

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

Remoción y encapsulación de uranio presente en agua
empleando nanopartículas de hierro cerovalente y
pasivación superficial con cromo

por Ing. Ailén Salemme

Directora
Dra. Ing. Natalia Quici
Co-directora
Mg. Ing. Julieta Crespi

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

República Argentina

2024

Agradecimientos

En primer lugar, gracias a todos los que influyeron directamente en el desarrollo de la maestría.

A los compañeros y compañeras del CAC que colaboraron con mediciones, análisis y facilitaron el uso de los equipos. A Florencia Gonzalez, Lautaro Valenzuela, Paola Babay, Cinthia Ramos, Beatriz Halac, Gonzalo Zbihlei, Ana Marzzoca, Lucas Dos Santos. A Diego Pérez Gagni, Hernán Sánchez y Nicolás Nuñez por colaborar con el diseño y construcción de los arreglos experimentales.

A los integrantes del grupo. A Natalia, por su recibimiento y guía durante todo el desarrollo de la Tesis. A Juli, por su acompañamiento continuo y por la paciencia durante mi aprendizaje. Gracias también al resto del grupo: a Nahuel por sus explicaciones, a Fabi por su empatía escucha, a Nacho por las jornadas compartidas en el laboratorio y a Ale, por ser un gran compañero de oficina.

A mis compañeros y compañeras de Nucleoeléctrica Argentina. Agradezco la predisposición a discutir las ideas (algunas de las cuales se plasman en esta Tesis), la generosidad y el trabajo en equipo.

Al OIEA, por tener la oportunidad de trabajar en la agencia y entrar en contacto con jóvenes de distintas partes, con ideas innovadoras, comprometidos a trabajar para que las personas vivan en condiciones más dignas. Gracias a Mauricio Chocron, quien siempre estuvo dispuesto a escuchar y aconsejar cada vez que se presentaron nuevas oportunidades. También un agradecimiento a Antonio Godoy quien, junto con Mauricio, contribuyeron en la obtención de la beca Marie Sklodowska-Curie.

A la CNEA, por su tranquilidad y el olor dulce del espinillo en primavera. Pero, sobre todo, gracias por darme la oportunidad de continuar mi formación académica en una institución de excelencia como lo es el Instituto Sábato. Gracias a sus autoridades y docentes por el acompañamiento. A Ana Kurcin por estar siempre atenta y a Patricia Bozzano por su escucha y comprensión.

Y a todas las personas que forman parte de la red de contención.

A mis amigos colegas. A mis amigos de la facultad. A Nico por el mejor ABC de Autocad (y su paciencia para enseñarme a usarlo). A Juan, por sus consejos técnicos aprendidos en el Huergo y, a Dami, por compartir lecturas esenciales.

También a mis compañeros de maestría, Pablo y Francisco, a quienes admiro por su gran dedicación y humildad. Gracias por las explicaciones fascinantes de ingeniería en sonido, por la vuelta después del almuerzo (acompañada por discusiones sobre el manzano de Newton, esperando que rebrote), y por la introducción al mundo de Messi y la Scaloneta.

A mis amigos scouts. A Lui, por su honestidad y defender lo justo. A Franco por compartir su amor por el café y por Rosario. A Marian, Lela y Sergio por invitar a pensar críticamente (y también a campamentos y tardes en los grupos, que siempre son un cable a tierra).

A mis amigos de otras generaciones. A Victoria por toda su energía puesta en la comunicación y por cuidar el árbol de palta. En el otro extremo, a Lauti y a Lihúen por explicarme el fútbol.

Y a Milo, por las sesiones de juegos, por recordarme que hacer amigos nuevos es simple y por hacer las mejores preguntas y chistes.

A mis amigos que son mi familia. Gracias por vivir del amor y disfrutar las cosas simples: Male, Marcos, Nico Tigre y Nico Común, Marqui, Guille, Tati y Fran.

A mi amiga Mica por estar indefectiblemente en todas.

A las familias amigas que siempre me ayudaron y recibieron en sus casas, haciendo más llevaderos años de trabajo y estudio. A los Zini: Norma, Luis, Cande, Solcito y Joaco. A Carlos y Cristina (y toda la familia Kern). A Juan Carlos y Marta. A Mariana, Jorge y los chicos. A Cris por los cumpleaños en su casa. A Pablo, Yael y Sofi.

A mi familia. A mis tíos, Juan Carlos e Isabel, por las charlas interminables y el apoyo permanente. A Javi, por sus explicaciones técnicas y el trabajo para sus compañeros. A Cale por ser la mejor prima, amiga y mediadora. A mi hermano por las viandas, por la paciencia aun después de haber pedido varias veces la misma receta y por explicarme Star Wars, las historias de superhéroes y la F1.

Índice

Agradecimientos.....	III
Índice.....	V
Resumen.....	VI
Abstract.....	VIII
Capítulo 1 Introducción.....	1
1.1. Minería de uranio y desarrollo sostenible: perspectiva global.....	1
1.2. Energía nuclear en Argentina.....	2
1.3. Fuentes de contaminación de uranio y riesgos asociados.....	4
1.4. Tecnologías de remediación de uranio en aguas subterráneas y superficiales.....	6
1.5. Remediación con nanopartículas de hierro cerovalente.....	7
1.6. Referencias.....	23
Capítulo 2 Transformaciones de las nZVI durante el proceso de activación.....	31
2.1. Introducción.....	31
2.2. Desarrollo experimental.....	33
2.3. Estudio de la composición y morfología de las muestras.....	34
2.4. Resultados.....	38
2.5. Discusión.....	53
2.6. Conclusiones.....	62
2.7. Referencias.....	62
Capítulo 3 Remoción de U(VI) en agua empleando nZVI en suspensión y pasivación superficial con Cr(VI).....	66
3.1. Introducción.....	66
3.2. Desarrollo experimental.....	67
3.3. Resultados.....	73
3.4. Discusión.....	78
3.5. Conclusiones.....	82
3.6. Referencias.....	83
Capítulo 4 Conclusiones.....	87
4.1. Transformación de las nZVI durante el proceso de activación.....	87
4.2. Remoción de U(VI) en agua empleando nZVI en suspensión y pasivación superficial con Cr(VI).....	88
4.3. Perspectiva del uso de nZVI como tecnología de remediación en Argentina.....	90
4.4. Referencias.....	91
Presentaciones a congresos.....	94
Proyectos.....	94

Resumen

En esta Tesis se estudió la caracterización y el empleo de nanopartículas de hierro cerovalente (nZVI) en la remoción U(VI) en sistemas acuosos. El empleo de nZVI es un tema en estudio desde hace más de 20 años, con antecedentes exitosos en la remoción de metales y contaminantes orgánicos, tanto a escala piloto como industrial. Si bien esta tecnología se destaca por su versatilidad, aún requiere de estudios detallados para optimizar los procesos y expandir su aplicación. La caracterización de las nZVI, por su parte, es imprescindible para comprender la estructura y composición del material y las transformaciones que ocurren al exponerse al agua y al aire, contemplando su efecto en la reactividad. Esto ayudaría a entender su evolución en el ambiente, considerando los efectos para minimizar los potenciales riesgos toxicológicos. En particular, la remoción de U(VI) es relevante en nuestro país dada la importancia de este elemento en el ciclo del combustible nuclear, especialmente con miras a una ampliación en la producción de energía nuclear.

En primer lugar, se estudiaron las transformaciones de nZVI comerciales debidas a la oxidación por el contacto con el agua y el aire. En la práctica, este proceso se denomina envejecimiento y ocurre durante la activación de las nZVI, que se realiza antes de su uso en remociones. Se analizaron tres muestras: (1) polvo de nZVI, (2) suspensión de nZVI sin activar y (3) suspensión de nZVI activada durante 48 h. Se caracterizaron la estructura y la composición de cada etapa, para lo que se empleó un conjunto de técnicas complementarias: determinación del contenido de Fe(0) por desplazamiento de H₂, difracción de rayos X (DRX), espectroscopía Mössbauer, espectroscopía Raman, microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión (TEM). A partir de los resultados, se observó que el contenido de Fe(0) disminuyó desde la muestra (1) hasta la (3), encontrando en esta última compuestos de hierro con el mayor estado de oxidación: lepidocrocita, magnetita, hematita y, posiblemente, ferrihidrita y goethita. En cuanto a los cambios en la estructura, la muestra (3) se diferenció por la presencia de formaciones aciculares, atribuibles a la lepidocrocita. Estos resultados concuerdan con el proceso de envejecimiento explicado en la literatura.

Respecto del estudio de la nZVI para la remoción de uranio, en primer lugar se realizaron experimentos exploratorios para optimizar las condiciones de anoxicidad y la relación molar (RM) Fe:U a emplear, probando RMs en el rango de entre 10 y 400. Para RMs Fe:U mayores a 100, se detectaron dificultades en la separación de las nZVI e interferencia en la medición de U(VI) debido a altas concentraciones de Fe(total) en solución. Luego, se comparó la eficiencia de remoción entre dos arreglos experimentales. El primero consistió en tubos de vidrio dispuestos de manera horizontal sobre un agitador orbital, mientras que el segundo fue un tanque con agitación vertical, de diseño *ad hoc*. La mayor eficiencia de remoción se obtuvo con el tanque, lo que puede atribuirse a que la agitación vertical ayuda a mantener las nZVI suspendidas y dispersas. La optimización de este diseño es importante para el escalado de esta tecnología.

En trabajos anteriores del grupo, se analizó la estructura de las nZVI luego de la remoción de Cr(VI), identificando la formación de una capa superficial de hidroxicromitas de hierro. Posteriormente, se llevaron a cabo experimentos exploratorios para la remoción del U(VI) con agregado de Cr(VI), revelando una baja redisolución del uranio en condiciones óxicas, atribuida a la presencia de la capa pasivante con Cr(VI). Con base en estos resultados, en esta Tesis se evaluó la redisolución a largo plazo del U(VI), durante un período de 14 días, utilizando RMs

Fe:U de 25 y 100. Se realizaron experimentos de remoción de U(VI) con y sin el agregado de Cr(VI), divididos en dos etapas de reacción: la primera en medio anódico y la segunda en medio óxido, con agitación continua de las suspensiones contenidas en recipientes abiertos a la atmósfera. Se observó redisolución de U(VI) en todos los sistemas, excepto en el caso con RM Fe:U = 100 y adición de Cr(VI). La redisolución fue más pronunciada en los casos con RM Fe:U = 25, y se notó una mejora en los experimentos con presencia de Cr(VI). Estos resultados respaldan la hipótesis de que el agregado de Cr(VI) previene parcialmente la redisolución de U(VI) al pasivar la superficie de las nZVI. Además, sugieren la existencia de un efecto del exceso de nZVI que contribuye a disminuir dicho proceso.

Palabras clave: nanopartículas de hierro cerovalente (nZVI), remediación ambiental, U(VI), Cr(VI)

Abstract

In this Thesis, the characterization and use of nanoscale zerovalent iron (nZVI) for the removal of U(VI) in aqueous systems was studied. The use of nZVI has been studied for more than 20 years, with successful results in the removal of metals and organic pollutants, both at pilot and industrial scale. Although this technology stands out for its versatility, it still requires detailed studies to optimize the processes and expand its application. The characterization of nZVI is essential to understand the structure and composition of the material and the transformations that occur when exposed to water and air, including their effect on reactivity. This could help to understand their evolution in the environment, considering the effects to minimize potential toxicological risks. In particular, the removal of U(VI) is relevant in our country given the importance of this element in the nuclear fuel cycle, especially with a view to an expansion in the production of nuclear energy.

In first place, transformations of commercial nZVI due to oxidation by contact with water and air were studied. In practice, this process is called ageing and occurs during the activation of nZVI prior to its use in remediation. Three samples were analyzed: (1) nZVI powder, (2) unactivated nZVI suspension and (3) 48 h activated nZVI suspension. The structure and composition of each stage were characterized using a set of complementary techniques: Fe(0) determination by H₂ displacement, X-ray diffraction (XRD), Mössbauer spectroscopy, Raman spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). From the results it was observed that the Fe(0) content decreased from (1) to (3), the sample in which the iron compounds with the highest oxidation state were found: lepidocrocite, magnetite, hematite and possibly ferrihydrite and goethite. As for the changes in structure, sample (3) was distinguished by the presence of acicular structures, attributable to lepidocrocite. These results are in agreement with the ageing process explained in the literature.

Regarding the study of the nZVI for uranium removal, exploratory experiments were first performed to optimize the anoxicity conditions and the Fe:U molar ratio (MR) to be used, testing MRs in the range between 10 and 400. For Fe:U MRs higher than 100, difficulties were detected in the separation of the nZVI and interference in the measurement of U(VI), due to the high concentrations of Fe(total) in the solutions. Then, the removal efficiency was compared between two experimental set-ups. The first one consisted of glass tubes arranged horizontally on an orbital shaker, while the second one was a vertically agitated tank of ad hoc design. The highest removal efficiency was obtained with the tank, which can be attributed to the fact that the vertical agitation helps to keep the nZVI suspended and dispersed. Optimization of this design is important for the scale-up of this technology.

In previous work by the group, the structure of nZVI after Cr(VI) removal was analyzed, identifying the formation of a surface layer of iron hydroxochromites. Subsequently, exploratory experiments were carried out for the removal of U(VI) with Cr(VI) addition, revealing a low uranium redissolution in oxic conditions, attributed to the presence of the Cr(VI) passivating layer. Based on these results, in this Thesis the long-term re-dissolution of U(VI) was evaluated over a period of 14 days, using Fe:U MRs of 25 and 100. U(VI) removal experiments were carried out with and without the addition of Cr(VI), divided into two reaction stages: the first in anoxic medium and the second in oxic medium, with continuous stirring of the suspensions contained in vessels open to the atmosphere. Redissolution of U(VI) was observed in all systems, except in the case with MR Fe:U = 100 and addition of Cr(VI), the

redissolution was more pronounced in the cases with MR Fe:U = 25, and an improvement was noted in the experiments with the presence of Cr(VI). These results support the hypothesis that the addition of Cr(VI) partially prevents the redissolution of U(VI) by passivating the nZVI surface. Furthermore, they suggest the existence of an effect of excess nZVI that contributes to slowing down this process.

Keywords: *zero-valent iron nanoparticles, (nZVI), environmental remediation, U(VI), Cr(VI).*

Capítulo 1

Introducción

1.1. Minería de uranio y desarrollo sostenible: perspectiva global

En la actualidad, el mundo enfrenta desafíos complejos. Uno de los más críticos es la mitigación del impacto del cambio climático sobre la población y el ambiente. Lograr este objetivo implica alcanzar emisiones netas cero de gases de efecto invernadero (GEI), lo cual demanda una transformación profunda de los modelos de producción, consumo y transporte [1]. El sector energético es responsable de tres cuartos de las emisiones totales, lo que subraya la importancia de reemplazar la energía proveniente de los combustibles fósiles por fuentes de energía asequibles y no contaminantes [1, 2]. Entre las alternativas disponibles, la energía nuclear es una opción viable. A nivel mundial, representa alrededor del 10% de la matriz energética, con 32 países que disponen de reactores de potencia y una capacidad instalada total de 394 GWe a fines de 2022 [3].

Para cumplir con el objetivo de alcanzar emisiones netas cero, la capacidad instalada de energía nuclear debe expandirse significativamente, al menos al triple de la actual [4]. Esto evidencia la necesidad urgente de invertir en el desarrollo y la implementación de tecnologías nucleares más avanzadas y seguras, así como en marcos regulatorios sólidos que garanticen su operación de manera segura y sostenible.

Ante la necesidad de aumentar la potencia instalada, se proyecta un escenario donde el consumo mundial de uranio pasaría de 63 000 tU anuales a 108 200 tU para el año 2040 [5]. Aunque se ha identificado una base de recursos suficiente para satisfacer esta demanda, la producción depende en gran medida de inversiones oportunas y adecuadas [5]. Además, la continuidad de los proyectos de producción de uranio debe estar garantizada a largo plazo, considerando que el uso de la tierra con estos propósitos puede extenderse desde 10 hasta 50 años. Es fundamental planificar detalladamente la extracción de minerales en todas las etapas, asegurando su financiamiento y sostenibilidad. Esto incluye desde la construcción de la planta y su operación, hasta el cierre y la correspondiente remediación, aspectos que deben ser considerados desde el momento en que se toma la decisión de avanzar con la explotación de un determinado sitio [6]. Este enfoque integral es esencial también para garantizar una explotación responsable de los recursos de uranio y minimizar los impactos ambientales a lo largo de todo el proyecto.

El ciclo de producción de uranio (UPC, por sus siglas en inglés *uranium production cycle*), engloba todas las actividades relacionadas con la localización de depósitos, la extracción y la purificación del uranio empleado como combustible. Las actividades específicas del UPC incluyen exploración, minería y el procesamiento hidrometalúrgico del mineral [6]. El UPC, a su vez, es parte del ciclo de combustible nuclear, el cual abarca las actividades industriales necesarias para la generación de energía eléctrica mediante la fisión del uranio [7]. Comprende desde la extracción y molienda del mineral, pasando por la etapa de conversión, enriquecimiento y fabricación de los elementos combustibles (EECC), hasta la generación de electricidad, almacenamiento del EC gastado, reprocesamiento, reciclado y disposición final. La estructura del ciclo puede variar según las particularidades de los EECC. En la actualidad, sólo algunos países europeos junto con Rusia, China y Japón tienen políticas de reprocesamiento y reciclado [8]. La expansión de esta fase podría considerarse una estrategia

interesante en el contexto de la ampliación de la flota de reactores que implica la demanda de una mayor cantidad de recursos [9].

1.2. Energía nuclear en Argentina

En Argentina se encuentran operativas tres centrales nucleares, dos de las cuales poseen reactores de potencia a presión refrigerados con agua pesada (PHWR, por sus siglas en inglés *pressure heavy water reactors*). Estas son la Central Nuclear Atucha I (CNA I) y la Central Nuclear Atucha II (CNA II). La tercera planta es la Central Nuclear Embalse (CNE), con un reactor CANDU de tubos a presión. En conjunto, estas centrales tienen una potencia eléctrica bruta instalada de 1763 MWe [10, 11, 12], lo que representa un 5,8% de la matriz energética nacional [4]. La operación de las centrales es responsabilidad de Nucleoeléctrica Argentina S.A. (NASA).

Existen dos proyectos en curso que contribuyen a la expansión de la capacidad instalada. En primer lugar, la construcción del reactor CAREM-25 con una potencia de 32 MWe, cuya finalización se estima para el año 2027 [13]. Este reactor es un prototipo de reactor modular pequeño (SMR, del inglés *small modular reactors*), que se perfila como líder mundial en su segmento. Actualmente también se está diseñando el módulo comercial de mayor potencia (entre 100 y 120 MWe), con costos muy competitivos en el mercado internacional [14]¹. Por otro lado, se encuentra el proyecto de la construcción de la cuarta central nuclear de potencia, derivado del Plan Nuclear Argentino reactivado en 2006 durante el gobierno de Néstor Kirchner [15]. En el marco de este plan, se ha suscrito un contrato vigente desde enero de 2022 entre NASA y la Corporación Nuclear Nacional de China (CNNC) “para el diseño, suministro y construcción de la Central Nuclear Atucha III” [16]. La ejecución de este proyecto se encuentra actualmente en discusión [17].

1.2.1. Ciclo de producción de uranio

Las centrales nucleares en funcionamiento y el CAREM utilizan uranio-235 (²³⁵U) como combustible. En la fabricación de los EECC de CNE y CNA II se emplea únicamente uranio natural (UN), que contiene 0,71% de ²³⁵U. En los EECC de CNA I y CAREM se requiere, además, uranio enriquecido (UE) para producir pastillas de uranio levemente enriquecido (ULE) a distintos grados: 0,85% para CNA I y 1,8% y 3,4% para el CAREM.

El requerimiento actual de uranio es de 220 t anuales. Para 2030, se proyecta una demanda anual de 480 t considerando el incremento del 6% en la potencia de CNE luego de la extensión de vida, y la potencial incorporación de reactores CAREM-25 y CAREM-120. Para el año 2040, el consumo estimado es de 830 y 2030 t anuales para los escenarios de mínima y máxima potencia, respectivamente [5].

La historia del suministro de uranio en Argentina ha experimentado dos fases. Desde mediados de 1950 hasta 1999, el abastecimiento fue interno, obteniendo este elemento por medio de la producción en siete centros de escala comercial y una planta piloto que operó entre 1953 y 1970. Sin embargo, debido a la caída de los precios internacionales y a la política neoliberal de la década del '90, se inició la importación de uranio desde Sudáfrica en 1992 y esto condujo al cese de la producción local. Las últimas instalaciones cerradas fueron la de Los Colorados (La Rioja) en 1995 y el Complejo Minero Fabril de San Rafael (CMFSR, Mendoza) en 1997. Desde

¹ Se incluye el CAREM en esta descripción porque sus EECC actualmente se encuentran en proceso de fabricación en CONUAR.

entonces, Argentina ha importado uranio desde Uzbekistán, República Checa, Canadá y Kazajistán [5].

Ante la actual incertidumbre sobre la provisión externa y el aumento de la demanda nacional, CNEA está evaluando la opción de reanudar la producción. Los dos proyectos principales de reactivación son Cerro Solo (Chubut) y el CMFSR. En Cerro Solo se están realizando los estudios ambientales de base, a la espera de una decisión gubernamental sobre los estudios de ingeniería básica de operación de la mina y la planta de procesamiento, así como también el desarrollo de un marco regulatorio adecuado para esta actividad [5].

Por otro lado, en el CMFSR se extrajo y procesó mineral de uranio entre 1975 y 1997 [18]. En este sitio, CNEA está trabajando en la remediación tratando los pasivos ambientales prioritarios, como el agua de cantera y residuos sólidos, y algunos trabajos de rehabilitación de la planta. Antes de retomar la producción, deben contar con el permiso provincial y una enmienda a la ley provincial 7722, la cual prohíbe el uso de químicos empleados en el tratamiento hidrometalúrgico del mineral [5].

1.2.2. Proyecto de Restitución Ambiental de la Minería de Uranio

La gestión de residuos radiactivos derivados de la minería de uranio y de los yacimientos abandonados o establecimientos fabriles fuera de servicio (como es el caso del CMFSR), está regulada por la ley 25018/98 del Régimen de Gestión de Residuos Radiactivos. En el marco de este régimen, CNEA es responsable de gestionar estos residuos y llevar a cabo la restitución de los sitios afectados. Esta tarea se realiza en las áreas donde se llevaron a cabo actividades mineras, en el marco del Proyecto de Restitución Ambiental de la Minería de Uranio (PRAMU) [19].

Un ejemplo significativo es el del sitio del ex Complejo Fabril Malargüe (CFM), cuya restitución ambiental se completó en junio de 2017, siendo la primera área en Argentina y Latinoamérica en finalizar este tipo de trabajo. En este lugar, donde se procesó mineral entre 1954 y 1986, se aplicó un proceso de encapsulado utilizando materiales locales para evitar la dispersión de los residuos y su interacción con el entorno [20]. El sitio fue integrado a la ciudad a través del parque El Mirador [21], y se realiza un monitoreo ambiental y radiológico continuo [22].

En el caso del CMFSR, CNEA está llevando a cabo un proyecto de remediación en la zona de Sierra Pintada. La ingeniería se enfoca en tratar el agua de cantera, precipitados y residuos sólidos [23]. El tratamiento del agua de cantera involucra en dos etapas: la primera consiste en la extracción del uranio remanente por absorción y, la segunda, en la precipitación de As y Ra en diques de decantación para su posterior separación [24]. Hasta el momento ya se concretaron la construcción de diques de decantación y de disposición final, y la instalación de cañerías para el transporte del agua [25].

En cuanto a Cerro Solo, se están realizando los estudios ambientales de base por medio de universidades y otras instituciones, parte de los cuales ya fueron presentados a las autoridades provinciales. Mientras tanto, CNEA continúa con la difusión de información acerca de la actividad minera a la población de áreas residenciales cercanas a la zona de exploración [5].

Respecto de Los Gigantes, en noviembre de 2018 CNEA presentó ante las autoridades provinciales la ingeniería de detalle para la restitución del sitio, pero aún está pendiente la realización de una audiencia pública. También se están realizando estudios ambientales de base

de sitios que se encuentran bajo monitoreo continuo: Huemul (Mendoza), Pichiñán (Chubut), Tonco (Salta), La Estela (San Luis) y Los Colorados (La Rioja) [5].

1.3. Fuentes de contaminación de uranio y riesgos asociados

En la naturaleza, el uranio se encuentra en depósitos minerales y, desde estos, se dispersa al resto del ambiente por lixiviación. También se libera en residuos de minería, en emisiones de la industria nuclear, en la combustión de combustibles fósiles y por el uso de fertilizantes que contienen este metal [26]. Junto con el riesgo toxicológico conlleva un riesgo radiológico por tratarse de una especie que está constituida naturalmente por isótopos radiactivos: 99% de ^{238}U , 0,72% de ^{235}U y, el resto, ^{234}U .

1.3.1. Riesgo toxicológico

Las rutas de exposición del ser humano al uranio son la inhalación e ingesta. A través de los alimentos, diariamente se ingieren entre 1 y 4 μg y, en comparación, a través del agua de consumo el nivel es extremadamente bajo, excepto en circunstancias donde el uranio esté presente en la fuente de agua potable [26]. El principal efecto toxicológico sobre la salud humana es la nefritis y, si bien hay información acerca de la carcinogenicidad y otros efectos crónicos, la evidencia es limitada y no concluyente [27].

Con los resultados obtenidos hasta el momento, no fue posible determinar la máxima concentración de uranio que resulta inocua. Esto se debe a que los estudios se realizan sobre pequeñas poblaciones y la variación normal en los parámetros medidos es sustancial. Las indicaciones generales muestran que no hay una clara evidencia de efectos en concentraciones por debajo de los 30 $\mu\text{g L}^{-1}$, e incluso las pruebas del impacto sobre los riñones son equívocas a mayores niveles de exposición, aun cuando estos son los órganos más sensibles [26].

La legislación nacional limita la concentración de uranio en agua según su uso. Los niveles guía se encuentran en el Decreto 831/97 que regula la ley 24051 de Residuos Peligrosos (Tabla 1.1). El agua potable para consumo humano admite una concentración máxima provisoria 30 $\mu\text{g L}^{-1}$, valor que se toma de las Guías para la Calidad del Agua de Consumo Humano, publicada por la Organización Mundial de la Salud (OMS) [26]. Este límite es provisorio debido a las incertezas científicas alrededor de la toxicidad del uranio. Por otro lado, la concentración de uranio máxima admitida en agua subterránea de sitios de procesamiento de uranio inactivos es 44 $\mu\text{g L}^{-1}$ [28].

TABLA 1.1. NIVELES GUÍA DE URANIO EN AGUA (DECRETO 831/93)

Uso del agua	Nivel guía ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Fuentes de bebida humana con tratamiento convencional	30
Protección de vida acuática - agua dulce superficial	20
Protección de vida acuática - agua salada superficial	500
Agua para irrigación	10
Agua para bebida de ganado	200

1.3.2. Riesgo radiológico

El riesgo radiológico se considera menor al compararlo con el riesgo químico y con el asociado a microorganismos. La dosis global promedio que recibe una persona es de aproximadamente 3 mSv al año, de la cual un 80% se debe a fuentes naturales (elementos químicos radiactivos y radiación cósmica), 19,6% al diagnóstico médico y el 0,4% restante proviene de otras fuentes asociadas a la actividad humana (testeo de armas nucleares, descargas regulares de desechos industriales, remanente de accidentes nucleares) [26]. Con esto, la dosis debido a la ingesta de agua contaminada con radionucleidos es mucho más baja que la recibida por exposición a otras fuentes de radiación, ya sean naturales o artificiales [26].

Para disminuir el riesgo se debe adoptar un enfoque preventivo, teniendo en cuenta que es posible controlar la emisión de radionucleidos producidos por el hombre, no así las fuentes naturales. Usualmente, los radionucleidos que se transfieren naturalmente al agua aportan dosis más altas que los provistos artificialmente, por lo que son de mayor criticidad. Las fuentes de radiación pueden estar en cualquier punto de un curso sin ser detectadas, incrementando el contenido de radionucleidos directamente antes del consumo [26].

La protección radiológica se basa en la suposición de que cualquier exposición a la radiación involucra algún nivel de riesgo. Para exposiciones prolongadas debidas a la ingesta de agua con radionucleidos, hay evidencia de un alto riesgo de cáncer para dosis mayores a 100 mSv. Debajo de esta dosis, no se ha identificado un riesgo mayor a través de los estudios epidemiológicos. La OMS estableció el criterio de dosis individual (ICD, por sus siglas en inglés, *individual dose criterion*) de 0,1 mSv por año [26]. Este valor representa un nivel de riesgo muy bajo, de modo que no tenga efectos adversos en la salud. En la Tabla 1.2 se muestran los niveles guía de actividad en agua específicos para el uranio y algunos de sus radioisótopos hijos.

TABLA 1.2. NIVELES GUIA PARA ISÓTOPOS DEL URANIO DE OCURRENCIA NATURAL Y ARTIFICIAL [26]

Categoría	Radionucleido	Coefficiente de dosis (Sv Bq ⁻¹)	Nivel guía (Bq L ⁻¹)
Isótopo radioactivo de ocurrencia natural que comienza la serie de decaimiento del uranio	Uranio-238	4,5 10 ⁻⁸	10
	Uranio-234	4,9 10 ⁻⁸	1
Isótopos radiactivos de ocurrencia natural que pertenecen a la serie de decaimiento del uranio	Torio-230	2,1 10 ⁻⁷	1
	Radio-226	2,8 10 ⁻⁷	1
	Plomo-210	6,9 10 ⁻⁷	0,1
	Polonio-210	1,2 10 ⁻⁶	0,1

La presencia de uranio en agua incrementa, a su vez, el riesgo de exposición al radón, que se encuentra en su serie de decaimiento. Cuando el radón está presente en aguas superficiales, se libera rápidamente al aire por la agitación del agua al pasar sobre rocas y el suelo. El agua subterránea, proveniente de pozos y perforaciones, usualmente contiene niveles más altos de radón que el agua superficial, con lo que pueden medirse altas concentraciones en agua para consumo proveniente de estas fuentes. El 90% de la dosis atribuible al radón proviene de la

inhalación, siendo el efecto principal sobre la salud el cáncer de pulmón y, en caso de ingesta, daño a las mucosas del estómago [26].

1.4. Tecnologías de remediación de uranio en aguas subterráneas y superficiales

Durante todo el desarrollo de un proyecto de minería de uranio, desde la exploración hasta el cierre y la remediación del sitio, se debe asegurar que la calidad del agua residual y subterránea cumpla con los parámetros de calidad establecidos por la legislación. De esta manera, se asegura la protección de la salud pública y el ambiente frente a los riesgos asociados a la contaminación con uranio.

Los métodos de remediación de agua subterránea se clasifican en dos grupos principales: *in situ* y *ex situ*. La remediación *in situ* implica el tratamiento del medio contaminado dentro de la misma formación geológica. En el caso de la remediación *ex situ*, el medio se extrae para ser tratado [29].

La remediación *in situ* comprende la contención del medio y su tratamiento para la eliminación del contaminante o su dilución hasta un valor admisible. La contención tiene el objetivo de impedir el movimiento del medio contaminado o ralentizarlo, empleando sistemas activos (que requieren de operación y mantenimiento continuos) o pasivos (con énfasis en el monitoreo continuo a largo plazo) [29].

Por otro lado, la remediación *ex situ* consiste en la recolección del agua residual e inmovilización o tratamiento del contaminante. Si directamente se inmoviliza, el agua se solidifica en una matriz estable con cemento, siendo crítico el volumen de residuo que debe minimizarse para su disposición. Otra opción es tratar el agua recuperada en uno o más procesos para separar los contaminantes, que se pueden extraer en estado líquido, sólido o en forma de lodos. La ventaja de este método es que se pueden controlar las condiciones en que se realizan los tratamientos, y también es factible combinar procesos para alcanzar los objetivos de remoción si hay distintos contaminantes presentes. La mayoría de las tecnologías de tratamiento pueden basarse en la precipitación o en la adsorción e intercambio iónico, a lo que se le suma la fitorremediación como tercera alternativa. En general, en los casos en los que se realiza la remediación *ex situ* se realiza una integración de procesos que emplean distintas tecnologías ya que es posible controlar las diferentes etapas del tren de tratamiento diseñado e, incluso, podrían integrarse procesos *in situ* y *ex situ*.

Existen tecnologías disponibles de manera comercial que pueden aplicarse de ambas formas [30], y otras específicas de cada método. En la Tabla 1.3 se describen las técnicas de remediación de aguas superficiales y/o subterráneas, disponibles a escala comercial en la actualidad y aplicables en la remoción de uranio [31].

TABLA 1.3. TÉCNICAS DE REMEDIACIÓN DE AGUAS SUBTERRÁNEAS Y SUPERFICIALES DE APLICACIÓN COMERCIAL ACTUAL [31]

Técnica	Aplicación <i>in situ/ex situ</i>	Descripción	Eficiencia
Bomba y tratamiento de aguas subterráneas	<i>Ex situ</i>	El agua subterránea contaminada se bombea desde el subsuelo, se trata y se descarga. La tecnología de bombeo y tratamiento se centra en gestionar la migración de la pluma, pero también se emplea en la eliminación masiva de contaminantes. Las opciones de tratamiento se basan en procesos físicos (adsorción), químicos (intercambio iónico) y biológicos.	Demostrada
Barrera biológica	<i>In situ</i>	Es un tipo de barrera reactiva permeable basada en procesos biológicos. Se instala un medio que actúa como fuente de carbono y microorganismos dentro de una zanja, de manera perpendicular al flujo de agua subterránea. Se genera un medio altamente reductor y anaeróbico en el que los contaminantes se degradan a medida que el agua atraviesa la pared.	Limitada
Atenuación natural monitoreada	<i>In situ</i>	Comprende una variedad de procesos físicos, químicos y biológicos que ocurren naturalmente y atenúan las concentraciones de contaminantes. Se emplean datos de aguas subterráneas para predecir tendencias de los contaminantes y evaluar reducciones en las concentraciones, ya sea por dispersión o degradación química o biológica.	Demostrada
Fitorremediación	<i>In situ / ex situ</i>	Utiliza vegetación y su microbiota asociada, enmiendas del suelo y técnicas agronómicas para eliminar, contener o reducir la toxicidad de los contaminantes. Se aplica principalmente a suelos poco profundo y aguas subterráneas, pero también aplica a aguas superficiales, pluviales y residuales. Se puede usar como tecnología <i>ex situ</i> empleando hidroponía y/o humedales artificiales.	Limitada

1.5. Remedación con nanopartículas de hierro cerovalente

Dentro de los métodos de remediación mencionados en la sección anterior, la adsorción destaca como uno de los enfoques más simples y efectivos debido a su costo accesible, versatilidad y bajo impacto ambiental. Se ha investigado una amplia gama de materiales con capacidad adsorbente, incluyendo nanotubos y películas de carbono, arcillas, hidróxidos de doble capa, carbono activado y mesoporoso, óxidos de grafeno, así como óxidos metálicos de tamaño nanométrico [32].

En los últimos 20 años el empleo de nanopartículas de hierro cerovalente (nZVI, por sus siglas en inglés *nanoscale zero-valent iron*) ha ganado relevancia en la remediación de aguas por su gran capacidad para tratar diversos contaminantes, tales como metales pesados, compuestos orgánicos, fosfatos, nitratos, compuestos clorados y fertilizantes [33]. Además de su papel en la remoción de contaminantes, las nZVI pueden ser utilizadas para estabilizar residuos orgánicos, prevenir la formación de incrustaciones en membranas y tratar desechos nucleares [32].

Las nZVI han demostrado éxito en el tratamiento de varios iones metálicos presentes en soluciones acuosas, como As(III) y As(V) [34, 35, 36], Pb(II) [37], U(VI) [38] y Cr(VI) [39, 40, 41, 42]. Esto se ha logrado gracias a sus ventajas en términos de manipulación: es posible controlar su tamaño mediante la optimización de la síntesis, poseen alta reactividad y gran área superficial, suficiente movilidad y baja toxicidad. No obstante, su pequeño tamaño y su presentación en forma de polvo limitan su aplicación directa. La alta reactividad también puede considerarse como una desventaja, porque reaccionan fácilmente con otros elementos presentes en el medio como el oxígeno [43]. La aglomeración durante su preparación también supone otra desventaja, disminuyendo su movilidad, reactividad y complicando su transporte hacia el área contaminada para hacer un tratamiento *in situ* [32].

Aun así, las nZVI tienen el potencial de ser empleadas tanto para la remediación *in situ* como *ex situ*. Como tecnología *in situ*, pueden ser implementadas en barreras reactivas [44, 45] o utilizadas para inmovilizar contaminantes mediante su inyección [46, 47] o la aplicación de enmiendas [48]. Como técnica de remediación *ex situ*, pueden ser utilizadas en reactores, tanto de agitación continua [49] como de lecho fijo [50, 51].

La estructura de este material presenta una configuración *core-shell*, con un núcleo de Fe(0) y una capa superficial compuesta por óxidos e hidróxidos de hierro. En la literatura se han propuesto y discutido los mecanismos de remoción de contaminantes utilizando nZVI; incluyendo adsorción, reducción y, en algunos casos específicos, oxidación de los contaminantes [52]. La adsorción se considera como una reacción común en el proceso de remoción de metales pesados, debido a la presencia de múltiples sitios activos en la superficie de las nZVI, atribuidos a los óxidos e hidróxidos de hierro [32].

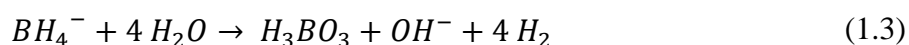
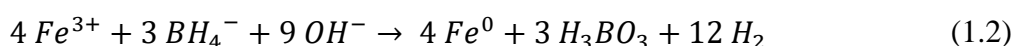
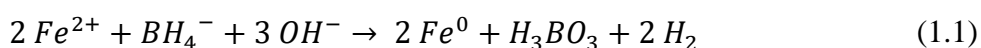
En el caso de iones de metales pesados con valencias múltiples, el principal mecanismo de interacción con las nZVI es la reducción. En un proceso de varias etapas, el Fe(0) actúa como agente reductor, donando electrones. Este proceso está influenciado por el estado de oxidación de los iones metálicos y las propiedades fisicoquímicas del medio, y comprende dos mecanismos principales: la reducción directa de los metales pesados por el Fe(0) y la adsorción primaria en la capa externa de las nZVI, seguida de una reducción gradual de las especies adsorbidas. La mayoría de los metales pesados pueden ser reducidos hasta alcanzar su valencia más baja. En los casos que presentan estados intermedios, también es posible el proceso de adsorción y reducción con Fe²⁺ (presente en la capa externa, o liberado a la solución a partir de la reacción de las nZVI con el medio) [32].

1.5.1. Métodos de síntesis de nZVI

La elección del método de síntesis de nZVI se realiza según los requisitos específicos de reactividad y movilidad para una aplicación particular. La eficacia del proceso de remoción de contaminantes depende de características intrínsecas de las nZVI, las cuales son determinadas por su proceso de síntesis, tales como su tamaño, superficie específica, capa superficial de óxido y el material soporte o de recubrimiento, empleados para contrarrestar la aglomeración de las partículas [53].

Los métodos se clasifican en ascendentes (*bottom-up*) y descendentes (*top-down*). En los ascendentes, las nZVI se forman por la agregación de compuestos iónicos o moléculas que contienen hierro, como sales u óxidos. En contraste, los métodos descendentes implican la reducción del tamaño de partículas que contienen hierro hasta alcanzar la escala nanométrica.

La síntesis ascendente se puede realizar a través de procesos basados en soluciones o mediante procesos térmicos de alta temperatura. Entre los procesos basados en soluciones, el más común en laboratorios es el método del borohidruro de sodio, que consiste en la reducción de sales de hierro en un medio acuoso básico, bajo atmósfera inerte (Ec. 1.1 y 1.2) [53, 54]. Sin embargo, existe una reacción paralela de hidrólisis (Ec. 1.3), que resulta económicamente desfavorable debido al consumo del ion BH_4^- . Para contrarrestar esto, se requiere un exceso de reactivo, el cual es costoso y tóxico. Las nZVI producidas tienen un tamaño menor a 100 nm, y su reactividad se ve influenciada principalmente del pH de la solución y de la relación $BH_4^-: Fe^{3+}$. Para obtener partículas más pequeñas, es posible combinar este método con irradiación ultrasónica [53].



Los procesos térmicos de alta temperatura se emplean en la síntesis de nZVI soportadas sobre materiales resistentes al calor, o que experimentan cambios mínimos cuando se exponen a esas condiciones. Este tipo de síntesis implica la impregnación del material soporte con sales de hierro, seguida de un proceso de secado y reducción mediante gases o plasma de H_2/Ar , por encima de los 500 °C [53].

Dentro de los métodos descendentes se encuentran la molienda, la ablación láser y la pulverización catódica. La molienda es usada para producir nanopartículas (NPs) a gran escala, partiendo de limaduras de hierro de un tamaño entre los micrómetros y milímetros [53, 55]. La ventaja clave de este método radica en que no requiere el uso de sustancias químicas tóxicas y costosas.

La ablación láser, por otro lado, se emplea en una escala reducida y consiste en la irradiación de un objetivo de hierro metálico con un láser. Esto provoca la fusión localizada y vaporización del metal, generando átomos calientes que, al enfriarse por contacto con el medio, se solidifican en nanopartículas [53]. En laboratorios especializados, se emplea la pulverización catódica. En este caso las nanopartículas se obtienen por la pulverización del hierro, proceso durante el cual se forma un vapor sobresaturado que, al enfriarse y condensarse, forma *clusters* sólidos [53].

La producción de nZVI a nivel industrial se realiza a partir de nanogoethita o nanohematita obtenidas de restos de hierro disueltos en ácido sulfúrico, con la posterior precipitación mediante el ajuste del pH. Luego, los nanocompuestos se reducen con H_2 a altas temperaturas generando nanopartículas pirofóricas que son enfriadas con agua desionizada [53].

En el mercado mundial existe una disponibilidad limitada de nZVI, siendo los principales productores NANO IRON s.r.o. (República Checa) y Toda Kogyo Ltd (Japón). Otras cuatro compañías de América del Norte las comercializan [56], pero éstas no figuran en la bibliografía académica sobre remediación ambiental.

NANO IRON s.r.o. comercializa las nZVI en dos presentaciones: en polvo y en suspensión. Dentro de las nanopartículas que son provistas en polvo, se encuentran las NANO FER 25P y NANO FER STAR (NSTAR). La característica que las distingue es que las primeras son pirofóricas mientras que las NSTAR son estables al aire. Las NSTAR son tratadas

superficialmente, generando una capa pasivante, que evita su oxidación. En cambio, las NANOFER 25P carecen de dicha modificación superficial, por lo que requieren almacenamiento bajo atmósfera de N₂. Estas últimas son utilizadas en proyectos a gran escala, especialmente en la preparación de lodos [57].

Otra forma de presentación comercial de las nZVI es en forma de suspensión, lista para su uso. NANOIRON ofrece tres opciones: NANOFER 25, NANOFER 25S y NANOFER 25DS. Las NANOFER 25 consisten en una dispersión acuosa de nZVI sin modificación superficial, lo que las hace extremadamente reactivas, con un alto grado de aglomeración y rápida sedimentación. Estas características junto con la corrosión acuosa demandan su uso inmediato y, por esto, se desaconseja su almacenamiento prolongado (incluso a bajas temperaturas), ya que la oxidación persiste incluso con la refrigeración; tampoco se recomienda congelarlas porque esto generaría una aglomeración irreversible [58, 59]. Las NANOFER 25S presentan un recubrimiento superficial orgánico biodegradable, sin embargo, comparten los mismos inconvenientes que las NANOFER 25 [60].

Por otro lado, las NANOFER 25DS son nZVI en dispersión acuosa recubiertas con compuestos inorgánicos a base de azufre, lo que inhibe la corrosión en agua, mejora la resistencia al ensuciamiento y la pasivación, prolongando la vida útil de las nZVI. Se ha demostrado una alta eficiencia en la remoción de tricloroetileno [61], y fueron evaluadas para Cr(VI) [62] y As(III)/(V) [63].

En resumen, de los productos disponibles, las NSTAR se destacan por su facilidad en almacenamiento, transporte, manipulación y conservación de su reactividad [64]. Siguiendo las indicaciones del proveedor [65], las NSTAR requieren de un proceso de activación previo a su uso para alcanzar su máxima reactividad. La activación implica la preparación de una suspensión de nZVI, que debe mantenerse durante 48 h a temperatura ambiente. Este proceso supone una modificación de las características superficiales, que permite aumentar la porosidad de la capa externa estabilizada.

1.5.2. Envejecimiento de nZVI

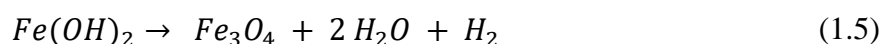
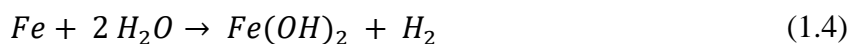
La alta reactividad de las nZVI se relaciona con su estructura *core-shell*, que consiste en un núcleo de hierro metálico (Fe(0)) encapsulado por una capa de óxidos [66]. La composición inicial de la capa de óxidos depende de la síntesis, las condiciones de almacenamiento y el tamaño de partícula [67]. En principio, esta capa previene la oxidación del Fe(0), conservando la reactividad de las nZVI hasta su momento de uso, y evitando su ignición al entrar en contacto con el oxígeno y la humedad del aire. Esto resulta beneficioso mientras la capa mantenga un espesor y porosidad adecuados para permitir la transferencia de electrones desde el núcleo hasta la superficie, asegurando la reducción de los contaminantes [53].

Se ha demostrado que es posible controlar la reactividad con mayor precisión ajustando el espesor de la capa superficial. Esto se logra mediante la variación de las condiciones de síntesis, donde una temperatura de oxidación más alta resulta en un mayor espesor y reactividad, atribuida a una mayor cantidad de defectos en la superficie [68]. Esta optimización permitiría reducir la cantidad de nZVI utilizada en procesos de remoción, minimizando el potencial impacto ambiental.

Dado el creciente uso de nZVI en concentraciones elevadas, es importante comprender su comportamiento en el ambiente y los potenciales efectos asociados, incluyendo su toxicidad.

Estos materiales experimentan transformaciones físicas, químicas y/o biológicas, influenciadas por factores del medio como el pH, iones, oxígeno disuelto, materia orgánica y biota [69]. Al entrar en contacto con agua y aire, las nZVI experimentan un proceso conocido como envejecimiento. Durante el mismo, la composición y estructura de las nZVI evolucionan con el tiempo y el Fe(0) presente en el núcleo se oxida hasta agotarse en la formación de óxidos e hidróxidos. Estudiar este proceso también contribuye a la explicación de los patrones de oxidación del hierro en diversas condiciones naturales [66], lo que es esencial para predecir la química de su superficie que determina la eficacia de la remoción, incluyendo la carga, estabilidad coloidal, agregación y reducción y adsorción de contaminantes [70].

En la literatura se encuentran estudios del envejecimiento de las nZVI en distintas condiciones. Filip y col., abordaron el mecanismo y cinética de reacción de las nZVI en agua, siguiendo el proceso mediante espectroscopía Mössbauer en condiciones anaeróbicas a 25 y 80 °C [71]. Los autores observaron distintos productos finales según la temperatura del proceso. A 25°C encontraron Fe(OH)₂ luego de 133 días de reacción (Ec. 1.4), mientras que, a 80°C y a los 10 días de reacción, se halló principalmente magnetita (Fe₃O₄), compuesto que se forma a partir del hidróxido en un proceso acelerado por la alta temperatura (Ec. 1.5) [71].



Liu y col. analizaron el envejecimiento de las nZVI durante 90 días a temperatura ambiente, a partir de una suspensión contenida en un recipiente abierto a la atmósfera [66]. Para determinar la composición y la estructura emplearon difracción de rayos X (DRX), espectrometría fotoelectrónica X (XPS, *X-ray photoelectron spectrometry*) y espectroscopía Raman. Luego de 5 días de reacción encontraron magnetita y maghemita (γ -Fe₂O₃) acompañadas de lepidocrocita (γ -FeOOH). En las muestras correspondientes a los 10 días, las mediciones por DRX muestran además la formación de ferrihidrita. A los 90 días, el producto principal fue lepidocrocita, acompañada por pequeñas cantidades de magnetita y maghemita. En cuanto a la estructura, las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de transmisión (TEM, *transmission electron microscopy*) a los 30 días mostraron que la estructura *core-shell* se transformó en una esfera hueca. Para explicar esto, los autores propusieron que, en primer lugar, los iones de hierro en el núcleo difunden hacia la coraza y luego la capa externa de óxidos de hierro colapsa, siendo la estructura final un cúmulo de minerales con morfología acicular y escamosa [66].

En un estudio posterior [70], compararon las transformaciones que ocurren en un medio óxico y anóxico luego de 72 h de reacción, empleando TEM, DRX y espectroscopía Raman. Para la reacción en medio óxico, pasadas las 72 h, observaron que la estructura esférica estaba colapsada y hallaron lepidocrocita como producto principal. En el caso anóxico, la estructura esférica se conservó durante todo el período de tiempo y encontraron una mezcla de productos finalizada la reacción: wustita (FeO), goethita (α -FeOOH) y akageneíta (β -FeOOH).

En el trabajo de Pullin y col. analizaron el efecto de la corrosión acuosa sobre la estructura, química superficial y reactividad, empleando una suspensión de nZVI a temperatura ambiente y, en un frasco abierto a la atmósfera, durante 16 semanas [67]. Pasado el primer día de reacción, detectaron un cambio rápido en la estructura y la formación de grandes volúmenes de productos de corrosión amorfos junto con magnetita. Durante las primeras 4 semanas observaron la aparición de maghemita en simultáneo con una lenta transformación hacia lepidocrocita

metaestable y la reducción del área superficial. En muestras de nZVI envejecidas por tiempos mayores a 4 semanas, se encontró maghemita, goethita y lepidocrocita, siendo esta la fase principal a las 16 semanas [67].

El efecto sobre la reactividad fue evaluado para tres contaminantes con distintos mecanismos de reacción (Cu(II) por reducción, Zn(II) por adsorción y Cr(VI) por reducción-precipitación). En todos los casos observaron que, a mayor tiempo de envejecimiento de las nZVI, disminuyó la eficiencia de remoción, lo cual fue atribuido a la oxidación del Fe(0) que se completa luego de 4 semanas de reacción [67].

1.5.3. Caracterización de nZVI

Dada la variación observada en la composición y reactividad de las nZVI, dependiendo del método de síntesis y su almacenamiento, en relación al posible envejecimiento y oxidación de las mismas, es indispensable realizar una completa caracterización del material previo a su uso en la remoción de contaminantes.

Para la caracterización de las nZVI se debe determinar la composición definida por el contenido de Fe(0), el cual es importante por ser el agente reductor, y la presencia de óxidos y su naturaleza. El otro aspecto a determinar es la morfología de las nZVI, para entender su estructura y su disposición en el espacio. Para lograr esto, se emplean distintas técnicas teniendo en cuenta que la información que brindan es complementaria entre sí y debe integrarse para su comprensión.

1.5.3.1. Determinación del contenido de Fe(0) por desplazamiento de H₂

La determinación de Fe(0) por desplazamiento de hidrógeno se basa en la reacción de oxidación del metal en medio ácido. Se considera que todo el H₂ generado se debe a la oxidación del Fe(0) presente en la muestra de nanopartículas, ya que el Fe(II) no tiene potencial suficiente para reducir los protones H⁺. La reacción que ocurre es:



El número de moles de Fe(0) presentes en la muestra se calcula a partir de los moles de H₂ empleando la ley de gas ideal, considerando que se trata de un gas a presión atmosférica.

1.5.3.2. Difracción de rayos X

La interacción de los rayos X (RX) con la materia puede ocurrir de manera elástica, cuando el haz incidente es desviado sin pérdida de energía, en un fenómeno conocido como difracción; o de manera inelástica, cuando el haz pierde energía por transferencia a la materia y se genera fluorescencia. En el caso de la difracción, el rayo emergente está compuesto por un gran número de rayos dispersados que se complementan por estar en fase. Este fenómeno es descrito por la ley de Bragg:

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \text{ sen } \theta \quad (1.7)$$

Donde λ es la longitud de onda, d_{hkl} es la distancia entre los planos de la red cristalina y θ es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión. La interferencia constructiva ocurre cuando la diferencia de fase es un número entero n de longitudes de onda λ , con $\sin \theta \leq 1$.

Para cada conjunto de planos presente en una muestra policristalina, la difracción ocurre con un ángulo característico. Siguiendo la ley de Bragg (Ec. 1.7), se puede relacionar el ángulo 2θ con una distancia interplanar d_{hkl} determinada, dependiendo de cada sistema cristalino y, así, deducir la estructura de la muestra.

La técnica de difracción de RX (DRX) se basa en la detección de los rayos difractados por una muestra al hacer incidir el haz de electrones. El arreglo consiste en una fuente de RX, la muestra y un detector. La radiación, ya sea monocromática o de longitud de onda variable, se genera en un tubo de RX, siendo la fuente más convencional un cátodo con un filamento de tungsteno que emite electrones. Luego, estos electrones son acelerados al vacío con la aplicación de un alto voltaje (30 kV) a lo largo del tubo. Este haz incide sobre un blanco metálico que frena el rayo catódico y el rápido detenimiento genera la emisión de los RX.

Como resultado, se obtiene un difractograma que muestra la intensidad de los picos en función del ángulo de difracción 2θ , con una serie de picos característicos para las distintas fases. La información sobre la muestra se obtiene a partir de los datos de la posición, intensidad y perfil de los picos. A partir de la posición de los picos (2θ) se puede deducir el conjunto de planos cristalinos que caracteriza a la muestra. El perfil de los picos, determinado por el ancho y la forma, está afectado por factores instrumentales y la microestructura de la muestra (los picos se ensanchan a mayor tamaño de cristal y con la presencia de tensiones). Si la sustancia es amorfa, la curva mostrará uno o dos máximos con un ancho de hasta 10° .

Una de las aplicaciones más comunes de esta técnica es la identificación de las fases presentes, pudiendo incluso detectar la presencia de impurezas (siempre que sean cristalinas), o el grado de avance de una reacción. Pueden medirse las tensiones presentes en una muestra ya que, dependiendo de si son uniformes o no, provocan el desplazamiento o ensanchamiento de los picos. También permite realizar análisis cuantitativos, empleando métodos específicos que utilizan picos determinados o todo el difractograma. Otras aplicaciones importantes son la determinación de diagramas de fase (en conjunto con el análisis térmico y microscopía), la resolución de estructuras cristalinas y el estudio de texturas en agregados policristalinos [72].

1.5.3.3. *Espectroscopía Mössbauer*

La espectroscopía Mössbauer es una técnica empleada en muchas áreas de la ciencia porque permite obtener información precisa de un material respecto de sus propiedades químicas, estructurales y magnéticas [73]. Se basa en el efecto Mössbauer que consiste en la absorción y emisión de rayos gamma con resonancia en el núcleo de un átomo, en un proceso sin retroceso. Este efecto es análogo al que pueden sufrir los electrones: al absorber energía, pasan a un estado excitado y, luego, vuelven al estado basal.

Los núcleos atómicos sufren distintas transiciones asociadas a la absorción o emisión de rayos gamma, en un rango de niveles energéticos. Estos niveles son afectados por el ambiente que rodea al núcleo, tanto en términos electrónicos como magnéticos, pudiendo variar o dividirse. Esos cambios observados son los que proporcionan información sobre el entorno local de un átomo.

La resonancia sólo ocurre cuando la energía de transición de los núcleos emisores y absorbentes coincide exactamente, fenómeno que se da específicamente para distintos isótopos. El efecto Mössbauer sólo se detecta en isótopos con estados de excitación muy bajos y la resolución depende del tiempo de vida de dichos estados, lo que limita el número de isótopos que pueden ser usados en esta técnica. Los elementos en cuyos isótopos se detectó el efecto Mössbauer son Fe, Ru, Sn, Sb, Te, W, Ir, Au, Eu, Gd, Dy, Er, Yb y Np. El isótopo más empleado en la actualidad es el ^{57}Fe , ya que emite rayos gamma de baja energía y tiene un largo tiempo de vida excitado, con lo que cumple con ambos requerimientos.

Los cambios en la energía que se observan en el núcleo son muy pequeños, por lo que se detectan usando el efecto Doppler. Esto implica acercar y alejar la fuente de rayos gamma de la muestra, utilizando una fuente radiactiva oscilante con una velocidad en el orden de los mm s^{-1} . Con dicha fuente, se puede modular la energía de los rayos gamma en incrementos muy pequeños. En los puntos donde la energía modulada coincide con la energía de transición de los núcleos, los rayos gamma absorben de manera resonante y se observa un pico en el espectro (Fig. 1.1). Para poder observar este efecto, la muestra debe ser lo suficientemente delgada para dejar que los rayos gamma la atraviesen y su baja energía sea atenuada fácilmente. En una muestra con varias fases presentes (compuestas por el isótopo estudiado), cada fase dará un espectro característico, y el espectro experimental obtenido será la envolvente de la superposición de los espectros individuales, siendo el área de cada subespectro proporcional a la cantidad de fase presente [74].

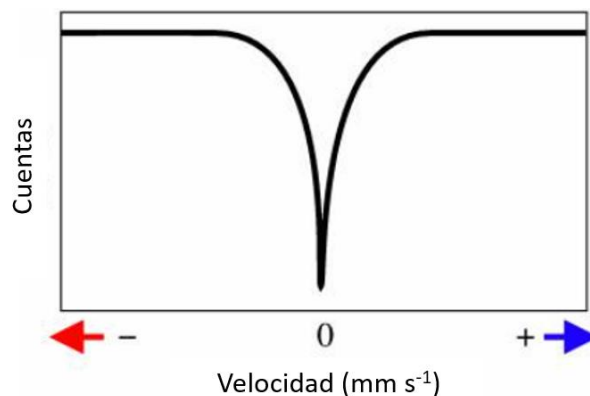


FIG. 1.1. Espectro de Mössbauer simple. Se muestra la escala de velocidad y el movimiento relativo de la fuente hacia el absorbente [73].

Las interacciones eléctricas y magnéticas entre el núcleo absorbente y su entorno, llamadas interacciones hiperfinas, se cuantifican a partir de tres parámetros hiperfinos:

(1) Corrimiento isomérico (IS, por sus siglas en inglés *isomer shift*): surge debido al volumen (no nulo) que tienen los núcleos y a la densidad de carga electrónica de los electrones internos del nivel s . Estos factores llevan a que exista una interacción de Coulomb en el monopolo que altera los niveles de energía del núcleo. Si hay diferencias en el entorno de los electrones s entre la fuente y el absorbente, hay un cambio en la energía de retroceso de la transición. Esto desplaza todo el espectro positiva o negativamente dependiendo de la densidad de los electrones s y fija el centro del espectro, que es simétrico. Como este cambio no puede medirse directamente, es relativo a un absorbente conocido (generalmente hierro metálico a

temperatura ambiente). El valor del IS provee información sobre estados de oxidación, propiedades de enlace, apantallamiento de electrones y electronegatividad.

(2) Desdoblamiento cuadrupolar (QS, del inglés *quadrupole splitting*): los núcleos con número cuántico de momento angular $\ell > 1/2$ tienen una distribución de cargas no esférica, lo que produce un momento cuadrupolar. Al interactuar con un campo eléctrico asimétrico, puede desdoblarse el espectro: se obtiene un doblete, siendo QS la distancia entre los picos. El valor de QS provee información sobre el estado de oxidación, el número de coordinación y la distorsión cristalina.

(3) División magnética (MS, *magnetic splitting*): en presencia de un campo magnético, el momento de spin nuclear experimenta una interacción dipolar llamada *división de Zeeman*. Existen múltiples fuentes de campo magnético que pueden afectar al núcleo. El campo magnético total efectivo está dado por la Ec. 1.8, donde los primeros tres términos (B_{contacto} , B_{orbital} y B_{dipolar}) se relacionan a las capas de electrones del átomo parcialmente completas.

$$B_{\text{eff}} = (B_{\text{contacto}} + B_{\text{orbital}} + B_{\text{dipolar}}) + B_{\text{aplicado}} \quad (1.8)$$

El campo magnético divide los niveles de energía nuclear de ℓ a $(2\ell + 1)$ estados. Por ejemplo, para el caso del ^{57}Fe , esto deriva en 6 transiciones posibles que en el espectro se reflejan como un sexteto de picos (Fig. 1.2).

Las características de las líneas en los espectros obtenidos proporcionan la siguiente información:

- el espaciado entre picos es proporcional a B_{eff} ,
- las posiciones de cada línea se relacionan con el desdoblamiento de los niveles de energía;
- las intensidades dependen del ángulo entre los rayos gamma que sufren el efecto Mössbauer y el momento de spin nuclear. Las líneas de los extremos siempre tienen la misma proporción, pero las internas pueden variar en intensidad relativa;
- la forma asimétrica de un pico se atribuye al desdoblamiento cuadrupolar.

A partir del análisis de los parámetros hiperfinos, pueden establecerse los compuestos del isótopo estudiado presentes, y ajustar el espectro experimental para obtener la composición de la muestra.

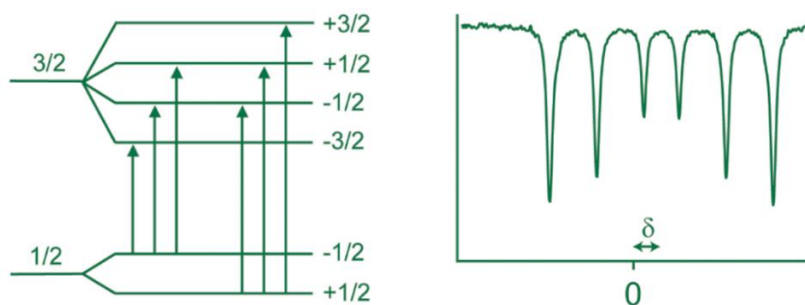


FIG.1.2. División magnética de los niveles de energía nuclear para el ^{57}Fe y su espectro característico [75].

Los elementos básicos de un espectrómetro Mössbauer son la fuente, la muestra, un detector y un dispositivo para mover la fuente o la muestra. Lo más común es que se mueva la fuente variando la velocidad linealmente con el tiempo (Fig. 1.3 a). Una configuración alternativa es utilizar la fuente estacionada y la muestra en movimiento, para lo que se emplea un sincrotrón Mössbauer (Fig. 1.3 b). La ubicación relativa entre la fuente y la muestra determinan la geometría del experimento [76].

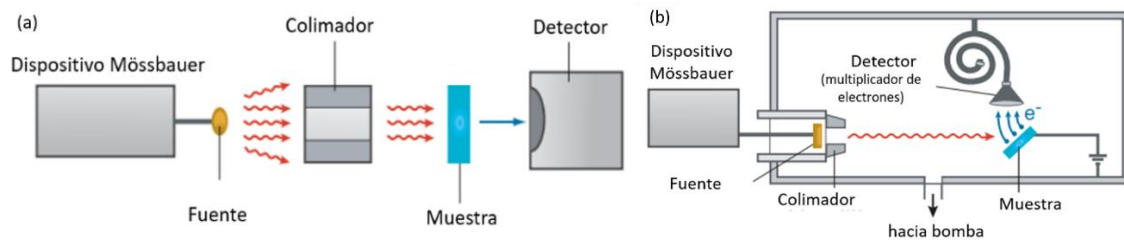


FIG.1.3. Geometrías para espectroscopía Mössbauer: (a) transmisión, (b) sincrotrón [76].

1.5.3.4. Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica versátil y no destructiva que permite obtener información química detallada de una muestra. Los espectrómetros Raman testean materiales empleando un láser monocromático, generalmente con longitudes de onda del espectro visible o del infrarrojo (IR) cercano. Cuando una muestra es irradiada, la mayor parte del haz es dispersada sin sufrir cambios en la energía, lo que se denomina dispersión de Rayleigh. Sin embargo, una pequeña porción de los fotones es dispersados de manera inelástica, ya que existe una transferencia neta de energía desde el haz hacia los átomos, que se refleja en la vibración molecular. Este fenómeno se denomina efecto Raman.

Las energías de esas vibraciones son específicas y diferentes para cada enlace covalente presente en la muestra, con lo que se obtiene información de la composición y estructura de cada tipo de molécula.

Cuando los fotones son desplazados a una energía menor, se conoce como un desplazamiento de Stokes. Si los fotones resultantes con emitidos a una energía más alta, se denomina desplazamiento anti-Stokes. En la Fig. 1.4 se muestra el diagrama de Jablonski, donde se observan los niveles de energía involucrados en cada transición, junto con los de la dispersión Rayleigh y la absorción en el IR. Las líneas *Stokes* son las más usadas en aplicaciones Raman porque, típicamente, las líneas *anti-Stokes* son más débiles.

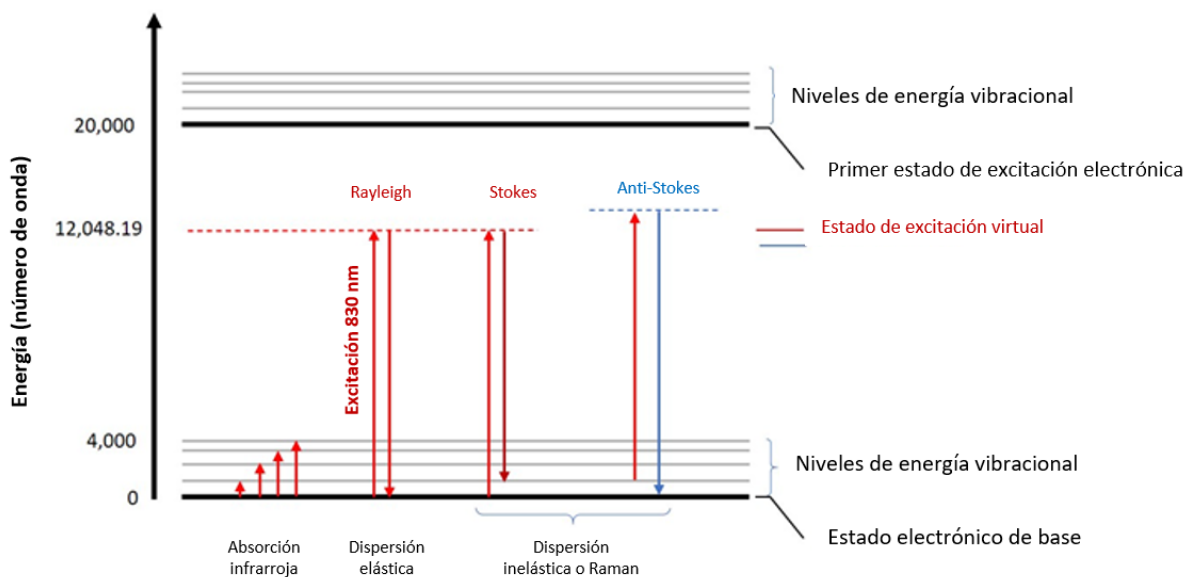


FIG.1.4. Diagrama de Jablonski: niveles de energía involucrados en el infrarrojo, y en las dispersiones Rayleigh y Raman (Stokes y anti-Stokes) [77].

El espectro Raman sigue la intensidad en función de la variación de la longitud de onda y suele mostrarse entre 250 y 4000 cm^{-1} . Cada conjunto de picos es único y puede ser usado para determinar la identidad, concentración, fases, y morfología, entre otras propiedades de la muestra [77]. La posición de un pico da información sobre los enlaces presentes en la molécula, mientras que la intensidad es proporcional a la concentración de la muestra. Las condiciones para poder aplicar la espectroscopía Raman requieren un cambio en la polarización del analito, es decir, en la forma de la nube electrónica, que se da para transiciones de energía que están bien definidas; así, cada pico de un espectro Raman representa la vibración de un enlace molecular específico. El efecto Raman presenta mayor intensidad para moléculas con enlaces entre átomos idénticos, mientras que los enlaces polares suelen mostrar bandas más débiles.

En la Fig. 1.5 puede verse el esquema de un espectrómetro convencional de dispersión, cuyos componentes principales son la fuente de excitación, el detector, el filtro (para eliminar la dispersión de Rayleigh y la anti-Stokes), la rendija de entrada, una rejilla de difracción (dispersa y separa las bandas Raman de acuerdo con la longitud de onda), y una combinación de filtros muesca y rejilla que aíslan la longitud de onda del láser, para asegurar que las bandas sean estrechas.

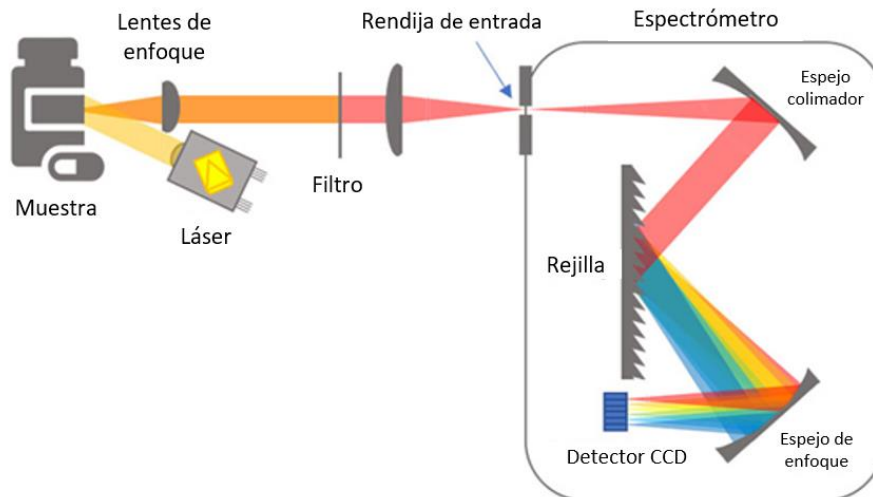


FIG. 1.5. Diagrama de un espectrómetro Raman de dispersión convencional [77].

1.5.3.5. Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés *scanning electron microscopy*) se basa en la irradiación de una muestra con un haz de electrones (típicamente en el rango de 0,2-40 keV), y la construcción de imágenes superficiales a partir de la detección de electrones secundarios o retrodifundidos. A partir de estas imágenes es posible conocer la morfología de la superficie estudiada, o su topología.

Los electrones secundarios son electrones que se desprenden de la muestra debido a una dispersión inelástica producida por la interacción con el haz incidente. Se caracterizan por tener una energía baja, del orden de los 20-50 eV, por lo que solo llegan a la superficie los originados en la zona contigua a esta. Dado que estas zonas son de pequeñas dimensiones, las imágenes que se obtienen son de máxima resolución.

Los electrones retrodifundidos provienen del haz incidente y son dispersados de forma elástica por los núcleos atómicos de la muestra. Su energía está en el rango de 10-20 keV, próxima a la del haz entrante. Las imágenes obtenidas con estos tienen menor resolución porque se originan en las zonas más profundas del volumen de interacción. Dado que la emisión de estos electrones depende fuertemente del número atómico (Z), se pueden detectar variaciones de la composición en distintos puntos de la muestra: los elementos con mayor Z son más eficientes en esta emisión y, por lo tanto, aparecen más brillantes en la imagen [78].

El microscopio consiste en una fuente de electrones, un sistema de lentes y aperturas, bobinas de barrido del haz, controles electrónicos y un suministro de alta tensión, un sistema para la recolección y procesamiento de las señales, un monitor para visualizar la información y un sistema de vacío para la fuente, la columna y la cámara donde se dispone la muestra. El sistema se encuentra al vacío para evitar la contaminación de la fuente de electrones e interferencias en su trayectoria que puedan provocar algún desvío.

El haz de electrones se genera mediante la aplicación de alto voltaje a un filamento (comúnmente de tungsteno), y los electrones se controlan mediante un electrodo que los concentra en un determinado diámetro y semi-ángulo de convergencia. La resolución está determinada por el diámetro del haz incidente, que debe minimizarse para obtener la máxima

resolución posible. Para esto, se configura una adecuada combinación de la tensión de aceleración, la corriente del haz y distancia entre el lente y la muestra [78].

1.5.3.6. *Microscopía electrónica de transmisión*

La microscopía electrónica de transmisión se basa en la irradiación de una muestra delgada con un haz de electrones de alta energía (100-400 keV), y la posterior detección de los electrones transmitidos o dispersados a través de la misma. Con la señal conjunta de estos electrones se obtienen imágenes de resolución en el orden de las decenas de nanómetros.

Según la señal detectada, se pueden generar diversos tipos de imágenes, cada una proporcionando información específica sobre la muestra. Los electrones transmitidos producen imágenes de campo claro que revelan la estructura interna de la muestra, pudiendo identificar distintas zonas debido al contraste entre ellas. Esto es función de los elementos atómicos presentes, la densidad y el espesor. Así, podrá observarse más o menos brillo dependiendo de la dificultad que tengan los electrones para atravesar la muestra [79].

Por otro lado, los electrones dispersados elásticamente al atravesar la muestra generan imágenes de campo oscuro, en las cuales se destacan zonas brillantes donde se dispersan esos electrones en un ángulo y dirección determinados. Estas imágenes son útiles para identificar partículas cristalinas dentro de materiales amorfos o defectos en estructuras cristalinas [79]. Con esta misma señal se obtiene el patrón de difracción de muestras cristalinas, permitiendo conocer la microestructura. Además, se utiliza la porción del haz dispersado de manera inelástica, cuyas señales ofrecen información sobre la composición química y la estructura electrónica de la muestra.

El microscopio está formado por la fuente de electrones, un conjunto de lentes condensadoras para concentrar el haz, el portamuestras, el lente objetivo y otras adicionales, la pantalla fluorescente y el detector. Las fuentes de electrones más usadas son los filamentos de tungsteno o cristales de hexaboruro de lantano, que se calientan a una temperatura suficientemente alta que provoca el desprendimiento de los electrones de la superficie, lo que se conoce como emisión termoiónica. La fuente de electrones es crítica para obtener la mejor señal y, por ende, una mejor resolución. Esto se logra limitando el tamaño del haz de electrones a un diámetro muy pequeño, típicamente menor a 5 nm y a 0,1 nm en los mejores casos. Por otro lado, el microscopio se puede combinar con espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS, por sus siglas en inglés *energy dispersive spectroscopy*). Con la adición del detector correspondiente, se puede obtener información de la composición de la muestra hasta el nivel atómico.

1.5.4. **Técnicas analíticas para la determinación de concentración en solución**

1.5.4.1. *Fluorescencia de Rayos X por Reflexión Total*

La espectrometría de fluorescencia de rayos X por reflexión total (TXRF, por sus siglas en inglés *total X ray fluorescence*) es una técnica que deriva de la fluorescencia de RX (XRF, *X-ray fluorescence*). Permite el análisis cualitativo y la evaluación de las proporciones másicas de los elementos presentes en muestras líquidas o sólidas (previamente digeridas). Esta técnica tiene la ventaja de ser no destructiva y permite el análisis simultáneo de varios elementos a niveles de traza y ultra traza, de manera rápida y a un bajo costo. Tiene aplicaciones ambientales (para el monitoreo de contaminantes, tanto en aguas como atmosféricos), industriales, arqueológicas y en biomedicina.

Se basa en el fenómeno de la reflexión total de los RX que se da sobre materiales planos cuando un haz incide con un ángulo menor a un determinado ángulo crítico α_c , alrededor de $0,1^\circ$. En este caso, el haz de RX prácticamente no penetra en el medio y la interfase refleja completamente el haz incidente. Al irradiar con RX una muestra depositada sobre un reflector, los electrones de las capas más internas son expulsados y la vacancia resultante es ocupada por un electrón de un nivel superior, lo que provoca la emisión de fluorescencia. Así, cada elemento presente en la muestra emite RX característicos que llegan a un detector con una energía menor que la del rayo incidente. Dado que la energía de cada nivel es proporcional al cuadrado del número atómico de cada elemento, los elementos con $Z < 13$ no pueden ser detectados (la fluorescencia emitida es de energía muy baja y es absorbida en el camino hasta el detector).

Trabajando en condición de reflexión total, por debajo del α_c , el haz incidente interfiere constructivamente con el haz reflejado y la intensidad se amplifica en el orden del doble que en la espectrometría XRF [80]. Además, la contribución del fondo espectral proveniente del reflector disminuye muy rápidamente, en un factor de 500. Esto se debe a que la intensidad del haz de RX incidente se ve reflejado casi en su totalidad, y la poca intensidad remanente penetra solo unos pocos nanómetros en el material reflector [80]. Este efecto de disminución del fondo junto con la amplificación de la señal del elemento depositado sobre la superficie, da una relación señal-ruido hasta 3 órdenes de magnitud superior para TXRF respecto de XRF convencional. Este incremento de sensibilidad resultante permite detectar masas de unos picogramos, con un rango de concentraciones cuantificables entre pocas ppb y miles de ppm.

El esquema del espectrómetro se muestra en la Fig. 1.6. En general, se emplean tubos de RX los cuales emiten un haz policromático que es colimado y desviado por un primer reflector. Este puede ser un bloque de vidrio de cuarzo o un monocromador simple o multicapa que, a su vez, actúa como filtro removiendo los fotones de alta energía debido al efecto *Bremsstrahlung*. El haz reflejado incide sobre la muestra que es objeto de análisis y, de esta, emergen los RX que son medidos en un detector de energía dispersiva de estado sólido, usualmente de Si(Li). Dado que las secciones transversales de dispersión son mínimas a 90 grados, el detector se sitúa en paralelo al portamuestras para obtener el espectro con la mínima señal del fondo. La señal medida se clasifica por amplitud (proporcional a la energía de los RX) en un analizador multicanal, obteniendo un espectro de dispersión de energía. Las mediciones pueden realizarse al aire o también en cámaras especiales al vacío o con helio, para reducir la atenuación de la radiación característica de baja energía emitida en el aire [81].

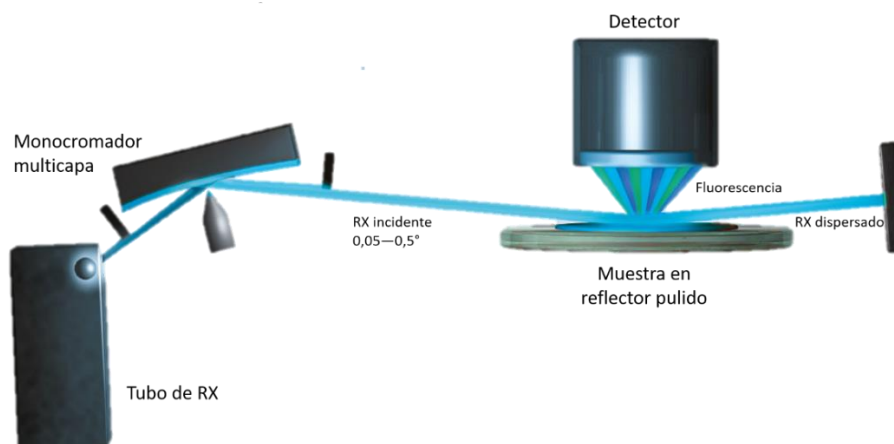


FIG.1.6. Esquema de espectrómetro TXRF [82].

El espectro obtenido mediante esta técnica muestra el número de cuentas para una emisión a una determinada energía y los elementos se pueden identificar por la presencia de un conjunto de señales características para cada uno. El número de cuentas se determina a partir del área del pico característico, ajustando el espectro con softwares adecuados. Para la calibración y cuantificación se usan las sensibilidades relativas empleando un patrón interno. Esto se debe a que en TXRF la muestra es muy pequeña (para líquidos en el orden de los 5 uL, con posterior secado), por lo que no se puede evaluar su densidad superficial; además, es difícil garantizar que la posición del residuo seco en el portamuestras o la posición del propio portamuestras sean reproducibles. Así, se agregan diferentes soluciones estándar de concentración conocida en la preparación de las muestras. En general, se adiciona algún elemento que no se encuentre habitualmente en la muestra, como Ga, Y o algún elemento de tierras raras.

1.5.4.2. *Espectrometría molecular de absorción UV-Vis*

La espectrometría de absorción molecular se basa en la medición de la transmitancia (T) u absorbancia (A) de una solución contenida en una celda, lo cual es posible debido a la formación de complejos coloreados que absorben a una longitud de onda determinada. La ley de Beer-Bourguer-Lambert (Ec. 1.9, [83]) establece la relación entre la absorbancia y la concentración del analito absorbente (c), siendo b la longitud de la trayectoria y ϵ el coeficiente molar de extinción, característico de cada sustancia.

$$A = -\log T = \log \frac{P_0}{P} = \epsilon bc \quad (1.9)$$

Para conocer la concentración de una muestra incógnita, se construye una curva de calibración empleando una solución estándar del analito de interés en un rango de concentraciones tal que se mantenga la relación lineal. A partir de esta curva se obtiene ϵ , cuyo valor depende de las condiciones experimentales como longitud de onda, temperatura, solvente, características instrumentales. Finalmente, se obtiene una regresión lineal a partir de la cual, midiendo la absorbancia de la muestra, se determina su concentración.

En la Fig. 1.7 se muestran los componentes principales del espectrofotómetro. Estos son la fuente, el monocromador, el portamuestras y uno o más detectores para medir la intensidad transmitida a través de la muestra. La fuente de luz genera radiación electromagnética en el espectro UV-Vis, siendo lo más común el empleo de dos lámparas en simultáneo, una de deuterio (espectro entre 185-400 nm) junto con una halógena de tungsteno (espectro entre 350-3000 nm), dado que los espectros que generan cada una se complementan, obteniendo una buena intensidad en todo el rango. El monocromador, ya sea simple o doble, tiene la función de reducir el espectro de luz a una banda de longitud de onda determinada. Además, el equipo cuenta con otros componentes ópticos como lentes, espejos, y fibras ópticas para retransmitir la luz a través del equipo (Fig. 1.8) [83].

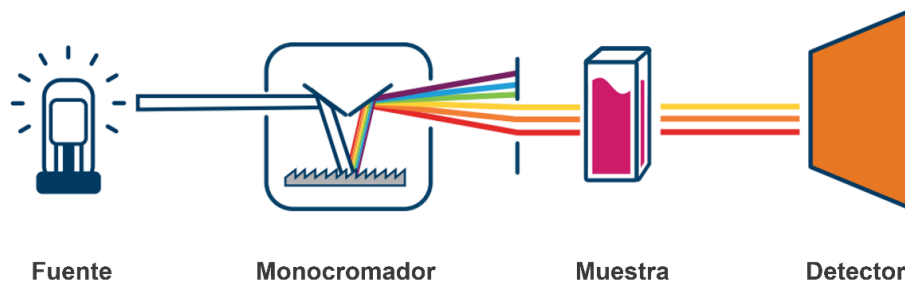


FIG. 1.7. Componentes básicos del espectrofotómetro UV-Vis [83].

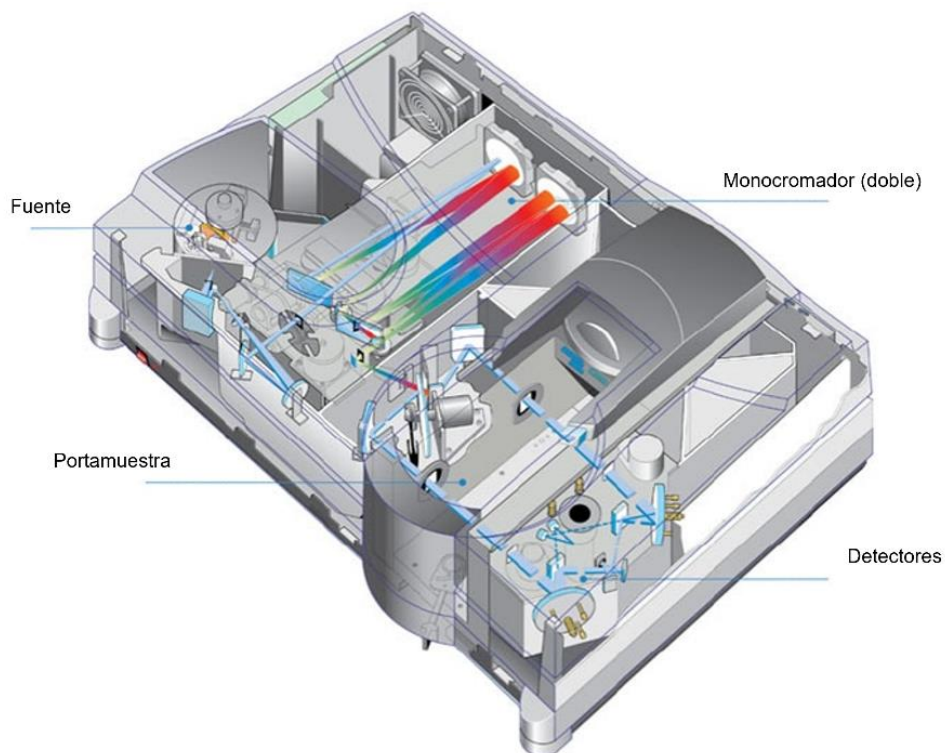


FIG. 1.8. Esquema del espectrofotómetro UV-Vis [83].

1.5.4.3. Determinación de oxígeno disuelto mediante sensores ópticos

Este método se basa en el principio de medición de extinción de la fluorescencia. El sensor (Fig. 1.9) consta de un LED (*light-emitting diode*) de medición junto a un fotodiodo, mientras que en el extremo inferior se ubica un recubrimiento permeable, en el cual la presión parcial del oxígeno es idéntica a la del medio. Este recubrimiento contiene moléculas que, al ser excitadas por el LED, emiten fluorescencia en el espectro que va desde el rojo hasta el infrarrojo cercano (NIR, *near infrared*). Las moléculas de oxígeno próximas se unen a estas moléculas y atenúan la emisión de fluorescencia, señal que es detectada por el fotodiodo. Luego, la señal es procesada y visualizada mediante *software* especializado para determinar la concentración de oxígeno. En aplicaciones particulares, como mediciones a altas temperaturas, el detector se emplea en conjunto con un LED de referencia que compensa el deterioro del LED de medición. Las ventajas de este método incluyen su rápida disponibilidad, mediciones estables y bajo mantenimiento [84].

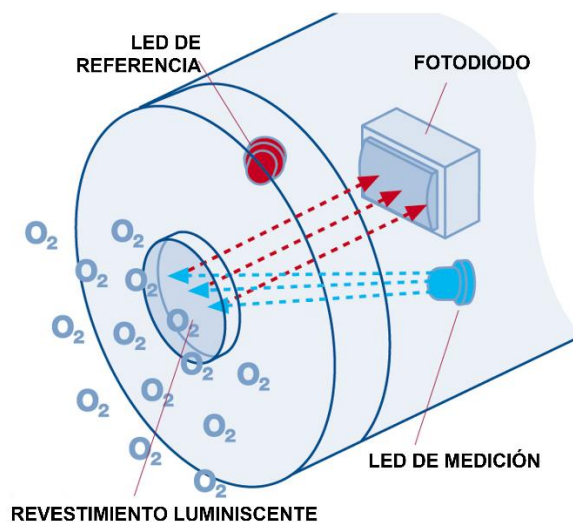


FIG 1.9. Sensor óptico de oxígeno [85].

1.6. Referencias

- [1] Organización de las Naciones Unidas, «Climate Change - Net zero coalition,» [En línea]. Disponible: <https://www.un.org/es/climatechange/net-zero-coalition>. [Último acceso: 12 diciembre 2023].
- [2] Naciones Unidas, «Objetivos de Desarrollo Sostenible - Energía Asequible y No Contaminante,» [En línea]. Available: <https://www.un.org/sustainabledevelopment/es/energy/>. [Último acceso: 12 diciembre 2023].
- [3] World Nuclear Association, «Nuclear Power in the World Today,» November 2023. [En línea]. Disponible: <https://world-nuclear.org/information-library/current-and-future-generation/nuclear-power-in-the-world-today.aspx#:~:text=In%202022%20nuclear%20plants%20supplied,from%202653%20TWh%20in%202021.&text=Thirteen%20countries%20in%202022%20produced,of%20their%20>. [Último acceso: 12 December 2023].
- [4] World Nuclear Association, «World Nuclear Performance Report 2023,» WNA, IAEA, 2023.
- [5] IAEA, WNA, «Uranium 2022: Resources, Production and Demand,» OECD, Paris, 2023.
- [6] IAEA, «Milestones in the Development of National Infrastructure for the Uranium Production Cycle,» de *IAEA Nuclear Energy Series No. NF-G-1.1*, Viena, IAEA, 2023, p. 166.

- [7] World Nuclear Association, «Nuclear Fuel Cycle Overview,» Abril 2021. [En línea]. Disponible: <https://world-nuclear.org/information-library/nuclear-fuel-cycle/introduction/nuclear-fuel-cycle-overview.aspx>. [Último acceso: 8 Noviembre 2023].
- [8] World Nuclear Association, «Processing of used nuclear fuel,» diciembre 2020. [En línea]. Disponible: <https://world-nuclear.org/information-library/nuclear-fuel-cycle/fuel-recycling/processing-of-used-nuclear-fuel.aspx>. [Último acceso: 8 noviembre 2023].
- [9] IAEA, *Use of reprocessed uranium: challenges and options*, Vienna, 2009.
- [10] Nucleoeléctrica Argentina SA, «Atucha I,» [En línea]. Disponible: <https://www.nasa.com.ar/es/centrales-nucleares/atucha-1>. [Último acceso: 12 Diciembre 2023].
- [11] Nucleoeléctrica Argentina SA, «Atucha II,» [En línea]. Disponible: <https://www.nasa.com.ar/es/centrales-nucleares/atucha-2>. [Último acceso: 12 Diciembre 2023].
- [12] Nucleoeléctrica Argentina SA, «Embalse,» [En línea]. Disponible: <https://www.nasa.com.ar/es/centrales-nucleares/embalse>. [Último acceso: 12 Diciembre 2023].
- [13] S. Drucaroff, P. Farina y D. Rivas, «Programa de Desarrollo Económico - Oportunidades y desafíos para el desarrollo productivo en el marco de la transición energética argentina,» CIPPEC, 2020.
- [14] Comisión Nacional de Energía Atómica, Secretaría de Energía, Ministerio de Economía de la Nación Argentina, «Reactor argentino CAREM - Primer reactor de potencia 100% argentino,» [En línea]. Disponible: <https://www.argentina.gob.ar/cnea/carem>. [Último acceso: 12 Diciembre 2023].
- [15] F. C. Rey, «Reactivación del Plan Nuclear Argentino,» *Petrotecnia*, pp. 12-24, abril 2007.
- [16] Secretaría de Energía del Ministerio de Economía de la Nación Argentina, «Atucha III: después de 41 años, se construirá una nueva central nuclear argentina,» 1 febrero 2022. [En línea]. Disponible: <https://www.argentina.gob.ar/noticias/atucha-iii-despues-de-41-anos-se-construira-una-nueva-central-nuclear-argentina>. [Último acceso: 12 diciembre 2023].
- [17] *Ámbito*, «Atucha III: prorrogan contrato con China para construir la cuarta central nuclear,» *Ámbito*, 24 octubre 2023.
- [18] CNEA, «Sitio San Rafael - El uranio del sur mendocino,» [En línea]. Disponible: <https://www.argentina.gob.ar/cnea/Tecnologia-nuclear/remediacion-ambiental-de-la-mineria-del-uranio/sitio-san-rafael>. [Último acceso: 14 diciembre 2023].

- [19] Ministerio de Justicia y Derechos Humanos, *Ley N°25018 Regimen de Gestión de Residuos Radiactivos*, 1998.
- [20] CNEA, «Sitio Malargüe - Ingeniería de remediación,» [En línea]. Disponible: <https://www.argentina.gob.ar/cnea/Tecnologia-nuclear/remediacion-ambiental/ingenieria-de-remediacion>. [Último acceso: 14 diciembre 2023].
- [21] CNEA, «Sitio Malargüe - Un ejemplo de minería responsable,» [En línea]. Disponible: <https://www.argentina.gob.ar/cnea/Tecnologia-nuclear/remediacion-ambiental/sitio-malargue>. [Último acceso: 14 diciembre 2023].
- [22] CNEA, «Sitio Malargüe - Monitoreo Ambiental,» [En línea]. Disponible: <https://www.argentina.gob.ar/cnea/Tecnologia-nuclear/remediacion-ambiental/monitoreo>. [Último acceso: 14 diciembre 2023].
- [23] CNEA, «Sitio San Rafael - Características del Sitio,» [En línea]. Disponible: <https://www.argentina.gob.ar/cnea/Tecnologia-nuclear/remediacion-ambiental-de-la-mineria-del-uranio/caracteristicas-del-sitio>. [Último acceso: 14 diciembre 2023].
- [24] CNEA, «Sitio de San Rafael,» [En línea]. Disponible: <https://www.argentina.gob.ar/cnea/Tecnologia-nuclear/remediacion-ambiental-de-la-mineria-del-uranio/ingenieria-de-remediacion>. [Último acceso: 14 diciembre 2023].
- [25] CNEA, «Sitio San Rafael - Avances del proyecto,» [En línea]. Disponible: <https://www.argentina.gob.ar/cnea/Tecnologia-nuclear/remediacion-ambiental-de-la-mineria-del-uranio/avances-del-proyecto>. [Último acceso: 14 diciembre 2023].
- [26] OMS, *Guidelines for drinking water quality*, 2017.
- [27] D. Dewar, L. Harvey y C. Vakil, «Uranium mining and health,» *Canadian Family Physician*, vol. 59, n° 5, pp. 469-471, 2013.
- [28] EPA, *Groundwater Standards for Remedial Actions at Inactive Uranium Processing Sites; Final Rule - 40 CFR Part 192*, EPA, 1995.
- [29] IAEA, «Technical options for the remediation of contaminated groundwater,» IAEA, Viena, 1999.
- [30] Public Services and Procurement Canada, «Compare decontamination technologies,» [En línea]. Disponible: <https://gost.tpsgc-pwgsc.gc.ca/Techlst.aspx?lang=eng>. [Último acceso: 19 diciembre 2023].
- [31] Government of United States, «Technology Screening Matrix,» [En línea]. Disponible: <https://frtr.gov/matrix/default.cfm>. [Último acceso: 30 diciembre 2023].
- [32] Y. Zou, X. Wang, A. Khan, P. Wang, Y. Liu, A. Alsaedi, T. Hayat y X. Wang, «Environmental remediation and application of nanoscale zero-valent iron and its

composites for the removal of heavy metal ions: a review,» *Environmental Science & Technology*, vol. 50, pp. 7290-7304, 2016.

- [33] X.-q. Li, D. Elliot y W.-x. Zhang, «Zero-valent iron nanoparticles for abatement of environmental pollutants: materials and engineering aspects,» *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, vol. 31, pp. 111-122, 2006.
- [34] M. Morgada, I. Levy, V. Salomone, S. Farías, G. López y M. Litter, «Arsenic (V) removal with nanoparticulate zerovalent iron: Effect of UV light and humic acids,» *Catalysis Today*, vol. 143, n° 3-4, pp. 261-268, 2009.
- [35] I. Levy, C. Ramos, G. Custo y M. Litter, «Removal of arsenic with zerovalent iron nanoparticles in the dark and under UV-Vis light: Proceedings of the 5th International Congress on Arsenic in the Environment, May 11-16, 2014, Buenos Aires Argentina,» de *One Century of the Discovery of Arsenicosis in Latin America (1914-2014)*, 2014, pp. 805-807.
- [36] M. Litter y N. Quici, «New advances in heterogeneous photocatalysis for treatment of toxic metals and arsenic,» de *Nanomaterials for Environmental Protection*, B. Kharisov, O. Kharissova y R. Días, Edits., Wiley, 2014.
- [37] A. Azzam, S. El-Wakeel, B. Mostafa y M. El-Shalat, «Removal of Pb, Cd, Cu and Ni from aqueous solution using nano scale zero valent iron particles,» *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 4, n° 2, pp. 2196-2206, 2016.
- [38] J. Crespi, N. Quici, E. Halac, A. Leyva, C. Ramos, M. Mizrahi, F. Requejo y M. Litter, «Removal of uranium (VI) with iron nanoparticles,» *Chemical Engineering Transactions*, vol. 47, pp. 265-270, 2014.
- [39] V. N. Montesinos, N. Quici, B. Halac, A. Leyva, G. Custo, S. Bengio, G. Zampieri y M. Litter, «Highly efficient removal of Cr(VI) from water with nanoparticulated zerovalent iron: Understanding the Fe(III)-Cr(III) passive outer layer structure,» *Chemical Engineering Journal*, vol. 244, pp. 569-575, 2014.
- [40] V. N. Montesinos, N. Quici y M. Litter, «Visible light enhanced Cr(VI) removal from aqueous solution by nanoparticulated zerovalent iron,» *Catalysis Communications*, vol. 46, pp. 57-60, 2014.
- [41] M. Parnis, F. García, M. Toledo, V. N. Montesinos y N. Quici, «Zerovalent iron nanoparticles-alginate nanocomposites for Cr(VI) removal in water - Influence of temperature, pH, dissolved oxygen, matrix, and nZVI surface composition,» *Water*, vol. 14, n° 3, p. 484, 2022.
- [42] F. García, A. Senn, J. Meichtry, T. Scott, H. Pullin, A. Leyva, E. Halac, C. Ramos, J. Sacanell, M. Mizrahi, F. Requejo y M. Litter, «Iron-based nanoparticles prepared from yerba mate extract. Synthesis, characterization and use on chromium removal,» *Journal of Environmental Management*, vol. 235, pp. 1-8, 2019.

- [43] B. Kharisov, R. Dias, O. Kharissova, V. Jiménez-Pérez, B. Olvera Pérez y B. Muñoz Flores, «Iron-containing nanomaterials: synthesis, properties, and environmental applications,» *RSC Advances*, vol. 2, pp. 9325-9358, 2012.
- [44] K. Pandey, S. Sharma y S. Saha, «Advances in design and synthesis of stabilized zero-valent iron nanoparticles for groundwater remediation,» *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 10, n° 3, p. 107993, 2022.
- [45] J. Soukupova, R. Zboril, I. Medrik, J. Filip, K. Safarova, R. Ledl, M. Mashlan, J. Nosek y M. Cernik, «Highly concentrated, reactive and stable dispersion of zero-valent iron nanoparticles: Direct surface modification and site application,» *Chemical Engineering Journal*, vol. 262, pp. 813-822, 2015.
- [46] J.-Y. Ahn, C. Kim, S.-C. Jun y I. Hwang, «Field-scale investigation of nanoscale zero-valent iron (NZVI) injection parameters for enhanced delivery of NZVI particles to groundwater,» *Water research*, vol. 202, p. 117402, 2021.
- [47] H. Chen y L. Qian, «Performance of field demonstration nanoscale zero-valent iron in groundwater remediation: a review,» *Science of the Total Environment*, vol. 912, p. 169268, 2024.
- [48] R. Lacalle, C. Garbisu y J. Becerril, «Effects of the application of an organic amendment and nanoscale zero-valent iron particles on soil Cr(VI) remediation,» *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 27, pp. 31726-31736, 2020.
- [49] S. Li, W. Wang, Y. Liu y W.-x. Zhang, «Zero-valent iron nanoparticles (nZVI) for the treatment of smelting wastewater: A pilot-scale demonstration,» *Chemical Engineering Journal*, vol. 254, pp. 115-123, 2014.
- [50] S. Kolluru, S. Agarwal, S. Sireesha, I. Screedhar y S. Ramdas Kale, «Heavy metal removal from wastewater using nanomaterials-process and engineering aspects,» *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 150, pp. 323-355, 2021.
- [51] P. Atmianlu, R. Badpa, V. Aghabalaei y M. Baghdadi, «A review on the various beds used for immobilization of nanoparticles: Overcoming the barrier to nanoparticle applications in water and wastewater treatment,» *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 9, n° 6, p. 106514, 2021.
- [52] D. O'Carroll, B. Sleep, M. Krol, H. Boparai y C. Kocur, «Nanoscale zerovalent iron and bimetallic particles for contaminated site remediation,» *Advances in Water Resources*, vol. 51, pp. 104-122, 2012.
- [53] T. Pasinszki y M. Krebsz, «Synthesis and application of zero-valent iron nanoparticles in water treatment, environmental remediation, catalysis, and their biological effects,» *Nanomaterials*, vol. 10, n° 917, 2020.

- [54] W.-x. Zhang, «Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview,» *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 5, pp. 323-332, 2003.
- [55] S. Li, W. Yan y W.-x. Zhang , «Solvent-free production of nanoscale zero-valent iron (nZVI) with precision milling,» *Green Chemistry*, vol. 11, n° 10, p. 1618, 2009.
- [56] C. Visentin, A. W. da Silva Trentin, A. B. Braun y A. Thomé, «Lifecycle assessment of environmental and economic impacts of nano-iron synthesis process for application in contaminated site remediation,» *Journal of Cleaner Production*, vol. 231, pp. 307-319, 2019.
- [57] Nanoiron s.r.o., «NANOFER P,» [En línea]. Disponible: <https://nanoiron.cz/en/products/zero-valent-iron-nanoparticles/nanofer-25p>. [Último acceso: 6 enero 2024].
- [58] Nanoiron s.r.o., «NANOFER 25,» [En línea]. Disponible: <https://nanoiron.cz/en/products/zero-valent-iron-nanoparticles/nanofer-25>. [Último acceso: 6 enero 2024].
- [59] Nanoiron s.r.o., «nZVI ageing in water environment».
- [60] Nanoiron s.r.o., «NANOFER 25S,» [En línea]. Disponible: <https://nanoiron.cz/en/products/zero-valent-iron-nanoparticles/nanofer-25s>. [Último acceso: 6 enero 2024].
- [61] Nanoiron s.r.o., «NANOFER 25DS,» [En línea]. Disponible: <https://nanoiron.cz/en/products/zero-valent-iron-nanoparticles/nanofer-25ds>. [Último acceso: 6 enero 2024].
- [62] M. Brumovský, J. Oborná, P. Lacina, M. Hegedüs, O. Sracek, J. Kolařík, M. Petr, J. Kašlík, T. Hofmann y J. Filip, «Sulfated nano-scale zerovalent iron is able to effectively reduce in situ hexavalent chromium in a contaminated aquifer,» *Journal of Hazardous Materials*, vol. 405, n° 5, p. 124665, 2021.
- [63] T. Formentini, G. Cornelis, J. Gustafsson, K. Leicht, C. Tiberg, B. Planer-Friedrich, N. Durant, D. Fan y D. Kleja, «Immobilizing arsenic in contaminated anoxic aquifer sediment using sulfated and uncoated zero-valent iron (ZVI),» *Journal of Hazardous Materials*, vol. 462, p. 132743, 2024.
- [64] Nanoiron s.r.o., «NANOFER STAR,» [En línea]. Disponible: <https://nanoiron.cz/en/products/zero-valent-iron-nanoparticles/nanofer-star>. [Último acceso: 7 enero 2024].
- [65] Nano Iron sro, *Manual for preparation of an aqueous suspension from dry stabilized iron powder NANOFER STAR*, Rajhrad.

- [66] A. Liu, J. Liu y W.-x. Zhang, «Transformation and composition evolution of nanoscale zero-valent iron (nZVI) synthesized by borohydride reduction in static water,» *Chemosphere*, vol. 119, pp. 1068-1074, 2015.
- [67] H. Pullin, R. Springell, S. Parry y T. Scott, «The effect of aqueous corrosion on the structure and reactivity of zero-valent iron nanoparticles,» *Chemical Engineering Journal*, vol. 308, pp. 568-577, 2017.
- [68] J. Kašlík, J. Kolařík, J. Filip, I. Medřík, O. Tomanec, M. Petr, O. Malina, R. Zbořil y P. Tratnyek, «Nanoarchitecture of advanced core-shell zero-valent iron particles with controlled reactivity for contaminant removal,» *Chemical Engineering Journal*, 2018.
- [69] C. Lei, Y. Sun, D. Tsang y D. Lin, «Environmental transformations and ecological effects of iron-based nanoparticles,» *Environmental Pollution*, vol. 232, pp. 10-30, 2018.
- [70] A. Liu, J. Liu, J. Han y W.-x. Zhang, «Evolution of nanoscale zero-valent iron (nZVI) in water: Microscopic and spectroscopic evidence on the formation of nano- and micro-structured iron oxides,» *Journal of Hazardous Materials*, 2016.
- [71] J. Filip, F. Karlický, Z. Marušák, P. Lazar, M. Černík, M. Otyepka y R. Zbořil, «Anaerobic reaction of nanoscale zerovalent iron with water: Mechanism and kinetics,» *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 118, pp. 13817-13825, 2014.
- [72] B. D. Cullity, *Elements of X-ray diffraction*, Addison-Wesley Publishing Company Inc., 1978.
- [73] Royal Society of Chemistry, «Mössbauer Spectroscopy Group,» 2023. [En línea].
- [74] J. Crespi, *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*, 2015.
- [75] D. Dyar y E. Sklute, «Mossbauer Spectroscopy. Theory and Laboratory Spectra of Geologic Materials,» de *Remote Compositional Analysis Techniques for Understanding Spectroscopy, Mineralogy and Geochemistry of Planetary Surfaces*, Cambridge University Press, 2019, pp. 147-167.
- [76] D. Dyar, D. Agresti, M. Schaefer, C. Grant y E. Sklute, «Mössbauer Spectroscopy of Earth and Planetary Materials,» *The Annual Review of Earth and Planetary Science*, vol. 34, pp. 83-125, 2006.
- [77] Agilent, «What is Raman Spectroscopy?,» [En línea].
- [78] D. Stokes, *Principles and Practice of Variable Pressure/Environmental Scanning Electron Microscopy (VP-ESEM)*, John Wiley & Sons Ltd, 2008.

- [79] CIME-CONICET, «Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM),» [En línea]. Disponible: <https://cime.conicet.gov.ar/tem/>. [Último acceso: 31 diciembre 2023].
- [80] R. Fernández Ruiz, «Fluorescencia de Rayos X por Reflexión Total (TXRF): Una gran desconocida,» *Anales de Química*, vol. 106, n° 1, pp. 5-12, 2010.
- [81] IAEA, «IAEA trainings - Total Reflection X-ray Fluorescence Analysis,» [En línea]. Disponible: <https://www-pub.iaea.org/MTCD/Publications/PDF/TCS-51/html/index.html>. [Último acceso: 17 enero 2024].
- [82] Bruker, «Total Reflection X-Ray Fluorescence - How does TXRF work?,» [En línea]. Disponible: [https://www.bruker.com/en/landingpages/bna/how-does-TXRF-work.html?s_kwcid=AL!14677!3!591990157625!!!g!!&sc_cid=SEMB&campaign=BAXS_S6Jaguar_Europe\(XRF\)&source=google&medium=cpc&keyword=&device=c&gad_source=1&gclid=CjwKCAiAnL-sBhBnEiwAJRGigvStsIRF1kfNP9q5v](https://www.bruker.com/en/landingpages/bna/how-does-TXRF-work.html?s_kwcid=AL!14677!3!591990157625!!!g!!&sc_cid=SEMB&campaign=BAXS_S6Jaguar_Europe(XRF)&source=google&medium=cpc&keyword=&device=c&gad_source=1&gclid=CjwKCAiAnL-sBhBnEiwAJRGigvStsIRF1kfNP9q5v). [Último acceso: 30 diciembre 2023].
- [83] Agilent, *The Basics of UV-Vis Spectrophotometry*, 2021.
- [84] A. Dybko, «Fundamentals of optoelectronics,» de *Optical Chemical Sensors*, F. Baldani, A. Chester, J. Homola y S. Martellucci, Edits., Springer, 2004, pp. 47-58.
- [85] Hach, «Optical oxygen measurement in power plants,» [En línea]. Disponible: <https://uk.hach.com/power-dissolved-oxygen>. [Último acceso: 18 enero 2024].

Capítulo 2

Transformaciones de las nZVI durante el proceso de activación

Resumen

En este capítulo se analiza el proceso de envejecimiento de las nZVI comerciales (NSTAR) durante el proceso de activación recomendado por su proveedor. Se caracterizaron tres muestras: (1) polvo de nZVI, (2) suspensión sin activar y (3) suspensión activada durante 48 h. En estas se determinó el contenido de Fe(0) por desplazamiento de H₂, y se analizaron en términos de composición y morfología mediante microscopía electrónica de transmisión, microscopía electrónica de transmisión con espectroscopía de rayos X de energía dispersiva, microscopía electrónica de barrido, difracción de rayos X y espectroscopías Raman y Mössbauer. Se observó que la muestra (1) estaba conformada principalmente por Fe(0) y magnetita, de acuerdo a lo especificado por el proveedor. La muestra (2) mantuvo como componente mayoritario al Fe(0) y se encontraron magnetita, hematita y maghemita. La muestra (3) presentó las fases más oxidadas del hierro debido al mayor tiempo de contacto con agua y oxígeno: hematita, magnetita y lepidocrocita. Además, se sugirió la posible formación de goethita y ferrihidrita. Las estructuras encontradas en esta muestra se distinguieron por la presencia de cristales aciculares, atribuibles a la lepidocrocita.

2.1. Introducción

Las nZVI se emplean en la remoción de una amplia gama de contaminantes: metales pesados, sustancias orgánicas, fosfatos, nitratos, clorados y fertilizantes, entre otros. Desde que esta tecnología se volvió promisoría y popular para el tratamiento de efluentes y suelos contaminados, se hizo visible la falta de estudios que caracterizaran la superficie y las transformaciones que pudieran sufrir las nZVI en general [1]. Para evaluar los posibles mecanismos de reacción, es necesario conocer cómo está compuesta la superficie de las nZVI. A su vez, otras propiedades como el transporte, distribución y sedimentación, también dependen de las características de su superficie. Debe tenerse en cuenta que dichas características pueden variar según el método de síntesis, e incluso cambiar rápidamente dependiendo de la química de la solución y las condiciones del ambiente [1].

De acuerdo con Liu y col. [2], resulta importante no solo examinar las características superficiales de las nZVI, sino también investigar las posibles transformaciones en términos de composición y morfología. Este enfoque es esencial para diseñar sistemas de remoción con nZVI más efectivos. En la práctica, se emplea el término envejecimiento para describir estos cambios observados. En particular, Pullin y col. [3] hacen énfasis en el envejecimiento por corrosión, ya que puede incidir directamente en la eficiencia de remoción de contaminantes.

En este trabajo se emplearon nZVI comerciales NSTAR, provistas por NANO IRON s.r.o. Este producto se presenta como un polvo seco de nZVI que normalmente es altamente reactivo, por lo que su superficie se encuentra estabilizada con una fina capa de óxidos de hierro que previene la reacción con el oxígeno del aire. De acuerdo con Semerad y col. [4], para lograr la pasivación las NSTAR se sintetizan mediante reducción térmica gas-sólido de un precursor de óxido de

hierro y se oxidan parcialmente. Este es uno de los métodos más empleados para la estabilización inorgánica, junto con el uso de recubrimientos a base de carbono [5]. Además, el polvo presenta un alto grado de aglomeración debido a las interacciones magnéticas y de Van der Waals, desventaja que limita su aplicación a gran escala [5].

Por estas dos características, el manual provisto para la preparación de suspensiones acuosas de NSTAR [6], recomienda activarlas durante 48 h en agua antes de emplearlas para remoción, preparando una suspensión con un mínimo de 20% de polvo. El empleo de suspensiones con una relación nZVI: agua menor a la recomendada podría conducir a una baja capacidad de descontaminación o una pobre migración, ya que el método de homogeneización tiene una influencia significativa en el rendimiento del producto en agua. Algunos autores han indicado que la reactividad aumenta cuando el proceso de activación se realiza por un tiempo entre 1 y 2 días [7, 8], lo cual verifica que el proceso de activación propuesto por el fabricante es necesario para asegurar la eficiencia del proceso de remoción.

La empresa NANO IRON s.r.o. demuestra el efecto de la activación con resultados de remociones de Cu empleando suspensiones con distintos tiempos de almacenamiento (de 0 a 48 h) y a diferentes temperaturas (6 °C y temperatura ambiente). Los resultados se muestran en la Fig. 2.1, donde se observa que la máxima remoción es obtenida con la suspensión almacenada por 48 h a temperatura ambiente. Así, en el protocolo de activación se recomienda preparar y mantenerla suspensión en dichas condiciones y usarla inmediatamente pasados las 48 h.

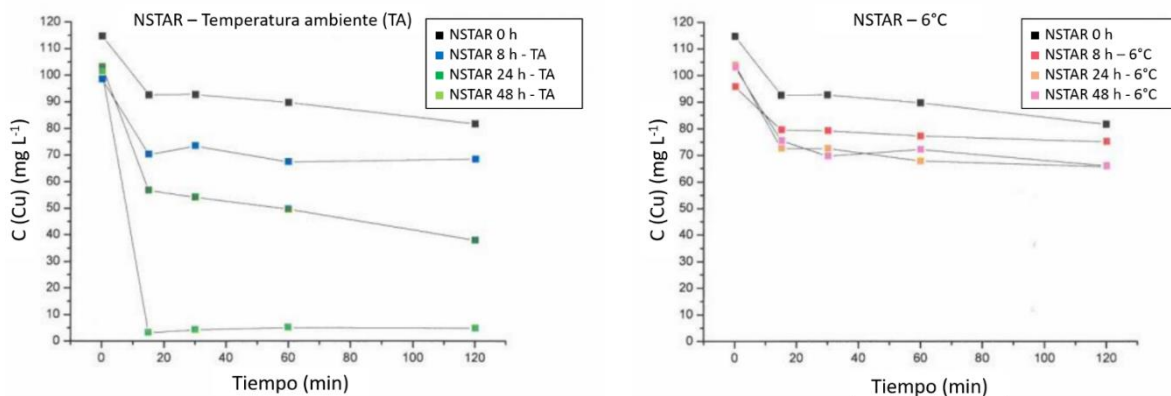


FIG. 2.2. Concentración de cobre vs. tiempo de almacenamiento para experimentos realizados con suspensiones acuosas de nZVI en diferentes condiciones: temperatura ambiente (TA, izquierda) y 6 °C (derecha) [6].

Según el fabricante, las nZVI contienen entre un 65 y 80% de Fe(0), siendo el porcentaje restante constituido por óxidos de hierro. Respecto de las fases que componen las nZVI, mencionan la presencia de tres fases: α -Fe (74%), wustita (8%) y magnetita (18%), composición determinada a partir de mediciones por DRX y espectroscopía Mössbauer. Sobre el tamaño de las nanopartículas, muestran una media de $59,8 \pm 1,3$ nm, siendo la moda 50 nm. El espesor de óxido tiene una media de $4,30 \pm 0,53$ nm, con una moda de 4 nm. Se clasifican como inflamables, volviéndose pirofóricas por encima de los 60 °C o durante una fricción excesiva que pueda generar elevadas temperaturas. Para su almacenamiento, deben mantenerse en el envase original cerrado, en un ambiente frío y seco, evitando el contacto con el agua y el calor excesivo [6].

2.2. Desarrollo experimental

2.2.1. Materiales y reactivos

Para todas las suspensiones y determinaciones se empleó agua Milli-Q (resistividad = $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$), obtenida con un equipo purificador de agua OSMOION (APEMA SRL).

Las distintas muestras secas fueron purgadas con gas N_2 provisto por Linde.

Para la determinación de $\text{Fe}(0)$ se usó H_2SO_4 p.a. (ACS) (95,0-98,0%) provisto por Biopack.

En la preparación de las muestras para microscopía electrónica se usó etanol absoluto p.a. ($\geq 99,5\%$) provisto por Biopack.

Los equipos y materiales utilizados fueron:

- Agitador orbital Vicking 23
- Balanza (Shimadzu)
- Filtros de jeringa de 25 mm de diámetro
- Frascos de vidrio de 4 mL con tapa plástica con septum
- Homogeneizador portátil *Pro-Scientific 2000*
- Jeringa de 5 mL
- Medidor de flujo de 0,1 a 1 L min^{-1} VISI-FLOAT (Dwyer)
- Membrana nylon $0,22 \mu\text{m}$ (Osmonics)
- Parafilm®

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

2.2.2. Preparación de muestras

Las nZVI fueron provistas en un frasco plástico que se mantuvo en el *freezer* ($-18 \text{ }^\circ\text{C}$), cerrado con Parafilm® dentro de una bolsa hermética.

Para estudiar los cambios ocurridos en la composición y estructura de las nZVI durante el proceso de activación, se emplearon tres muestras: (1) polvo de nZVI; (2) suspensión sin activar; (3) suspensión activada durante 48 h; preparadas según los siguientes protocolos:

- Muestra (1): nZVI en polvo, tomada directamente del frasco, trasvasadas a un vial de vidrio de 4 mL donde se burbujearon con gas N_2 para evitar su oxidación. Luego, se cerró con una tapa con *septum* y se envolvió con Parafilm® para evitar la entrada de aire.
- Muestra (2): solución acuosa con una concentración de $0,25 \text{ g nZVI mL}^{-1}$. Para su preparación, se pesó la cantidad necesaria de nZVI, se agregó agua Milli-Q y se agitó durante dos minutos empleando un homogeneizador portátil *Pro-Scientific 2000*. La suspensión se filtró empleando un filtro de jeringa y el papel de filtro se dejó 48 h dentro de una caja de Petri de plástico, en un desecador sellado al vacío. Pasado este tiempo, se pasó el sólido seco a un Eppendorf®, se burbujeó con nitrógeno y se cerró con Parafilm® para evitar la oxidación posterior.
- Muestra (3): suspensión acuosa de $0,25 \text{ g nZVI mL}^{-1}$ (preparada como la muestra (2)) que se dejó en un frasco cerrado a temperatura ambiente durante 48 h. Luego de este tiempo,

se agitó nuevamente durante dos minutos y luego se filtró y secó de la misma manera que la muestra (2).

El protocolo de preparación de muestra y activación empleado para estas tres muestras se optimizó en función de los resultados preliminares del grupo, detallados en la sección 2.4.1.

2.3. Estudio de la composición y morfología de las muestras

2.3.1. Determinación del contenido de Fe(0) por desplazamiento de hidrógeno

El contenido de Fe(0) de las muestras de nZVI se determinó mediante la cuantificación del volumen de H₂ producido por la reacción del Fe(0) con ácido sulfúrico (Ec. 2.1). Para esto se empleó el dispositivo *nZVI TESTER* provisto por NANO IRON s.r.o., mostrado en la Fig. 2.2. Este arreglo experimental consiste en un recipiente de almacenamiento de 1 L de capacidad que contiene agua y está conectado a la base de una probeta graduada de 400 mL mediante una manguera con un robinete, que permite el paso del agua para su llenado. En la parte superior, la probeta se conecta con una vía tipo mariposa a la botella de reacción. Esta última se mantiene hermética gracias a una tapa plástica a rosca que posee un *septum*, en el que se inserta la vía mencionada.



FIG. 2.2. Equipo nZVI Tester [9].

Para determinar el contenido de Fe(0), se colocaron 0,35 g de una muestra de nZVI en polvo en la botella de reacción, se cerró herméticamente, se conectó a la probeta mediante una vía y se procedió con la prueba de estanqueidad. En el momento en que se abrió el robinete, se produjo un descenso abrupto del volumen de agua dentro de la probeta. Esta configuración se mantuvo durante dos minutos para verificar que el volumen de agua no continúe descendiendo por una entrada de aire debido a una falla en la hermeticidad. Se registró el volumen de descenso para corregir el volumen total desplazado e inmediatamente se inyectaron 20 mL de H₂SO₄ 1:6 a través del *septum* en la botella, dando inicio a la reacción. El reactor se agitó orbitalmente durante 10 minutos a 200 rpm. A medida que avanzó la reacción, se produjo H₂ de acuerdo con

la Ec. 2.1, que provocó el desplazamiento del agua de la probeta hacia la botella de almacenamiento. Al finalizar, se registró el volumen total desplazado por el H₂, igualando el nivel de la botella con el de la probeta. Asumiendo válida ley de gases ideales, ya que se trabaja a presión atmosférica, con el volumen de H₂ se calcularon los moles de Fe(0) que reaccionaron, según la Ec. 2.2.

$$n_{Fe} = n_{H_2} = \frac{P V_{desp}}{R T_{amb}} \quad (2.2)$$

Donde:

- n_{Fe} , n_{H_2} son los números de moles de hierro e hidrógeno, respectivamente;
- P es la presión del sistema que se calcula a partir de la presión atmosférica (leída en el manómetro del laboratorio), corregida por la presión de vapor del agua a la temperatura del ensayo, es decir:

$$P = P_{atm} - P_v(T_{amb}) \quad (2.3)$$

- T_{amb} es la temperatura ambiente, medida con el termómetro del laboratorio;
- R es la constante de los gases;
- V_{desp} es el volumen desplazado por hidrógeno, obtenido a partir del ensayo.

Los resultados se expresan en las siguientes secciones como la relación porcentual presentada en la Ec. 2.4.

$$\% Fe(0) = \frac{m_{Fe(0)}}{m_{NPS}} \cdot 100 \quad (2.4)$$

Donde:

- $\% Fe(0)$ es el contenido de Fe(0) de la muestra, expresado de manera porcentual;
- $m_{Fe(0)}$ es la masa de Fe(0) calculada a partir de los moles de esta sustancia obtenidos con la Ec. 2.2;
- m_{NPS} es la masa de nZVI pesada para el ensayo.

A partir del valor obtenido con esta técnica, se estimó también la relación entre la masa de Fe(0) y la masa de Fe(total), asumiendo que la masa restante de las nZVI es magnetita, que es el componente secundario luego del Fe(0) [6].

2.3.2. Difracción de rayos X

Los patrones de DRX se obtuvieron en un difractor *Empyrean* de Malvern Panalytical®. La adquisición de datos de las muestras se realizó desde $2\theta = 10^\circ$ a 90° , con un paso de $0,02^\circ$ y un tiempo de conteo de 39,525 segundos por paso. La radiación empleada fue de Cu-K α ($\lambda = 1,542 \text{ \AA}$)².

² Las mediciones en DRX fueron realizadas bajo la supervisión del Mg. Lucas Dos Santos de la Gerencia Química.

2.3.3. Espectroscopía Mössbauer

Para las mediciones de espectroscopía Mössbauer se empleó un espectrómetro convencional de aceleración constante en geometría de transmisión con una fuente de Co^{57} en matriz de Rh y fueron realizadas a temperatura ambiente a una velocidad de 10 mm s^{-1} . Luego, los respectivos ajustes se hicieron con el programa Norman de Brand R.A. y se obtuvieron los valores de los parámetros hiperfinos: campo magnético hiperfino (B_{hf}), corrimiento cuadrupolar ($2\varepsilon Q$), desdoblamiento cuadrupolar (QS) y corrimiento isomérico (IS). Los valores de IS fueron calculados relativos al del hierro metálico a temperatura ambiente³.

2.3.4. Espectroscopía Raman

Los espectros Raman se obtuvieron en un equipo Raman LabRAM HR de Horiba Jobin Yvon, equipado con dos rejillas monocromáticas y un dispositivo de detección⁴. Empleando una rejilla de 1800 g mm^{-1} y un orificio de 100 mm , se obtuvo una resolución espectral de $1,5 \text{ cm}^{-1}$. El espectrógrafo se empleó acoplado a un microscopio que tiene aumentos de $10\times$, $50\times$ y $100\times$. Se empleó una línea láser de He-Ne a $632,8 \text{ nm}$ como fuente de excitación y se filtró de manera que la densidad a la salida de la lente del objetivo variara de $0,1$ a 1 W mm^{-2} . Se realizaron varias mediciones, ajustando la fluencia del láser para asegurar que el calentamiento producido por el láser fuese mínimo de manera de evitar alteraciones en la muestra. Las mediciones se realizaron en una geometría de retrodispersión con un aumento de $50\times$.

2.3.5. Microscopio electrónico de barrido

Las imágenes se obtuvieron en un microscopio electrónico de barrido Quanta 200 operado a 20 keV , con electrones secundarios y retrodispersados. Para preparar las muestras, se colocó en un tubo tipo Eppendorf[®] una punta de espátula del polvo filtrado y seco, se le agregó 1 mL de etanol absoluto y se homogeneizó durante 3 segundos para asegurar la dispersión del polvo. Luego, se sembró una gota de $10 \mu\text{L}$ sobre un portamuestras de aluminio y se secó bajo un flujo de gas N_2 de $0,2 \text{ L min}^{-1}$. Para tener una mejor condición de las imágenes, las muestras fueron recubiertas con oro.

2.3.6. Microscopio electrónico de transmisión con espectroscopía de rayos X de energía dispersiva

Se obtuvieron imágenes en un microscopio electrónico de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés, *Transmission Electronic Microscope*) Philips CM 200 operando a 160 keV . Las muestras se prepararon colocando en un tubo tipo Eppendorf[®] una punta de espátula del polvo filtrado y seco con 1 mL de etanol. Se homogeneizó durante 3 segundos y se sembró una gota de $5 \mu\text{L}$ en una grilla de cobre Formvar/Carbon 300 mesh. Luego, se secó bajo una lámpara de luz infrarroja. El análisis elemental de las muestras se llevó a cabo por espectroscopía de rayos X en energía dispersiva (EDS, por sus siglas en inglés, *Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy*) con el equipo *Optima T30* de Ametek[®] acoplado al microscopio electrónico de transmisión Philips CM 200 operando a 160 keV .

³ Los estudios de microscopía Mössbauer fueron llevados a cabo bajo la supervisión de la Dra. Cinthia Ramos de la Gerencia de Investigación y Aplicaciones.

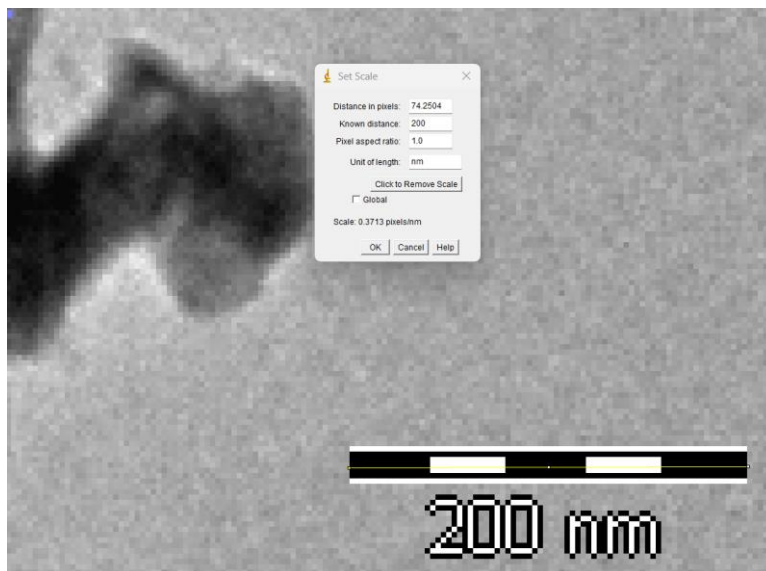
⁴ Los estudios de espectroscopía Raman fueron llevados a cabo bajo la supervisión de la Dra. Beatriz Halac de la Gerencia de Investigación y Aplicaciones de CNEA.

Sobre una selección de micrografías se realizó un análisis de la distribución de tamaños empleando el programa *ImageJ* [10] para determinar la longitud de estructuras aciculares encontradas en la muestra (3), a partir de 27 medidas. El procedimiento aplicado fue el siguiente:

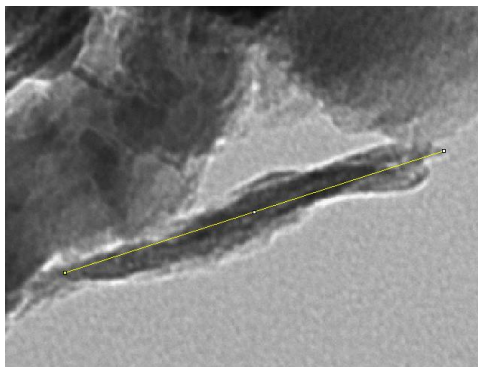
- 1) Con la herramienta *straight*, se marcó un segmento de igual longitud al de la escala mostrada en la micrografía.
- 2) En el menú, se eligieron las opciones *Analyze* → *Set scale* y en la ventana emergente se determina la distancia conocida de acuerdo con la escala y la correspondiente unidad.
- 3) Nuevamente con la herramienta *straight*, se marcó el segmento correspondiente a la longitud de la estructura que se quiere medir y con la opción *measure*, se obtuvo automáticamente la medida del segmento marcado.

Con los valores de longitud obtenidos, se calcularon el promedio, la desviación estándar y valores mínimos y máximos. A partir de estos, se determinaron intervalos de longitudes cada 2 nm para los cuales se calculó el parámetro *Z* de la distribución normal.

(a)



(b)



(c)

Results						
File	Edit	Font	Results			
	Area	Mean	Min	Max	Angle	Length
1	48.292	82.060	35.169	163.861	17.737	117.151

FIG. 2.3. Procedimiento para la medición de longitudes empleando *ImageJ* (a) Pasos 1 y 2: marcado y configuración de la escala; (b) determinación del segmento a medir; (c) resultados obtenidos con el comando *measure*.

2.4. Resultados

2.4.1. Optimización de los protocolos de preparación de suspensión y activación - resultados preliminares

En el grupo de investigación se realizaron experimentos preliminares para optimizar el protocolo de activación de las nZVI, variando el tiempo de homogeneización (2 o 10 minutos) y el tiempo de activación a temperatura ambiente (0, 1, 2 y 3 días). Con las suspensiones obtenidas se estudió la remoción de Cr(VI) en frascos cerrados de 25 mL con $[Cr(VI)]_0 = 300 \mu M$, $pH_0 = 3$ (ajustado con H_2SO_4 0,5 N), durante 1 hora con agitación orbital (200 rpm). Adicionalmente, se determinó el contenido de Fe(0) de las muestras por desplazamiento de H_2 . En primer lugar, se encontró una disminución del contenido de Fe(0) de entre 9 y 25% debido a la activación, respecto del valor para 0 días de activación y 2 minutos de homogeneización, que resultó ser 59,1%. La disminución de contenido de Fe(0) no siguió una tendencia clara que permita realizar conclusiones sobre los tiempos estudiados. Por otro lado, los porcentajes de remoción de Cr(VI) obtenidos con las nZVI activadas por 2 y 3 días fueron similares entre sí (19,8% y 21,1%, respectivamente), y mayores que el obtenido con nZVI sin activar (3,8%). En función de los resultados obtenidos, en comparación con los resultados mostrados por el fabricante [6], se decidió estandarizar el protocolo de activación homogeneizando la suspensión por 2 minutos, seguido por 48 h de activación en frasco cerrado a temperatura ambiente, y 2 minutos de homogeneización adicionales, previos a la toma de alícuota correspondiente para realizar los ensayos.

El protocolo establecido por el grupo fue utilizado para preparar las suspensiones empleadas en experimentos de remoción realizados en el marco de este trabajo, mostrados en el capítulo 3. Adicionalmente, se realizó un experimento preliminar de remoción de U(VI) para comparar el desempeño de la suspensión de nZVI sin activar y activada durante 48 h. Se empleó una RM Fe:U = 100 con $[U(VI)]_0 = 60 \text{ mg L}^{-1}$, en condiciones anóxicas (oxígeno disuelto, $OD < 0,1 \text{ mg L}^{-1}$). Los resultados en la Fig. 2.4. muestran que la remoción es mayor para la suspensión activada durante 48 h. Si bien la diferencia en el orden del 4% puede parecer desestimable, es la que implica que se alcancen concentraciones de U(VI) por debajo del límite admitido por las guías de la OMS para agua potable [11].

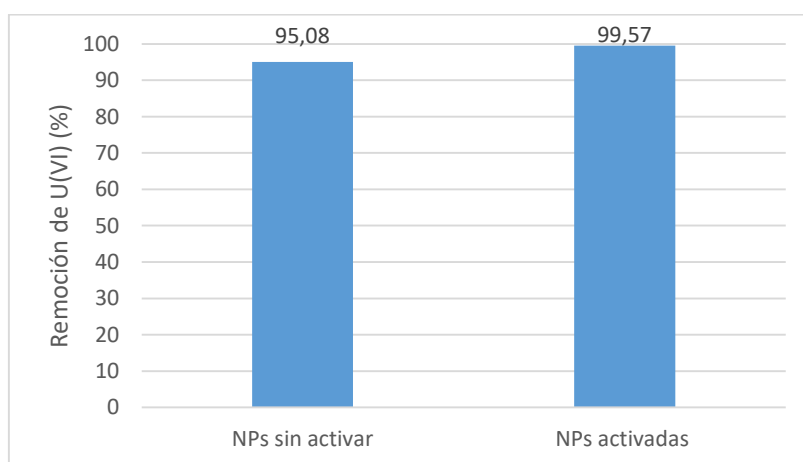


FIG. 2.4. Porcentaje de remoción de U(VI) obtenido con nZVI sin activar y activadas durante 48 h, con RM Fe:U = 100, $[U(VI)]_0 = 60 \text{ mg L}^{-1}$, $OD < 0,1 \text{ mg L}^{-1}$, 30 minutos de reacción.

2.4.2. Análisis de la composición

2.4.2.1. Determinación del contenido de Fe(0) para nZVI en polvo y suspensiones con y sin activación

El contenido de Fe(0) determinado para cada muestra mediante desplazamiento de H₂ se presenta en la Tabla 2.1. La primera columna expresa el contenido de Fe(0) en relación a la masa de nZVI, y la segunda en relación al contenido de Fe(total), suponiendo que todo el Fe oxidado se encuentra como magnetita.

TABLA 2.1. PORCENTAJE DE FE(0) OBTENIDO MEDIANTE DESPLAZAMIENTO DE HIDRÓGENO

Muestra	% Fe(0) base nZVI [g Fe(0) / g nZVI]	% Fe(0) base Fe(total) [g Fe(0) / g Fe(total)]
(1) Polvo de nZVI	41,1	49,1
(2) Suspensión sin activar	37,5	45,4
(3) Suspensión activada durante 48 h	16,4	21,3

La muestra (1) presentó 41,1% Fe(0) por g de nZVI, diferente del valor indicado en el manual [6], que fija un contenido mínimo de Fe(0) del 65%. Esto puede atribuirse a la oxidación de los nZVI durante el almacenamiento desde su adquisición. Si bien fueron almacenadas en los recipientes originales, cerrados con Parafilm® y refrigerados, esto no constituye un sistema perfectamente estanco. Por otro lado, se observó que el contenido de Fe(0) disminuyó de la muestra (1) a la (3), siendo 37,5% para la muestra (2) y 16,4% para la muestra (3).

En cuanto al contenido de Fe(0) por cada g de Fe(total), se obtuvieron valores de 49,1% para la muestra (1), 45,4% para la muestra (2) y 21,3% para la muestra (3). Esta disminución pudo deberse a la oxidación por el contacto con el agua y oxígeno del aire durante el proceso de preparación de la suspensión y su posterior activación.

2.4.2.2. Espectroscopía de rayos X con energía dispersiva (EDS)

En la Fig. 2.5 se muestran los espectros obtenidos por EDS acoplado al microscopio de transmisión electrónica. En todas las muestras se detectaron C, Si, Cu, Fe y O.

Una de las características de este tipo de espectroscopía es que puede detectar electrones errantes por fuera del haz colimado, por lo que en el espectro aparecen contribuciones de elementos del entorno cercano a la muestra, como la grilla soporte y elementos de las lentes [12]. Esto explica por qué se detectan elementos que abundan en el ambiente, como C y Si (este, además, se encuentra en el detector); y Cu, material del que está hecha la grilla soporte.

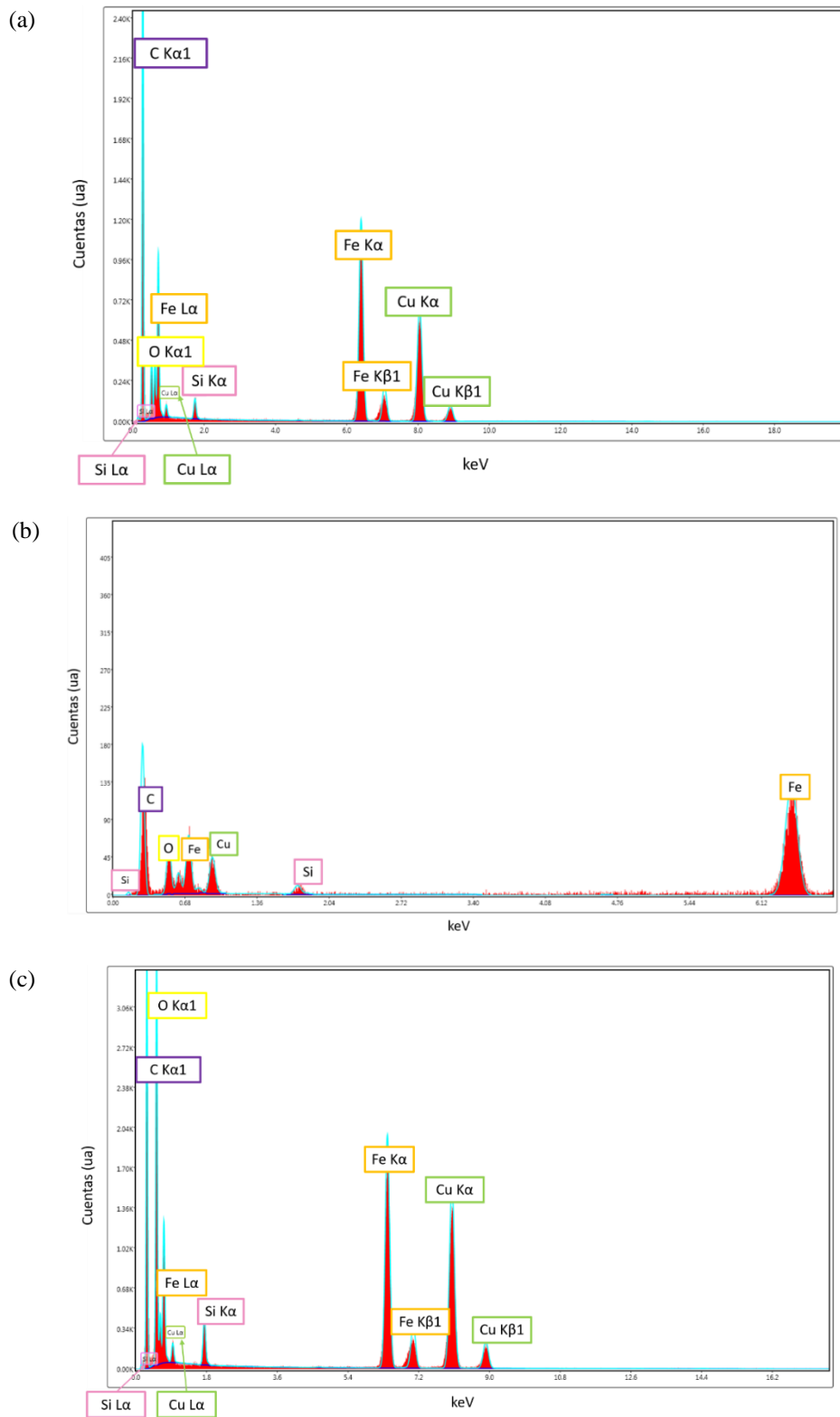


FIG. 2.5. Espectros obtenidos mediante EDS. (a) Muestra (1) Polvo de nZVI. (b) Muestra (2) Suspensión sin activar. (c) Muestra (3) Suspensión activada durante 48 h.

En cuanto a los resultados cuantitativos, hay que tener en cuenta que el análisis por EDS provee una estimación de las concentraciones relativas de los elementos presentes en la muestra. Estas concentraciones se determinan a partir de la medición del área de cada pico, sustrayendo la contribución del fondo. La relación entre las áreas de dos picos no es igual a la relación de la concentración de los elementos debido a que los rayos X son emitidos con diferentes eficiencias para cada elemento [12]. En la Tabla 2.2 se muestran los porcentajes en peso de los elementos identificados en las muestras, junto con la relación Fe:O de cada una. La relación Fe:O disminuyó desde la muestra (1) a la (3), lo que es coherente con los resultados expuestos en la sección 2.4.2.1, y se atribuye a la oxidación del hierro por el contacto con el oxígeno y el agua de la suspensión.

TABLA 2.2. PORCENTAJE EN PESO DE C, O, Si, Fe Y Cu Y RELACIÓN Fe:O OBTENIDOS MEDIANTE EDS

Elemento	Porcentaje en peso (%)		
	Muestra (1)	Muestra (2)	Muestra (3)
C	45,4	13,04	26,89
O	5,16	4,09	24,25
Si	1,53	0,67	2,68
Fe	28,33	15,94	23,79
Cu	19,58	66,26	22,39
Relación Fe:O	5,49	3,90	0,98

2.4.2.3. Difracción de rayos X

En la

FIG. 6 se presenta el difractograma para la muestra (1) presentado en el manual de preparación de suspensión provisto por el fabricante [6]. En este, las fases presentes son α -Fe, wustita y magnetita. Debe tenerse en cuenta que esta medición fue hecha con radiación Co-K α , mientras que las mediciones para esta Tesis fueron realizadas con Cu-K α , por lo que los picos no tuvieron los mismos valores de 2θ .

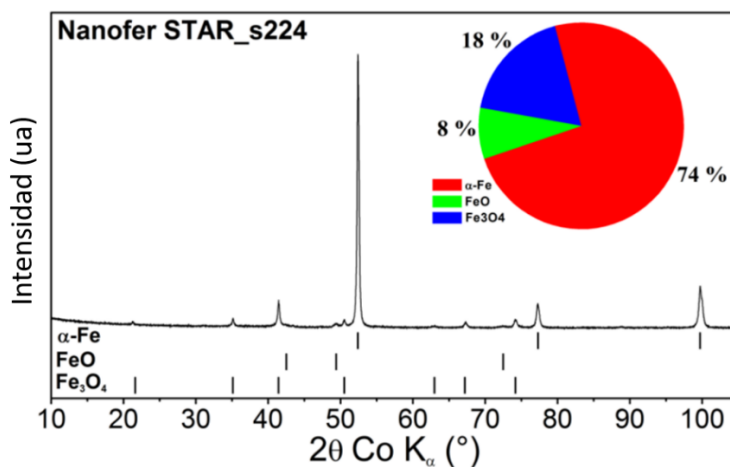


FIG. 2.6. Espectro DRX para la muestra (1) [6].

En las FIG. 7 (a) y (b) se muestran los difractogramas obtenidos para las muestras (2) y (3), respectivamente. Estos se presentan junto con los patrones de referencia de α -Fe, magnetita y maghemita [13]. Con las herramientas analíticas del programa *Origin*, se buscó el valor de 2θ de los 4 picos identificados, para asociarlos a los patrones correspondientes. Estos valores se muestran en la Tabla 2.3.

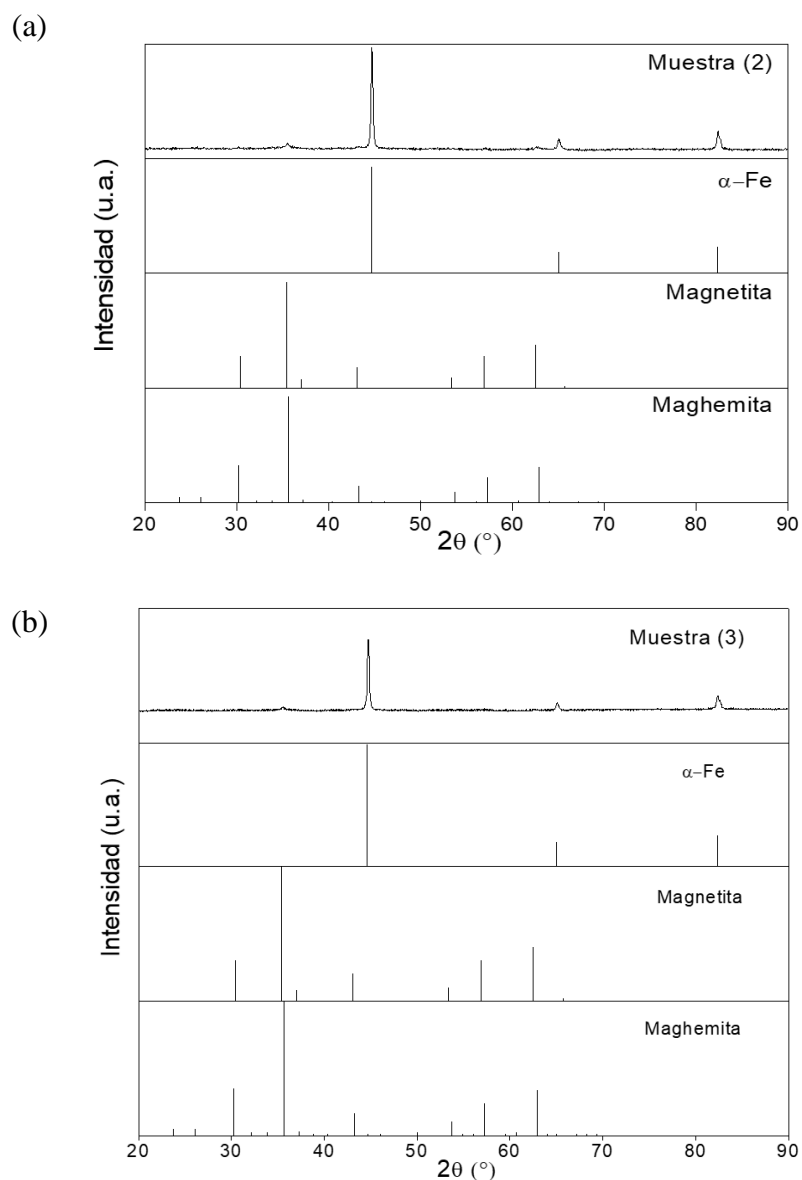


FIG. 2.7. Difractogramas obtenidos por DRX. (a) Muestra (2) Suspensión sin activar. (b) Muestra (3) Suspensión activada durante 48 h. Se muestran los patrones de α -Fe, magnetita y maghemita [13].

TABLA 2.3. POSICIÓN 2θ DE LOS PRINCIPALES PICOS DE LOS DIFRACTOGRAMAS DE LAS MUESTRAS (2) Y (3)

# pico	Muestra (2)	Muestra (3)
	2θ central ($^{\circ}$)	
1	35,503	35,581
2	44,707	44,759
3	65,065	65,117
4	82,355	82,407

Los picos #2, #3 y #4, visibles predominantemente en ambas muestras, pueden atribuirse a la presencia de una fase cristalina α -Fe, compuesta por Fe(0). En la Tabla 2.4 se muestra la posición de los picos en los difractogramas medidos, las del patrón de α -Fe y el error relativo porcentual, que es mucho menor al 1%, por lo que pueden asignarse a dicho compuesto. Estos picos bien definidos corresponden a los planos (110) del Fe(0) en $2\theta = 44,9^{\circ}$, el plano (200) en $2\theta = 65^{\circ}$ y el plano (211) en $2\theta = 82,3^{\circ}$.

TABLA 2.4. ERROR RELATIVO (ER) PORCENTUAL EN LAS POSICIONES DE LOS PICOS #2, #3 Y #4 ATRIBUIDOS A LA FASE α -FE CON RESPECTO AL PATRÓN DE REFERENCIA, PARA LAS MUESTRAS (2) Y (3)

# pico	α -Fe	Muestra (2)		Muestra (3)	
	2θ ($^{\circ}$)	2θ ($^{\circ}$)	ER (%)	2θ ($^{\circ}$)	ER (%)
2	44,674	44,707	0,075	44,759	0,191
3	65,023	65,065	0,065	65,117	0,145
4	82,34	82,355	0,019	82,407	0,082

Respecto del pico #1, este se ubica en $2\theta = 35,5^{\circ}$ y se correspondería con el plano (311), característico de las estructuras de la magnetita y maghemita [5], y es apenas visible en ambos difractogramas. En la Tabla 2.5 se muestra la variación porcentual de la posición respecto del pico correspondiente a dichas fases. La variación en ambos casos es menor al 1% y, al no haber otros picos identificables, no puede ser distinguido a que fase corresponde.

En esta Tesis no se abordó la cuantificación a partir de los difractogramas de las muestras (2) y (3), como el mostrado para la muestra (1) que provee el manual (Fig. 2.6). Para poder realizar un análisis cuantitativo, se deben hacer las mediciones con métodos específicos, como el método de difracción-absorción que emplea picos seleccionados y requiere los espectros de cada fase pura y de las fases en mezcla, en cantidades determinadas para poder establecer relaciones entre las intensidades.

TABLA 2.5. VARIACIÓN RELATIVA (VR) PORCENTUAL DE LA POSICIÓN DEL PICO #1, ATRIBUIDOS A LAS FASES MAGNETITA y MAGHEMITA, PARA LAS MUESTRAS (2) Y (3)

Fase	2θ ($^{\circ}$)	Muestra (2)		Muestra (3)	
		2θ ($^{\circ}$)	VR (%)	2θ ($^{\circ}$)	VR (%)
Magnetita	35,423	35,503	0,227	35,581	0,447
Maghemita	35,631	35,503	0,358	35,581	0,139

2.4.2.4. Espectroscopía Mössbauer

En las Figs. 2.8 (a), (b) y (c) se muestran los espectros obtenidos mediante espectroscopía Mössbauer para las muestras (1), (2) y (3), respectivamente.

En la muestra en polvo de partida, a partir del ajuste sobre los puntos obtenidos (no mostrado) se observó la presencia mayoritaria de Fe metálico (alrededor de un 90% respecto del hierro total), representado por un sexteto con $B_{hf} = 33$ T, $2\epsilon Q = 0$ mm s⁻¹ y $IS = 0$ mm s⁻¹. También se pudo encontrar una contribución minoritaria de dos sextetos con valores de parámetros hiperfinos que apuntan al aporte de los sitios tetraédricos y octaédricos del Fe en magnetita. Los valores de B_{hf} , algo menores que los correspondientes a la magnetita *bulk* [14], señalan la existencia de defectos estructurales en la capa superficial. Esto sugiere una capa de óxidos en la superficie de las partículas metálicas, que se correspondería con la capa estabilizada que se describe en el manual provisto por el fabricante [6]. Se obtuvo también un doblete ancho, con $QS = 0,93$ mm s⁻¹ y $IS = 0,37$ mm s⁻¹, característico de Fe³⁺ en estado superparamagnético, presumiblemente proveniente de partículas más pequeñas de magnetita (de pocos nm de tamaño). Esto supone una distribución de tamaños de partícula para el óxido, observado en trabajos anteriores [15]. El ajuste permitió determinar que la contribución de magnetita al espectro sería de alrededor del 9%. Por otra parte, se evidenció también un doblete muy minoritario y ancho, del orden del 1% del espectro, que correspondería a wustita. Las tres fases (Fe(0), wustita y magnetita) se encuentran también en el espectro mostrado por el proveedor (Fig. 2.9) [6]. En la Fig. 2.8, el trazado en color gris corresponde al Fe(0) y el verde a la wustita. Por su parte, los sitios tetraédricos y octaédricos de la magnetita son indicados en color turquesa y azul, respectivamente. El color azul oscuro corresponde al Fe³⁺ superparamagnético, con el doblete característico.

Para las muestras (2) y (3), se advirtió la presencia mayoritaria de Fe metálico, al igual que para la muestra de partida (nZVI en polvo), pero los espectros se ven menos definidos a pesar de que se partió de la misma cantidad de muestra y se midió con la misma estadística. También se aprecia cierto ensanchamiento (relajación) respecto de la muestra (1), que representaría al Fe sin ordenamiento magnético en la capa superficial, y que es más notorio para la muestra activada durante 48 h (muestra (3)). Esto podría indicar que la capa externa de óxidos se vuelve un poco más porosa. En particular, a partir del ajuste realizado para esta muestra (3) (Fig. 2.7(c)), se sugiere un ligero aumento de la capa oxidada respecto de la muestra de partida (~84% Fe metálico y 16% de óxidos de hierro). Entre los óxidos que componen la capa superficial en este caso se constató la presencia de magnetita, y de otros óxidos y/o oxihidróxidos que podrían corresponder a goethita, lepidocrocita y/o ferrihidrita. La baja fracción en volumen de estos últimos y la complejidad de este espectro hacen que se torne difícil su identificación fehaciente.

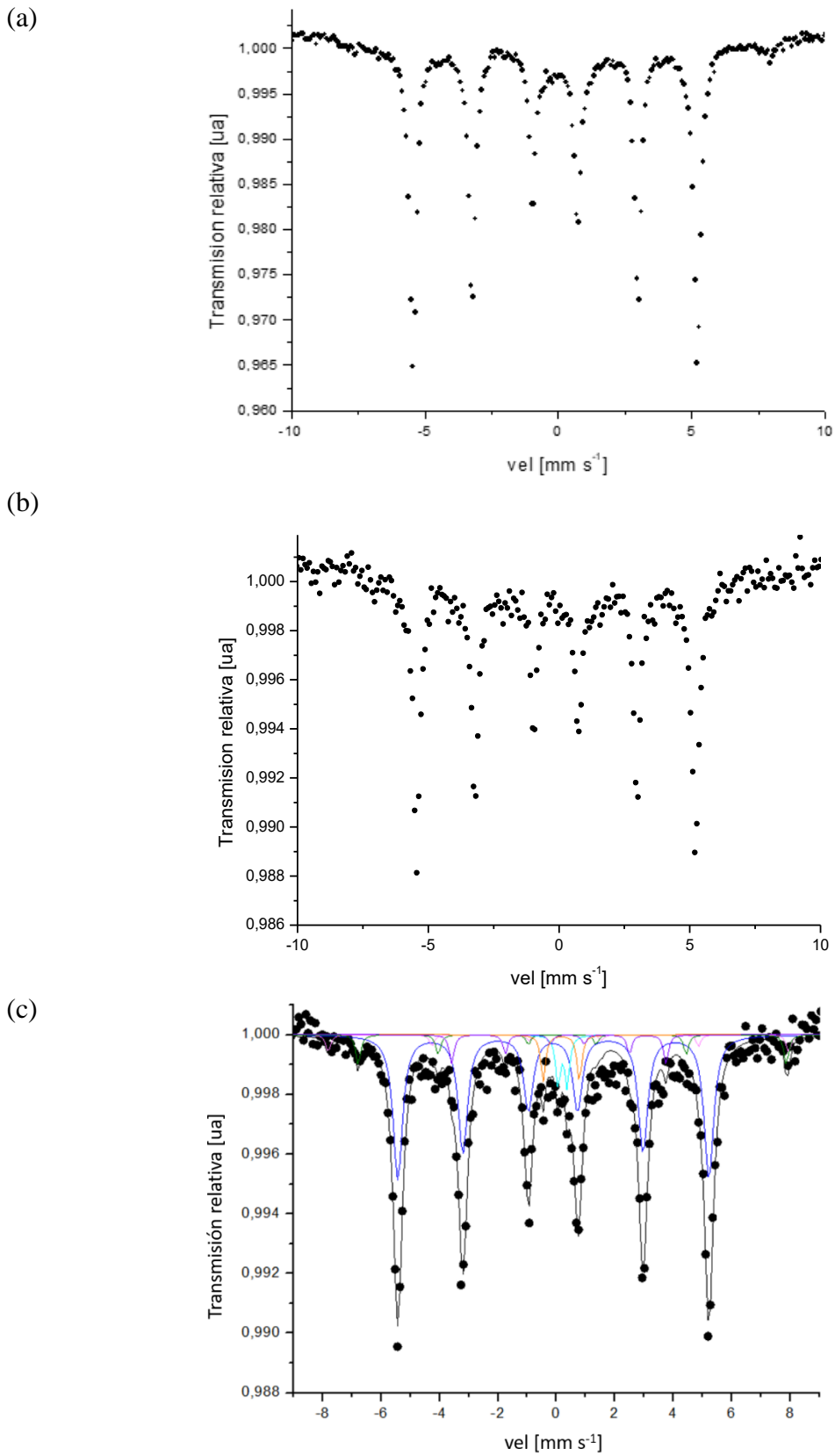


FIG. 2.8. Espectros Mössbauer. (a) Muestra (1) Polvo de nZVI. (b) Muestra (2) Suspensión sin activar. (c) Muestra (3) Suspensión activada durante 48 h. En la figura (c) los colores se corresponden con las fases según: azul: hierro metálico; magenta y verde: magnetita bulk; naranja: magnetita SPM; violeta: goethita; cian: lepidocrocita y/o ferrihidrita; rojo: wustita.

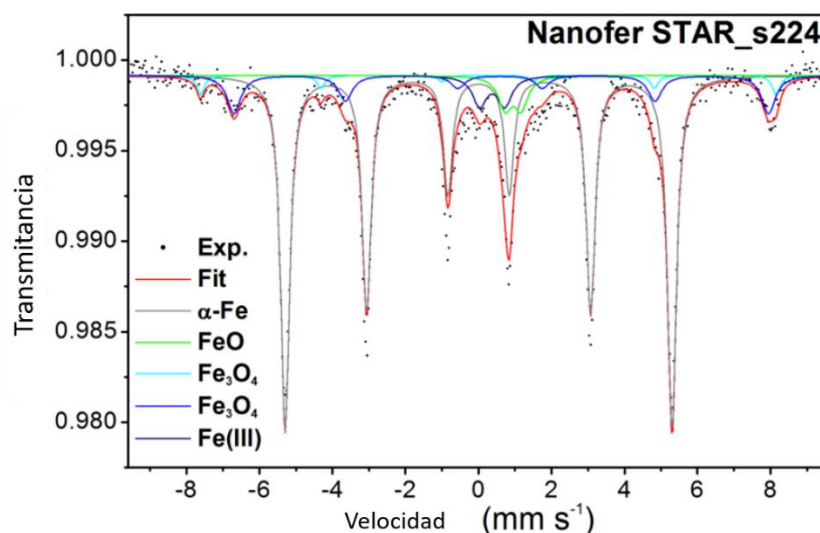


FIG. 2.9 Espectro obtenido por Mössbauer para las nZVI en polvo, obtenido por el fabricante [6].

2.4.2.5. Espectroscopía Raman

En las Figs. 2.10 y 2.11 se muestran los espectros obtenidos por espectroscopía Raman para las muestras (2) y (3), respectivamente. No se muestra el espectro de la muestra (1) dado que se buscó evaluar los cambios en la composición por la oxidación de las nZVI. Se adquirieron varios espectros por muestra, apuntando el láser del espectrómetro para evaluar distintos puntos de cada una. En cada caso, se compararon las distintas curvas obtenidas con espectros de referencia de óxidos de hierro [16]. Al haber obtenido más de un espectro por muestra, siendo estas claramente heterogéneas, la información que puede extraerse es más completa. Para tener una mejor definición de los espectros, en todos los casos se agregaron en color rojo las líneas correspondientes a las curvas suavizadas, obtenidas mediante herramientas de *Origin*.

La Fig. 2.10 contiene los espectros de la muestra (2). Como referencia, se incluyeron los espectros de magnetita y hematita por separado y uno correspondiente a la mezcla de ambas fases [16]. En la Fig. 2.9 (a) se observó un pico a 677 cm^{-1} correspondiente a la magnetita. En la Fig. 2.9 (b) se pudieron identificar los picos de la magnetita y la hematita (1314 cm^{-1}). En el gráfico 2.10 (c) se vio un doblete en el rango de $580\text{ a }750\text{ cm}^{-1}$ que se asemeja al de la mezcla de los óxidos de hierro, ya que el pico de la derecha es superior al de la izquierda (para la hematita ambos picos tienen una intensidad similar).

Analizando los espectros en conjunto, se vio que en la muestra (2) había magnetita (pico a 677 cm^{-1} en la Fig. 2.10 (a)), hematita (espectro de la Fig. 2.10 (b)), y zonas donde con la mezcla de estos óxidos. En el gráfico (c) se observaron picos que se corresponden con la lepidocrocita y, el pico alrededor de los 700 cm^{-1} , podría atribuirse a la magnetita debido a su alta intensidad. La presencia simultánea de distintos óxidos de hierro podría relacionarse con la oxidación de magnetita, ya sea por el contacto con el oxígeno y el agua al preparar la suspensión, o por efecto del láser (aun cuando el calentamiento sea mínimo) [17, 18]. Un mecanismo propuesto para este proceso involucra, en la primera etapa, la aparición de maghemita como fase intermedia metaestable. La oxidación se refleja en el espectro de la Fig. 2.10 (c) con el ensanchamiento y la pérdida de definición de la región que va entre los $400\text{ y }600\text{ cm}^{-1}$ [19].

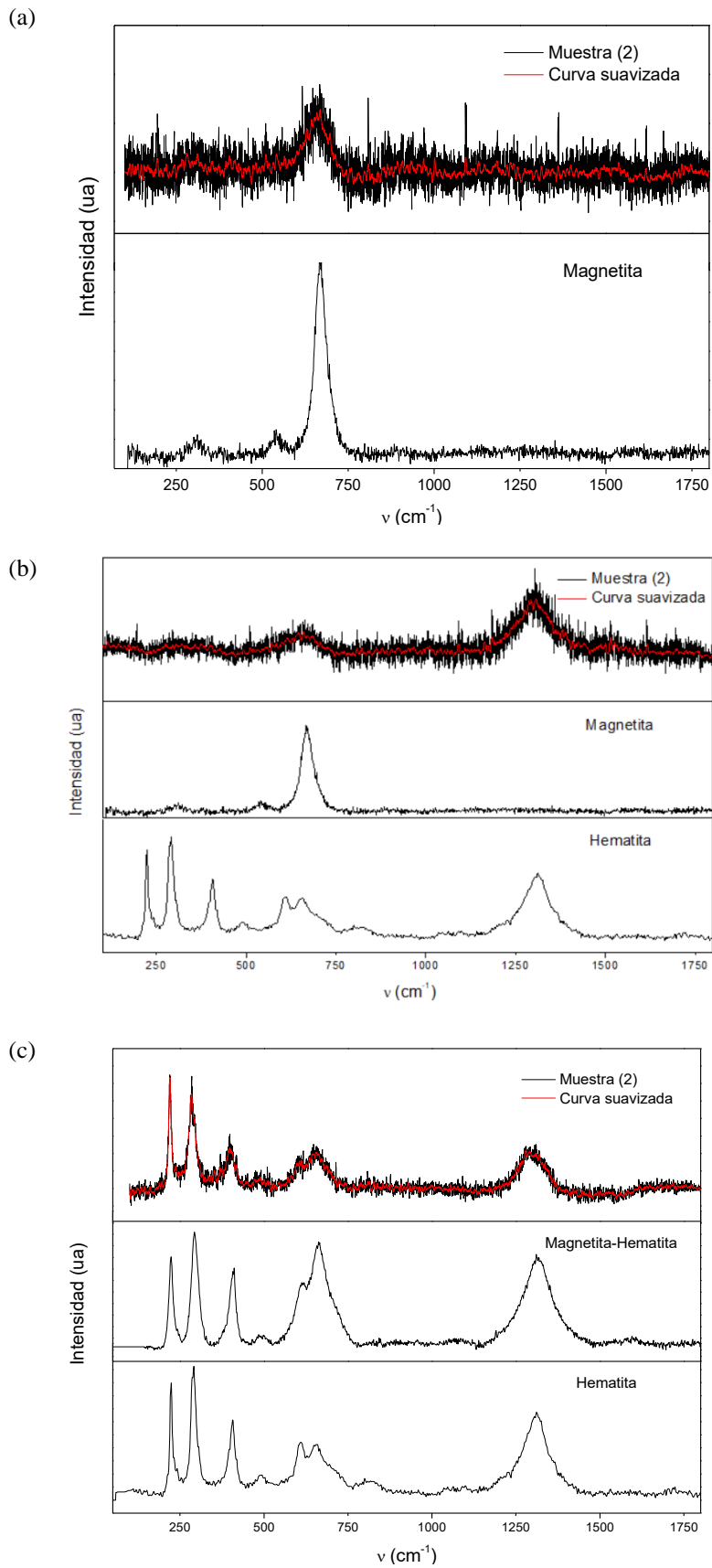


Fig. 2.10. Espectros Raman de la muestra (2) para las distintas mediciones. También se muestran los espectros de referencia de magnetita, hematita y de la mezcla hematita-magnetita [15]

En la Fig. 2.11 se muestran los espectros de la muestra (3), correspondiente a la suspensión activada durante 48 h junto a los patrones de referencia de magnetita, hematita y lepidocrocita [16].

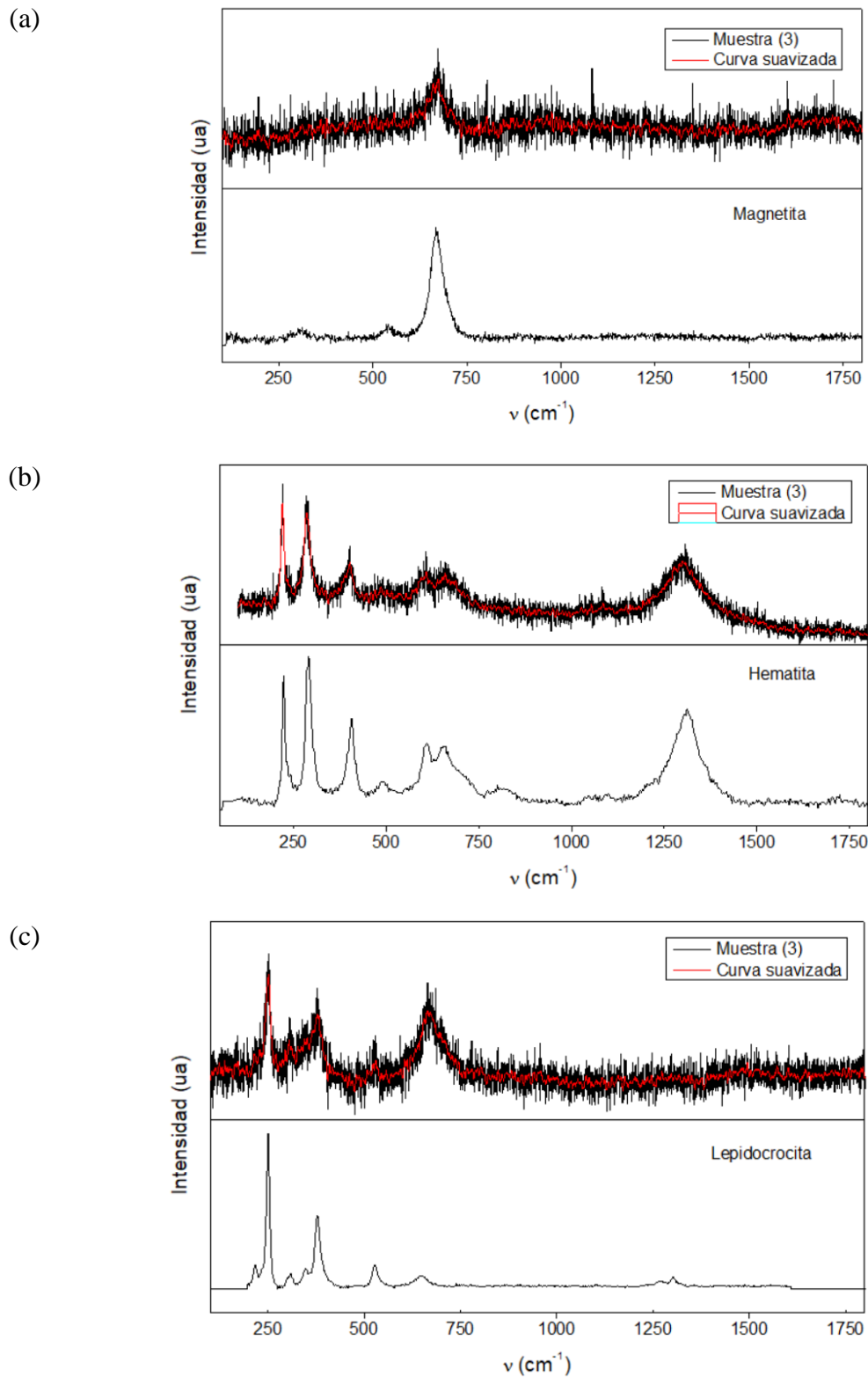


FIG. 2.11. Espectros Raman de la muestra (3) para las distintas mediciones. Se muestran los espectros de referencia de magnetita, hematita y lepidocrocita [16].

2.4.3. Análisis de la morfología

2.4.3.1. Microscopía electrónica de barrido

Las imágenes obtenidas por SEM para la muestra (1) aparecen en la Fig. 2.12, ambas obtenidas con el modo de electrones secundarios. La imagen (a) posee una magnificación de 2400× y la imagen (b), 10000×. Luego, en la Fig. 2.13 se muestra la imagen de la misma muestra, provista por el fabricante [6], obtenida por SEM operando con electrones secundarios. Si bien no informan la magnificación, se puede deducir que es menor a la de las imágenes obtenidas ya que presenta una mayor escala (500 μm, contra 40 μm y 5 μm). En todos los casos se observaron los aglomerados formados por las nZVI, en concordancia con el manual citado anteriormente [6].

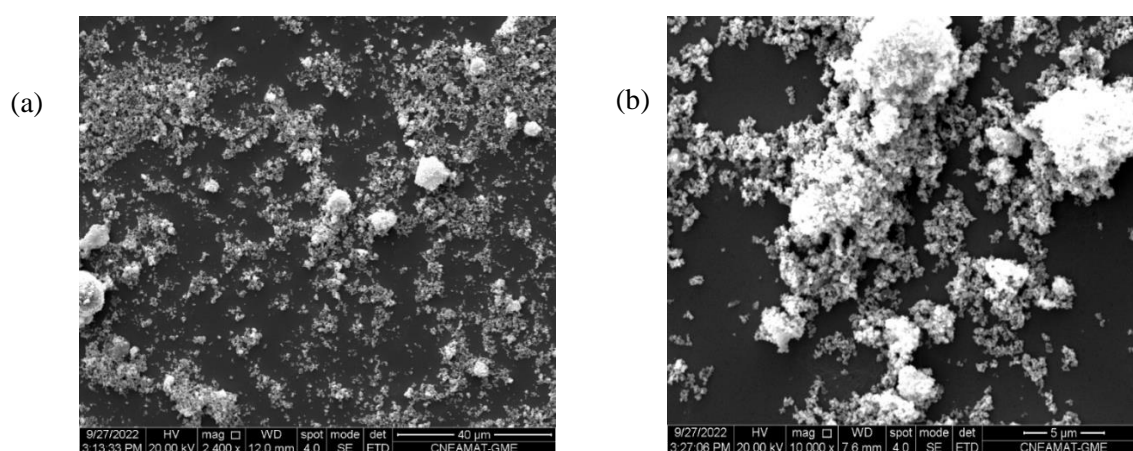


FIG. 2.12. Imágenes obtenidas por SEM para la muestra (1) de polvo de nZVI. (a) Modo de electrones secundarios, magnificación 2400×. (b) Modo de electrones secundarios, magnificación 10000×.

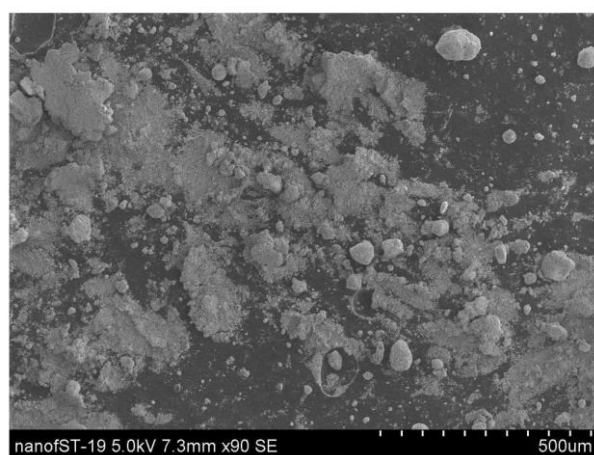


FIG. 2.13. Imagen obtenida por SEM con modo de electrones secundarios [6].

En la Fig. 2.14, se ve la imagen obtenida por SEM para la muestra (2) con modo de electrones secundarios y magnificación de 6000×. En esta se observó la persistencia de los aglomerados.

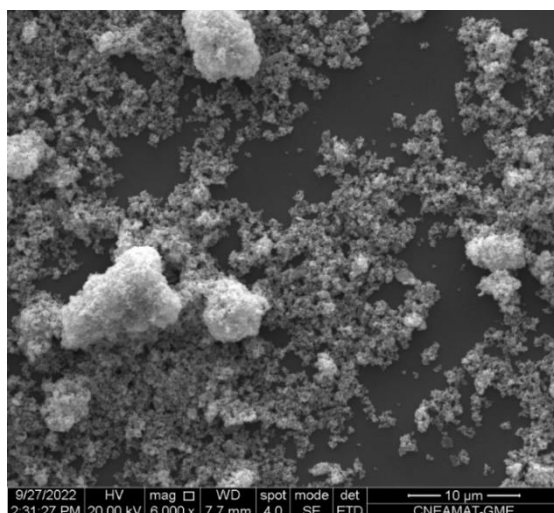


FIG. 2.14 Imagen obtenida por SEM en modo de electrones secundarios para la muestra (2), con una magnificación de 6000×.

En la imagen de la Fig. 2.15 se observa la muestra (3), también con aglomerados de nZVI luego de 48 h. La imagen se tomó con electrones retrodispersados y tiene una magnificación de 5000×. La ausencia de zonas brillantes sugiere que los elementos presentes tienen bajo número atómico, teniendo en cuenta además que los principales elementos que formaban la muestra son hierro, oxígeno e hidrógeno.

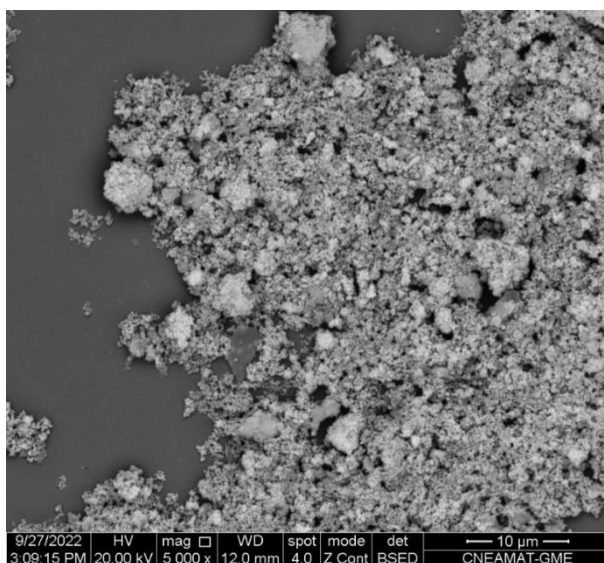


FIG. 2.15. Imagen obtenida por SEM con modo de electrones retrodispersados y magnificación de 5000× para la muestra (3).

2.4.3.2. Microscopía electrónica de transmisión

Las imágenes obtenidas por TEM para la muestra (1) permiten observar los aglomerados formados por las nZVI (Fig. 2.16). Se ven zonas oscuras que pueden corresponder a zonas con

mayor densidad de materia. En estas imágenes no fue posible identificar una nanopartícula individual para ver su estructura con más detalle.

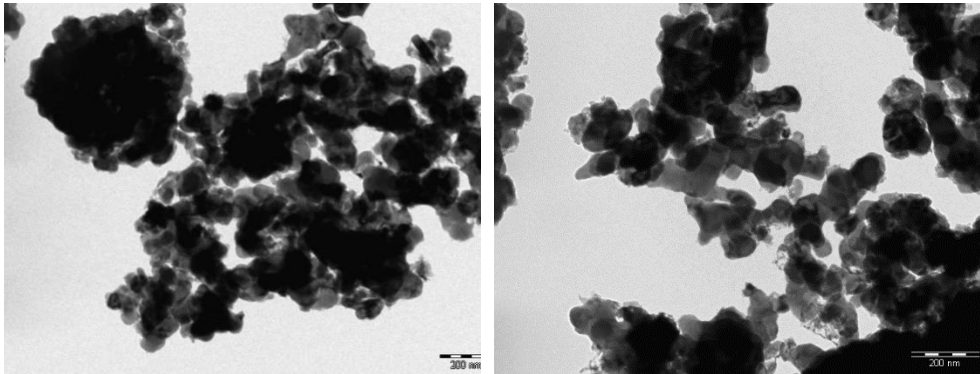


FIG. 2.16. Imágenes obtenidas por TEM para la muestra (1).

En la Fig. 2.17 pueden verse las imágenes obtenidas correspondientes a la muestra (2). Los aglomerados presentaron una coloración más clara que las nZVI en polvo, lo que sugiere que la densidad de nanopartículas era menor. Esto indicaría que se obtuvo una mejor dispersión de las nZVI, disminuyendo el tamaño de los *clusters*, considerando que tiene 2 minutos de homogeneización, a diferencia de la muestra (1) que era polvo tomado directamente del frasco.

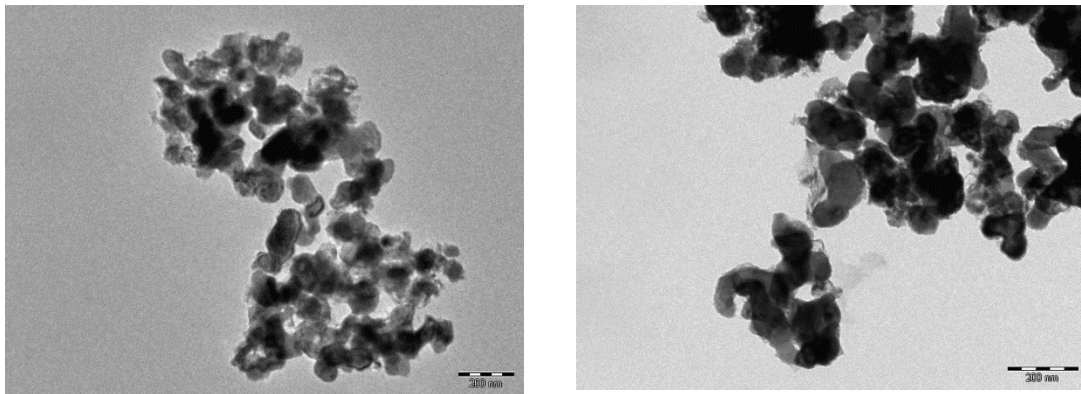


FIG. 2.17. Imágenes obtenidas por TEM para la muestra (2).

Las imágenes tomadas en el TEM para la muestra (3) se ven en la Fig. 2.18. Se observaron zonas más claras, lo que puede atribuirse a una disminución en la cantidad de nZVI en los aglomerados por la homogeneización adicional, y también a un menor contenido de Fe(0) en el núcleo, por la mayor oxidación. En la imagen (b) se distinguió una nanopartícula individual (señalada en color rojo), en la que se pudo ver la estructura *core-shell* especificada por el fabricante [6]: el núcleo oscuro de Fe(0), rodeado de una zona más clara correspondiente a los óxidos de hierro. En las imágenes (a) y (b) se observaron aglomerados y, en las zonas periféricas a estos, se encontraron estructuras aciculares que distinguen a esta muestra de las anteriores (en detalle en las imágenes (c), (d) y (e)). En la Fig. 2.19 se muestra la distribución normal de la longitud de las agujas obtenida con el tratamiento de las fotos con *ImageJ*, siguiendo el

procedimiento explicado en la sección 2.3.4. Los resultados indican que la longitud varió entre 60 nm y 190 nm, aproximadamente, con un promedio de 102 nm. Estas estructuras pueden corresponder a distintos oxihidróxidos de hierro como la goethita y la lepidocrocita [20].

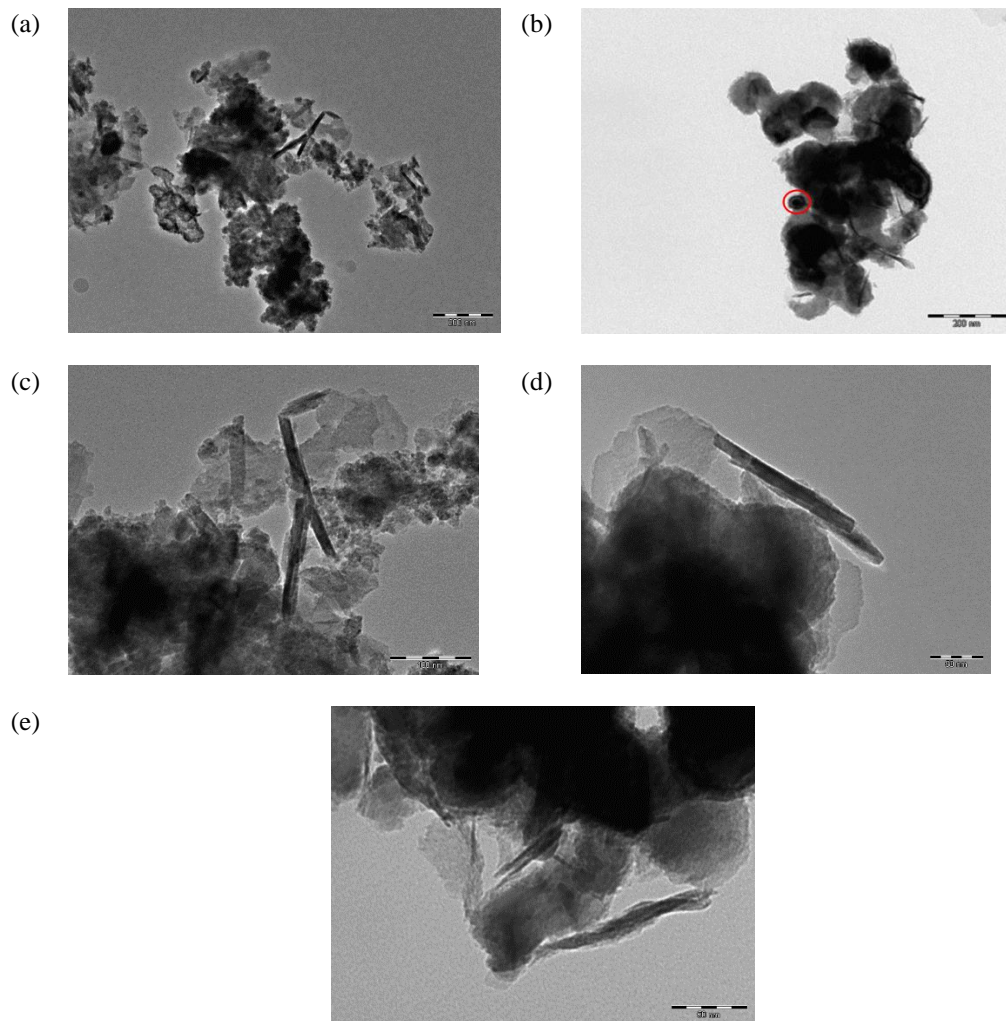


FIG. 2.18. Imágenes obtenidas por TEM para la muestra (3)

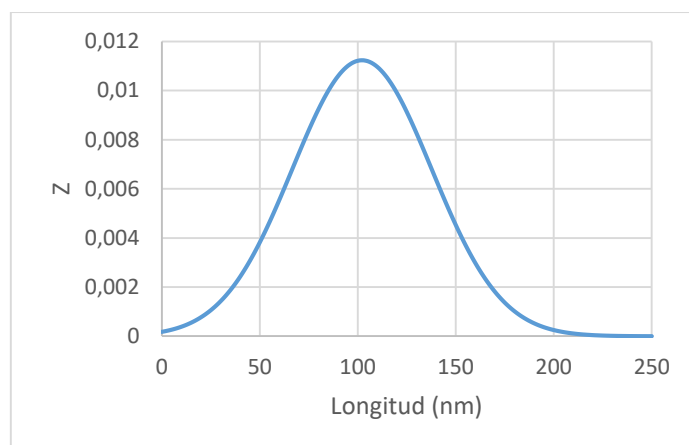


FIG. 2.19. Distribución normal de la longitud de estructuras aciculares encontradas en la muestra (3).

2.5. Discusión

2.5.1. Muestra (1): Polvo de nZVI

Se determinó un 41,1% de Fe(0) por desplazamiento de H₂, menor al valor especificado en la hoja técnica del producto. Esta discrepancia puede deberse a la oxidación del hierro ocasionada por el contacto con el aire. Aunque el polvo se almacena en el frasco original sellado con Parafilm[®], este cierre no es completamente hermético y, además, queda aire sobre la superficie de las nZVI remanentes.

Utilizando dicho resultado como referencia, se estimó una relación Fe(0)/Fe(total) del 49,1%. Dado que la magnetita es el componente más abundante después del Fe(0), se supuso que es el único óxido presente. Si se realiza el cálculo suponiendo la presencia de magnetita y wustita, el resultado no cambia apreciablemente.

El análisis de los resultados de la espectroscopía Mössbauer reveló la presencia predominante de hierro metálico, junto con magnetita y wustita, que corresponden a la capa superficial de óxidos. Estos compuestos se confirmaron con la información proporcionada por el fabricante en el espectro Mössbauer y el difractograma [6]. El contenido de Fe(0) no es comparable con el obtenido por desplazamiento de H₂ porque esta técnica da un porcentaje en masa calculado por estequiometría, mientras que por Mössbauer el resultado surge de los cálculos del área de los espectros y se expresa como abundancia relativa de fase respecto del hierro total [21].

En relación con la morfología, en las imágenes obtenidas tanto por SEM como por TEM se observaron los aglomerados característicos de la presentación del polvo, de acuerdo con el manual de preparación de suspensiones [6]. Además, en las imágenes obtenidas por TEM se observaron zonas muy oscuras atribuibles a una alta densidad de nZVI [3].

2.5.2. Muestra (2): Suspensión de nZVI sin activar

Se determine un 37,5% de Fe(0) mediante desplazamiento de H₂ y, mediante EDS, una relación Fe:O = 3,90. A partir del valor obtenido por desplazamiento de H₂ se estimó una relación Fe(0)/Fe(total) de 45,4%, suponiendo que todo el óxido presente es magnetita.

El análisis del difractograma confirmó la presencia de Fe(0) y sugirió la presencia de magnetita y maghemita, pero no se pudo determinar con certeza si estaban presentes ambas fases o solo una de ellas. En el estudio realizado por Liu y col. [19], se confirmó la coexistencia de estas fases en una muestra de nZVI envejecidas durante 24 horas utilizando técnicas de DRX y espectroscopía Raman. Además, los autores plantearon que estas fases son mayoritarias en la capa superficial de óxidos de las nZVI. Pullin y col. [3] también respaldan la existencia de estas fases en la superficie de las nZVI y, a través de un análisis con XPS, determinaron la presencia de ferrihidrita en la superficie, lo cual difiere de los resultados anteriores. Los autores atribuyen esta discrepancia al hecho de que la ferrihidrita es un compuesto metaestable que puede transformarse en otros hidróxidos de hierro. En un estudio realizado por Nagayama y Cohen [22] sobre la capa pasivante que se forma en las nZVI, llegaron a la conclusión de que la parte interna de la capa contiene magnetita y, la parte exterior está formada por maghemita. Por otro lado, según Kašlík y col. [5], la naturaleza de la capa pasivante que se forma por la exposición de las nZVI al agua depende de la presencia de oxígeno: un entorno anaeróbico lleva a la formación Fe(OH)₂ [23]; mientras que en el caso aeróbico la lepidocrocita es el producto principal [19].

En el espectro Mössbauer se observó que el Fe metálico continuó siendo la fase dominante en la muestra. Sin embargo, se notó que la capa externa se volvía más porosa, lo cual se asocia a la oxidación de los compuestos presentes en esa zona. Esto pudo ser resultado del contacto de las nZVI con el agua y el oxígeno del aire debido a la homogeneización. Este proceso puede provocar también la disrupción de la capa de óxidos pasivante, aumentando la superficie de contacto con el oxígeno y el agua, lo que lleva a una mejora en la reactividad de las nZVI [5]. En el trabajo de Kašlík y col. [5] se distinguen métodos químicos y físicos de activación de las nZVI. Dentro de los químicos, consideran la exposición de las nZVI al contacto con el agua que, por medio de la oxidación, elimina la capa superficial. En el conjunto de los métodos físicos se encuentra el ultrasonido, que provoca la fractura de la capa de óxidos por cavitación, pero no es aplicable a gran escala. El homogeneizador empleado en esta Tesis es otro método físico de activación ya que tiene un sistema de rotor-estator por el cual circula la suspensión someténdola a un gran esfuerzo de corte, rompiendo así los aglomerados [24].

Mediante el uso de espectroscopía Raman se confirmó la presencia de magnetita, hematita y zonas de mezcla de estos óxidos, lo cual concuerda con estudios previamente mencionados [3, 19, 22]. La identificación de la magnetita en el espectro Raman coincide con los resultados obtenidos por difracción de rayos X. La presencia de hematita es consistente, ya que se forma a partir de la oxidación de la magnetita que inicialmente se encuentra en el polvo de nZVI, pudiendo formarse también por la oxidación debido al calentamiento del laser durante la medición. La oxidación explicaría también la presencia de maghemita en el difractograma, ya que es un compuesto intermedio del proceso [20].

En cuanto a las características morfológicas, tanto por SEM como por TEM se observaron aglomerados. En las imágenes obtenidas por TEM se observó que los *clusters* son más claros en comparación con las imágenes de la muestra (1). Esto podría atribuirse a la disminución de la densidad de nZVI por el efecto de dispersión causado por el homogeneizador y, por otro lado, a la disminución del contenido del Fe(0) en los núcleos debido a la oxidación.

2.5.3. Muestra (3): Suspensión de nZVI activadas durante 48 h

Se determinó un porcentaje de Fe(0) de 16,4% por desplazamiento de H₂ y, mediante EDS, una relación Fe:O = 0,98. A partir del porcentaje de Fe(0) se estimó una relación Fe(0)/Fe(total) de 21,3%, suponiendo que los óxidos presentes consisten únicamente en magnetita.

El análisis del difractograma confirmó la existencia de Fe(0) y sugirió la presencia de magnetita y maghemita, sin embargo, al igual que con la muestra (2), no se pudo determinar si estaban presentes ambas fases o solo una de ellas. Liu y col. [19] también encontraron estas fases mediante DRX, junto con lepidocrocita, en nZVI envejecidas durante 48 h.

Los resultados obtenidos por espectroscopía Mössbauer proporcionaron evidencia de la presencia predominante de hierro metálico, lo cual concuerda con los resultados obtenidos mediante DRX. En esta muestra se observó una relajación en el espectro, lo cual sugiere que la capa de óxidos presenta una mayor porosidad. Además, se confirmó la presencia de magnetita, y se planteó la existencia de otros oxihidróxidos como goethita, lepidocrocita y/o ferrihidrita, pero no fue posible identificarlos con precisión. Al igual que en la muestra (1) y (2), las cantidades de Fe(0) obtenidas no son comparables a las determinadas por desplazamiento de H₂.

Mediante espectroscopía Raman se encontró hematita, magnetita y lepidocrocita. La lepidocrocita fue encontrada con esta misma técnica por Liu y col. [19] quienes compararon el envejecimiento de las nZVI en condiciones óxicas y anóxicas. Sus resultados sugieren que la corrosión de nZVI en agua saturada en oxígeno favorece la formación de oxihidróxidos de hierro en lugar de óxidos de hierro, lo cual fue observado en esta Tesis.

Con respecto a la morfología, por SEM se observaron los aglomerados característicos. En las imágenes obtenidas por TEM se observó que los *clusters* se habían aclarado, lo que puede atribuirse a una mayor dispersión y a la disminución del contenido de Fe(0) debido a su oxidación. Además, en esta muestra se encontraron estructuras aciculares que no se presentaron en las muestras previas. Se postuló que estas estructuras se corresponden con alguno de los oxihidróxidos propuestos a partir de las técnicas anteriores.

En resumen, en esta muestra se pudo constatar la existencia de magnetita, hematita y lepidocrocita. La identificación de magnetita se planteó inicialmente a partir del difractograma y se corroboró con el espectro Mössbauer. Luego, por espectroscopías Raman, se detectó hematita (producto final de la oxidación de la magnetita) y lepidocrocita, fase encontrada también por otros autores en estudios similares [3, 19].

Por otro lado, no puede descartarse la presencia de maghemita y ferrihidrita. La maghemita es un producto intermedio en el proceso de oxidación de la magnetita a hematita (encontrada en el espectro Raman). Por su parte, la ferrihidrita puede formarse por la oxidación del hierro en agua. Sin embargo, se descarta que constituyan las estructuras aciculares vistas en las imágenes obtenidas por TEM debido a que su grado de cristalinidad es más bajo que el de los otros óxidos de hierro y se presentan como esferas de entre 1 a 3 nm [25, 26]. Es posible que dichas estructuras correspondan a lepidocrocita o goethita, ya que ambos compuestos pueden presentar una estructura cristalina acicular [27, 28]. Aunque la lepidocrocita se muestra en el espectro Raman, no se puede descartar la presencia de goethita porque esta es un precursor de la primera [20, 29].

Para determinar si la goethita se encuentra en la muestra se necesitaría emplear un conjunto de técnicas adicionales, como las usadas por Liu y col. [2]. Los autores estudiaron la formación de lepidocrocita debido a la oxidación de nZVI en agua saturada en oxígeno, analizando los productos de corrosión en muestras de 0, 12, 48 y 72 h. En la caracterización de las estructuras cristalinas encontradas emplearon una serie de técnicas: SEM con corrección de la aberración esférica integrada con difracción de electrones de área selecta (SAED, por sus siglas en inglés: *Selected Area Electron Diffraction*), espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS), DRX, espectroscopía Raman y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS). Los difractogramas que obtuvieron a las 72 h fueron similares a los de las 48 h de oxidación, por lo que sugieren que las nZVI se oxidan completamente luego de 48 h en agua. Para identificar la fase cristalina de oxihidróxidos que se encontraba en la superficie, estudiaron la fina estructura de una aguja individual con SEM de alta resolución. Con la imagen obtenida, pudieron determinar las distancias interplanares que asociaron con los planos (120) y (031) de la estructura ortorrómbica de la lepidocrocita, luego confirmada con DRX. Con esto, probaron que la mayoría de los productos de corrosión son oxihidróxidos, principalmente lepidocrocita.

2.5.4. Comparación entre las muestras (1), (2) y (3)

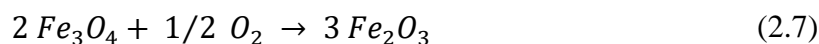
El porcentaje de Fe(0) obtenido mediante desplazamiento de H₂ disminuyó desde la muestra (1) hasta la muestra (3), pasando de 41,1% a 16,4%. Esta disminución es consistente con las relaciones Fe:O que van desde 5,49 para la muestra (1) hasta 0,98 para la muestra (3), aumentando el contenido de oxígeno en las muestras. La reducción del porcentaje de Fe(0) se puede atribuir a la oxidación del hierro debido al contacto con el oxígeno y el agua al preparar la suspensión, y a la corrosión continua durante la activación. Así, resulta coherente que ambos parámetros sean mínimos en la muestra (3), después de 48 horas, dado al mayor tiempo de reacción. Los valores sugeridos por Mössbauer para el contenido de Fe(0)/Fe(total) siguen la misma tendencia (disminuyendo de la muestra (1) a la (3)), pero difiere en gran medida de los valores obtenidos a partir de las determinaciones por desplazamiento de H₂. Esto puede atribuirse a las diferencias en las determinaciones del contenido de Fe(0) entre las técnicas, como se mencionó en la sección 2.5.1. El contenido de Fe(0) no es comparable con el obtenido por desplazamiento de H₂ porque esta técnica da un porcentaje en masa calculado por estequiometría, mientras que por Mössbauer el resultado surge de los cálculos del área de los espectros y se expresa como abundancia relativa de fase respecto del hierro total [21].

La oxidación del hierro puede darse por un conjunto de reacciones que involucran, principalmente, las reacciones de las diversas especies de hierro con O₂ y H₂O como se describe en las ecuaciones 2.5 a 2.17 [1] [30]. El proceso involucraría la precipitación de óxido ferroso (FeO) según la Ec. 2.5:

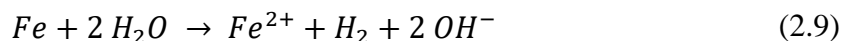
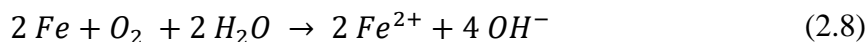


El óxido ferroso (wustita, en su forma mineral), es precursor de otros óxidos de hierro, como la magnetita (Ec. 2.6). Este compuesto, a su vez, se oxida formando óxido férrico (Ec. 2.7) que, según su estructura cristalina, puede ser maghemita o hematita.

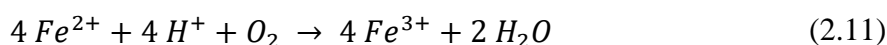




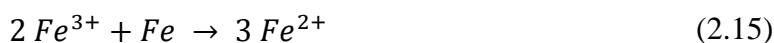
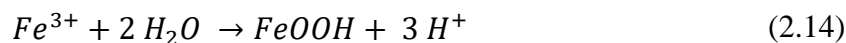
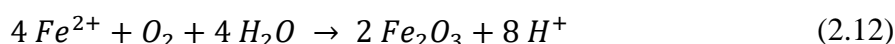
Por otro lado, la oxidación del Fe(0) puede producir iones Fe^{2+} en la superficie, según las Ecs. 2.8 y 2.9.



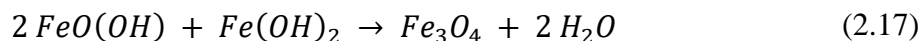
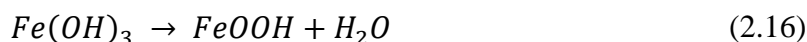
El Fe^{2+} puede formar hidróxidos (Ec. 2.10) o puede continuar oxidándose a Fe^{3+} (Ec. 2.11).



Luego, el Fe^{3+} puede precipitar como un óxido (Ec. 2.12), reaccionar con OH^- y H_2O para formar el hidróxido u oxihidróxidos (Ec. 2.13 y 2.14, respectivamente) y, también, volver a oxidarse al Fe(0), formando Fe^{2+} (Ec. 2.15).



Otro mecanismo de formación del FeOOH es por la deshidratación del hidróxido férrico (Ec. 2.16), aunque en este caso es poco probable dado que las nZVI se encuentran en medio acuoso. Este compuesto podría combinarse con $Fe(OH)_2$ para obtener Fe_3O_4 (Ec.2.17).



El conjunto de reacciones explica la formación de los productos de oxidación encontrados en las muestras a partir del análisis de los resultados de las distintas técnicas utilizadas, que se describen a continuación.

Para la muestra (1), el difractograma provisto por el fabricante [6] indica que el polvo de nZVI está compuesto por tres fases: α -Fe, magnetita y wustita. En los difractogramas de las muestras (2) y (3) se identifica la fase α -Fe pero no se puede discriminar entre sí los picos restantes para determinar si corresponden a magnetita o maghemita. Como se mencionó en la sección 3.2.3, no se realizó una cuantificación a partir de los difractogramas de las muestras (2) y (3), porque para esto deben emplearse métodos específicos que no se usaron en esta Tesis.

En el gráfico de la Fig. 2.20 se observan los difractogramas superpuestos de las muestras (2) y (3) con el fondo corregido y las curvas levemente suavizadas. Con esto se buscó disminuir el ruido y determinar cada ancho del pico a la altura media (FWHM, por sus siglas en inglés, *Full Width at Half Maximum*). En la Tabla 2.6 se muestran los valores de FWHM para los picos de cada muestra y la variación relativa del ancho de los picos de la muestra (3) respecto de la (2). Se ve que sólo hay una diferencia significativa en el pico #1, lo cual era esperable porque los otros tres se corresponden con la fase de α -Fe, común a todas las muestras.

El ancho del pico depende de dos factores. En primer lugar, existen factores instrumentales y operativos que incluyen el tamaño de la muestra irradiada, la penetración del haz de rayos X en la muestra, la apertura de las rejillas utilizadas en la medición y la monocromaticidad del haz, entre otros. En segundo lugar, el ancho está también relacionado con la microestructura de la muestra, ya que puede ampliarse debido a la reducción del tamaño de los cristales. Además, el arreglo de los cristales también influye, porque el pico tiende a ensancharse cuando los cristales están dispuestos de manera aleatoria.

Entonces, las pequeñas variaciones en los picos correspondientes a la fase α -Fe pueden atribuirse a los factores instrumentales. Por otro lado, la variación apreciable en el pico #1 podría deberse a cambios en la fase cristalina que representa. Suponiendo que la fase original es magnetita ya que es el compuesto de hierro menos oxidado, puede oxidarse a hematita al estar en contacto con el agua durante 48 h. Siendo la maghemita un intermediario metaestable en la reacción, la estructura cristalina sufre modificaciones que explicarían el ensanchamiento de ese pico [31]. Aun así, con esta técnica no puede determinarse de cuál de las fases cristalinas se trata ya que los picos distinguidos no son suficientes para comparar con los patrones de referencia. Esta misma dificultad es encontrada en el trabajo de Liu y col. [19], donde resaltan que los patrones de magnetita y maghemita no pueden distinguirse entre sí. La magnetita existe en una estructura donde el Fe^{2+} está en un entorno octaédrico con el oxígeno junto con una mitad del Fe^{3+} . La otra mitad del Fe^{3+} está en un entorno tetraédrico con el oxígeno. Si la oxidación de Fe^{2+} a Fe^{3+} se da sin cambio en la estructura cristalina, resulta en la maghemita [32]. En presencia de oxígeno, la magnetita puede sufrir una oxidación topotáctica para producir maghemita. En este tipo de transformaciones, la red cristalina del producto presenta una o varias relaciones de orientación cristalográficamente equivalentes a las de la red cristalina de la fase madre [33].

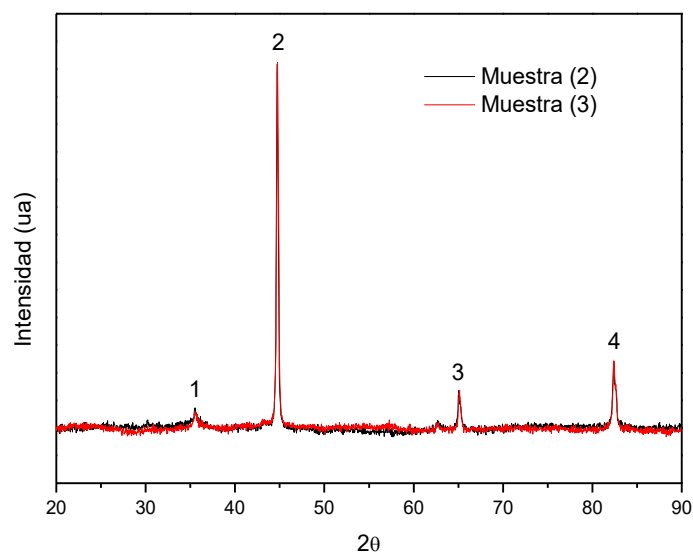


FIG. 2.20. Difractogramas de las muestras (2) y (3) superpuestos, curvas suavizadas con fondo corregido.

TABLA 2.6. FWHM DE LOS PICOS CORRESPONDIENTES A LAS MUESTRAS (2) Y (3)

#pico	FWHM		VR%
	Muestra (2)	Muestra (3)	
1	0,398	0,550	37,98
2	0,267	0,275	2,994
3	0,342	0,344	0,682
4	0,447	0,438	2,076

Con los resultados obtenidos por espectroscopía Mössbauer y Raman se pudo complementar el análisis de los difractogramas y determinar qué fases se encuentran en cada muestra. Del análisis de los espectros Mössbauer, se pudo concluir que el Fe metálico es la fase predominante en las tres muestras. Para la muestra (1) se han identificado las mismas fases que las indicadas por el fabricante: Fe(0), wustita y magnetita [6].

En las muestras (2) y (3) se advierte una mayor presencia de óxidos en la superficie de las nZVI. Este efecto se intensifica para la suspensión activada durante 48 h, lo que se atribuye al mayor tiempo de reacción. Para esta muestra se propuso un conjunto de oxihidróxidos que podrían estar presentes: goethita, lepidocrocita y/o ferrihidrita.

De los espectros Raman, para la muestra (2) se ha confirmado la presencia de hematita, magnetita y maghemita. En cuanto a la muestra (3), se han identificado las fases de hematita y lepidocrocita. Esta última fue sugerida a partir del espectro Mössbauer, junto con la goethita y la ferrihidrita. Aunque no se observó en los espectros Raman, no se puede descartar la presencia de ferrihidrita, ya que es posible que la muestra haya sufrido alteraciones y se haya oxidado, formándose hematita, debido a la energía transmitida por el láser durante el tiempo de medición [12, 19].

En las imágenes obtenidas por SEM y TEM, se identifican los aglomerados de nZVI mencionados en el manual de preparación de suspensiones [6]. Se observa que los aglomerados

se aclaran desde la muestra (1) a la (3), lo que se puede deberse a una mejor dispersión, dado el mayor tiempo de homogeneización, y también a la disminución de Fe(0) en el núcleo de las nZVI por su oxidación, como sugieren Pullin y col. [3]. Estos autores estudiaron el envejecimiento de nZVI en un período de 16 semanas y muestran imágenes obtenidas por TEM para 0 y 2 h, 1 y 3 días y 1, 2, 4, 8 y 16 semanas. En dichas imágenes se observa que los aglomerados también se fueron aclarando con el transcurso del tiempo, hasta incluso perder la estructura de *core-shell*, ya que aumenta el espesor de la capa de óxidos a medida que se consume el núcleo de Fe(0). En la Fig. 2.21 se muestran, a modo de comparación, las imágenes de ambos trabajos.

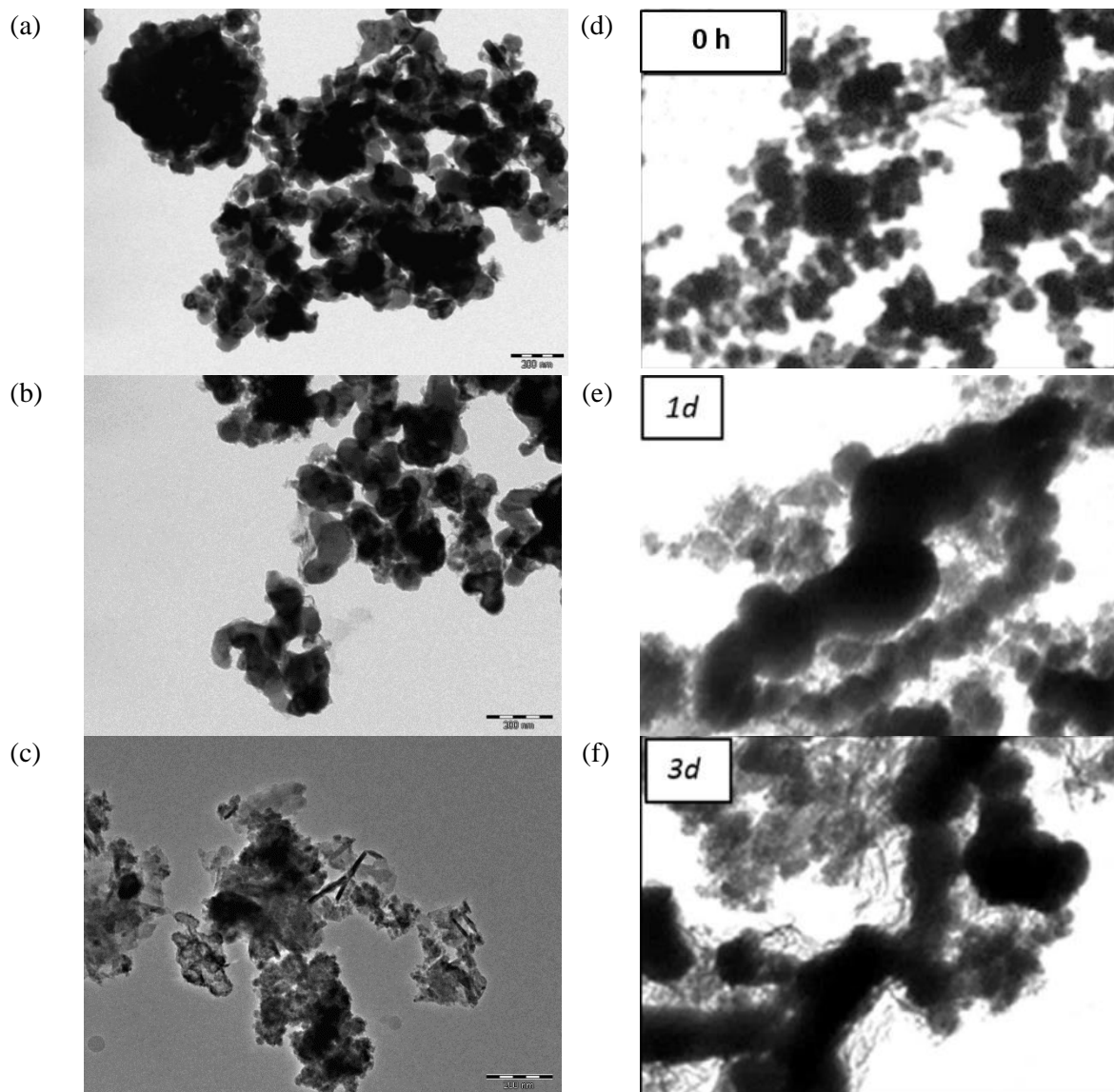


FIG. 2.21. (a), (b) y (c). Imágenes obtenidas por TEM para las muestras (1), (2) y (3), respectivamente. (d), (e) y (f). Imágenes tomadas por TEM para nZVI envejecidas durante 0, 24 y 72 h [3].

Sobre el crecimiento de la capa de óxidos, Greenlee y col. [34] estudiaron la cinética de oxidación de las nZVI en agua saturada en oxígeno. Los autores encontraron que, inicialmente,

el crecimiento de la capa se da de manera exponencial y el proceso está controlado por la migración de H₂O y O₂ hacia la superficie. Esto está seguido por una zona de crecimiento logarítmico, que sugiere que la reacción está limitada por el movimiento de los cationes de hierro y aniones O²⁻ a través de la superficie. También concluyeron que, en un medio acuoso con OD, el principal producto de oxidación es la lepidocrocita, coincidiendo con lo observado por Liu y col. [2]. En cuanto a las dimensiones de la capa pasivante, de acuerdo con Kašlík y col. [120], el espesor se encuentra en el rango de entre 2-5 nm cuando se genera de manera controlada mientras que, la capa creada espontáneamente por oxidación llega hasta los 25 nm.

Las imágenes obtenidas por TEM para la muestra (3) se destacan por la presencia de las estructuras aciculares que corresponderían con un óxido u oxihidróxido particular. Como se mencionó antes, dichas estructuras pueden corresponderse con la goethita o la lepidocrocita.

En la Tabla 2.7 se sintetizan los productos de corrosión de hierro encontrados en cada una de las muestras y las reacciones de formación de cada uno de ellos. La excepción es la formación de ferrihidrita que no tiene ninguna reacción puntual asociada. Esto se debe a que es un compuesto intermedio que se transforma a óxidos más estables y con mejor estructura cristalina, y su composición es variable respecto al OH⁻ y H₂O [20].

La formación de la goethita y lepidocrocita se asocia a las mismas reacciones (2.14) y (2.16). Esto se debe a que ambos compuestos tienen la misma fórmula química (FeOOH) pero difieren en su estructura, siendo la goethita precursora de la lepidocrocita. Si bien ambas tienen una estructura cristalina ortorrómbica, la goethita tiene un empaquetamiento *hcp* mientras que el de la lepidocrocita es *ccp*.

Un caso análogo es el de la maghemita y magnetita, cuya formación corresponde a las reacciones (2.6) y (2.17), siendo la maghemita precursora de la hematita. Ambos compuestos comparten la fórmula química, Fe₂O₃, pero la maghemita puede presentar una estructura cristalina cúbica o tetragonal, mientras que la hematita presenta un sistema cristalográfico hexagonal [19].

TABLA 2.7. PRODUCTOS DE CORROSIÓN DEL HIERRO ENCONTRADOS HALLADOS EN LAS MUESTRAS CON LAS REACCIONES QUÍMICAS DE FORMACIÓN ASOCIADAS

Muestra	Productos de oxidación	Reacción química de formación
(1) Polvo de nZVI	Magnetita	Fe ₃ O ₄ (2.6); (2.17)
	Wustita	FeO (2.5)
(2) Suspensión de nZVI sin activar	Hematita	α-Fe ₂ O ₃ (2.7)
	Maghemita	γ-Fe ₂ O ₃ (2.7)
	Magnetita	Fe ₃ O ₄ (2.6); (2.17)
(3) Suspensión de nZVI activada durante 48 h	Ferrihidrita	Fe ₅ HO ₈ .4H ₂ O -
	Goethita	α-FeOOH (2.14); (2.16)
	Hematita	α-Fe ₂ O ₃ (2.7)
	Lepidocrocita	γ-FeOOH (2.14); (2.16)
	Maghemita	γ-Fe ₂ O ₃ (2.7)
	Magnetita	Fe ₃ O ₄ (2.6); (2.17)

2.6. Conclusiones

Se ha podido caracterizar el envejecimiento de las nZVI-NTSAR asociado al proceso de activación mediante el análisis de su composición y morfología. Durante este proceso, disminuye el contenido de Fe(0) debido su oxidación por el contacto con oxígeno y agua, proceso durante el cual se generan iones ferrosos y férricos que dan lugar a óxidos y oxihidróxidos de hierro. En cuanto a la morfología, los aglomerados que caracterizan la presentación de este producto persisten durante todo el proceso y la disminución paulatina del contenido de Fe(0) en los núcleos se identificó por el aclaramiento de las imágenes.

En la muestra (1), constituida por nZVI en polvo, se observó que el componente mayoritario es Fe(0), seguido por la presencia de magnetita y wustita. La presencia de estas se detectó el difractograma y en el espectro obtenido por espectroscopía Mössbauer.

En la muestra (2), correspondiente a la suspensión sin activar, se encontró que el compuesto mayoritario fue Fe(0), identificado por espectroscopía Mössbauer y DRX. Sin bien, por DRX no se pudo determinar con certeza la presencia de magnetita o maghemita, el análisis por Raman permitió identificar la presencia de magnetita y hematita. Se sugirió que la maghemita también podría estar presente debido a que actúa como un intermediario en el proceso de oxidación de la magnetita a hematita, ambos compuestos presentes en la muestra.

En la muestra (3), correspondiente a la suspensión luego de 48 h, se encontró un mayor porcentaje de óxidos. No pudo determinarse su naturaleza mediante DRX, pero esta técnica evidenció un cambio en la estructura cristalina. Por espectroscopía Mössbauer y Raman se obtuvo una mejor aproximación a la composición, que fue complementada con resultados de la bibliografía. Del análisis de los resultados de dichos espectros se confirmó la presencia que magnetita, hematita y lepidocrocita y se sugirió la existencia de maghemita, ferrihidrita y goethita. La presencia de estos compuestos no puede descartarse porque son precursores o intermediarios de los primeros.

La menor eficiencia de remoción de las nZVI sin activar se puede explicar por la presencia de óxidos en su capa superficial y su baja porosidad. Estas condiciones dificultan el transporte de electrones desde el núcleo hacia la superficie de la nanopartícula, lo cual impide la reducción de los contaminantes. Además, si las nZVI se mantienen en contacto con el agua durante un tiempo excesivo, se produce la oxidación total del hierro, lo que resulta en la falta de disponibilidad de Fe(0) para la reducción.

2.7. Referencias

- [1] X.-q. Li, D. Elliott y W.-x. Zhang, «Zero-valent iron nanoparticles for abatement of environmental pollutants: materials and engineering aspects,» *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, vol. 31, pp. 111-122, 2006.
- [2] A. Liu, J. Liu, B. Pan y W.-x. Zhang, «Formation of lepidocrocite from oxidation of nanoscale zero-valent iron (nZVI) in oxygenated water,» *RSC Advances*, vol. 4, pp. 57377-57382, 2014.

- [3] H. Pullin, R. Springell, S. Parry y T. Scott, «The effect of aqueous corrosion on the structure and reactivity of zero-valent iron nanoparticles,» *Chemical Engineering Journal*, vol. 308, pp. 568-577, 2016.
- [4] J. Semerad, N. I. Navarro Pacheco, A. Grasserova, P. Prochazkova, M. Pivokonsky, L. Pivokonska y T. Cajthaml, «In vitro study of the toxicity mechanism nanoscale zero-valent iron (nZVI) and released iron ions using earthworm cells,» *Nanomaterials*, vol. 10, n° 2189, 2020.
- [5] J. Kašlík, J. Kolařík, J. Filip, I. Medřík, O. Tomanec, M. Petr, O. Malina, R. Zbořil y P. Tratnyek, «Nanoarchitecture of advanced core-shell zero-valent iron particles with controlled reactivity for contaminant removal,» *Chemical Engineering Journal*, 2018.
- [6] Nano Iron s.r.o., *Manual for preparation of an aqueous suspension from dry stabilized iron powder NANOFER STAR*, Rajhrad.
- [7] P. Tratnyek, V. Sarathy, J. Nurmi, D. Baer, J. Amonette, C. Chun y R. Penn, «Aging of iron nanoparticles in water: effects on structure and reactivity,» de *International Environmental Nanotechnology Conference - Applications and Implications*, Chicago, 2009.
- [8] Y. Xie y D. Cwiertny, «Influence of anionic cosolutes and pH on nanoscale zerovalent iron longevity: time scales and mechanisms of reactivity loss toward 1,1,1,2-tetrachloroethane and Cr(VI),» *Environmental Science & Technology*, vol. 46, pp. 8365-8373, 2012.
- [9] NANO IRON s.r.o., *nZVI Tester - The measurement of nZVI content in a product*, Rajhrad.
- [10] C. Scheneider, W. Rasband y K. Eliceiri, «NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis,» *Nature Methods*, pp. 671-675, 2012.
- [11] Organización Mundial de la Salud, «Guías para la calidad del agua de consumo humano,» Ginebra, 2018.
- [12] R. F. Egerton, *Physical principles of electron microscopy*, Springer, 2006.
- [13] N. Montesinos, «Estudios cinéticos y mecanísticos de procesos fotoquímicos para el tratamiento de contaminantes en solución acuosa y fase gaseosa,» 2014.
- [14] E. Murad, «The characterization of soils, clays, and clay firing products.,» *Hyperfine Interactions*, vol. 111, pp. 251-259, 1998.
- [15] I. Sciscenko, V. Luca, C. P. Ramos, T. Scott, V. N. Montesinos y N. Quici, «Immobilization of nanoscale zerovalent iron in hierarchically channelled polyacrylonitrile for Cr(VI) remediation in wastewater,» *Journal of Water Process Engineering*, vol. 39, 2021.

- [16] T. Ambruster y R. M. Danisi, Highlights in mineralogical crystallography, De Gruyter, 2015.
- [17] O. Shebanova y P. Lazor, «Raman study of magnetite (Fe₃O₄): laser-induced thermal effects and oxidation,» *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 34, pp. 845-852, 2003.
- [18] L. Mazzeti y P. Thistlethwaite, «Raman spectra and thermal transformations of ferrihydrite and schwertmannite,» *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 33, pp. 104-111, 2002.
- [19] A. Liu, J. Liu, J. Han y W.-x. Zhang, «Evolution of nanoscale zero-valent iron (nZVI) in water: Microscopic and spectroscopic evidence on the formation of nano- and micro-structured iron oxides,» *Journal of Hazardous Materials*, vol. 322, pp. 129-135, 2017.
- [20] R. Cornell y U. Schwertmann, The Iron Oxides - Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses, Wiley, 2006.
- [21] J. Crespi, *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*, 2016.
- [22] M.-i. Nagayama y M. Cohen, «The anodic oxidation of iron in a neutral solution: The nature and composition of the passive film,» *Journal of the electrochemical society*, vol. 109, nº 9, pp. 781-790, 1962.
- [23] J. Filip, F. Karlický, Z. Marušák, P. Lazar, M. Cerník, M. Otyepka y R. Zboril, «Anaerobic reaction of nanoscale zerovalent iron with water: mechanism and kinetics,» *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 118, pp. 13817-13825, 2014.
- [24] Pro Scientific, *Bio-Gen PRO200 / PRO250 Homogenizer Operating Manual*, Connecticut.
- [25] R. M. Cornell y U. Schwertmann, Iron oxides in the laboratory - Preparation and Characterization, Wiley-VCH, 2000.
- [26] X. Wang, F. Liu, W. Tan, W. Li, X. Feng y D. Sparks, «Characteristics of phosphate adsorption-desorption onto ferrihydrite: comparison with well-crystalline Fe (hydr)oxides,» *Soil Science*, vol. 178, nº 1, pp. 1-11, 2013.
- [27] X. Wang, F. Liu, W. Tan, W. Li, X. Feng y D. Sparks, «Characteristics of phosphate adsorption-desorption onto ferrihydrite: comparison with well-crystalline Fe (hydr)oxides,» *Soil Science*, vol. 178, nº 1, pp. 1-11, 2013.
- [28] H. Cui, W. Ren, P. Lin y Y. Liu, «Structure control synthesis of iron oxide polymorph nanoparticles through an epoxide precipitation route,» *Journal of Experimental Nanoscience*, vol. 8, nº 7-8, pp. 869-875, 2012.

- [29] H. Cui, W. Ren, P. Lin y Y. Liu, «Structure control synthesis of iron oxide polymorph nanoparticles through an epoxide precipitation route,» *Journal of Experimental Nanoscience*, vol. 8, n° 7-8, pp. 869-875, 2013.
- [30] R. Mokete, O. Eljamal y Y. Sugihara, «Exploration of the reactivity of nanoscale zero-valent iron (nZVI) associated nanoparticles in diverse experimental conditions,» *Chemical Engineering & Processing: Process Intensification*, vol. 150, pp. 1-12, 2020.
- [31] T. Armbruster y R. M. Danisi, «The power of databases: The RRUFF project,» de *Highlights in Mineralogical Crystallography*, 2015, pp. 1-30.
- [32] Yang y Sacher, «Characterization and oxidation of Fe nanoparticles deposited onto highly oriented pyrolytic graphite, using X-ray photoelectron spectroscopy,» *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 113, n° 16, pp. 6418-6425, 2009.
- [33] Clarck, Hastie, Kihlberg, Metselaar y Thackeray, «Definitions of terms relating to phase transitions of the solid state (IUPAC Recommendations 1994),» *Pure & Applied Chemistry*, vol. 66, n° 3, pp. 577-594, 1994.
- [34] L. Greenlee, J. Torrey, R. Amaro y J. Shaw, «Kinetics of Zero Valent Iron Nanoparticle Oxidation in Oxygenated Water,» *Environmental Science & Technology*, vol. 46, pp. 12913-12920, 2012.

Capítulo 3

Remoción de U(VI) en agua empleando nZVI en suspensión y pasivación superficial con Cr(VI)

Resumen

Se presentan los resultados de la remoción de U(VI) en solución acuosa empleando nZVI comerciales (NSTAR), en presencia de Cr(VI), con el objetivo de evaluar la redisolución del contaminante a largo plazo. Se llevaron a cabo experimentos exploratorios para comparar diferentes arreglos experimentales y optimizar la relación molar (RM) Fe:U, así como la condición de oxígeno disuelto. En todos los casos, se utilizó una concentración $[U(VI)]_0 = 60 \text{ mg L}^{-1}$ y se exploró un rango de RM Fe:U entre 10 y 400, seleccionando RM Fe:U = 100 para los experimentos posteriores. En los casos con exceso significativo de nZVI, se observaron dificultades operativas al separar las nZVI después de la remoción y al medir $[U(VI)]$ por espectrofotometría UV-Vis, debido a la interferencia de Fe. En relación con los diferentes arreglos experimentales, se observó una mejora en la eficiencia de remoción al emplear el reactor con agitación continua, en comparación con la remoción realizada en tubos de vidrio tapados con septum y agitación orbital.

Posteriormente, se muestran los resultados de la remoción de U(VI) con agregado de Cr(VI). Las condiciones iniciales fueron: $[U(VI)]_0 = 60 \text{ mg L}^{-1}$, RM Fe:U = 100 y RM Fe:Cr = 10, en un medio anóxico ($OD < 0,1 \text{ mg L}^{-1}$). Después de 14 días de agitación continua en frascos abiertos a la atmósfera, alcanzando la saturación en O_2 , no se observó una redisolución significativa de U(VI). Se exploró la hipótesis de que esto podría atribuirse al exceso de Fe, probando una nueva condición con RM Fe:U = 25 y $[U(VI)]_0 = 340 \text{ mg L}^{-1}$. Los resultados mostraron redisolución de U(VI) en todos los casos, excepto para la condición con RM Fe:U = 100 y agregado de Cr(VI). Se observó una mejora en los experimentos en presencia de Cr(VI), lo que se atribuye a la pasivación de las nZVI por la formación de una capa superficial de hidroxicromitas de hierro. Por otro lado, en los experimentos con RM Fe:U = 25 la redisolución fue mayor, lo que sugiere que el exceso de nZVI tiene algún efecto en la prevención de dicho proceso.

3.1. Introducción

La remoción de U(VI) utilizando los métodos convencionales de tratamiento de aguas puede presentar limitaciones en términos de eficiencia y costos elevados. En estos casos, los procesos avanzados que se basan en la reducción del contaminante mediante el uso nZVI, surgen como una alternativa prometedora. Dentro de las ventajas de estos procesos, se destaca su potencial para tratar suelos y aguas subterráneas empleando técnicas como la inyección [1].

Existe un gran número de publicaciones sobre este tema en la literatura científica. Un ejemplo es el trabajo de Crane y col. [2], donde se estudió la introducción de nZVI en aguas superficiales y acuíferos profundos del valle de Lişava en Rumania, siendo este un sitio rico en carbonatos. Los estudios demostraron una remoción de U(VI) casi completa en 48 h. Sin embargo, en experimentos a largo plazo, se observó una redisolución significativa de U(VI) volviendo, al

cabo de 3 meses, a una concentración prácticamente igual a la original. La liberación de U(VI) a la solución luego de la remoción representa un desafío para la remediación *in situ* del contaminante, ya que compromete la efectividad del tratamiento. De esta forma, resulta relevante encontrar estrategias para evitar este proceso de redisolución.

En trabajos anteriores realizados por el grupo, se investigó la remoción de U(VI) y Cr(VI), por separado o en conjunto, utilizando nZVI. Al agregar Cr(VI) luego de 30 minutos de reacción entre el U(VI) y el Fe(0), se observó una mejora en la remoción de ambos iones. También se encontró que, en las condiciones estudiadas, el agregado de Cr(VI) evitaba la resolución del U(VI) en experimentos realizados a corto plazo [3]. Este efecto fue explicado por la formación de una capa pasivante de oxihidróxidos de Cr(III) en la superficie de las nZVI, analizada previamente [4]. En base a esos resultados, se propuso continuar el estudio del efecto de la adición de Cr(VI) durante la remoción de U(VI), que podría evitar la redisolución de esta especie.

3.2. Desarrollo experimental

3.2.1. Materiales y reactivos

Se realizaron experimentos de remoción de U(VI) y de U(VI) + Cr(VI) en soluciones acuosas empleando nZVI en suspensión.

Las soluciones de U(VI) se prepararon a partir de nitrato de uranilo hexahidratado, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, cuyo proveedor fue May & Baker (actualmente Sanofi-Aventis). Para las soluciones de Cr(VI) se empleó $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ provisto por Merck.

Se emplearon nZVI comerciales (NANOSTAR, denominadas NSTAR) provistas por NANOIRON s.r.o. Según el manual de preparación de suspensión acuosa publicado por el proveedor [5], el contenido de Fe(0) de las nZVI está entre un 65 y 80% en peso. El porcentaje restante corresponde a óxidos de hierro superficiales, que previenen la oxidación cuando las nZVI entran en contacto con el oxígeno atmosférico. El material se provee en forma de polvo, se clasifica como inflamable y es pirogénico a temperaturas mayores a 60 °C. Hasta el momento del uso, las nanopartículas se mantuvieron en su envase original refrigeradas a baja temperatura, alrededor de los 4 °C. En los experimentos se emplearon suspensiones de nZVI activadas por 48 h, preparadas de acuerdo con el protocolo explicado en la Sección 2.2.2, con una concentración de 0,25 g NPs mL⁻¹.

En la sección 3.2.3 se detallan las técnicas analíticas empleadas para la cuantificación de U(VI), Cr(VI), Fe(II) y Fe(total). Para estas determinaciones se emplearon los siguientes reactivos:

- DFC, provista por UCB;
- PAR, provisto por Merck;
- Ácido fosfórico, provisto por Biopack;
- Agua Milli-Q (resistividad = 18 MΩ cm⁻¹) obtenida mediante un equipo purificador de agua de Osmoion (Apema SRL);
- Biftalato de potasio provisto por Timper;
- Gas N₂ provisto por Linde;
- Hidroquinona provista por Merck;
- Ácido nítrico (65%) provisto por Biopack;
- Hidróxido de sodio p.a. (≥ 97,0%) provisto por Biopack;

- *o*-fenantrolina espectrofotométrica, provista por Mallinckrodt;
- Trietanolamina (TEA), provista por Biopack.

Los equipos y materiales empleados en los experimentos fueron:

- Agitador de paletas diseñado *ad hoc*;
- Agitador orbital M23 (Vicking SRL);
- Balanza analítica (Shimadzu);
- Erlenmeyers de 100 mL;
- Frascos de vidrio de 40 mL de capacidad cerrados con *septum*;
- Medidor de flujo de 0,2 a 1,0 L min⁻¹ VISI-FLOAT (Dwyer);
- Medidor multiparamétrico NeoFox (Ocean Optics);
- Microcentrífuga Eppendorf® MiniSpin;
- pHmetro METERLAB M210;
- Reactor de acrílico de 630 mL de capacidad, fabricado a pedido por Acrílicos Mesh SA;
- Termómetro digital (Hanna);
- Tubo con frita de vidrio;
- Tubo de teflón para tomar muestras.

Los equipos empleados en las mediciones analíticas se detallan en las secciones correspondientes.

3.2.2. Procedimiento experimental

Los experimentos de remoción se realizaron en *batch* utilizando dos sistemas alternativos, arreglos A y B. En el arreglo experimental A, se emplearon frascos cerrados con una tapa plástica con *septum* que fueron agitados en un agitador orbital a 200 rpm. Para obtener condiciones anóxicas, se burbujearon las soluciones con N₂ mediante una vía emplazada en la tapa de silicona.

El arreglo B consistió en un reactor de acrílico con agitador de paletas, diseñados *ad hoc*. El reactor acrílico fue fabricado por Acrílicos Mesh S.A. Consistió en un recipiente cilíndrico de 89,5 mm de diámetro y 100 mm de alto, con una capacidad de 630 mL. Para garantizar la hermeticidad del recipiente, el reactor se cerró a la atmósfera con una tapa del mismo material mediante un *o-ring* y cuatro bulones con tuercas. El plano del conjunto puede verse en la Fig. 3.1. En la tapa del reactor se incluyeron puertos adecuados para insertar una frita de vidrio para el burbujeo de gas inerte e instrumentos de monitoreo de temperatura, pH y oxígeno disuelto (OD). A su vez, en la tapa se agregó un rodamiento en el que se insertó el agitador de paletas, que consistió en una varilla metálica unida a un motor de 6V (hasta 15000 rpm), mediante un mandril autoajustable (Ruhlmann). En la varilla se insertó un diseño de paletas impreso en 3D. El motor se conectó mediante un circuito regulador de velocidad PWM (modulación por ancho de pulso)⁵. En la Fig. 3.2 se muestra una foto del reactor con el agitador acoplado.

⁵ El diseño y la impresión de las paletas, y la conexión de los circuitos necesarios, se realizaron en colaboración con el Mg. Dis. Diego Pérez Gagni, y los técnicos Hernán Sánchez y Nicolás Núñez, del Laboratorio de Electrónica, Departamento Proyecto ICES, GAIDI, CAC, CNEA.

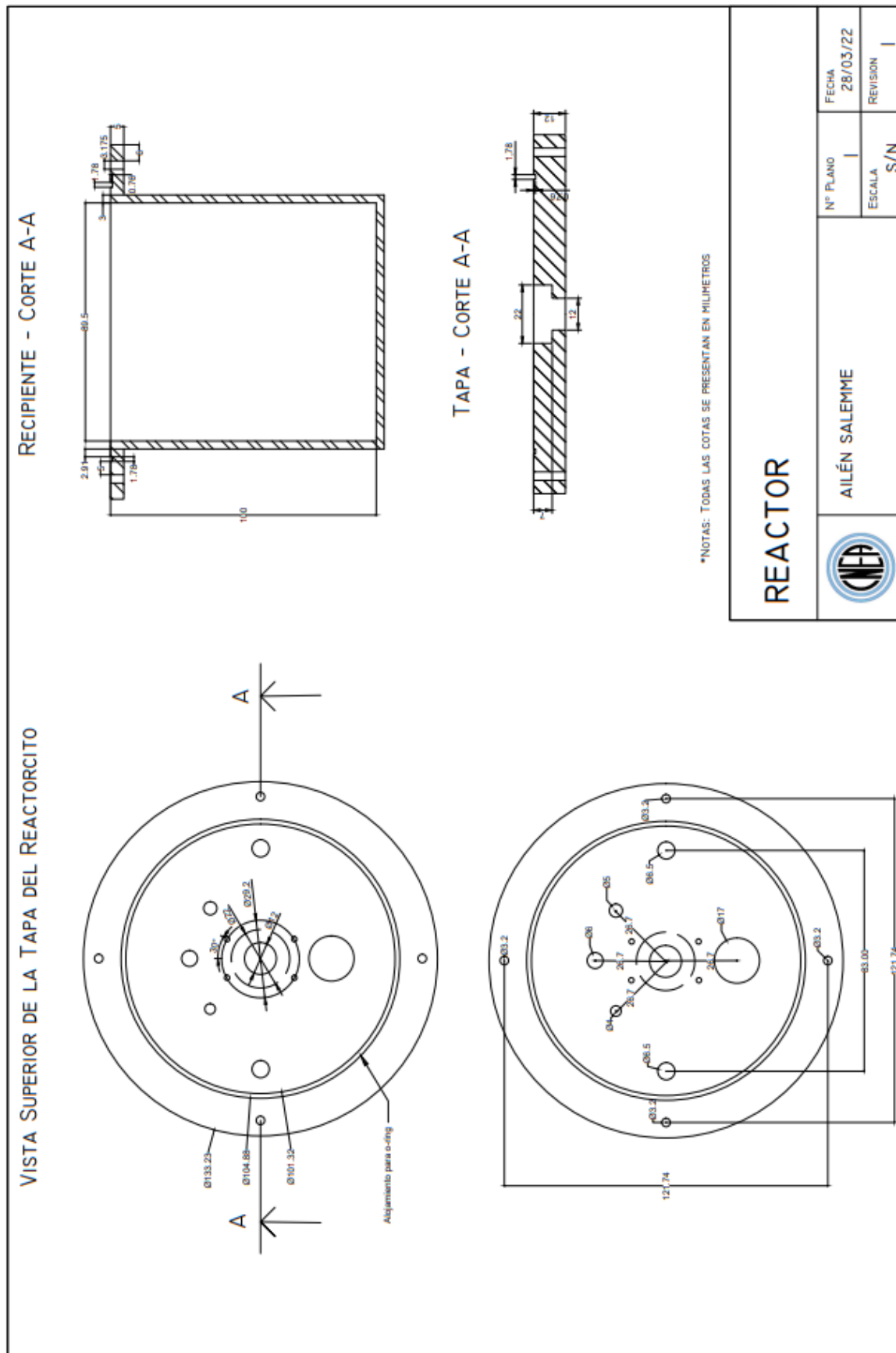


Fig. 3.1. Plano del reactor correspondiente al reactor del arreglo experimental B.



Fig. 3.2. Reactor agitado del arreglo experimental B.

Se realizaron distintos experimentos con los siguientes objetivos:

1) *Estudio de la remoción de U(VI):*

a. *Optimización de la RM Fe:U:* se realizó una serie de experimentos exploratorios con el arreglo experimental A, para evaluar la remoción de U(VI) con nZVI. Se partió de 40 mL de una solución de $[U(VI)]_0 = 60 \text{ mg L}^{-1}$ obtenida a partir de una solución madre de $[U(VI)] = 1000 \text{ mg L}^{-1}$, preparada con la sal correspondiente. Con NaOH se ajustó su pH inicial entre 5 y 5,5 y se burbujeó con N_2 durante 1 min, obteniendo $OD > 0,10 \text{ mg L}^{-1}$ (condición de anoxicidad media). A esto se le agregó una alícuota de suspensión de nZVI activadas para obtener una RM Fe:U entre 25 y 400. Luego, se dejó reaccionar durante 2 h en el agitador orbital a 200 rpm.

b. *Comparación entre los arreglos experimentales A y B:* se realizaron experimentos en el arreglo B para comparar la eficiencia entre ambos sistemas. Para el arreglo A, el protocolo fue igual al del caso (1.a). Para el arreglo experimental B se partió de 200 mL de agua a la cual se le agregaron 200 mL de solución de $[U(VI)]_0 = 120 \text{ mg L}^{-1}$, ambas con pH inicial entre 5 y 5,5. Se agregó una alícuota de suspensión de nZVI, de manera tal que la RM Fe:U sea 10, 25 y 100 y se dejó reaccionar durante 2 h con agitación continua. Las remociones se realizaron sin burbujeo de gas inerte durante el tiempo de reacción.

c. *Optimización de la remoción de U(VI) y estudio de la influencia de OD:* se realizaron experimentos minimizando el OD empleando el arreglo A, con el objeto de lograr una condición para la cual la remoción fuera completa. Se midió el OD en solución mientras se burbujeaba con N_2 , y se verificó que la condición de $OD < 0,1 \text{ mg L}^{-1}$ (condiciones de anoxicidad alta) se alcanzaba a los 8 min. Se compararon tres condiciones de reacción durante 2 h: (i) $OD > 0,1 \text{ mg L}^{-1}$, (ii) $OD < 0,1 \text{ mg L}^{-1}$ y (iii) $OD < 0,1 \text{ mg L}^{-1} + Cr(VI)$. En todos los casos se empleó $[U(VI)]_0 = 60 \text{ mg L}^{-1}$ y RM Fe:U = 100. La condición (iii) se incluyó para verificar si se producían cambios en la remoción de U(VI), utilizando una RM Fe:Cr = 10. En este caso, luego de 2 h de reacción, se agregó una alícuota de solución concentrada de Cr(VI) y se dejó reaccionar otras 2 h. Este enfoque se fundamenta en estudios previos realizados por el grupo [4].

2) *Evaluación de la redisolución de U(VI) a largo plazo con y sin agregado de Cr(VI):* empleando el arreglo A, se realizaron experimentos a largo plazo (14 días) con el fin de evaluar la redisolución de U(VI) con y sin agregado de Cr(VI). Se analizaron dos condiciones: (i) RM Fe:U = 100, [U(VI)]₀ = 60 mg L⁻¹; (ii) RM Fe:U = 25, [U(VI)]₀ = 340 mg L⁻¹. En todos los casos se partió de 40 mL de una solución de U(VI) preparada a partir de una solución madre con [U(VI)] = 1000 mg L⁻¹. Con NaOH, se ajustó el pH inicial entre 5 y 5,5. Luego, se burbujeó N₂ con un caudal entre 0,6 y 0,8 L min⁻¹ durante 8 minutos, alcanzando OD < 0,1 mg L⁻¹ y se agregó una alícuota de suspensión de nZVI. Para analizar el efecto del agregado de Cr(VI), se repitió el procedimiento del punto (1.c.iii). Al finalizar la reacción en condiciones anóxicas, se extrajo una muestra y se transfirió el contenido del frasco a un Erlenmeyer abierto a la atmósfera, permitiendo la entrada de aire al sistema (condiciones óxicas). Así, se mantuvo la agitación continua en un agitador orbital y se tomaron muestras adicionales a los 7 y 14 días para medir OD, pH y [U(VI)]. Con el objetivo de tener un experimento control, se realizaron simultáneamente remociones de U(VI) sin la adición de Cr(VI), siguiendo el mismo procedimiento descrito anteriormente.

En la Tabla 3.1 se resumen las condiciones de los experimentos descriptos.

TABLA 3.1. RESUMEN DE LOS EXPERIMENTOS DE REMOCIÓN DE U(VI)

Procedimiento	Arreglo experimental	[U(VI)] ₀ (mg L ⁻¹)	RM Fe:U	Agregado de Cr(VI)	OD ₀ (mg L ⁻¹)	Tiempo de reacción
1 (a)	A	60	25; 100; 250; 400	No	> 0,10	2 h
1 (b)	A	60	10; 25;	No	> 0,10	2 h
	B	60	100	No	> 0,10	2 h
1 (c)	A	60	100	No	> 0,10	2 h
				No	< 0,10	
				t = 2 h, RM Fe:Cr = 10	< 0,10	4 h
2	A	60; 340	100; 25	No	< 0,10	2 h
				t = 2 h, RM Fe:Cr=10	< 0,10	4 h

3.2.3. Técnicas analíticas

Durante los experimentos, se tomaron periódicamente muestras de 3 mL para el arreglo experimental A y muestras de 4,5 mL para el arreglo experimental B. Se centrifugaron durante 3 minutos a 13000 rpm para separar los sólidos remanentes. El líquido sobrenadante se empleó para determinar [Cr(VI)], [U(VI)], [Fe(II)] y [Fe(total)] mediante espectrofotometría UV-Vis; y [Cr(total)], [U(total)] y [Fe(total)] mediante fluorescencia de rayos X por reflexión total (TXRF).

Para el arreglo experimental A se midió el pH y el OD al inicio y final de la reacción. En el caso del arreglo experimental B se midieron dichos parámetros junto con la temperatura en distintos intervalos durante todo el experimento.

Todos los experimentos se realizaron al menos por duplicado, promediando los resultados. El error experimental para la remoción de uranio fue menor al 15%, calculado a partir de las desviaciones estándar entre los experimentos replicados. Las barras de error estándar para los experimentos promediados se muestran en las figuras correspondientes.

3.2.3.1. *Determinaciones espectrofotométricas*

Las mediciones de absorción UV-Vis se realizaron en el espectrofotómetro UV-Vis Hewlett Packard Agilent 8453.

3.2.3.2. *Determinación de Fe(II) y Fe(total)*

Para determinar la concentración de Fe(II) y Fe(total) se usó la técnica que emplea *o*-fenantrolina como reactivo colorimétrico, que forma un complejo naranja con el Fe(II) con absorción a 512 nm, midiendo entre los 10 y 30 minutos de preparada la solución [6].

Para cuantificar Fe(II) el procedimiento consistió en la mezcla de 0,4 mL de muestra con 1 mL de solución buffer de biftalato de potasio 0,2 M y 0,4 mL de *o*-fenantrolina 0,25% m/V, en un matraz de 10 mL. Para medir [Fe(total)], se realizó primero la oxidación del Fe(0) a Fe(II) por agregado de 0,2 mL de hidroquinona 1 % m/V, para luego proceder con la medición del Fe(II) resultante. La curva de calibración se realizó empleando patrones de Fe(II) con concentraciones en el rango de entre 0,5 y 6 mg L⁻¹. El blanco se preparó en un matraz de 10 mL mezclando 1 mL de solución buffer y 0,4 mL de *o*-fenantrolina, ambas de las concentraciones antes mencionadas. Para el caso de la medición de [Fe(total)], además se agregó 1 mL de hidroquinona.

3.2.3.3. *Determinación de Cr(VI)*

Para determinar la concentración de Cr(VI) se usó el método que emplea DFC como reactivo colorimétrico, que forma un complejo violeta con Cr(VI). La absorbancia de este compuesto se mide a 540 nm entre los 15 y 30 minutos de preparada la solución [7].

Para las determinaciones se agregaron 0,4 mL de muestra, 1 mL de H₂PO₄ 1:1 y 1 mL de DFC 0,25 % m/V en un matraz de 10 mL, llevando a volumen con agua. La curva de calibración se realizó con patrones de Cr(VI) con concentraciones entre 0,1 y 0,5 mg L⁻¹. El blanco se preparó en un matraz de 10 mL con 1 mL de H₂PO₄ y 1 mL de DFC de las concentraciones antes mencionadas.

3.2.3.4. *Determinación de U(VI)*

La concentración de U(VI) se determinó con el método del PAR. Este reactivo colorimétrico forma un compuesto de color anaranjado con el U(VI), cuya absorbancia se mide a 530 nm entre los 15 y 30 minutos de preparada la solución [8].

Para determinar [U(VI)] se agregaron en un matraz de 10 mL: 0,4 mL de muestra, 0,4 mL de PAR 0,2% m/V y 1 mL de TEA 1 M, que actúa como buffer [9]. La curva de calibración correspondiente se realizó un patrón de U(VI) con concentraciones de entre 2 y 4 mg L⁻¹. El blanco se preparó en un matraz de 10 mL mezclando 0,4 mL de PAR y 1 mL de TEA.

3.2.3.5. Fluorescencia de rayos X por reflexión total

Las concentraciones de Cr(total), Fe(total) y U(total) se midieron por TXRF, empleando una solución de $[Ga] = 10 \text{ mg L}^{-1}$ como estándar interno. El equipo utilizado fue un espectrómetro S2 PICOFOX (Bruker), versión automática, con un intercambiador de muestras con capacidad de 25 discos. El tubo de rayos X tiene un ánodo de molibdeno 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 un ángulo muy pequeño, entre $0,3^\circ$ y $0,6^\circ$, produciendo reflexión total. La radiación fluorescente característica emitida por la muestra es captada por un detector dispersivo en energía (detector XFlash® Silicon Drift con enfriamiento Peltier), con un área activa de 10 mm^2 y una resolución por debajo de 160 eV. La intensidad se mide por medio de un amplificador acoplado a un analizador multicanal. Las condiciones de excitación fueron 50 kV y $600 \mu\text{A}$ y el tiempo de adquisición de cada espectro fue de 300 s.

3.3. Resultados

3.3.1. Experimentos de remoción de U(VI)

3.3.1.1. Optimización de la relación molar Fe:U en la remoción de U(VI) con nZVI

En la Fig. 3.3 se presenta el porcentaje de remoción de U(VI) en función de la RM Fe:U, luego de 2 h de reacción, calculado como la diferencia entre la concentración inicial y la final, normalizado respecto de la inicial y expresado porcentualmente. El porcentaje de remoción aumentó de 46% a 78% con el incremento de la RM Fe:U hasta llegar a una RM Fe:U = 250, valor a partir del cual la remoción se mantuvo constante. En todos los casos, el pH final evolucionó hasta un valor promedio de $\text{pH} = 7,07$.

Debido a que para las RM más altas se encontraron dificultades operativas y no se observó una mejora en la remoción, se decidió usar una RM Fe:U = 100 para el resto de los experimentos. Los principales problemas encontrados fueron la separación ineficiente de las nZVI al centrifugar las muestras y una $[\text{Fe}(\text{total})]$ mayor a 1 mg L^{-1} , que provocó interferencias en la medición espectrofotométrica del U(VI) [10].

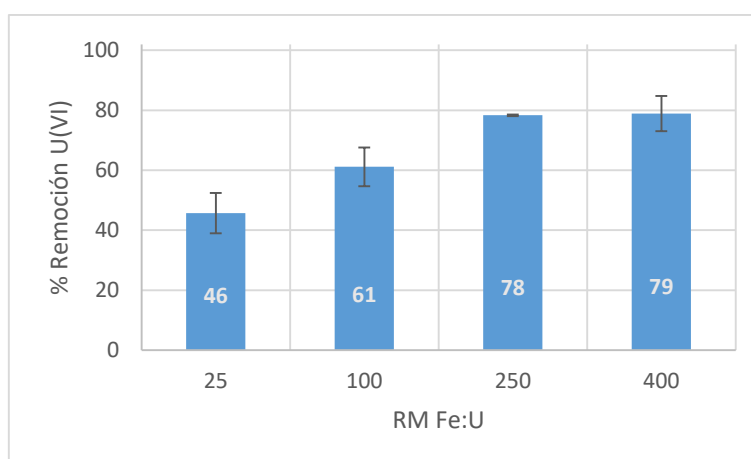


Fig. 3.3. Porcentaje de remoción de U(VI) en función de la RM Fe:U de experimentos exploratorios realizados empleando el arreglo A, con un nivel medio de OD.

3.3.1.2. Comparación de arreglos experimentales

Se realizaron experimentos para comparar la eficiencia de remoción entre los dos arreglos experimentales descritos. Las condiciones empleadas son las descritas en la Sección 3.2.2.

En la Fig. 3.4 se muestran los resultados de remoción de U(VI) de ambos arreglos experimentales para $RM\ Fe:U = \{10, 25, 100\}$. Se observa que para los valores de RM más bajos el arreglo experimental B permitió alcanzar una mayor remoción, aunque la diferencia es menor para $RM\ Fe:U = 100$. Este resultado presenta una alternativa que permitiría el uso de menores cantidades de nanomaterial, al optimizar las condiciones de operación.

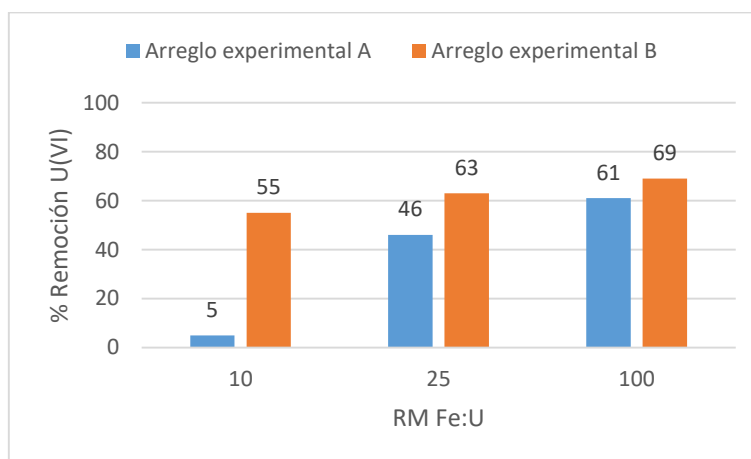


Fig. 3.4. Comparación del porcentaje de remoción de U(VI) en función de la RM Fe:U para los arreglos experimentales A y B.

3.3.1.3. Influencia del oxígeno disuelto y optimización del porcentaje de remoción de U(VI)

El gráfico de la Fig. 3.5 muestra el porcentaje de remoción de U(VI) para las 3 condiciones. Se observa que se alcanzó una remoción mayor al 99,0% para las condiciones (ii) y (iii), por lo que puede inferirse que el agregado de Cr(VI) no afecta la remoción cuando el nivel de OD es menor a $0,1\ mg\ L^{-1}$.

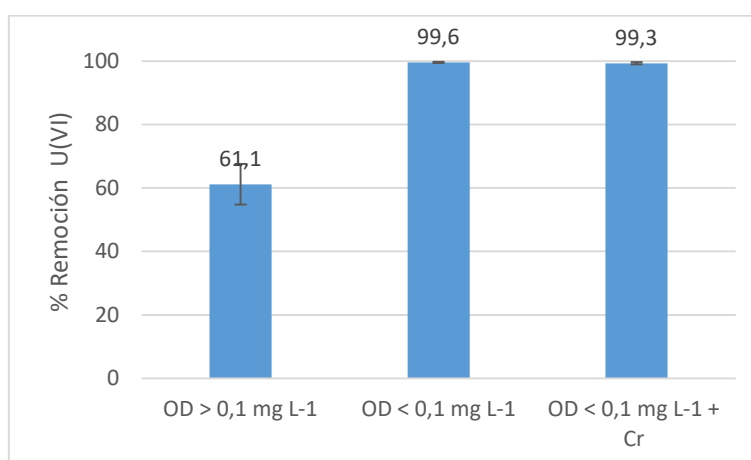


Fig. 3.5. Comparación de %Remoción de U(VI) con $RM\ Fe:U=100$ para tres condiciones: (i) $OD > 0,1\ mg\ L^{-1}$; (ii) $OD < 0,1\ mg\ L^{-1}$; (iii) $OD < 0,1\ mg\ L^{-1}$ con agregado de Cr(VI) ($RM\ Fe:Cr=10$).

3.3.2. Evaluación de la redisolución de U(VI) a largo plazo luego de la remoción con nZVI y agregado de Cr(VI)

La Fig. 3.6 (a) muestra la variación de $[U(VI)]$ con el tiempo, obtenida a los 7 y 14 días, para el sistema abierto a la atmósfera con agitación continua. En la Fig. 3.6 (b) se ve la evolución del OD y pH en ese período. En color verde se muestran los resultados sin agregado de Cr(VI) y, en naranja, los resultados con agregado de Cr(VI). En ambos casos, luego de 120 minutos de reacción en condiciones anóxicas, se alcanzó una remoción superior al 99%.

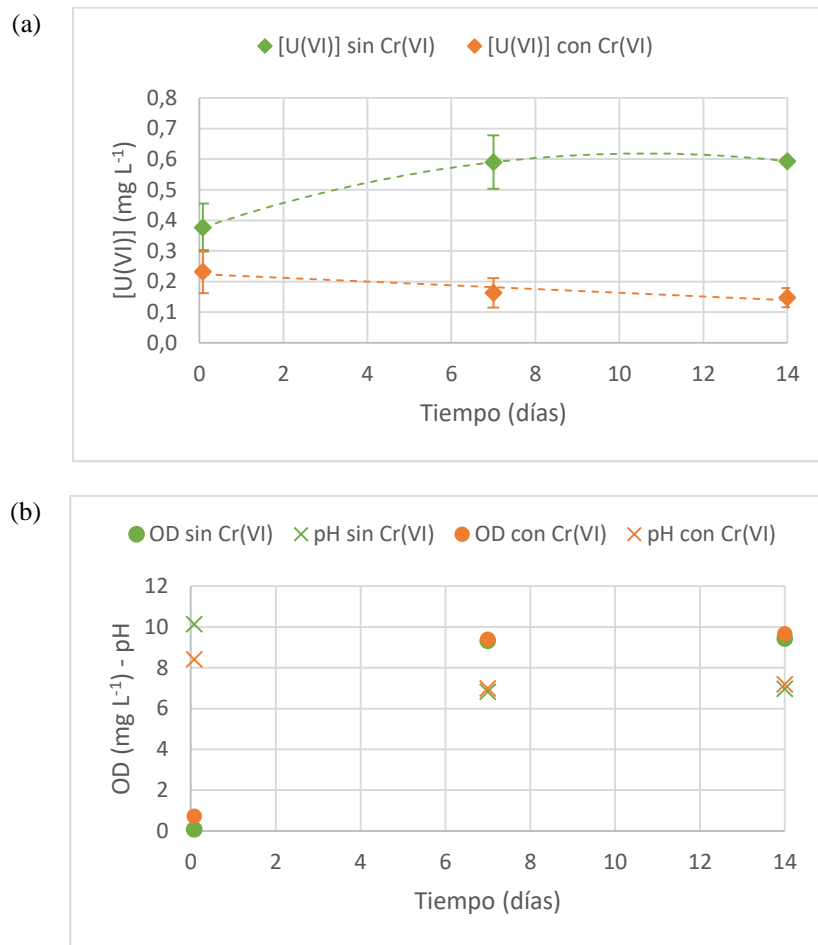


Fig. 3.6. (a) $[U(VI)]$ vs tiempo y (b) OD y pH vs tiempo; con $RM\ Fe:U=100$ y $[U(VI)]_0 = 60\ mg\ L^{-1}$. Los resultados en color verde corresponden a los experimentos sin agregado de Cr(VI) y los naranjas a los experimentos con agregado de Cr(VI), todos realizados empleando el arreglo experimental A.

Para el experimento sin agregado de Cr(VI), la concentración de U(VI) varía desde $[U(VI)]|_{anóx} = 0,38\ mg\ L^{-1}$ hasta $[U(VI)]|_{t=14\ días} = 0,59\ mg\ L^{-1}$. En el momento final de la reacción en condiciones anóxicas, $OD|_{anóx} = 0,08\ mg\ L^{-1}$ y, a los 7 y 14 días, la solución estaba saturada en oxígeno con $OD|_{14\ días} = 9,43\ mg\ L^{-1}$. El pH varió desde $pH|_{anóx} = 10,14$ hasta $pH|_{14\ días} = 6,97$.

Con agregado de Cr(VI), la concentración de U(VI) se mantuvo por debajo de la obtenida sin dicha especie. En este caso, la concentración de U varió desde $[U(VI)]|_{\text{anóx}} = 0,23 \text{ mg L}^{-1}$ hasta $[U(VI)]|_{t=14 \text{ días}} = 0,15 \text{ mg L}^{-1}$. El OD aumentó desde $OD|_{\text{anóx}} = 0,72 \text{ mg L}^{-1}$ hasta $OD|_{14 \text{ días}} = 9,66 \text{ mg L}^{-1}$, por lo que la solución alcanzó la saturación en oxígeno. El pH al final de la reacción fue menor que en el caso anterior, $\text{pH}|_{\text{anóx}} = 8,40$; sin embargo, también se estabilizó alrededor de 7, siendo $\text{pH}|_{14 \text{ días}} = 7,19$.

Aunque una pequeña cantidad de U(VI) se redisolvió en el experimento realizado sin la adición de Cr(VI), este valor no es significativo, ya que se partió de una concentración inicial aproximadamente 100 veces mayor que la concentración observada a los 14 días. La remoción final alcanzada luego de 14 días resultó igual al 99% del U inicial. Esto difiere de resultados previos del grupo, en experimentos con $[U(VI)]_0 = 60 \text{ mg L}^{-1}$ y RM Fe:U = 4 en los cuales, en ausencia de Cr(VI), había una redisolución del 16% del U inicial luego de 24 h de experimento en condiciones óxicas [4].

Para explorar la diferencia encontrada respecto de los resultados anteriores, se aplicó una segunda condición disminuyendo el exceso de Fe(0), empleando una RM Fe:U = 25 con $[U(VI)]_0 = 340 \text{ mg L}^{-1}$. Este cambio se propuso para explorar si la baja redisolución de U(VI) observada en ausencia de Cr(VI) podría atribuirse a un gran exceso de Fe(0). En la Fig. 3.7, se presentan los gráficos correspondientes a la nueva relación molar, donde el color verde corresponde a la condición sin adición de Cr(VI) y naranja para el experimento en presencia de Cr(VI).

En estas condiciones, en el experimento sin agregado de Cr(VI), la remoción en condiciones anóxicas fue del 48%. En condiciones óxicas, la concentración de U(VI) fue aumentando desde $[U(VI)]|_{\text{anóx}} = 177,86 \text{ mg L}^{-1}$ hasta la concentración inicial luego de los 14 días de experimento, mostrando una redisolución de todo el U(VI) retenido previamente. En el momento final de la reacción, $OD|_{\text{anóx}} = 0,59 \text{ mg L}^{-1}$ y, tanto a los 7 como a los 14 días, la solución se encontraba saturada en oxígeno, con $OD|_{14 \text{ días}} = 9,80 \text{ mg L}^{-1}$. El pH al final de la reacción anóxica fue $\text{pH}|_{\text{anóx}} = 5,94$ y, a diferencia del ensayo con RM Fe:U=100, el pH disminuyó hasta llegar a $\text{pH}|_{14 \text{ días}} = 2,78$.

En presencia de Cr(VI), la concentración de U(VI) se mantuvo por debajo de la obtenida para el experimento sin agregado de Cr(VI), al igual que en el experimento con RM Fe:U = 100. La concentración varió desde $[U(VI)]|_{\text{anóx}} = 196,27 \text{ mg L}^{-1}$ hasta $[U(VI)]|_{t=14 \text{ días}} = 313,88 \text{ mg L}^{-1}$. En cuanto al OD, pasó de $OD|_{\text{anóx}} = 0,93 \text{ mg L}^{-1}$ hasta la saturación con $OD|_{14 \text{ días}} = 9,74 \text{ mg L}^{-1}$. El pH para el final de la reacción fue menor que en el caso anterior, $\text{pH}|_{\text{anóx}} = 3,28$ y llegó al mismo valor final siendo $\text{pH}|_{14 \text{ días}} = 2,78$.

Si bien en ambos casos se redisolvió el U(VI) previamente removido, en el caso del experimento con agregado de Cr(VI) la redisolución menor, mientras que en el experimento realizado en ausencia de Cr(VI) se observó una redisolución completa.

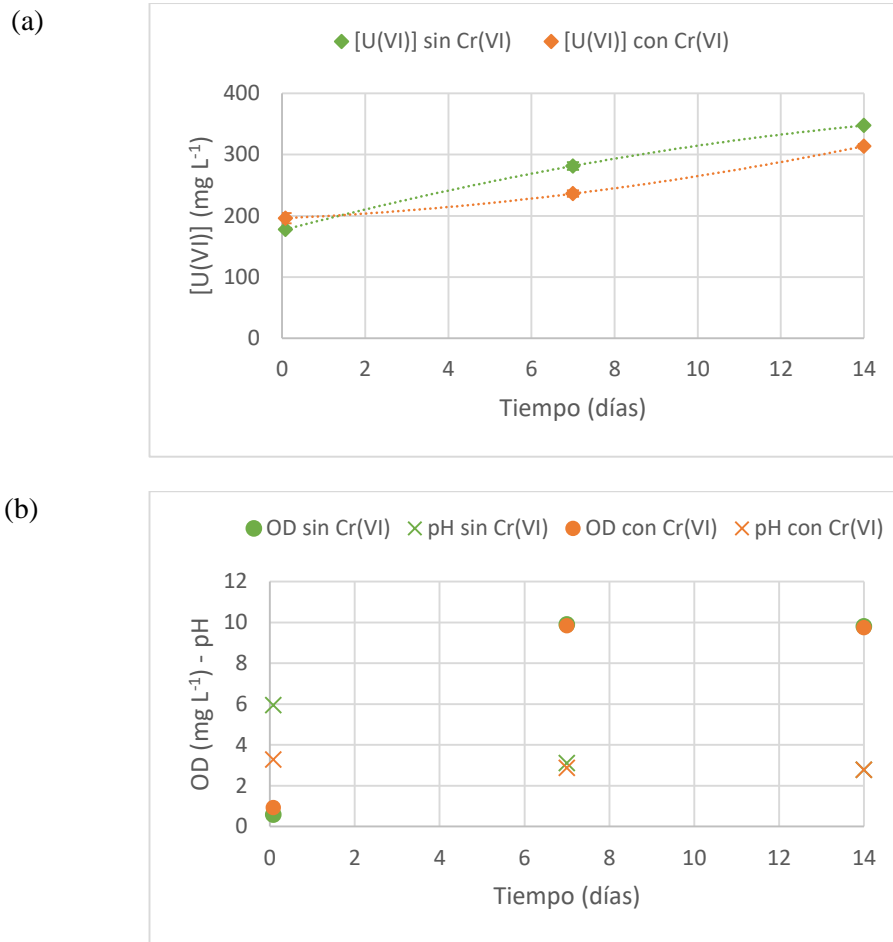


Fig. 3.7. (a) $[U(VI)]$ vs tiempo y (b) OD y pH vs tiempo; con RM Fe:U=25 y $[U(VI)]_0 = 340 \text{ mg L}^{-1}$. Los resultados en color verde corresponden a los experimentos sin agregado de Cr(VI) y los naranjas a los experimentos en presencia de Cr(VI). Los experimentos se realizaron empleando el arreglo experimental A.

Para comparar los resultados con las distintas RM Fe:U empleadas, se definió la variable porcentaje de redisolución de uranio ($\%RU$) (Ec. 3.1), a partir de la concentración de U(VI) al final de la reacción en condiciones anóxicas:

$$\%RU = \frac{[U(VI)]|_t - [U(VI)]|_f}{[U(VI)]|_f} 100 \quad (3.1)$$

Donde:

- $[U(VI)]|_f$ es la concentración de uranio al final de la remoción en condiciones anóxicas;
- $[U(VI)]|_t$ es la concentración de uranio en el tiempo de medición que se analiza la redisolución.

En la Tabla 3.2 se muestra la concentración de U(VI) al final de la remoción en condiciones anóxicas y el $\%RU$, para RM Fe:U 25 y 100, con y sin agregado de Cr(VI). De los resultados, se desprenden que tanto el exceso de nZVI como la presencia de Cr(VI) que pueden influir en la redisolución de U(VI), y su efecto debe analizarse en paralelo.

Para la condición de menor exceso de nZVI, con RM Fe:U(VI) = 25, al aumentar el OD se observó una redisolución significativa, del 95%. En estas condiciones, el agregado de Cr(VI) permitió reducir parcialmente la redisolución, que disminuyó hasta el 60%.

Para el caso con alto exceso de nZVI, RM Fe:U = 100, la redisolución fue baja (en el orden de los mg), aún con la solución saturada en oxígeno. Con el agregado de Cr(VI), la remoción en condiciones anóxicas fue algo mayor y no se observó redisolución a los 14 días.

En ambos casos, en presencia de Cr(VI), la concentración de U(VI) se mantuvo por debajo de los experimentos sin agregado de Cr(VI) y se observa un menor %RU a los 14 días.

TABLA 3.2. $[U(VI)]_{anóx}$ Y %RU PARA RM Fe:U 25 Y100, CON Y SIN AGREGADO DE Cr(VI)

$[U(VI)]_0$ (mg L ⁻¹)	RM Fe:U	Sin Cr(VI)		Con Cr(VI)	
		$[U(VI)]$ (mg L ⁻¹)	% RU	$[U(VI)]$ (mg L ⁻¹)	% RU
		Reacción anóxica	14 días	Reacción anóxica	14 días
60	100	0,38	48	0,23	0
340	25	177,86	95	196,27	60

3.4. Discusión

3.4.1. Optimización de la relación molar Fe:U

Se probó un rango de RM Fe:U entre 25 y 400, para optimizar la remoción de U(VI), observando un máximo de 78% con RM = 250, para luego mantenerse constante. Esta tendencia fue observada previamente en el grupo en un trabajo en el que se evaluó la remoción de U(VI) empleando N25 con RM Fe:U = {1, 4, 40}. Los resultados mostraron que para RM Fe:U = {4, 40}, la remoción en ambos casos era mayor al 95%, aunque para RM Fe:U = 40, la concentración de Fe(total) en solución era significativamente mayor [3].

A partir de los resultados, se eligió una RM Fe:U = 100 debido a las dificultades operativas en la separación y el alto contenido de Fe en la solución que causó interferencias en la medición, dado que tanto el Fe(II) como el Fe(III) forman un complejo con el PAR [11]. Para evaluar el efecto del Fe(total) en la medición de U(VI), se comenzó un análisis por quimiometría para determinar si es posible realizar la deconvolución de los espectros obtenidos, que no se incluyeron en esta Tesis por ser resultados preliminares.

Las dificultades operativas encontradas con altas concentraciones iniciales de nZVI en el momento de la separación de las nanopartículas luego de la remoción podrían atribuirse al alto grado de aglomeración que presentan las nZVI, característica reconocida por el proveedor [5]. A su vez, esto implica que la superficie activa disponible es menor, lo cual disminuye la reactividad e impacta en la eficiencia de remoción, lo que podría considerarse una causa del bajo incremento en el porcentaje de remoción al aumentar la RM Fe:U, observado a partir de RM Fe:U = 100. En el trabajo de Kaslík y col. [12], se plantea que esta es una de las principales limitaciones para la aplicación de esta tecnología a gran escala. Phenrat y col [13] coinciden en que la aglomeración constituye un problema para la aplicación in situ de las nZVI debido a que su movilidad queda limitada, efecto que se atribuye a su rápida agregación. Con sus estudios, los autores determinaron que la velocidad de ese proceso depende de las interacciones de van der Waals intrínsecas del material y que aumenta con la concentración de partículas y su

saturación magnética. Las concentraciones de nZVI evaluadas por estos autores estuvo en el rango de entre 2 y 1320 mg L⁻¹, en el mismo orden que las usadas en este trabajo (entre 75 y 1500 mg L⁻¹).

Para evitar la aglomeración, una opción es modificar las características superficiales de las nZVI empleando estabilizantes como recubrimiento, que pueden ser agentes surfactantes, polielectrolitos naturales o sintéticos, modificadores de viscosidad o emulsionantes [14]. Estos compuestos actúan de manera tal que fomentan el impedimento estérico o previenen la atracción electrostática. La modificación puede realizarse empleando un método post-síntesis (mezclando las nZVI con una solución del polímero) o pre-síntesis (agregando los polímeros estabilizadores a la sal de hierro precursora) [15]. Ejemplos de estabilizantes empleados son la goma guar (GG), goma xántica (GX), poliacrilamida (PAM), ácido poliacrílico (PAA) y carboximetilcelulosa (CMC), entre otros. En el grupo hay antecedentes de experimentos de remoción de U(VI) con NSTAR estabilizadas con CMC, pero estos no arrojaron resultados concluyentes. Por otro lado, se encuentra en proceso la evaluación de la remoción de Cr(VI) con nanofluidos estabilizados y sin estabilizar, elaborados a partir de N25 y NSTAR usando como estabilizadores GX y CMC [16]. En los resultados preliminares se observó una pérdida de la capacidad de remoción en todos los casos de nanofluidos estabilizados respecto de las N25 y las NSTAR sin recubrimiento. En la comparación de la eficiencia de remoción de las nZVI recubiertas con ambos estabilizantes, se observó una mayor remoción con GX respecto al CMC para ambos tipos de nZVI.

Estos resultados son similares a los obtenidos por otros autores, como Han y col. [17], quienes compararon el desempeño de nZVI recubiertas con GX, CMC y GG, y observaron una mayor eficiencia de remoción y de prevención de la agregación para la GX. En contraposición, otros autores observaron los mejores resultados de remoción con CMC y explican que la estabilización con este compuesto es más eficiente debido al fuerte enlace que se genera entre los grupos carboxilato del CMC y el hierro superficial de las nZVI [18]. Finalmente, existen trabajos donde no se observaron diferencias de remoción entre los distintos estabilizantes, como por ejemplo Kumar y col. [19], quienes compararon la reactividad de nZVI recubiertas con GX, CMC y PAA. Esta variedad de efectos es observada en varios trabajos, de acuerdo con McPherson y col. [20], y puede atribuirse a las diferentes condiciones que se dan al variar la concentración del estabilizante, sus distintos pesos moleculares y el método empleado en la estabilización de las nZVI.

Otra forma de evitar la aglomeración de las nZVI es mediante su inmovilización sobre distintos soportes, que a su vez permite su uso en sistemas de flujo continuo o barreras reactivas. Al igual que en el caso del recubrimiento, las dos principales técnicas son post-síntesis o pre-síntesis de las nZVI. Los materiales más utilizados son el carbón activado (o precursores orgánicos de este como sacarosa y almidón), arcillas naturales y cerámicos (por ejemplo, ZrO₂, Al₂O₃, SiC) [21]. Existe un trabajo previo del grupo en el que se estudió la síntesis, caracterización y uso de nanocompuestos elaborados a partir de nanopartículas de hierro cerovalente y maghemita, inmovilizadas en quitosano y estabilizadas con CMC, para la remoción de U(VI) [21]. Este trabajo continúa con el estudio de la inmovilización de las nZVI sobre otras matrices poliméricas. Otra línea que se encuentra en desarrollo es la inmovilización de las nZVI sobre materiales basados en carbono elaborados a partir de la combustión anaeróbica de madera en un horno fabricado con insumos caseros, lo cual es una ventaja económica y práctica que reemplaza equipos costosos [22].

3.4.2. Comparación entre arreglos experimentales

Para concentraciones de nZVI menores ($RM\ Fe:U \leq 100$) se observó una mejor capacidad de remoción, en iguales condiciones, con el arreglo experimental B en comparación con el A. Esto indica que la agitación vertical mejora la eficiencia de reacción respecto de la agitación orbital, ayudando a mantener las nZVI suspendidas. Por otro lado, con altas concentraciones de nZVI, la agitación vertical tuvo menor eficiencia, observándose un menor aumento en la capacidad de remoción respecto del arreglo experimental A. Esta cuestión resulta importante al momento de pensar en el escalado de los experimentos hasta llevarlo, al menos, a una escala piloto. Para mejorar esta condición se podrían evaluar nuevos diseños del agitador variando, por ejemplo, la geometría de las paletas o la potencia empleada.

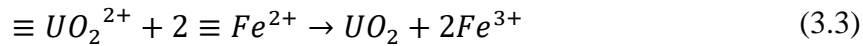
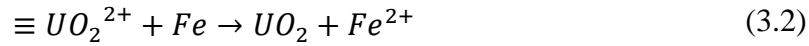
En la literatura se encuentran casos exitosos de remediación en tanques con agitación continua (TAC), tanto en laboratorio [23] como a escala piloto e industrial. Li y col. realizaron demostraciones de campo a escala piloto para la remoción de Cu(II) [24] y As [25, 26], utilizando corrientes residuales de procesos industriales. En el primer caso, trataron 250000 L de agua con una concentración inicial de Cu(II) de $70\ mg\ L^{-1}$, empleando 55 kg de nZVI. El proceso consistió en una unidad de tratamiento compuesta por un TAC, un clarificador y una corriente de reciclo de nZVI (operaciones dispuestas en serie), con un caudal de alimentación de entre 1000 y 2500 $L\ h^{-1}$. Luego, la corriente tratada pasaba a una etapa de coagulación y sedimentación de la que se obtenía el efluente con una concentración de Cu(II) admitida por los estándares del lugar. Con este sistema, obtuvieron una eficiencia de remoción mayor al 96% y una capacidad de remoción promedio de 0,343 g Cu por cada gramo de Fe [24].

Para la remoción de As, trataron 35000 L de agua que también contenía Cu, Zn, Ni, Cr, Cd y Pb, proveniente de un proceso de fundición. Emplearon 75 kg de nZVI en un proceso análogo al anterior, con la diferencia de que este consistía en dos unidades de tratamiento en serie, con la posterior coagulación y sedimentación. De los elementos presentes, los de mayor concentración eran el As ($520\ mg\ L^{-1}$) y el Cu ($67\ mg\ L^{-1}$), junto con el Zn y en Ni (ambos $10\ mg\ L^{-1}$), pero para todos los iones presentes se logró reducir su concentración por debajo de $0,5\ mg\ L^{-1}$, dentro del rango admisible. La eficiencia de remoción fue mayor al 99,9%, con una capacidad de remoción de 239 mg de As por cada gramo de Fe. Este caso describe la versatilidad de las nZVI, ya que ninguna de las tecnologías convencionales logra la remoción conjunta de metales de manera eficiente [25]. Estas pruebas a escala piloto sentaron las bases para la construcción una planta de tratamiento de agua a escala industrial, tratando unos 400000 m^3 de aguas residuales al año [26].

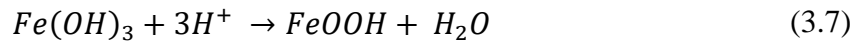
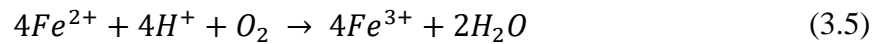
3.4.3. Mecanismos de remoción y redisolución

En un trabajo previo del grupo se hizo una revisión de los principales mecanismos de remoción, eficiencia del material y cinética de reacción de las especies Cr(VI), As(III) y As(V) inorgánicos y U(VI), empleando nZVI [27]. Para la remoción del U(VI), está aceptado que el proceso involucra su adsorción, reducción, y coprecipitación durante la formación de hidróxidos de Fe(III) [28]. De acuerdo con Yan y col. [29], el agente primario de reducción del U(VI) es el Fe(0) presente en el núcleo de las nZVI. La reducción se da por la transferencia electrónica desde el núcleo hacia el U(VI) adsorbido en la superficie ($\equiv UO_2^{2+}$), produciendo Fe(II) insoluble (Ec. 3.2). Luego, el Fe(II) ligado a la superficie de las nZVI ($\equiv Fe^{2+}$) puede reducir rápidamente el U(VI) generando Fe(III), en una reacción que es favorecida en condiciones anóxicas (Ec. 3.3). Si bien el Fe(II) en solución tiene poder reductor suficiente para reducir al

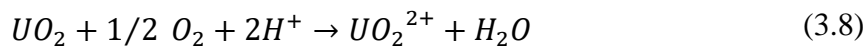
U(VI), experimentalmente se observa que predomina el Fe(II) superficial como agente reductor [30]. El Fe(III) generado es un oxidante más fuerte que el U(VI), como puede observarse analizando los respectivos potenciales de reducción ($E^{\circ}_{\text{Fe(III)/Fe(II)}} = 0,77 \text{ V} > E^{\circ}_{\text{U(VI)/U(IV)}} = 0,327 \text{ V}$). Dicha especie puede oxidar también al Fe(0) obteniendo Fe(II) nuevamente (Ec. 3.4), favoreciendo la reducción del U(VI).



En paralelo, se generan productos de corrosión del hierro como magnetita e hidróxidos ferrosos y férricos amorfos, debido a la reacción con el agua. El conjunto de reacciones se muestra en la Sección 4.4 del Capítulo 2. En particular, la oxidación del Fe(0) conduciría a la formación de una capa de Fe(II) superficial y, esta especie, se oxidaría (Ec. 3.5) formando una capa altamente porosa y con gran área superficial de óxido de Fe(III) hidrolizado, Fe(OH)₃ (Ec. 3.6). Este sólido puede deshidratarse formando el oxihidróxido FeOOH (Ec. 3.7), y ambos tienen la capacidad de remover el U(VI) por adsorción [28].



En general, en los experimentos se alcanzaron buenos niveles de remoción, en concordancia con resultados anteriores del grupo en los cuales se estudió un rango de RM Fe:U similar [31]. Los valores máximos de remoción de U(VI) se obtuvieron para el medio anóxico. Esto se atribuye a que, en el sistema aeróbico, la presencia de oxígeno conduce a la redisolución del U(VI) precipitado y adsorbido en las nZVI [32] (Ec. 3.8) [4], lo que reduce la eficiencia del proceso.



En los experimentos a largo plazo, una vez finalizada la reacción de remoción, el OD aumenta hasta llegar a niveles de saturación. Debido a la presencia de oxígeno, por oxidación podría ocurrir la redisolución del U(IV) mencionada antes [32]. Con RM 25 y [U(VI)]₀ = 340 mg L⁻¹, se observó la redisolución casi por completo del uranio retenido previamente, en un 95%. Al agregar Cr(VI) en el sistema, esta redisolución se previno parcialmente, disminuyendo al 60%.

En cambio, con una RM 100 y [U(VI)]₀ = 60 mg L⁻¹, la redisolución observada fue muy baja, manteniéndose un porcentaje de remoción del 99%, aún luego de 14 días en condiciones óxicas. Estos resultados difieren de los encontrados en la literatura, en trabajos como los de Crane y

col. [2], que obtuvieron una redisolución completa de U(VI) luego de 7 días de reacción. este comportamiento lo atribuyen a la presencia de agentes complejantes en el agua, principalmente carbonatos y fosfatos. De acuerdo con el trabajo de Quici y col. [27], dichas especies forman complejos muy estables con el uranio e incluso pueden detener la reducción del U(VI).

Luego, al agregar Cr(VI), se evitó la redisolución por completo, e incluso mejoró la remoción en un 40%. Si bien estos resultados son distintos a los obtenidos previamente por el grupo [4], indican, por un lado, que el agregado de Cr(VI) podría ser beneficioso y que, en condiciones de alto exceso de nZVI, no se evidenció la Ec. 3.8.

En los experimentos con agregado de Cr(VI), se ha observado una menor concentración de U(VI), en comparación con los experimentos en ausencia de Cr(VI). Esto puede atribuirse a la formación de una capa de hidroxicromitas de hierro poco solubles en la superficie de las nZVI durante el proceso de remoción de Cr(VI). Este fenómeno ha sido estudiado en trabajos previos realizados por el grupo [33, 34]. La presencia de estos compuestos impide el contacto entre el uranio retenido dentro de las nZVI y el oxígeno en la solución, lo que a su vez evita la redisolución del contaminante.

En cuanto al pH del sistema a los 14 días, se observó que varió entre las distintas condiciones., siendo 7,19 para RM 100 mientras que, para RM 25, disminuyó hasta 2,78. Riba y col. [35] analizaron la evolución de la concentración de distintas especies iónicas de uranio en función del pH. Los resultados que obtuvieron mostraron que, en general, la concentración de todos los iones aumentó en el rango de pH entre 0 y 4, y luego se hacía mínima para pH entre 5 y 7. Este podría ser otro factor que explique la diferencia de redisolución encontrada entre ambas condiciones, dados los distintos pH a los 14 días. Aun así, la especiación del uranio en solución acuosa depende fuertemente del pH [36] y, para inferir conclusiones, se requiere de un análisis más complejo y experimentos adicionales, que no fueron abordados en el marco de esta Tesis.

3.5. Conclusiones

Se realizaron experimentos de remoción de U(VI) con agregado de Cr(VI) para evaluar la redisolución del uranio a largo plazo. Los resultados variaron según dos parámetros: el exceso de nZVI y la presencia de Cr(VI). Para la primera condición, con mayor exceso de nZVI (RM Fe:U = 100), la redisolución fue baja comparada con valores reportados en la bibliografía y, al agregar Cr(VI), mejoró la remoción y se evitó la redisolución por completo. Para explorar la hipótesis que la baja redisolución estaría relacionada con el exceso de nZVI, se utilizó una RM Fe:U = 25. En este caso, se observó una alta redisolución de U(VI) en ausencia de Cr(VI), que luego disminuyó en presencia del ion.

La disminución del porcentaje de redisolución de U(VI) en presencia de Cr(VI) fue observada para ambas RM. Esta mejora puede atribuirse a la formación de una capa pasivante en la superficie de las nZVI, al reaccionar con Cr(VI). Aun así, como se observó redisolución en presencia de este ion, podría haber ocurrido que fue insuficiente para pasivar las nZVI, con lo que se debe optimizar la cantidad de Cr(VI) agregada.

Existen también otros factores que pueden influir en la redisolución. El primero es la presencia de agentes complejantes que forman compuestos estables con el uranio, favoreciendo su liberación. Por otro lado, la especiación del uranio depende fuertemente del pH de la solución, pudiendo favorecer la aparición de compuestos iónicos de uranio al medio, cuando el pH es

menor a 5. Para entender estas influencias, se requiere realizar experimentos que evalúen las complejidades del sistema.

Durante la optimización de la RM se encontraron dificultades operativas reportadas también en la bibliografía. La concentración de nZVI a emplear fue una solución de compromiso entre la máxima capacidad de remoción y la mínima cantidad de Fe(total) en solución, para prevenir la interferencia en la medición del U(VI). Existen alternativas para prevenir las condiciones desfavorables, como el uso de nZVI estabilizadas y/o inmovilizadas. Ambas son buenas opciones y, actualmente, se estudian para optimizar la remoción con distintos recubrimientos y/o soportes, mejorando el transporte sin perder capacidad de remoción.

El uso de un tanque con agitación continua representa una buena alternativa como arreglo experimental, dada su mayor eficiencia de remoción respecto de la agitación orbital. Si bien la mejora se atenúa para altas concentraciones de nZVI, este diseño podría optimizarse variando, por ejemplo, la geometría y potencia del agitador. Dado que existen antecedentes exitosos del uso de esta configuración, tanto a escala piloto como industrial, resulta un desarrollo promisorio para continuar con la aplicación a escala real de esta tecnología.

3.6. Referencias

- [1] M. Litter, N. Quici y M. Meichtry, Edits., Iron nanomaterials for water and soil treatment, Pan Stanford Publishers, 2018, p. 316.
- [2] R. Crane, M. Dickinson, I. Popescu y T. Scott, «Magnetite and zero-valent iron nanoparticles for the remediation of uranium contaminated environmental water,» *Water Research*, vol. 45, pp. 2931-2942, 2011.
- [3] J. Crespi, «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,» 2015.
- [4] J. Crespi, G. Berdina Fabris, E. Halac, A. Leyva, G. Zamperi y N. Quici, «Preventing uranium(VI) redissolution in water after treatment with zerovalent iron nanoparticles by passivation with chromium (VI),» *Chemical Engineering Transactions*, vol. 86, pp. 1489-1493, 2021.
- [5] Nano Iron sro, *Manual for preparation of an aqueous suspension from dry stabilized iron powder NANOFER STAR*, Rajhrad.
- [6] A. Harvey, J. Smart y E. Amis, «Simultaneous spectrophotometric determination of Iron(II) and total iron with 1,10-phenanthroline,» *Analytical Chemistry*, vol. 27, n° 1, pp. 26-29, 1955.
- [7] J. Eckert, R. Judd, P. Lay y A. Symons, «Response of chromium(V) to the diphenylcarbazide spectrophotometric method for the determination of chromium(VI),» *Analytica Chimica Acta*, vol. 255, pp. 31-33, 1991.

- [8] K. Grudpan, P. Sooksamiti y S. Laiwraungrath, «Determination of uranium in tin tailings using 4-(2-pyridylazo)-resorcinol by flow-injection analysis,» *Analytica Chimica Acta*, vol. 314, pp. 51-55, 1995.
- [9] F. Pollard, P. Hanson y W. Geary, «4-(2-pyridilazo)-resorcinol as a possible analytical reagent for the colorimetric estimation of cobalt, lead and uranium,» *Analytica Chimica Acta*, vol. 20, pp. 26-31, 1959.
- [10] Steele, Cook y Geregthy, «The use of 2-(2-pyridylazo)-5-diethylaminophenol as a spectrophotometric reagent for the determination of uranium,» Johannesburg, 1971.
- [11] H. Hoshino y T. Yotsuyanagi, «Spectrophotometric studies on ion-pair extraction equilibria of the iron(II) and iron(III) complexes with 4-(2-pyridilazo)resorcinol,» *Talanta*, vol. 31, n° 7, pp. 525-530, 1984.
- [12] J. Kašlík, J. Kolařík, J. Filip, I. Medřík, O. Tomanec, M. Petr, O. Malina, R. Zbořil y P. Tratnyek, «Nanoarchitecture of advanced core-shell zero-valent iron particles with controlled reactivity for contaminant removal,» *Chemical engineering journal*, vol. 354, pp. 335-345, 2018.
- [13] T. Phenrat, N. Saleh, K. Sirk, R. Tilton y G. Lowry, «Aggregation and sedimentation of aqueous nanoscale zerovalent iron dispersions,» *Environmental Science Technology*, vol. 41, n° 1, pp. 284-290, 2007.
- [14] X. Zhao, W. Liu, Z. Cai, B. Han, T. Qian y D. Zhao, «An overview of preparation and applications of stabilized zero-valent iron nanoparticles for soil and groundwater remediation,» *Water Research*, 2016.
- [15] Tesh, Pullin y Scott, «Zerovalent Iron Nanoparticle Composites for Water Treatment: an Overview,» de *Iron Nanomaterials for Water and Soil Treatment*, M. Litter, N. Quici y M. Meichtry, Edits., Jenny Stanford Publishing, 2018, pp. 17-36.
- [16] J. Crespi, G. F. Binetti Basterrechea, A. Finoli, V. N. Montesinos y N. Quici, «Iron nanoparticles based nanofluids for in situ environmental remediation,» de *11th World Congress of Chemical Engineering*, Buenos Aires, 2023.
- [17] J. Han, J. Xin, X. Zheng, O. Kolditz y H. Shao, «Remediation of trichloroethylene-contaminated groundwater by three modifier-coated microscale zero-valent iron,» *Environmental Science and Pollution Reserach*, 2016.
- [18] J. Liu, A. Liu y W.-x. Zhang, «The influence of polyelectrolyte modification on nanoscale zero-valent iron (nZVI): Aggregation, sedimentation and reactivity with Ni(II) in water,» *Chemical Engineering Journal*, vol. 303, pp. 268-274, 2016.
- [19] N. Kumar, J. Labille, N. Bossa, M. Auffan, P. Doumenq, J. Rose y J.-Y. Bottero, «Enhanced transportability of zero valent iron nanoparticles in aquifer sediments: surface

modifications, reactivity, and particle traveling distances,» *Environmental Science and Pollution Research*, 2017.

- [20] A. McPherson, M. Goltz y A. Agrawal, «Pollutant degradation by nanoscale zero valent iron (nZVI): Role of polyelectrolyte stabilization and catalytic modification on nZVI performance,» de *Interactions of Nanomaterials with Emerging Environmental Contaminants*, Washington, American Chemical Society, 2013, pp. 159-191.
- [21] I. D. Rychluk, *Nanopartículas basadas en hierro cerovalente y óxidos de hierro para la remoción de U(VI) en agua (Tesis para optar al título de Magister en Ciencia y Tecnología de Materiales del Instituto Sábato)*, 2019.
- [22] CONICET, *Con insumos caseros, científicos del CONICET La Plata diseñaron un reactor químico que reemplaza a equipos costosos*, 2021.
- [23] J. Liu, A. Liu, W. Wang, R. Li y W.-x. Zhang, «Feasibility of nanoscale zero-valent iron (nZVI) for enhanced biological treatment of organic dyes,» *Chemosphere*, vol. 237, p. 124470, 2019.
- [24] S. Li, W. Wang, W. Yan y W.-x. Zhang, «Nanoscale zero-valent iron (nZVI) for the treatment of concentrated Cu(II) wastewater: a field demonstration,» *Environmental Science: Processes & Impacts*, vol. 16, p. 524, 2014.
- [25] S. Li, W. Wang, Y. Liu y W.-x. Zhang, «Zero-valent iron nanoparticles (nZVI) for the treatment of smelting wastewater: A pilot-scale demonstration,» *Chemical Engineering Journal*, vol. 254, pp. 115-123, 2014.
- [26] S. Li, L. Li y W. Zhang, «Nanoscale zero-valent iron (nZVI) for heavy metals wastewater treatment: A perspective,» *Engineering*, 2023.
- [27] N. Quici, M. Meichtry y V. N. Montesinos, «Use of Nanoparticulated Iron Materials for Chromium, Arsenic and Uranium Removal from Water,» de *Iron Nanomaterials for Water and Soil Treatment*, M. Litter, N. Quici y M. Meichtry, Edits., Pan Stanford Publishing, 2018, pp. 177-200.
- [28] X. Li, M. Zhang, Y. Liu, X. Li, Y. Liu, R. Hua y C. He, «Removal of U(VI) in aqueous solution by nanoscale zero-valent iron (nZVI),» *Water Qual Expo Health*, vol. 5, pp. 31-40, 2013.
- [29] S. Yan, Y. Chen, W. Xiang, Z. Bao, C. Liu y B. Deng, «Uranium(VI) reduction by nanoscale zero-valent iron in anoxic batch systems: The role of Fe(II) and Fe(III),» *Chemosphere*, vol. 117, pp. 625-630, 2014.
- [30] L. Charlet, Liger y Gerasimo, «Decontamination of TCE- and U-rich waters by granular iron: role of sorbed Fe(II),» *Journal of Environmental Engineering*, vol. 124, pp. 25-30, 1998.

- [31] J. Crespi, N. Quici, E. Halac, A. Leyva, C. Ramos, M. Mizrahi, F. Requejo y M. Litter, «Removal of Uranium (VI) with Iron Nanoparticles,» *Chemical Engineering Transactions*, vol. 47, pp. 265-270, 2016.
- [32] R. Crane y T. Scott, «The removal of uranium onto nanoscale zero-valent iron particles in anoxic batch systems,» *Journal of Nanomaterials*, vol. 2014, n° 12, pp. 2813-2822, 2014.
- [33] V. N. Montesinos, N. Quici, E. B. Halac, A. Leyva, G. Custo, S. Bengio, G. Zampieri y M. Litter, «Highly efficient removal of Cr(VI) from water with nanoparticulated zerovalent iron: understanding the Fe(III)-Cr(III) passive outer layer structure,» *Chemical Engineering Journal*, vol. 244, pp. 569-575, 2014.
- [34] V. N. Montesinos, *Estudios cinéticos y mecanísticos de procesos fotoquímicos para el tratamiento de contaminantes en solución acuosa y fase gaseosa*, 2015.
- [35] O. Riba, T. Scott, K. V. Ragnarsdottir y G. Allen, «Reaction mechanism of uranyl in the presence of zero-valent iron nanoparticles,» *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 72, pp. 4047-4057, 2008.
- [36] N. Takeno, «Atlas of Eh-pH diagrams - Intercomparison of thermodynamic databases,» National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 2005.

Capítulo 4

Conclusiones generales

En esta Tesis se realizaron estudios relacionados con la caracterización y uso de nanopartículas de hierro cerovalente para remoción de U(VI) en agua, empleando Cr(VI) para pasivar superficialmente las nanopartículas y evitar la redisolución del uranio retenido. En primer lugar, se realizó la caracterización de las nanopartículas de hierro cerovalente comerciales disponibles, con el objetivo de estudiar los cambios ocurridos en las nanopartículas durante el proceso de activación de nZVI, siguiendo las recomendaciones del fabricante. Para esto se emplearon distintas técnicas de caracterización de sólidos, como DRX y espectroscopía Raman y Mössbauer, así como SEM y TEM, complementando con la determinación de Fe(0) por desplazamiento de H₂ a partir de la digestión ácida de las nanopartículas. Según los resultados obtenidos, la máxima reactividad a las 48 h se puede relacionar con un aumento en la porosidad de la capa superficial debido a la oxidación del Fe(0), lo que facilita la transferencia de electrones desde el núcleo hacia el área externa de las nZVI para la reducción de los contaminantes. En la muestra inicial de polvo se identificó principalmente el Fe(0), junto con hematita y magnetita. En la muestra de las nZVI en suspensión acuosa se detectó además la presencia de maghemita, un compuesto intermediario en la oxidación de la magnetita, lo que concuerda con la exposición de las nZVI al aire y al agua. Finalmente, en la muestra de la suspensión de nZVI reposada por 48 h, se encontraron fases con un mayor grado de oxidación del hierro, como goethita y lepidocrocita.

Por otro lado, se llevaron a cabo experimentos de remoción de U(VI) con la adición de Cr(VI), para estudiar si esta última especie previene la redisolución del U(VI) en un medio saturado de O₂. Después de dos horas de remoción en condiciones anóxicas, las soluciones se mantuvieron durante 14 días con agitación continua y expuestas a la atmósfera para alcanzar la saturación de O₂. No se observó una redisolución importante de U(VI) pasado este período, lo que se atribuyó a la ausencia de carbonatos y/o fosfatos en la solución, los cuales son responsables de la redisolución del contaminante al formar complejos estables con el U(VI). En los experimentos con Cr(VI), la concentración final de U(VI) fue algo menor que en los experimentos sin Cr(VI). Esto se atribuye a la formación de una capa pasivamente de hidroxicromitas de hierro, que evita la reoxidación del U(VI) adsorbido y/o precipitado en el interior de las nZVI.

Queda pendiente la finalización del estudio de quimiometría para resolver la interferencia del hierro en la medición del uranio por espectrometría. Además, es importante continuar con el estudio de materiales con potencial uso como soporte para las nZVI, con el fin de reducir su aglomeración y favorecer su aplicación en técnicas de remediación a gran escala.

4.1. Transformación de las nZVI durante el proceso de activación

Se realizó la caracterización del proceso de activación de las nZVI comerciales (NSTAR) recomendado por el fabricante para lograr la máxima reactividad [1]. Se estudió la composición y morfología de las nZVI en tres etapas: (1) nZVI en polvo, (2) suspensión de nZVI sin activar y (3) suspensión de nZVI mantenida a temperatura ambiente durante 48 h. Las técnicas

empleadas fueron desplazamiento de H₂, DRX y espectroscopía Mössbauer y Raman, y se obtuvieron imágenes mediante TEM y SEM.

Los resultados revelaron que, durante el proceso de activación, el contenido de Fe(0) disminuyó debido a su oxidación, al entrar en contacto con el oxígeno y el agua. Esto implica una mayor cantidad de iones ferrosos y férricos, formando óxidos y oxihidróxidos en la capa superficial. En términos de morfología, los aglomerados persistieron durante todo el proceso, aun cuando la suspensión fue homogeneizada.

En la muestra inicial de NSTAR en polvo (muestra 1), se identificó Fe(0) como componente mayoritario, junto con magnetita y wustita, mediante DRX y espectroscopía Mössbauer. Al dispersarlas en agua (muestra 2), el Fe(0) continuó siendo el compuesto mayoritario. Con el análisis del espectro Raman se identificaron magnetita y hematita, y el difractograma sugirió la presencia de maghemita. La presencia de este último compuesto es factible debido a que es un intermediario en la oxidación de la magnetita a hematita, ambos presentes en la muestra.

Tras permanecer 48 h a temperatura ambiente, en la muestra (3) se determinó un mayor porcentaje de óxidos de hierro. El difractograma mostró un cambio en la estructura cristalina, y los espectros Mössbauer y Raman proporcionaron una mejor aproximación a la composición, complementada con resultados de la bibliografía [2, 3]. Se confirmó la presencia que magnetita, hematita y lepidocrocita, y se sugirió la existencia de maghemita, ferrihidrita y goethita, siendo estos últimos compuestos precursores o intermediarios de los primeros [4, 5].

La mayor reactividad de las nZVI luego del proceso de activación podría explicarse por el crecimiento de la capa porosa en la superficie de las nZVI a la oxidación del Fe(0), lo que facilita el transporte de electrones desde el núcleo. No obstante, si las nZVI permanecen en contacto con el agua durante un tiempo excesivo, el hierro podría oxidarse hasta un nivel tal que implique una falta de disponibilidad de Fe(0) como agente reductor.

Se podría mejorar el estudio de la composición, especialmente de la muestra (3) utilizada en los experimentos de remoción, buscando una determinación más precisa. Una opción sería emplear métodos específicos de DRX, como el método de difracción-absorción, para cuantificar las fases presentes. Adicionalmente, podría realizarse un análisis del espesor de la capa superficial, con el fin de evaluar el crecimiento cuantitativo de la zona porosa, resultados que complementarían a los obtenidos por espectroscopía Mössbauer. Para esto, deberían obtenerse imágenes en TEM de nanopartículas individuales (una muestra de tamaño adecuado para obtener la estadística), y el uso de *software* de análisis de imágenes (como por ejemplo *ImageJ*) para determinar mediante la medición de longitudes características, cambios en el tamaño de las nanopartículas y en el espesor de la capa de óxidos. La integración y el análisis conjunto de los resultados de las diversas técnicas utilizadas es clave para obtener una visión más completa y detallada del proceso en estudio. Este enfoque integral permite una mejor comprensión y una interpretación más sólida de los hallazgos obtenidos.

4.2. Remoción de U(VI) en agua empleando nZVI en suspensión y pasivación superficial con Cr(VI)

En primer lugar, se llevó a cabo una serie de experimentos exploratorios, para el estudio de la remoción de U(VI) abordando distintos aspectos: la optimización de la RM Fe:U, la comparación entre distintos diseños experimentales, incluyendo la condición de OD, y el ajuste de las condiciones para la remoción efectiva. Se encontró que, por encima de RM = 250, un

aumento en la concentración de Fe no producía un incremento significativo en el porcentaje de remoción alcanzado. Por otro lado, a altas RM, se encontraron dificultades operativas que han sido señaladas en la literatura, principalmente debidas al alto grado de aglomeración [6, 7]. Por esto, se decidió emplear inicialmente una RM = 100. Para abordar las dificultades operativas encontradas cuando se emplean nZVI en suspensión, se planteó como alternativa el uso de nZVI estabilizadas y/o inmovilizadas [7, 8, 9, 10]. En el grupo de investigación se continúa la investigación en esta línea, relevante para dar soluciones a mediano plazo en la implementación de las nZVI en aplicaciones de campo [11, 12]. En una etapa posterior, se debe ampliar el estudio para lograr la producción de las nZVI en gran escala.

Otras de las dificultades operativas fue la interferencia en la medición de U(VI) debida a la concentración excesiva de hierro en solución [13]. Para evitar esto, la concentración de nZVI empleada en los experimentos fue una solución de compromiso entre la máxima capacidad de remoción y la mínima cantidad de Fe(total) en solución. Un análisis por quimiometría permitiría la deconvolución los espectros individuales del uranio y el hierro obtenidos por espectrofotometría UV-Vis, lo cual sería muy útil a los efectos prácticos dado que es una técnica sencilla y accesible. Este análisis fue comenzado durante la realización de esta Tesis, pero no fue incluido debido a que se encuentra en la etapa preliminar.

Respecto del arreglo experimental, se observó una mayor eficiencia de remoción al emplear el reactor con agitación continua, en comparación con la configuración de los tubos de vidrio en el agitador orbital. Finalmente, se verificó que con una condición de OD < 0,1 mg L⁻¹ se asegura una remoción mayor al 99%. Si bien en términos de concentración de U(VI) no alcanzó la calidad de agua apta para consumo humano [14], serviría para otras aplicaciones, tales como bebida de ganado y cumple las normas para protección de vida acuática en agua salada superficial. En este proceso se destaca el uso del sensor óptico que permite una medición continua del OD de manera simple.

En resultados obtenidos por el grupo anteriormente [15], se observó una mejora en la eficiencia de remoción de U(VI) con el agregado de Cr(VI). Sin el agregado de esta especie, se identificó además una mayor concentración de U(VI) pasadas las 24 h de la remoción en condiciones óxicas. En base a esto, se realizaron experimentos de remoción de U(VI) con agregado de Cr(VI) para evaluar la redisolución del contaminante a largo plazo. Se evaluó una primera condición de remoción con RM Fe:U = 100 y los resultados, tanto en ausencia como en presencia de Cr(VI), no mostraron una redisolución significativa pasados los 14 días de agitación continua, en un medio saturado de O₂.

Al no encontrarse redisolución del U(VI) en ausencia de Cr(VI), como se esperaba según los resultados previos del grupo [15], una de las hipótesis fue que el exceso de nZVI empleado favorecía la remoción de uranio, incluso en condiciones óxicas. Para evaluar esta hipótesis, se realizaron experimentos de remoción empleando una RM Fe:U = 25. En este caso, se observó una redisolución prácticamente completa de U(VI) sin agregado de Cr(VI) y, en presencia de esta especie, la redisolución disminuyó.

En los experimentos con agregado de Cr(VI), para ambas condiciones de RM, se observó una menor concentración de U(VI) después de 14 días. Esta puede atribuirse a la formación de una capa pasivante en la superficie de las nZVI como resultado de la reacción con el Cr(VI), compuesta por hidroxicomitas de hierro [16, 17], lo cual concuerda con lo observado previamente por el grupo [15].

Además de la cantidad relativa de nZVI y la presencia de Cr(VI), otros factores que pueden afectar a la estabilidad de la remoción de U(VI) son la presencia de agente complejantes y el pH de la solución. Respecto de los agentes quelantes, como carbonatos y fosfatos, estos forman complejos estables con el U(VI) provocando la liberación de esta especie [18]. Por otro lado, la especiación del uranio depende fuertemente del pH de la solución, aumentando la concentración de compuestos de iónicos de uranio para pH menor a 4 [19].

Dado el efecto de los agentes complejantes y el pH en la liberación de U(VI) que puede perjudicar el proceso de remoción, resultaría interesante caracterizar las aguas residuales de los sitios comprendidos por el PRAMU, como Cerro Solo o Los Gigantes [20]. Este análisis permitiría y diseñar una estrategia de remediación con nZVI eficiente, considerando la evidencia de su capacidad de remoción metales pesados [18, 21, 22]. Un análisis adicional ante la implementación de las nZVI para la remediación, implicaría el estudio de su envejecimiento considerando el uranio adsorbido o retenido en las nanopartículas luego de la reacción.

4.3. Perspectiva del uso de nZVI como tecnología de remediación en Argentina

En el contexto actual, la transición hacia fuentes de energía seguras y no contaminantes es crucial tanto a nivel global como nacional. La energía nuclear se posiciona como una alternativa, aunque plantea desafíos a largo plazo como la transformación hacia una economía circular de los EECC con su reprocesamiento y reciclaje, o el tratamiento y la disposición de los residuos que permanecen almacenados por largos períodos, siendo esto un tema instalado en la agenda pública.

La transición energética tiene asociada indefectiblemente un incremento de la capacidad instalada para lograr las emisiones netas cero de GEI. En este sentido, asegurar el suministro de uranio para la fabricación de los EECC se vuelve fundamental. Dadas las tensiones geopolíticas [23, 24] y fluctuaciones del precio en el mercado internacional [25], el autoabastecimiento representa una opción viable y preferible, sobre todo considerando la experiencia de Argentina en la extracción y procesamiento del mineral.

Para lograrlo, se necesita la reapertura de los complejos mineros y fabriles, proyectos a largo plazo cuya viabilidad depende del respaldo de todas las partes involucradas; los aspectos técnicos, económicos y sociales son igualmente prioritarios [26]. Los responsables del desarrollo de cada proyecto deben resolver la resistencia encontrada en las audiencias públicas. La población reclama la adecuada remediación de los sitios explotados anteriormente y que se asegure el cumplimiento de dicha etapa en proyectos futuros, procurando la preservación de la salud pública y el ambiente frente a una eventual contaminación con uranio.

Es por esto que es primordial avanzar en el desarrollo de tecnología nacional destinada a la evaluación, remediación y monitoreo de sitios relacionados con la minería de uranio. Esto garantizaría a la población el desarrollo de las capacidades de abordar estos desafíos incluso a largo plazo, y también elevaría el nivel de conocimientos integrales sobre todo el proceso. En particular, el uso de las nZVI ofrece un potencial significativo, respaldado por experiencias de aplicación exitosas en diferentes lugares del mundo [27]. Además, el uso de esta tecnología se podría expandir al tratamiento de suelos e incluso a otras etapas del ciclo de combustible nuclear.

El desarrollo propio de estas tecnologías es parte esencial del ejercicio de la soberanía científica, técnica y de aprovechamiento de los recursos naturales. Este enfoque aporta a la capacidad

interna de abordar las problemáticas locales, aun cuando la industria nuclear nacional se ha destacado en la resolución de grandes desafíos en múltiples ocasiones [28, 29, 30, 31]. El proceso de desarrollo tecnológico contribuye a fortalecer la capacidad del sector en la planificación y ejecución de proyectos sostenibles, principalmente porque estos requieren de una perspectiva a largo plazo.

4.4. Referencias

- [1] Nano Iron sro, *Manual for preparation of an aqueous suspension from dry stabilized iron powder NANOFE STAR*, Rajhrad.
- [2] H. Pullin, R. Springell, S. Parry y T. Scott, «The effect of aqueous corrosion on the structure and reactivity of zero-valent iron nanoparticles,» *Chemical Engineering Journal*, vol. 308, pp. 568-577, 2016.
- [3] A. Liu, J. Liu, J. Han y W.-x. Zhang , «Evolution of nanoscale zero-valent iron (nZVI) in water: Microscopic and spectroscopic evidence on the formation of nano- and micro-structured iron oxides,» *Journal of Hazardous Materials*, vol. 322, pp. 129-135, 2017.
- [4] R. Cornell y U. Schwertmann, *The Iron Oxides - Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*, Wiley, 2006.
- [5] H. Cui, W. Ren, P. Lin y Y. Liu, «Structure control synthesis of iron oxide polymorph nanoparticles through an epoxide precipitation route,» *Journal of Experimental Nanoscience*, vol. 8, n° 7-8, pp. 869-875, 2013.
- [6] T. Phenrat, N. Saleh, K. Sirk, R. Tilton y G. Lowry, «Aggregation and sedimentation of aqueous nanoscale zerovalent iron dispersions,» *Environmental Science Technology*, vol. 41, n° 1, pp. 284-290, 2007.
- [7] T. Pasinszki y M. Krebsz, «Synthesis and application of zero-valent iron nanoparticles in water treatment, environmental remediation, catalysis, and their biological effects,» *Nanomaterials*, vol. 10, n° 917, 2020.
- [8] X. Zhao, W. Liu, Z. Cai, B. Han, T. Qian y D. Zhao, «An overview of preparation and applications of stabilized zero-valent iron nanoparticles for soil and groundwater remediation,» *Water Research*, 2016.
- [9] J. Crespi, G. F. Binetti Basterrechea, A. Finoli, V. N. Montesinos y N. Quici, «Iron nanoparticles based nanofluids for in situ environmental remediation,» de *11th World Congress of Chemical Engineering*, Buenos Aires, 2023.
- [10] N. Kumar, J. Labille, N. Bossa, M. Auffan, P. Doumenq, J. Rose y J.-Y. Bottero, «Enhanced transportability of zero valent iron nanoparticles in aquifer sediments: surface modifications, reactivity, and particle traveling distances,» *Environmental Science and Pollution Research*, 2017.

- [11] I. D. Rychluk, *Nanopartículas basadas en hierro cerovalente y óxidos de hierro para la remoción de U(VI) en agua (Tesis para optar al título de Magister en Ciencia y Tecnología de Materiales del Instituto Sábato)*, 2019.
- [12] I. Sciscenko, V. Luca, C. P. Ramos, T. Scott, V. N. Montesinos y N. Quici, «Immobilization of nanoscale zerovalent iron in hierarchically channelled polyacrylonitrile for Cr(VI) remediation in wastewater,» *Journal of Water Process Engineering*, vol. 39, 2021.
- [13] H. Hoshino y T. Yotsuyanagi, «Spectrophotometric studies on ion-pair extraction equilibria of the iron(II) and iron(III) complexes with 4-(2-pyridilazo)resorcinol,» *Talanta*, vol. 31, n° 7, pp. 525-530, 1984.
- [14] OMS, *Guidelines for drinking water quality*, 2017.
- [15] J. Crespi, G. Berdina Fabris, E. Halac, A. Leyva, G. Zamperi y N. Quici, «Preventing uranium(VI) redissolution in water after treatment with zerovalent iron nanoparticles by passivation with chromium (VI),» *Chemical Engineering Transactions*, vol. 86, pp. 1489-1493, 2021.
- [16] V. N. Montesinos, N. Quici, E. B. Halac, A. Leyva, G. Custo, S. Bengio, G. Zampieri y M. Litter, «Highly efficient removal of Cr(VI) from water with nanoparticulated zerovalent iron: understanding the Fe(III)-Cr(III) passive outer layer structure,» *Chemical Engineering Journal*, vol. 244, pp. 569-575, 2014.
- [17] V. N. Montesinos, *Estudios cinéticos y mecanísticos de procesos fotoquímicos para el tratamiento de contaminantes en solución acuosa y fase gaseosa*, 2015.
- [18] R. Crane, M. Dickinson, I. Popescu y T. Scott, «Magnetite and zero-valent iron nanoparticles for the remediation of uranium contaminated environmental water,» *Water Research*, vol. 45, pp. 2931-2942, 2011.
- [19] O. Riba, T. Scott, K. V. Ragnarsdottir y G. Allen, «Reaction mechanism of uranyl in the presence of zero-valent iron nanoparticles,» *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 72, pp. 4047-4057, 2008.
- [20] IAEA, WNA, «Uranium 2022: Resources, Production and Demand,» OECD, Paris, 2023.
- [21] M. Dickinson y T. Scott, «The application of zero-valent iron nanoparticles for the remediation of a uranium-contaminated waste effluent,» *Journal of Hazardous Materials*, pp. 171-179, 2010.
- [22] Y. Zou, X. Wang, A. Khan, P. Wang, Y. Liu, A. Alsaedi, T. Hayat y X. Wang, «Environmental remediation and application of nanoscale zero-valent iron and its composites for the removal of heavy metal ions: a review,» *Environmental Science & Technology*, vol. 50, pp. 7290-7304, 2016.

- [23] WNA, «Uranium in Namibia,» noviembre 2023. [En línea]. Disponible: <https://world-nuclear.org/information-library/country-profiles/countries-g-n/namibia.aspx>. [Último acceso: 18 diciembre 2023].
- [24] WNA, «Ukraine: Russia-Ukraine war and nuclear energy,» octubre 2023. [En línea]. Disponible: <https://world-nuclear.org/information-library/country-profiles/countries-t-z/ukraine-russia-war-and-nuclear-energy.aspx>. [Último acceso: 2018 diciembre 2023].
- [25] WNA, «Uranium markets,» julio 2023. [En línea]. Disponible: <https://world-nuclear.org/information-library/nuclear-fuel-cycle/uranium-resources/uranium-markets.aspx#:~:text=The%20Reference%20Scenario%20of%20the,to%20recover%20following%20the%20pandemic..>. [Último acceso: 2018 diciembre 2023].
- [26] IAEA, «Milestones in the Development of National Infrastructure for the Uranium Production Cycle,» de *IAEA Nuclear Energy Series No. NF-G-1.1*, Viena, IAEA, 2023, p. 166.
- [27] H. Chen y L. Qian, «Performance of field demonstration nanoscale zero-valent iron in groundwater remediation: A review,» *Science of The Total Environment*, vol. 912, p. 169268, 2024.
- [28] Nucleoeléctrica Argentina SA, «Nucleoeléctrica finalizó la etapa más desafiante de la reparación de Atucha II,» 3 julio 2023. [En línea]. Disponible: <https://www.nasa.com.ar/es/prensa/nucleoelectrica-finalizo-la-etapa-mas-desafiante-de-la-reparacion-de-atucha-ii>. [Último acceso: 7 enero 2024].
- [29] Página 12, «Atucha II vuelve a operar,» *Página 12*, 2023 agosto 30.
- [30] J. Almagro, R. Perazzo y J. Sidelnik, Crónica de una reparación (im)posible - El incidente de 1988 de la CN Atucha I, Asociación Argentina para el Progreso de las Ciencias, 2017.
- [31] R. De Dicco, «Central nuclear en marcha,» *Página 12*, 7 junio 2015.

Presentaciones a congresos

“Structural and spectroscopic characterization of air-stable zerovalent iron nanoparticles after an activation process” A. Salemme, J. Crespi, E.B. Halac, C.P. Ramos, N. Quici, 11th World Congress of Chemical Engineering (WCCE11). Resumen aceptado para publicación en Libro de Resúmenes (en prensa). (Presentación oral, Area 7- MATERIALS AND NANOTECHNOLOGY)

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:

PID UTN 2021 MSECABA0008452TC (UTN FRBA)

“Desarrollo de sistemas de tratamiento de agua empleando nanoparticulas basadas en hierro estabilizadas o inmovilizadas”.

Directora: Dra. Ing. Natalia Quici

Institución donde se realiza: Centro de Tecnologías Químicas (Departamento de Ingeniería Química, UTN-FRBA), DQRA (CAC-CNEA)

Período: 2022 - 2024

PICT 2018 – 3114 (ANPCyT)

“Desarrollo de sistemas de descontaminación de aguas superficiales y subterráneas empleando nanofluidos basados en hierro cerovalente y óxidos de hierro”.

Investigadora Responsable: Dra. Ing. Natalia Quici

Institución donde se realiza: DQRA (CAC-CNEA)

Período: 2020-2023