los picos característicos del Fe(0) en el difractograma luego de la remoción representa una notable diferencia respecto del material inicial. La espectroscopía Raman indicó la presencia de magnetita y hematita, al igual que en el material inicial, pero se observó, además, una banda característica de lepidocrocita, demostrando la existencia de una gran cantidad de Fe(III) en el material luego de la remoción.

En el caso de nM-Ntk, no se observaron cambios importantes entre el material inicial y luego de la remoción de uranio. Los difractogramas de ambos sólidos mostraron la presencia de magnetita y/o maghemita. Adicionalmente, el espectro Raman luego de la remoción sugirió la presencia de lepidocrocita, óxido que también se había encontrado en el material inicial a partir de resultados preliminares de XPS. Estos resultados deben aún comprobarse por XPS en el material final.

Con relación al estado de oxidación del uranio, las distintas técnicas de caracterización empleadas (espectroscopías Raman, XANES y XPS) indicaron tanto U(VI) como U(IV) sobre la superficie para ambos materiales. Sin embargo, se concluyó que es necesario realizar estudios complementarios de caracterización para determinar con mayor precisión la composición de las nanopartículas luego de los experimentos. Por ejemplo, un estudio por XPS a través de un *sputtering* de la superficie, obteniendo perfiles de concentración en función de la distancia hacia el centro de la nanopartícula, podría revelar si se ha producido la difusión del uranio hacia el centro de las nZVI-N25 [13] o si se mantiene en la superficie, como se esperaría en el caso de nM-Ntk [14]. La determinación precisa del estado de oxidación del U sobre la superficie al final de la reacción podría elucidarse a partir de estudios XANES y EXAFS con luz sincrotrón, así como con el análisis en detalle de los estudios realizados por XPS.

Adicionalmente, se realizaron experimentos exploratorios de remoción de U(VI) empleando nZVI-N25 bajo irradiación UV-Vis. Estudios previos realizados en el grupo sobre remoción de Cr(VI) empleando nZVI-N25 habían mostrado que la irradiación de los sistemas con luz UV-Vis conduce a porcentajes de remoción mayores que los obtenidos en los mismos sistemas en oscuridad [15]. En el presente trabajo no se encontraron diferencias con los resultados obtenidos para la remoción de U(VI) en la oscuridad, para la misma RM utilizada, pero el sistema debe aún ser estudiado con mayor profundidad.

Por otro lado, se complementó el estudio de remoción de U(VI) mediante ensayos preliminares de remoción conjunta de U(VI) y Cr(VI) empleando nZVI-N25. Se ha reportado recientemente la posibilidad de que el uranio difunda hacia el centro de las nZVI [13] y que, a fin de estabilizar el uranio encapsulado, la nanopartícula podría reforzarse mediante el recubrimiento con algún metal pesado. Los estudios previos del grupo sobre remoción de Cr(VI) mediante el uso de nZVI-N25 mostraron que las nanopartículas se pasivan por la formación de una capa de oxihidróxidos e hidróxidos de hierro y cromo [16]. En base a esto, en el presente trabajo se encontró que la presencia simultánea de Cr(VI) y U(VI) aumenta la remoción de ambos metales de la solución y disminuye la cantidad de hierro liberado a la solución. Aunque estos resultados deben aún confirmarse y completarse, resultan alentadores y plantean una línea de investigación potencial para continuar mejorando los sistemas de remoción de U(VI) con posibles aplicaciones a aguas reales.

Finalmente, se describieron los mecanismos propuestos en la literatura para la reacción entre los distintos materiales y el U(VI), observándose que los resultados expuestos en este trabajo presentan una buena concordancia con los mismos. Tanto para nZVI como para nM, el mecanismo propuesto implica necesariamente la adsorción previa del U(VI) sobre la superficie de la nanopartícula, seguida de una reducción parcial o completa a U(IV), facilitada por el Fe(0) en el primer caso [17], y por el Fe(II) estructural en ambos materiales [17-19].

4.3 Referencias

- [1] NANO IRON s.r.o., 2008-2010, <nanoiron.cz>, último acceso: 18.10.15.
- [2] W. Zhang, C.-B. Wang, *Environ. Sci. Technol.*, 1997, **31**(7), 2154-2156.
- [3] K. Levy, Estudios mecanísticos y cinéticos en el tratamiento de arsénico en solución acuosa por procesos fotoquímicos (Tesis doctoral), 2013, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires.
- [4] V. N. Montesinos, Estudios cinéticos y mecanísticos de procesos fotoquímicos para el tratamiento de contaminantes en solución acuosa y fase gaseosa (Tesis doctoral), 2014, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires.

- [5] S. Yan, B. Hua, X. Bao, J. Yang, C. Liu, B. Deng, *Environ. Sci. Technol.*, 2010, **44**(20), 7783-7789.
- [6] R. A. Crane, T. B. Scott, *J. Nanomater.*, 2014, **2014**, 1-9.
- [7] H. G. Gorchev, G. Ozolins, *WHO Chronicle*, 2011, **38**(3), 104-108.
- [8] Decreto Nro: 831/1993. Decreto Reglamentario de la Ley 24.051 sobre régimen de desechos peligrosos. Sancionada el 23/04/1993. Publicada en el Boletín Oficial del 03/05/1993. Secretaría de recursos hídricos de la República Argentina, 1991, http://www.medioambiente.gov.ar/mlegal/residuos/dec831/dec831_93.htm.
- [9] O. Riba, T. B. Scott, K. V. Ragnarsdottir, G. C. Allen, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2008, **72**, 4047-4057.
- [10] R. A Crane, M. Dickinson, I. C. Popescu, T. B. Scott, *Water Res.*, 2011, **45**(9), 2931-2942.
- [11] R. A. Crane, T. B. Scott, *J. Nanotechnol.*, 2013, **2013**, 1-11.
- [12] Capítulo XII, Código Alimentario Argentino. ANMAT. http://www.anmat.gov.ar/alimentos/codigoa/CAPITULO_XII.pdf.
- [13] L. Ling, W.-X. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, DOI: 10.1021/ja510488r.
- [14] T. B. Scott, G. C. Allen, P. J Heard, M. G. Randell, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2005, **69**, 5639-5646.
- [15] V. N. Montesinos, N. Quici, M. I Litter, *Catal. Commun.*, 2014, **46**, 57-60.
- [16] V. N. Montesinos, N. Quici, E. B. Halac, A. G. Leyva, G. Custo, S. Bengio, G. Zampieri, M. I. Litter, *Chem. Eng. J.*, 2014, **244**, 569-575.
- [17] Z. Li, L. Wang, L. Yuan, C. Xiao, L. Mei, L. Zheng, *J. Hazard. Mater.*, 2015, **290**, 26-33.
- [18] D. M. Singer, S. M. Chatman, E. S. Ilton, K. M. Rosso, J. F. Banfield, G. A. Waychunas, *Environ. Sci. Technol.*, 2012, **46**(7), 3821-3830.
- [19] S. Yan, Y. Chen, W. Xiang, Z. Bao, C. Liu, B. Deng, *Chemosphere*, 2014, **117**, 625-630.

Anexo

Sistema U(VI) – Fe(II)/(III): espectros de absorción UV-Vis

Se obtuvieron los espectros de absorción de soluciones preparadas por mezcla de soluciones de hierro (Fe(II) ó Fe(III)) y de U(VI) en distintas relaciones molares Fe:U. Los espectros se realizaron en el momento de preparar la mezcla de las dos soluciones (0 min) y luego de 30 minutos. También se midieron las concentraciones de U y Fe por separado, para evaluar posibles cambios de los espectros originales por formación de complejo. Se realizó además la normalización de los espectros, encontrándose para el sistema Fe(II)-U(VI) un punto isobéstico a $\lambda = 337$ nm y para el sistema Fe(III)-U(VI) un punto isobéstico a $\lambda = 260$ nm y otro posible a $\lambda = 370$ nm.

A.1 Sistema Fe(II)-U(VI)

Se evaluaron relaciones molares Fe(II):U(VI) en el rango $0,5 < RM < 2,5$, manteniendo constante la [Fe(II)] en 0,5 mM y variando [U(VI)] en el rango de 0,25 mM a 1 mM. La sal de Fe(II) utilizada para preparar las soluciones fue $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y la sal de U(VI) fue $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. No se realizó ajuste de pH. Se obtuvieron los espectros a $t = 0$ (figura A.1a) y $t = 30$ min (figura A.1b).

La banda a 420 nm es propia del uranio, y por lo tanto aumenta a mayor cantidad de uranio respecto del hierro, es decir, a menor RM Fe(II):U. En la figura A.2a se muestran los espectros para las distintas concentraciones de U(VI) utilizadas, sin el agregado de hierro. En la figura A.2b se puede ver un detalle en el que se observan los espectros alrededor de los 420 nm.

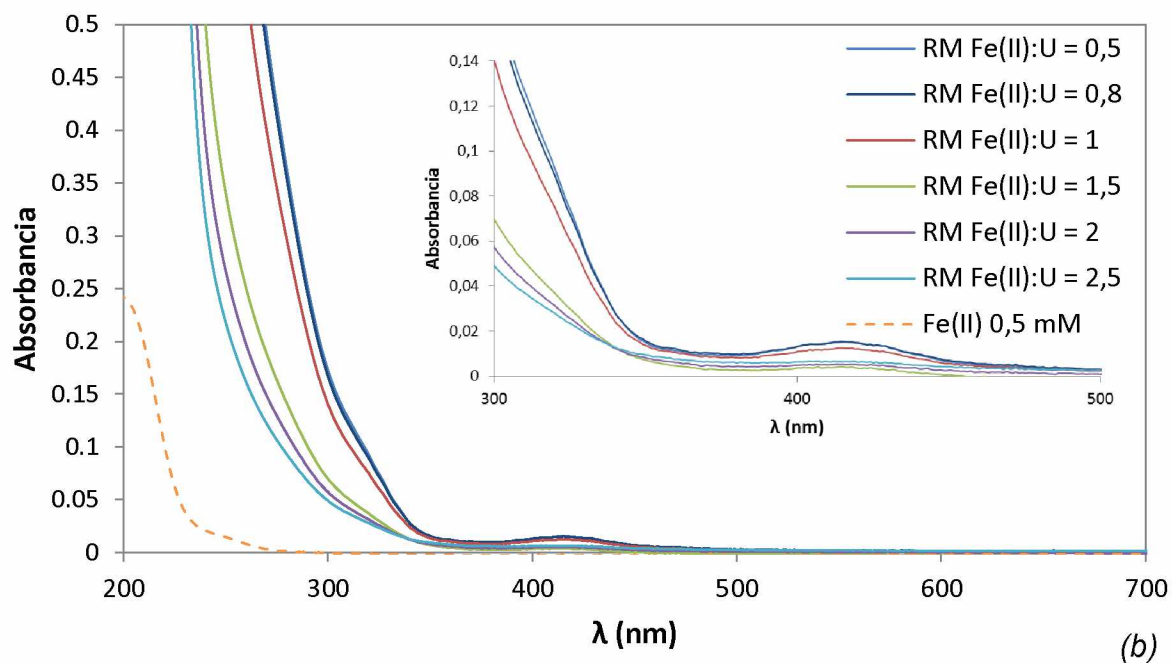
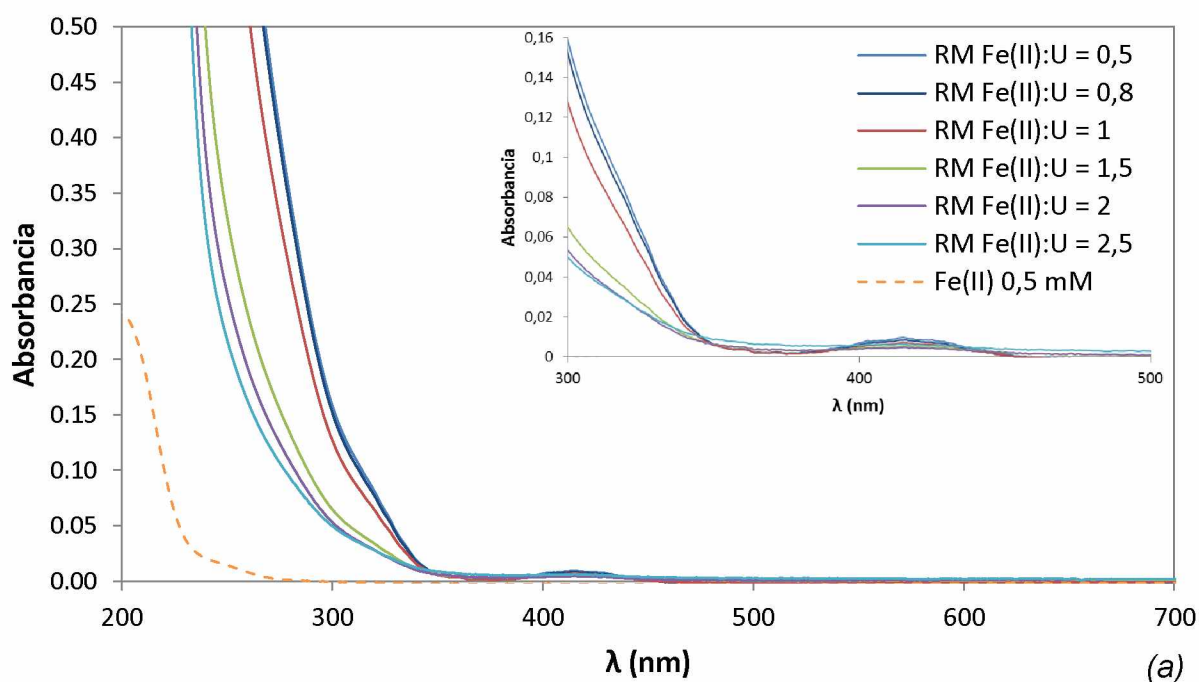


Figura A.1. Espectros de absorción UV-Vis para una solución $[\text{Fe(II)}] = 0,5 \text{ mM}$ y para soluciones con distintas RM Fe(II):U, siendo $[\text{Fe(II)}] = 0,5 \text{ mM}$, (a) en el momento de la mezcla ($t = 0 \text{ min}$) (arriba), (b) a los 30 minutos (abajo).

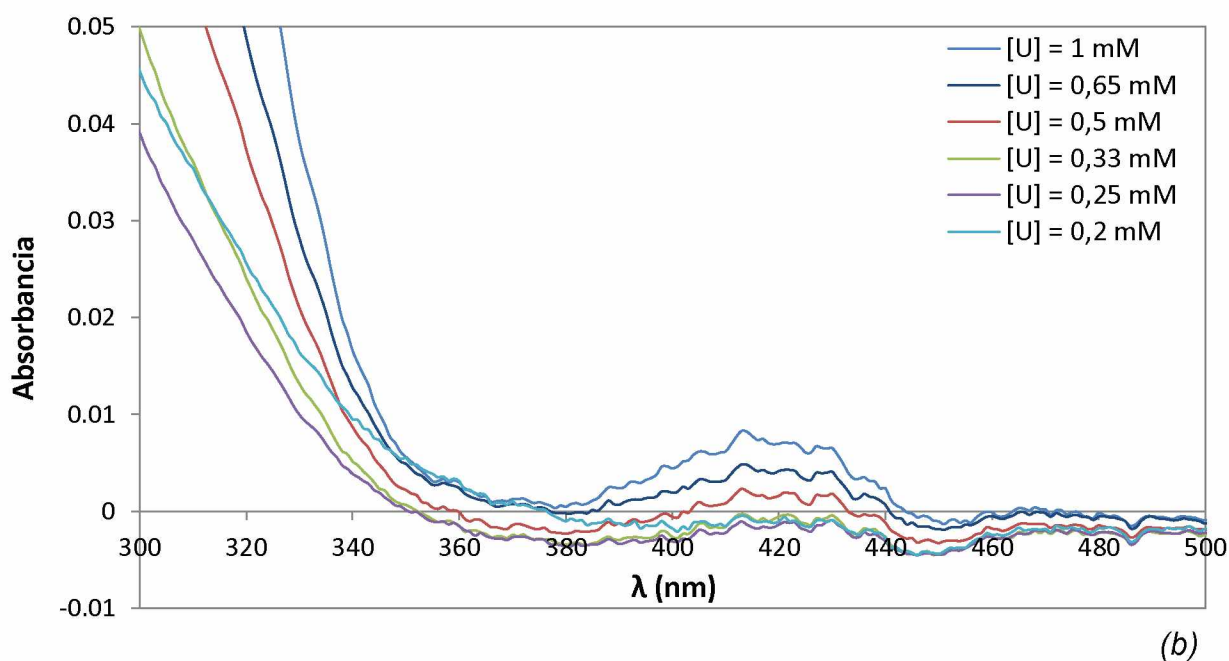
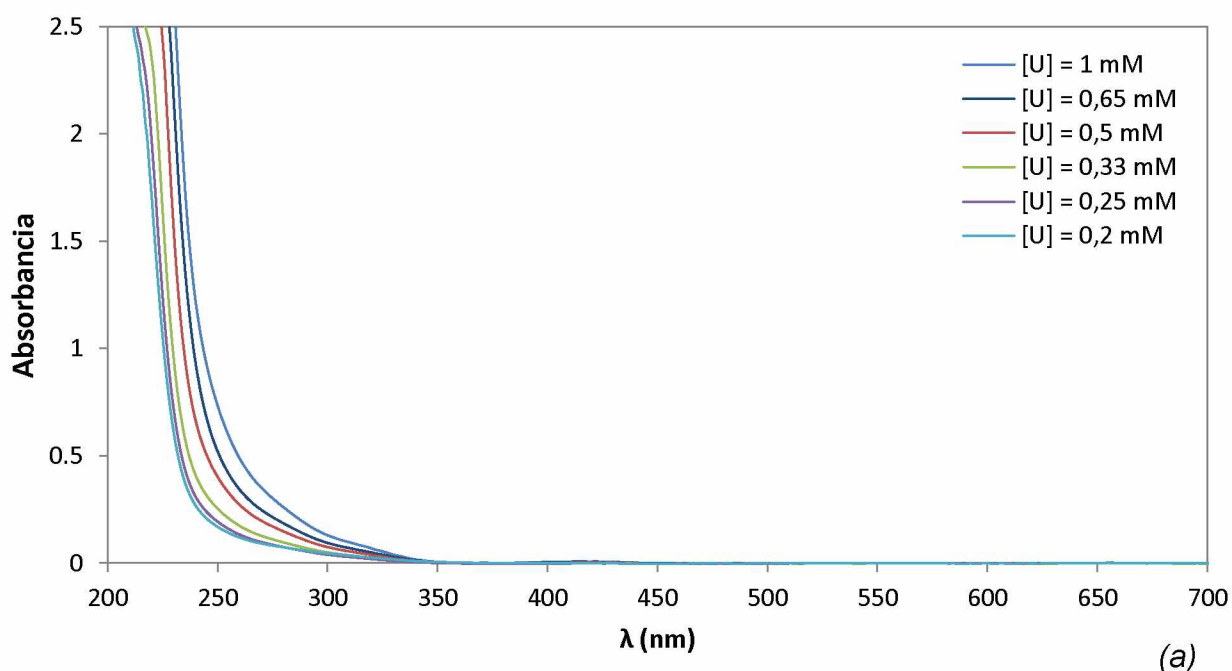


Figura A.2. (a) Espectros de absorción UV-Vis para las distintas concentraciones de uranio utilizadas, sin el agregado de hierro; (b) detalle.

Debido a que en los gráficos de la figura A.1 no se apreciaba cuál es el efecto de la mezcla, se calcularon los espectros diferencia, restando a cada espectro el correspondiente al Fe(II) puro. En las figuras A.3a y A.3b se muestran los espectros diferencia para todas las RM en el momento de la mezcla y a los 30 minutos, respectivamente. Se observa, con más claridad en la figura A.3b, que para $RM > 1$ los espectros se cruzan alrededor de $\lambda = 337$ nm.

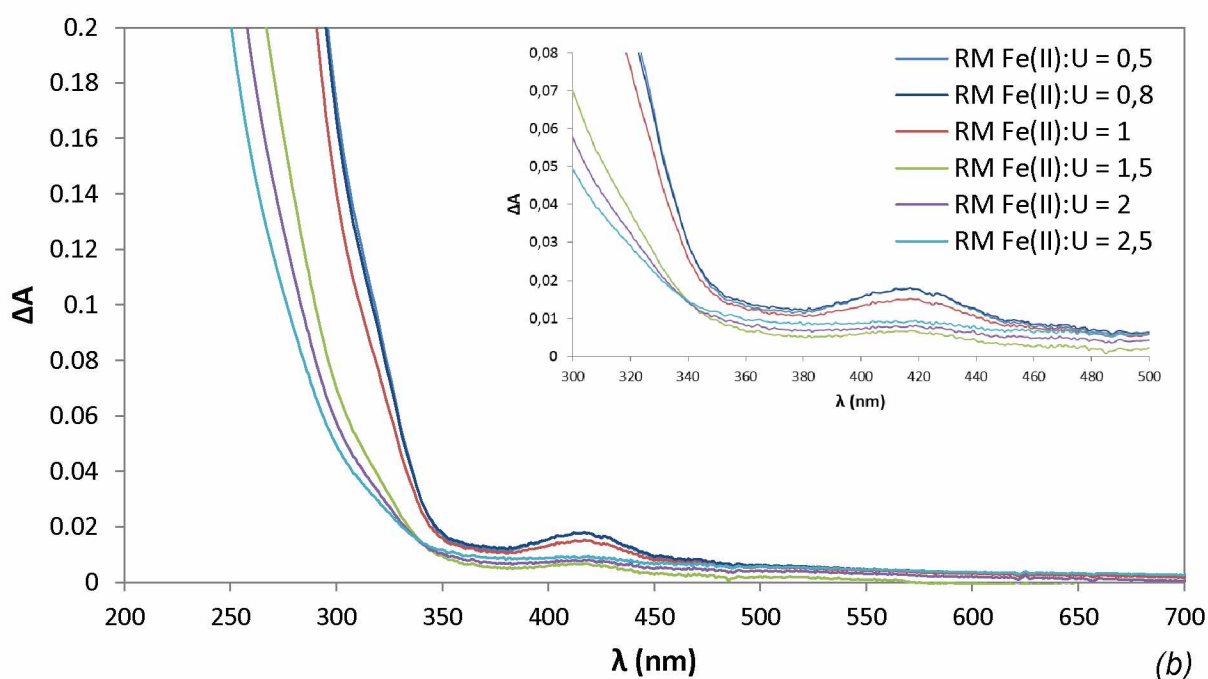
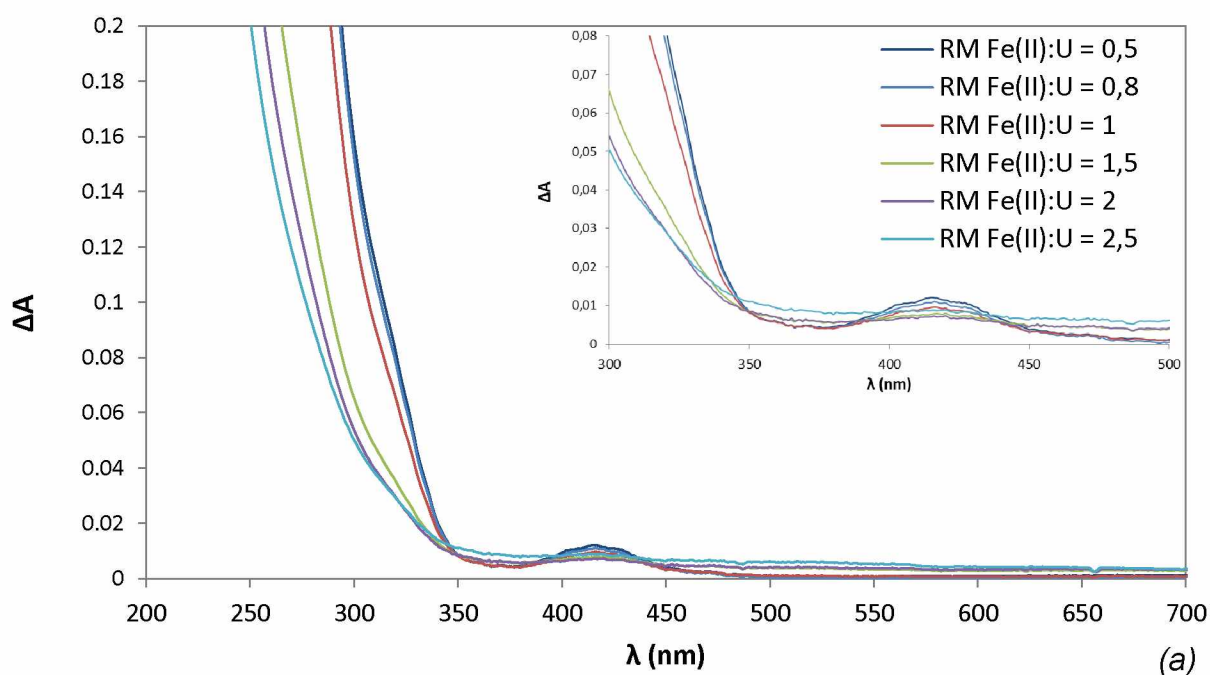


Figura A.3. Espectros diferencia entre los espectros de absorción UV-Vis para soluciones con distintas RM Fe(II):U y el correspondiente a la solución $[\text{Fe(II)}] = 0,5 \text{ mM}$, (a) en el momento de la mezcla ($t = 0 \text{ min}$); (b) a los 30 minutos. En todos los casos $[\text{Fe(II)}] = 0,5 \text{ mM}$.

Para permitir una mejor visualización, se normalizaron los espectros diferencia, dividiendo cada espectro por el valor de absorbancia correspondiente a $\lambda = 337 \text{ nm}$. En la figura A.4a se muestran los espectros diferencia normalizados para todas las RM en el momento de la mezcla y en la figura A.4b los espectros diferencia normalizados respectivos a los 30 minutos. Se observa en ambos casos un punto isobéptico en $\lambda = 337 \text{ nm}$, en el que los espectros se cruzan.

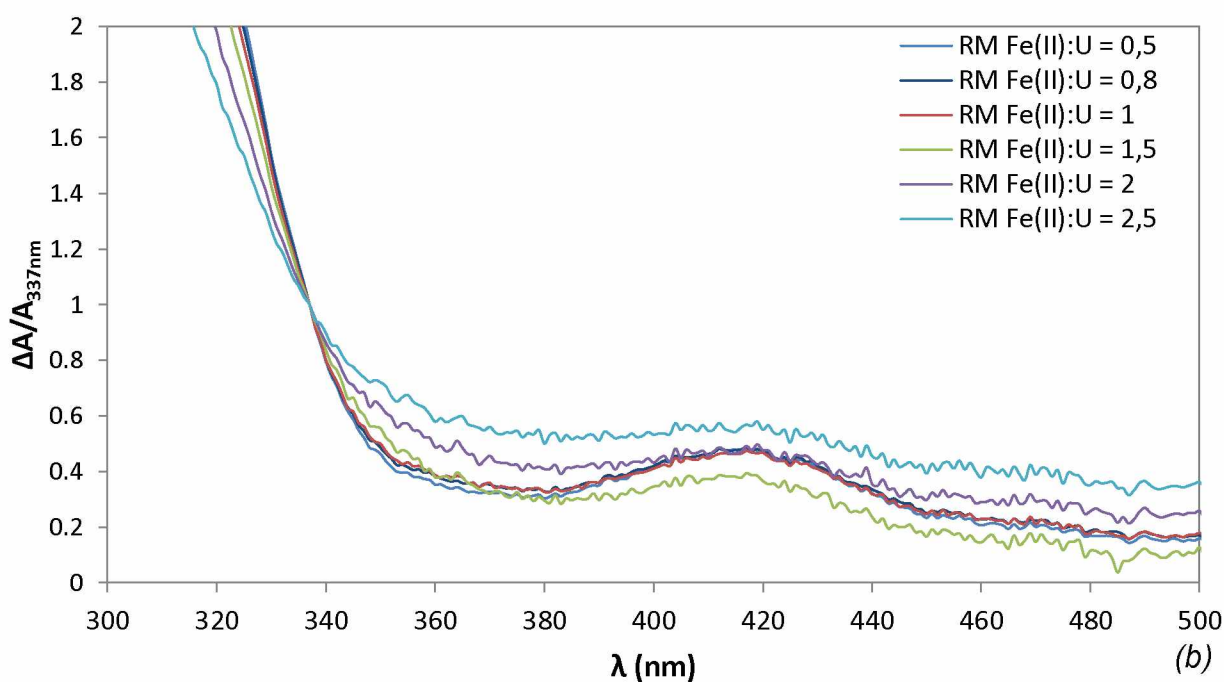
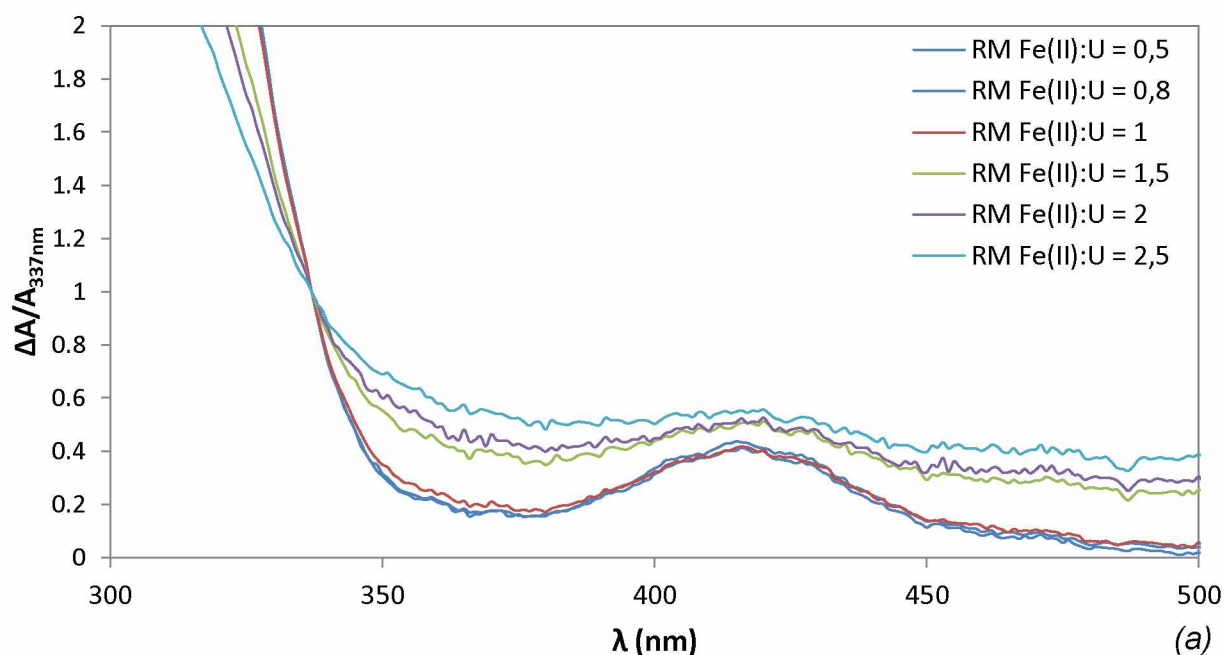


Figura A.4. Espectros diferencia normalizados por la absorbancia correspondiente a $\lambda = 337$ nm, (a) en el momento de la mezcla ($t = 0$ min), (b) a los 30 minutos. En todos los casos $[\text{Fe(II)}] = 0,5$ mM.

A.2 Sistema Fe(III)-U(VI)

Se evaluaron relaciones molares Fe(III):U(VI) en el rango $0,5 < \text{RM} < 2,5$, manteniendo constante la $[\text{Fe(III)}]$ en 0,5 mM y variando $[\text{U(VI)}]$ en el rango de 0,25 mM a 1 mM. La sal de Fe(III) utilizada

para preparar las soluciones fue $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y la sal de U(VI) fue $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. No se realizó ajuste de pH. Los espectros se realizaron con las mezclas frescas (0 min) y luego de 30 minutos.

La figura A.5a muestra los espectros obtenidos a $t = 0$ minutos, mientras que la figura A.5b muestra los obtenidos a $t = 30$ minutos. Se observan dos zonas en las que aumentan las diferencias entre los espectros para las distintas RM: una en $\lambda = 240 - 290$ nm, donde los espectros presentan un mínimo alrededor de 260 nm, y otra alrededor de los 370 nm. Por lo tanto, se realizaron dos normalizaciones de los espectros respectivos, una por cada zona.

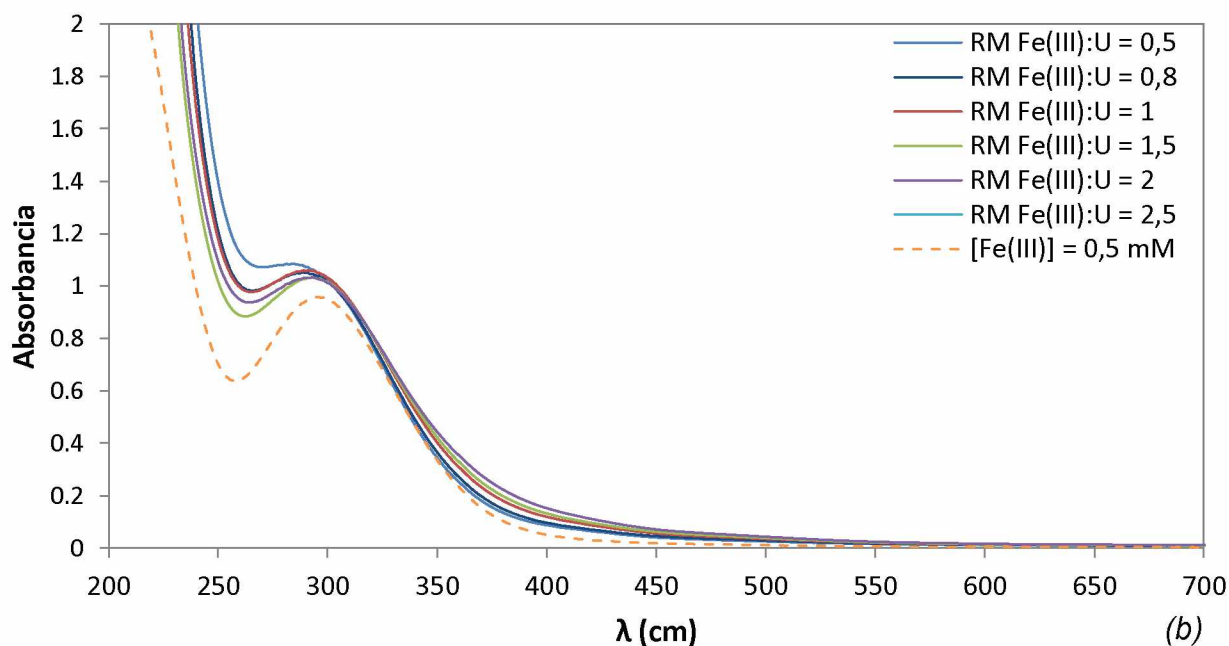
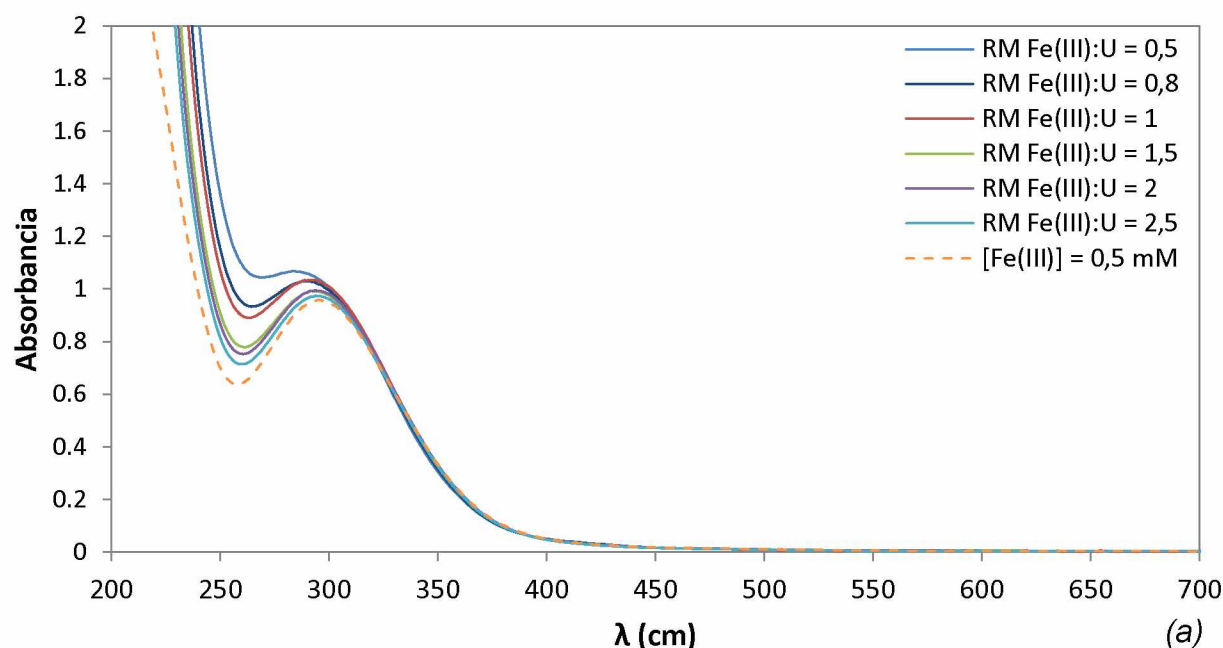


Figura A.5. Espectros de absorción UV-Vis para una solución $[\text{Fe(III)}] = 0,5$ mM y para soluciones con distintas RM Fe(II):U, siendo $[\text{Fe(III)}] = 0,5$ mM, (a) en el momento de la mezcla ($t = 0$ min), (b) a los 30 minutos.

En la figura A.6a se muestran los espectros normalizados por el mínimo de cada RM correspondiente, existente entre 240 – 290 nm, en $t = 0$ minutos, y en la figura A.6b se muestran los espectros normalizados en $t = 30$ minutos. En ambos casos se observa que los espectros se cruzan alrededor de los 260 nm.

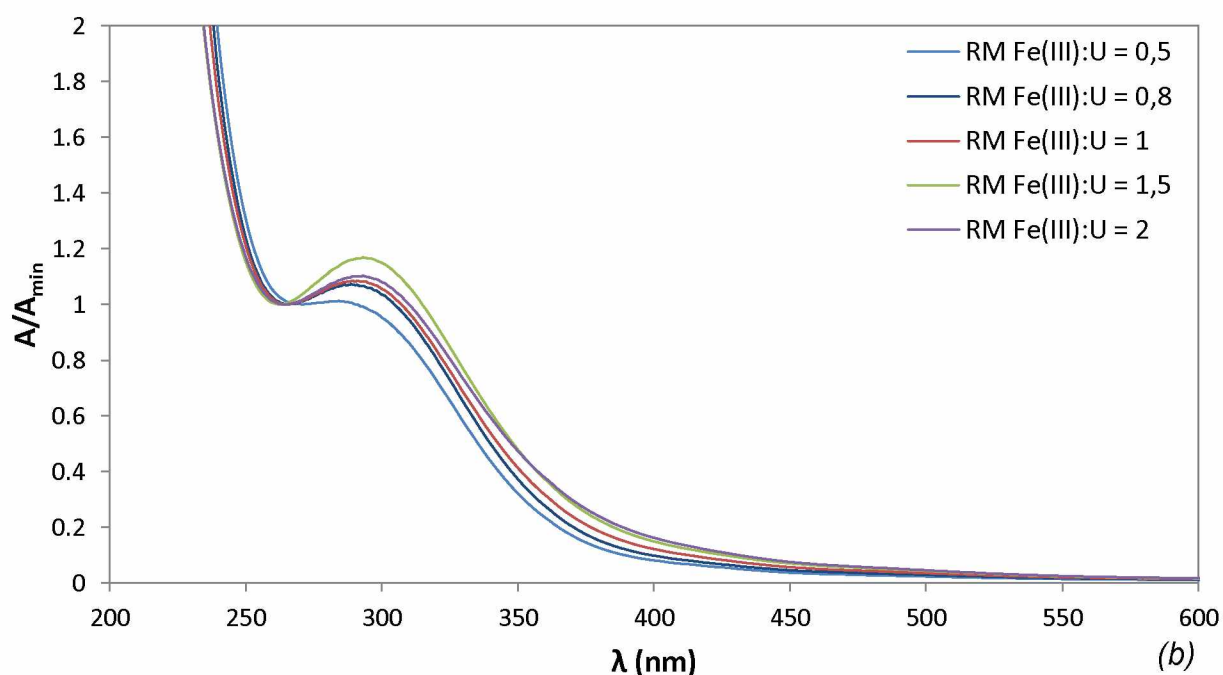
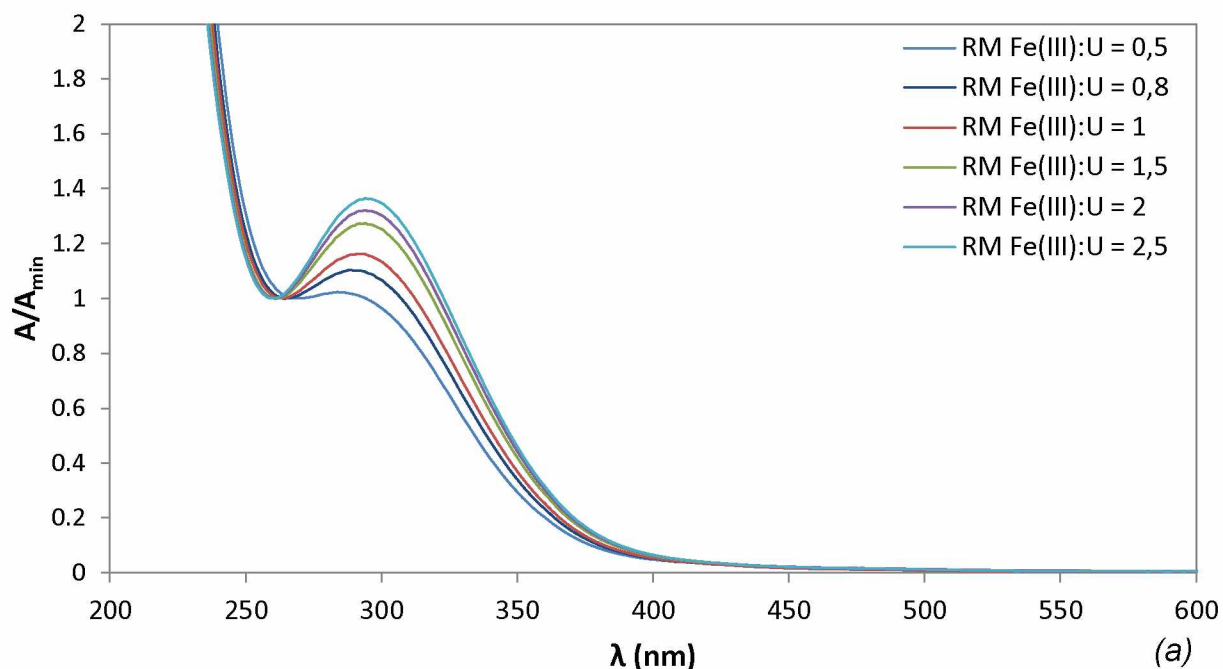


Figura A.6 Espectros normalizados por la absorbancia correspondiente al mínimo entre 240 y 290 nm, (a) en el momento de la mezcla ($t = 0$ min) (arriba), (b) a los 30 minutos (abajo). En todos los casos $[\text{Fe(III)}] = 0,5 \text{ mM}$.

Una segunda normalización se realizó dividiendo cada espectro por la absorbancia correspondiente a $\lambda = 370$ nm, para cada RM. En la figura A.7a se muestran los espectros en $t = 0$ minutos normalizados, y en la figura A.7b se muestran los espectros en $t = 30$ minutos normalizados. Si bien es muy pequeña la diferencia entre los espectros, se evidencia que a partir de los 370 nm todos los espectros se juntan (es necesario realizar espectros a mayor RM para confirmar la presencia de un punto isobástico).

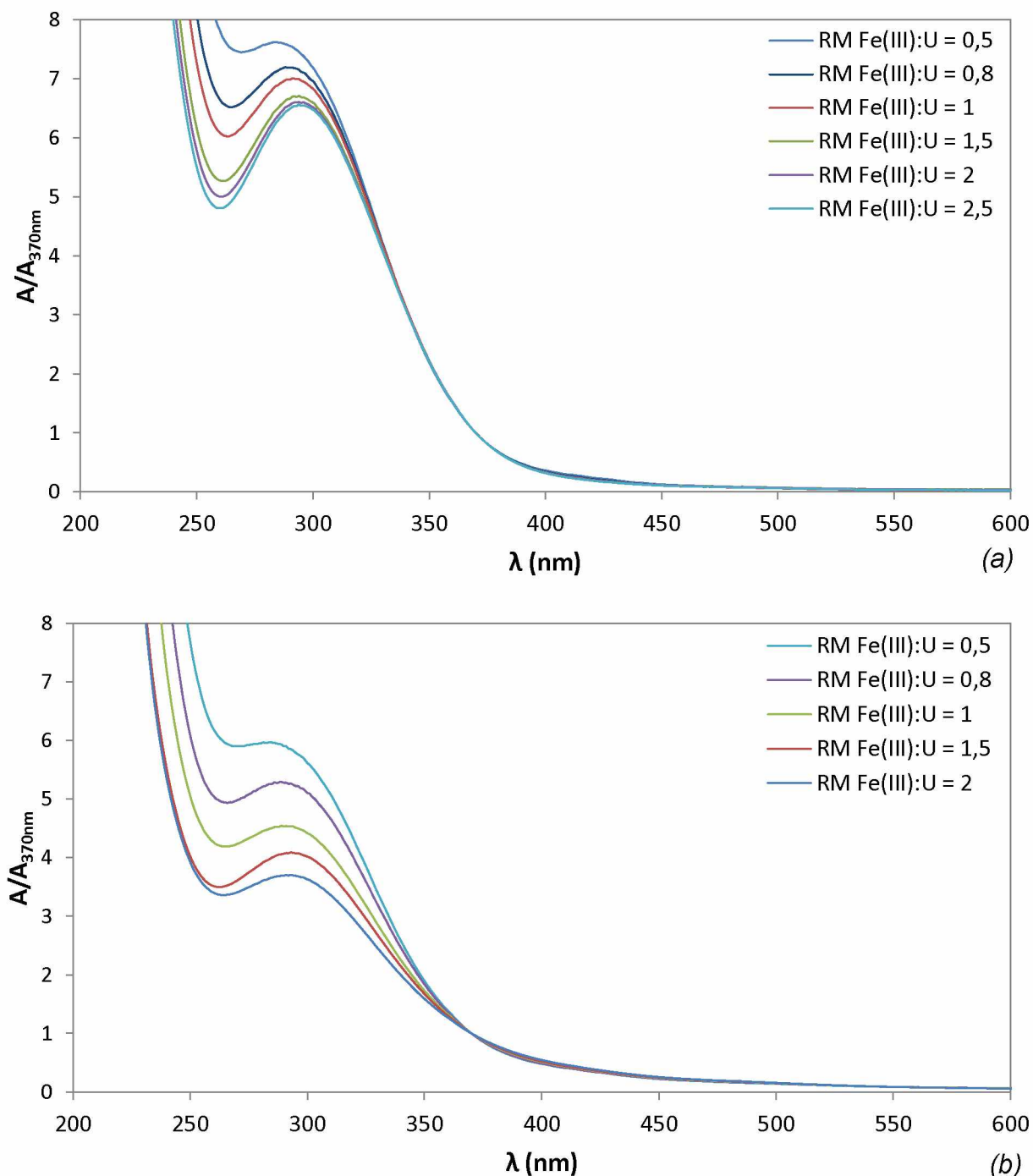


Figura A.7 Espectros normalizados por la absorbancia correspondiente 370 nm, (a) en el momento de la mezcla ($t = 0$ min), (b) a los 30 minutos. En todos los casos $[\text{Fe(III)}] = 0,5$ mM.

A.3 Conclusiones

Este trabajo se realizó de manera exploratoria, para evaluar la posible formación de complejos entre especies químicas de U y Fe que pudieran presentar bandas de absorción en longitudes de onda comprendidas en el espectro de emisión de la lámpara usada para irradiar en los experimentos de remoción. Si bien los resultados son preliminares, pueden observarse algunos cambios en los espectros que podrían indicar la formación de complejos. Al ser los resultados alentadores, se continuará con estos experimentos en el futuro.

Lista de figuras

Figura 1.1. Ciclo del combustible nuclear.....	2
Figura 1.2. Imágenes TEM de distintas nanopartículas (A) nZVI sintetizadas por reducción de Fe^{2+} acuoso usando borohidruro de sodio; (B) nanomagnetita (Sigma-Aldrich); (C) NANO FER STAR (NANO IRON s.r.o.); (D) nZVI sintetizadas por reducción carbotérmica de Fe^{2+} acuoso; (E) nZVI sintetizada por reducción de Fe^{2+} acuoso usando polifenoles de té verde; y (F) nZVI sintetizadas por reducción de Fe^{2+} acuoso usando borohidruro de sodio y luego recocidas al vacío (por lo menos 10^{-6} mbar) a 500°C por 24 h.....	7
Figura 1.3. Diseño experimental para la síntesis de nanopartículas de hierro.....	9
Figura 1.4. (a) Niveles de energía donde se observa el corrimiento isomérico (δ) entre fuente (F) y absorbente (A); (b) corrimiento isomérico (δ) medido en un espectro Mössbauer.....	16
Figura 1.5. (a) Niveles de energía donde se observa el desdoblamiento cuadrupolar para el espín nuclear $I = 3/2$; (b) desdoblamiento cuadrupolar (ΔE_Q) medido en un espectro Mössbauer.....	17
Figura 1.6. (a) Niveles de energía donde se observa el desdoblamiento por interacción magnética; (b) sexteto obtenido en un espectro Mössbauer.....	17
Figura 1.7. Niveles de energía donde se observa el corrimiento cuadrupolar (ϵ) debido a las interacciones combinadas.....	18
Figura 1.8. Diagrama energético en el que se muestran las transiciones entre estados energéticos para diferentes interacciones luz-materia. Las líneas horizontales representan distintos estados vibracionales.....	20
Figura 1.9. Regiones del espectro de absorción.....	21
Figura 1.10. Energía de enlace (BE) en función del número atómico (Z) para las distintas capas electrónicas.....	24
Figura 1.11. Rendimiento de fluorescencia en función del número atómico (Z) para las distintas capas electrónicas.....	25
Figura 1.12. Arreglo geométrico del TXRF.....	26
Figura 2.1. Primer dispositivo experimental. (a) Módulo A: balón de reacción de vidrio que contiene la solución de Fe(III) , colocado sobre agitador orbital. (b) Módulo B: celda de vidrio con tapa de teflón para purgar el etanol, colocada sobre un agitador magnético. El N_2 ingresa por un tubo que	

termina en una frita de vidrio para obtener burbujas más pequeñas. (c) Módulo C: filtro conectado a la línea de vacío donde se lavan, filtran y resuspenden las nanopartículas sintetizadas..... 34

Figura 2.2. Segundo dispositivo experimental. (a) Dispositivo completo incluyendo reactor y filtro (módulo C del dispositivo anterior); (b) detalle del reactor con agitación mecánica, burbujeo de N_2 y goteo de borohidruro desde una bureta..... 35

Figura 2.3. Dispositivo empleado para determinar el contenido de Fe(0) en las nanopartículas por desplazamiento de H_2 . Balón de reacción con tapón de vidrio, con salida lateral provista de robinete, colocado sobre un agitador orbital, conectado a un manómetro en “U” 37

Figura 2.4. (a) Espectro Mössbauer de nZVI-N25 a temperatura ambiente. Los puntos corresponden a la adquisición de datos por parte del equipo. En rojo se observa la envolvente de la curva de ajuste, en azul el espectro correspondiente a Fe(0), en verde y rosa el espectro de magnetita no estequiométrica (sitios octaédricos y tetraédricos, respectivamente) y en celeste el espectro de la fracción de óxidos superparamagnéticos (sp.); (b) espectro Mössbauer de N25 provisto por NANO IRON s.r.o..... 40

Figura 2.5. (a) Difractograma de nZVI-N25. También se muestran los picos de referencia de α -Fe, magnetita y maghemita; (b) difractograma de nZVI-N25 provista por el fabricante (m: magnetita o maghemita).....41

Figura 2.6. Espectros Raman de nZVI-N25, magnetita y hematita (provistas por referencias)..... 42

Figura 2.7. Espectro XANES de nZVI-N25 (abajo); referencia de Fe(0) (arriba)..... 42

Figura 2.8. Isoterma de adsorción y desorción para nZVI-N25..... 43

Figura 2.9. Espectro Mössbauer de nM-Ntk a temperatura ambiente. Los puntos corresponden a la adquisición de datos del equipo. El subespectro rojo corresponde a una distribución de campo magnético hiperfino que podría atribuirse a la magnetita y/o maghemita mayoritaria, mientras que el doblete en color azul no puede identificarse aún unívocamente..... 44

Figura 2.10. Difractograma de nM-Ntk. Se muestran los picos referencia para Fe(0), magnetita y maghemita.....45

Figura 2.11. Espectros Raman de nM-Ntk, magnetita y maghemita (provistos por la referencia).. 45

Figura 2.12. Gráfica de BET para nM-Ntk. Los puntos representan los valores calculados a partir de los datos experimentales y la línea punteada la recta de ajuste..... 46

Figura 2.13. Espectro Mössbauer de nZVI-S1 a temperatura ambiente. Los puntos corresponden a la adquisición de datos. En rojo se observa la envolvente de la curva de ajuste, en azul, el subespectro de Fe(0) y, en naranja, el subespectro correspondiente a la fracción sp. Las flechas apuntan a “hombritos” que podrían corresponder a sulfuros de Fe en proporción mínima..... 48

Figura 2.14. Imágenes TEM para nZVI-S1 (arriba) y nZVI-S2 (abajo)..... 49

Figura 2.15. Difractogramas de nZVI-S1 y nZVI-S2. También se muestran los picos de referencia de Fe(0), magnetita y maghemita.....	50
Figura 2.16. Espectros Raman: (a) nZVI-S1 (b) nZVI-S2. En ambas figuras se muestran además los espectros de referencia de magnetita y hematita.....	51
Figura 2.17. (a) Espectro XANES de las nZVI-S1. (b) Espectro XANES de las nZVI-S2. (c) Comparación entre ambas. En (a) y (b) se muestran también los espectros de referencia de Fe(0), Fe ₂ O ₃ y Fe ₃ O ₄ , obtenidos previamente en el mismo equipo.....	52
Figura 2.18. Gráfica de BET para nZVI-S2. Los puntos representan los valores calculados a partir de los datos experimentales y la línea punteada la recta de ajuste.....	52
Figura 3.1. Arreglo experimental para el tratamiento de U(VI) con nanopartículas de hierro en oscuridad. (a) Arreglo A: reactor con burbujeo de N ₂ , abierto a la atmósfera; (b) arreglo B: reactor con burbujeo de N ₂ y cerrado mediante una tapa.....	63
Figura 3.2. Distribución espectral de la irradiancia relativa de la lámpara HPA 400S.....	64
Figura 3.3. Remoción en condiciones óxicas de U(VI) con nZVI-N25, RM Fe:U = 1. [U(VI)] ₀ = 0,25 mM, pH inicial 5,3, T = 23 ± 1 °C, OD inicial = 6,8 mg L ⁻¹ , OD final = 5,3 mg L ⁻¹	68
Figura 3.4. Remoción en condiciones anóxicas de U(VI) con nZVI-N25, utilizando el arreglo A, a distintas RM Fe:U. [U(VI)] ₀ = 0,25 mM, pH inicial entre 5,2 y 5,5, T = 23 ± 1 °C, OD entre 0,1 mg L ⁻¹ y 0,8 mg L ⁻¹	69
Figura 3.5. Remoción de U(VI) con nZVI-N25 en condiciones anóxicas, utilizando el arreglo A. RM Fe:U = 100, [U(VI)] ₀ = 0,25 mM, pH inicial entre 5 y 5,5, T = 23 ± 1 °C. Se muestra también la variación de OD en un segundo eje.....	70
Figura 3.6. Remoción de U(VI) con nZVI-N25 en condiciones anóxicas, utilizando el arreglo B, a distintas RM Fe:U. [U(VI)] ₀ = 0,25 mM, pH inicial 5,3, T = 23 ± 1 °C, OD < 0,1 mg L ⁻¹ . (a) Evolución de la concentración de U(VI). (b) Evolución de la concentración de Fe(total) en solución. El eje de las ordenadas se muestra en escala logarítmica para permitir una mejor comparación....	71
Figura 3.7. Remoción de U(VI) con nZVI-N25 en condiciones anóxicas. RM Fe:U = 4, para dos condiciones de OD distintas (utilizando los arreglos A y B), [U(VI)] ₀ = 0,25 mM, pH inicial 5,3, T = 23 ± 1 °C.....	73
Figura 3.8. Remoción de U(VI) con nZVI-N25 en condiciones anóxicas, RM Fe:U = 1, en oscuridad (rojo) y bajo irradiación (rojo y negro), utilizando el arreglo B. [U(VI)] ₀ = 0,25 mM, pH inicial 5,3; T = 23 ± 1 °C, OD < 0,1 mg L ⁻¹ . (a) Evolución de la concentración de U(VI). (b) Evolución de la concentración de Fe(total) en solución.....	74
Figura 3.9. Remoción de U(VI) y Cr(VI) empleando nZVI-N25. [U(VI)] ₀ = 0,25 mM, RM Fe:U = 4, anóxico, pH inicial 5,3, para el sistema sin Cr(VI) (círculo lleno, frascos #1 y #2), y para el sistema al que se le agrega Cr(VI) a los 30 minutos de reacción, [Cr(VI)] ₀ = 0,33 mM, RM Fe:Cr = 3 (círculo	

vacío, frasco #3); (a) evolución de la concentración de U(VI); (b) evolución de la concentración de Fe(total) en solución; (c) evolución de la concentración de Cr(VI)..... 76

Figura 3.10. Remoción en condiciones anóxicas de U(VI) con nM-Ntk, RM Fe:U = 4, para dos condiciones de OD distintas (utilizando el arreglo A para OD > 0,1 mg L⁻¹ y el arreglo B para OD < 0,1 mg L⁻¹). [U(VI)]₀ = 0,25 mM, pH inicial 5,3; T = 23 ± 1 °C. (a) Evolución de la concentración de U(VI). (b) Evolución de la concentración de Fe(total) en solución..... 77

Figura 3.11. Remoción en condiciones anóxicas de U(VI) con nZVI-N25 (verde) y nM-Ntk (azul), RM Fe:U = 4, utilizando el arreglo A para OD > 0,1 mg L⁻¹ y el arreglo B para OD < 0,1 mg L⁻¹. [U(VI)]₀ = 0,25 mM, pH inicial 5,3, T = 23 ± 1 °C..... 78

Figura 3.12. Evolución de la concentración de Fe(total) en solución, liberado en experimentos de remoción de U(VI) con nZVI-N25 (verde) y nM-Ntk (azul) realizados en condiciones anóxicas, RM Fe:U=4, [U(VI)]₀ = 0,25 mM, pH inicial 5,3, T = 23 ± 1 °C, OD < 0,1 mg L⁻¹..... 79

Figura 3.13. Difractogramas de nZVI-N25 y del sólido obtenido luego de la remoción de U(VI) con nZVI-N25 (U-nZVI-N25). Se muestran también los picos correspondientes a α-Fe, magnetita y maghemita..... 80

Figura 3.14. Espectro Raman del sólido obtenido luego de la remoción de U(VI) con nZVI-N25 (U-nZVI-N25). También se muestran los espectros de nZVI-N25 antes de la remoción, heisenbergita y lepidocrocita provistos por la referencia..... 81

Figura 3.15. Espectro XANES de los sólidos obtenidos luego de la remoción de U(VI) con nZVI-N25. También se muestran los espectros obtenidos para UO₂ y U₃O₈ en las mismas condiciones. La línea vertical indica el valor de energía del borde de absorción de uranio..... 81

Figura 3.16. Difractogramas de nM-Ntk y de los sólidos obtenidos luego de la remoción de U(VI) con nM-Ntk (U-nM-Ntk). Se muestran también los picos característicos de α-Fe, magnetita y maghemita..... 83

Figura 3.17. Espectro Raman para los sólidos obtenidos luego de la remoción de U(VI) con nM-Ntk. También se muestran los espectros de nM-Ntk antes de la remoción, y de maghemita provisto por la ref..... 84

Figura 3.18. Espectro XANES de los sólidos obtenidos luego de la remoción de U(VI) con nM-Ntk. También se muestran los espectros obtenidos para UO₂ y U₃O₈ en las mismas condiciones. La línea vertical indica el valor de energía del borde de absorción de uranio..... 84

Figura 3.19. Espectro XPS de los sólidos obtenidos luego de la remoción de U(VI) con nM-Ntk (JC4). También se muestra el correspondiente a nM-Ntk (JC1) y el espectro de referencia del hierro..... 85

Figura A.1. Espectros de absorción UV-Vis para una solución $[\text{Fe(II)}] = 0,5 \text{ mM}$ y para soluciones con distintas RM Fe(II):U , siendo $[\text{Fe(II)}] = 0,5 \text{ mM}$, (a) en el momento de la mezcla ($t = 0 \text{ min}$) (arriba), (b) a los 30 minutos (abajo).....	100
Figura A.2. (a) Espectros de absorción UV-Vis para las distintas concentraciones de uranio utilizadas, sin el agregado de hierro; (b) detalle.....	101
Figura A.3. Espectros diferencia entre los espectros de absorción UV-Vis para soluciones con distintas RM Fe(II):U y el correspondiente a la solución $[\text{Fe(II)}] = 0,5 \text{ mM}$, (a) en el momento de la mezcla ($t = 0 \text{ min}$); (b) a los 30 minutos. En todos los casos $[\text{Fe(II)}] = 0,5 \text{ mM}$	102
Figura A.4. Espectros diferencia normalizados por la absorbancia correspondiente a $\lambda = 337 \text{ nm}$, (a) en el momento de la mezcla ($t = 0 \text{ min}$), (b) a los 30 minutos. En todos los casos $[\text{Fe(II)}] = 0,5 \text{ mM}$	103
Figura A.5. Espectros de absorción UV-Vis para una solución $[\text{Fe(III)}] = 0,5 \text{ mM}$ y para soluciones con distintas RM Fe(II):U , siendo $[\text{Fe(III)}] = 0,5 \text{ mM}$, (a) en el momento de la mezcla ($t = 0 \text{ min}$), (b) a los 30 minutos.....	104
Figura A.6. Espectros normalizados por la absorbancia correspondiente al mínimo entre 240 y 290 nm, (a) en el momento de la mezcla ($t = 0 \text{ min}$) (arriba), (b) a los 30 minutos (abajo). En todos los casos $[\text{Fe(III)}] = 0,5 \text{ mM}$	105
Figura A.7. Espectros normalizados por la absorbancia correspondiente 370 nm, (a) en el momento de la mezcla ($t = 0 \text{ min}$), (b) a los 30 minutos. En todos los casos $[\text{Fe(III)}] = 0,5 \text{ mM}$	106

Lista de tablas

Tabla 1.1. Cantidades máximas permitidas de uranio en agua, según el uso, indicados por el Decreto Nacional 831/93.....	5
Tabla 1.2. Potencial de reducción estándar respecto del electrodo estándar de hidrógeno (EEH) para especies de hierro en medio ácido y contaminantes de interés.....	11
Tabla 2.1. Parámetros hiperfinos para los subespectros obtenidos por Mössbauer para la muestra nM-Ntk.....	44
Tabla 2.2. Contenidos de Fe(0) y Fe(total) en las nZVI sintetizadas en el laboratorio.....	47
Tabla 2.3. Parámetros hiperfinos para los subespectros obtenidos por Mössbauer para la muestra nZVI-S1.....	48
Tabla 2.4. Comparación de los resultados obtenidos para las muestras analizadas.....	54
Tabla 3.1. Comparación bibliográfica sobre remoción de uranio(VI) con hierro cerovalente nanoparticulado y nanomagnetita.....	59
Tabla 3.2. Resumen de las propiedades de las nanopartículas comerciales utilizadas en la remoción de U(VI).....	61
Tabla 3.3. Resumen de los experimentos de remoción realizados.....	64
Tabla 3.4. Resultados de los experimentos de remoción con nZVI-N25 utilizando el arreglo A....	70
Tabla 3.5. Resultados de los experimentos de remoción con nZVI-N25 utilizando el arreglo B (en todos los casos $OD < 0,1 \text{ mg L}^{-1}$). La remoción máxima se alcanzó al tiempo señalado y se mantuvo hasta el final del experimento (120 minutos).....	72
Tabla 3.6. Muestras tomadas de cada frasco para cada tiempo y condiciones respectivas.....	75

Lista de abreviaturas

2ε , corrimiento cuadrupolar

δ , corrimiento isomérico

ΔE_Q , desdoblamiento cuadrupolar

θ_D , temperatura de Debye

τ , tiempo de relajación

τ_L , tiempo de precesión del espín nuclear en un campo magnético local

BE, *binding energy*, energía de enlace

BET, Brunauer – Emmett – Teller

B_{hf} , campo magnético hiperfino

CI, corrimiento isomérico

DC, desdoblamiento cuadrupolar

DRX, difracción de rayos X

EDXRF, *energy dispersive X-ray fluorescence*, fluorescencia de rayos X dispersiva en energía

EEH, electrodo estándar de hidrógeno

E_R , energía de retroceso

EXAFS, *extended X-ray absorption fine structure spectroscopy*, estructura fina de absorción de rayos X extendida

f, factor de Mössbauer

ICP, *inductively coupled plasma*, espectroscopía de plasma de acoplamiento inductivo

nM, nanomagnetita

nM-Ntk, NanoFe[®], nanomagnetita comercial (Nanotek S.A.)

nZVI, *nanoscale zerovalent iron*, nanopartículas de hierro cerovalente

nZVI-N25, NANO FER 25, nanopartículas de hierro cerovalente comerciales (NANO IRON s.r.o.)

nZVI-S1, nanopartículas de hierro cerovalente sintetizadas por la primera síntesis

nZVI-S2, nanopartículas de hierro cerovalente sintetizadas por la segunda síntesis

nZVI-S1C, nanopartículas de hierro cerovalente sintetizadas por la segunda síntesis soportadas en carbón activado

OD, oxígeno disuelto

PAR, 4-(2-piridilazo)resorcinol

ppb, partes por billón

Q, momento cuadrupolar nuclear

RM, relación molar

S, área superficial específica

sp, superparamagnético

TEM, *transmission electronic microscopy*, microscopía electrónica de transmisión

TXRF, *total X-ray reflection fluorescence*, fluorescencia de rayos X por reflexión total

UV, ultravioleta

U-nM-Ntk, sólidos obtenidos luego de la remoción de U(VI) empleando nM-Nt

U-nZVI-N25, sólidos obtenidos luego de la remoción de U(VI) empleando nZVI-N25

VA-nM, *vacuum annealed nanomagnetite*, nanomagnetita con recocido en vacío

VA-nZVI, *vacuum annealed nanoscale zerovalent iron*, nanopartículas de hierro cerovalente con recocido en vacío

Vis, visible

WDXRF, *wavelength dispersive X-ray fluorescence*, fluorescencia de rayos X dispersiva en longitud de onda

XANES, *X-ray absorption near edge spectroscopy*, espectroscopía de absorción de rayos X cerca del borde

XPS, *X-ray photoelectron spectroscopy*, espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

XRF, *X-ray fluorescence*, fluorescencia de rayos X

PTFE, Politetrafluoroetileno

Presentaciones a congresos

“Remoción de uranio (VI) con nanopartículas de hierro” **J. Crespi**, N. Quici y M.I. Litter, AA 2015 (II Congreso Internacional de Ciencia y Tecnología Ambiental, II Congreso Nacional de la Sociedad Argentina de Ciencia y Tecnología Ambiental), CABA, Argentina, 1 al 4 de diciembre de 2015.

“Removal of uranium (VI) with iron nanoparticles” J. Crespi, N. Quici y M.I. Litter, NINE (International Conference on Nanotechnology Based Innovative Applications for the Environment), Roma, Italia, a realizarse del 20 al 23 de marzo de 2016.

Publicaciones

“Removal of uranium (VI) with iron nanoparticles”, J. Crespi, N. Quici, E. B. Halac, A. G. Leyva, C. P. Ramos, M. Mizrahi, F. G. Requejo, M. I. Litter, *Chemical Engineering Transaction*, **47**, 2016 (aceptado).

Proyectos

El presente trabajo se realizó en la División Química de la Remediación Ambiental, Gerencia de Química, Gerencia de Área de Seguridad y Ambiente, en el marco de los siguientes proyectos:

PICT 2011 – 0463 (ANPCyT)

“Acoplamiento de procesos avanzados reductivos en fase Acuosa y procesos avanzados oxidativos en fase gaseosa para el tratamiento de contaminantes modelo ambientalmente importantes en aguas”

Investigadora responsable: Marta I. Litter

Institución donde se realiza: CAC- CNEA en colaboración con Universidad de La Plata y Lawrence Berkeley National Laboratory (EE.UU.)

Monto: \$300.000. Período: 2012 – 2015 (aún disponible hasta abril 2016)

Grupo responsable: Natalia Quici, Hugo Destailats, Silvia Sara Farias, Graciela Custo, Alejandro Marcelo Senn, Jorge Martín Meichtry

Grupo colaborador: Félix Gregorio Requejo, Guillermo Enrique Zampieri, Emilia Beatriz Halac, Ana Gabriela Leyva, Cinthia Paula Ramos, Diana Judith Rodríguez, Víctor Nahuel Montesinos, Martha Ortiz, Julieta Crespi, Carolina Pabón, Fabiana García

PIP –11220120100157 (CONICET)

“Tratamiento de contaminantes especiales en agua (iones metálicos como Cr(VI), Hg(II), U(VI) o Pb(II), arsénico y nitrato) mediante Procesos Avanzados Oxidativos y Reductivos basados en materiales nanoparticulados”

Titular: Natalia Quici, cotitular: Jorge Martín Meichtry

Institución donde se realiza: CAC-CNEA

Monto: \$225.000. Período: 2013 – 2015

Grupo De Investigación: Natalia Quici, Jorge Martin Meichtry, Alejandro Marcelo Senn, Paola Alejandra Babay, Mariela Soledad Espinosa, Graciela Susana Custo

PICT 2013 – 2450 (ANPCyT)

“Diseño, construcción y evaluación de sistemas de tratamiento de efluentes por procesos avanzados de óxido-reducción con nanopartículas de hierro cerovalente y nanomagnetita”

Titular: Natalia Quici

Institución donde se realiza: CAC-CNEA en colaboración con el Lawrence Berkeley National Laboratory (EE.UU.)

Monto: \$84000. Período: 2014 – 2016

Grupo colaborador: Marta Irene Litter, Hugo Destailats, Alejandro Marcelo Senn, Víctor Nahuel Montesinos, Deisy Carolina Pabón Reyes, Diana Judith Rodríguez, Jorge Martín Meichtry, Julieta Crespi, Fabiana García

FITS 2013 no. 0001 (ANPCyT-FONARSEC)

“Nanotecnologías para remediación de sitios contaminados”

Directora: Marta I. Litter, directora alterna: Natalia Quici

Institución donde se realiza: CAC-CNEA y Nanotek S.A.

Monto: \$ 14.996.291. Período: 2015 – 2018

Participantes CNEA: Marta Irene Litter, Natalia Quici, Martín Meichtry, Alejandro Senn, Carolina Pabón, Víctor Nahuel Montesinos, Jorge Luis Alvarez, Hipólito González, Paula Sánchez Proaño, Daniel Grande, Gonzalo Nader, Roberto Enrique Servant, Silvia Farías, Martha Ortiz, Paola Babay, Mariela Espinosa, Luciana Cerchietti, Graciela Custo, Karina Vignati

Participantes Nanotek S.A.: Gustavo Fandiño, Horacio Tobías, Gerardo D. López, Sonia Mancini, Florencia Goddio

PIO 2014-2015 13320130100022CO (CONICET-YPF)

“Integración de metodologías de biorremediación y remediación química para el tratamiento de contaminantes orgánicos e inorgánicos”

Titular: Edgardo Ruben Donati

Lugar de realización: Cent. De Inv en Fermentaciones industriales (La Plata) en colaboración con CAC-CNEA y Planta Piloto de Proc. Ind. Microbiológicos (Tucumán)

Monto: \$ 550.000. Período: 2014 – 2015

Grupo de investigación: Edgardo Ruben Donati, Natalia Judith Marchevsky, Graciana Willis Poratti, Leonardo Adrian Benitez, Josefina del Carmen Plaza Cazón, Ana Belén Segretin, Cecilia Elena Bernardelli, Maria Julia del R. Amoroso, Veronica Leticia Colin, María Soledad Fuentes, Lucia Ines Castellanos, María Martha Martorell, Jose Ignacio Rovati, Hipólito Fernando Pajot, Pablo Marcelo Fernandez, Marta Alejandra Polti, Marcelo Alejandro Senn, Jorge Martín Meichtry, Víctor Nahuel Montesinos, Natalia Quici, Deisy Carolina Pabón Reyes, Marta Irene Litter, Claudia Susana Benimeli