

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

**Nanopartículas basadas en hierro cerovalente y óxidos
de hierro para la remoción de U(VI) en agua**

por Ing. Ignacio Daniel Rychluk

Director
Dr. V. Nahuel Montesinos
Co-directora
Dra. Ing. Natalia Quici

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

República Argentina

2019

Para Julita
(oita Corrientes)

Agradecimientos

Días antes de tener que presentar la Tesis, con “un poco” de nervios y ansiedad, decido relajarme unos minutos y comenzar a agradecer a todos los que de alguna forma influyeron en el desarrollo de la maestría.

A los que colaboraron en las mediciones y el uso de los equipos: A Luis (FTIR) por su dedicación y amabilidad durante todo el desarrollo de trabajo, a Graciela, Florencia y Roxana (TXRF), a Adriana, Ana y Gonzalo (SEM) y a Daniel (DRX) por permitirme utilizar los equipos y las tan necesarias explicaciones extras.

A Nahuel, mi Codirector que se transformó en Director en el transcurso de la Tesis, con el cual transitamos muchos desafíos para que este trabajo saliera adelante, por su generosidad a la hora de compartir su conocimiento, por estar presente siempre para cualquier duda, enseñándome un poco más sobre cómo hacer ciencia. A Nati, que también asumió el rol de Codirectora en el transcurso de la Tesis, pero que desde el primer día estuvo presente para atender a mis dudas, por enseñarme y por las lindas charlas que tuvimos durante todo el año.

A la División de Química para la Remediación Ambiental (DQRA), grupo donde me recibieron con tanta amabilidad y predisposición a ayudarme: A mi querida oficina 303 integrada por La Fabi, Carito y Lu, por la linda amistad que conformamos, por las palabras de apoyo, por las salidas y viajes durante el 2018. A Juli, Ale y Melanie. A cada uno de ellos en algún momento tuve que molestarlos, ya sea por una técnica, el uso de algún equipo o para tomar unos mates.

A mis compañeros de cursada del ciclo intensivo, que se volvieron amigos en estos dos años: A Jose, Flor, Carla, Gon, Jorge, Dai y Vicente, autodenominados “Los Forasteros”, y a Augusto, Uri y Axel, también llamados “Las Impurezas”, por los meses donde tuvimos que convivir entre apuntes, mis crisis de nervios y alguna que otra salida de despeje, pero sobre todo entre mucha pero mucha comida, por ayudarme a transitar esa etapa de la mejor manera.

No menos importante es mi agradecimiento al Instituto Sabato y a la CNEA, por darme la posibilidad de perfeccionarme y trabajar en esta institución pública de tan alta calidad y desarrollo. A Ricardo y a Manuel, porque siempre estuvieron presentes para aconsejarnos y a Anita por ayudarme con trámites y situaciones difíciles.

Y a mis seres más queridos...

A mi familia, que a pesar de la distancia siempre estuvo conmigo: A mis padres que me impulsaron a poder estudiar y me dieron las herramientas para salir adelante. A mis abuelos al Cielo, que estarían muy felices por este logro, más que nada Julita que siempre nos decía

“¡Tienen que estudiar!”. A mi tía Gloria por sus palabras de aliento, siempre preocupándose por mí y dándome fuerzas.

A mis amigos de Buenos Aires y de Misiones: a Sonia por recibirme cuando vine desde allá y por estar siempre. A Lili, por hospedarme en su casa y siempre estar pendiente, por nuestras charlas de política y ser una tan atenta locadora. A Aní, Nino, Ricardo y los chicos, por incluirme en sus reuniones familiares multitudinarias. A Ceci, Flor, Lu, Romí, Eli y Ed, los que me acompañaron mientras me acomodaba en la gran ciudad.

¡Mil gracias!

Índice de contenidos

Agradecimientos.....	iii
Índice de contenidos	vii
Resumen.....	xi
Abstract.....	xiii

Capítulo 1: Introducción

1.1 El uranio.....	1
1.1.1 Propiedades	1
1.1.2 Uso en combustibles nucleares.....	2
1.1.3 Fuentes de obtención de uranio y efectos sobre la salud.....	3
1.1.4 Remoción de uranio en agua	4
1.2 Remoción de contaminantes por medio de FeNPs y FeONPs	5
1.2.1 Materiales nanoparticulados de hierro	5
1.2.2 Inmovilización y estabilización de nanopartículas para tratamiento de contaminantes acuosos.....	7
1.3 Técnicas de caracterización de NCs.....	11
1.3.1 Determinación de Fe(0) por desplazamiento de H ₂	11
1.3.2 Determinación de Fe(total).....	11
1.3.3 Microscopía electrónica de barrido con microanálisis dispersivo de energía (SEM-EDS).....	12
1.3.4 Difracción de rayos X (XRD)	14
1.3.5 Remoción de Cr(VI) como método de caracterización	15
1.3.6 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	15
1.4 Técnicas analíticas utilizadas en los experimentos de remoción de U(VI).....	18
1.4.1 Espectrofotometría PAR	18
1.4.2 Fluorescencia de rayos X por reflexión total (TXRF).....	18
1.4.3 Determinación de oxígeno disuelto por fluorescencia	20
1.5 OBJETIVOS DEL PRESENTE TRABAJO	22
1.6 Referencias.....	22

Capítulo 2: Síntesis y caracterización de nanocompuestos de quitosano y nanopartículas basadas en hierro

2.1 Introducción	28
2.2 Desarrollo experimental	29
2.2.1 Reactivos, materiales y equipos empleados para la síntesis de los NCs y los experimentos de reactividad	29
2.2.2 FeNPs y FeONPs usadas en esta Tesis.....	30
2.3 Síntesis de los NCs.....	30
2.3.1 Procedimiento experimental de síntesis	30
2.3.1.1 Coagulación.....	31

2.3.1.1.1	Acetilación	32
2.3.1.1.2	Desacetilación	32
2.3.1.1.3	Optimización de la coagulación	32
2.3.1.2	Reticulación.....	32
2.3.1.3	Inmovilización.....	32
2.3.1.4	Estabilización	32
2.4	Caracterización de las FeNPs	33
2.4.1	Determinación de la proporción Fe(0) en las FeNPs.....	33
2.4.1.1	Determinación de Fe(0).....	33
2.4.1.2	Determinación de Fe(total) en las FeNPs.....	34
2.5	Caracterización de los NCs	34
2.5.1	Determinación del porcentaje de agua inicial de los NCs	34
2.5.2	Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDS)	34
2.5.3	Difracción de rayos X (XRD) y tamaño de cristalita	34
2.5.4	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	35
2.5.5	Ensayos de reactividad por remoción de Cr(VI)	35
2.6	Resultados	36
2.6.1	Determinación de Fe(0) de las FeNPs por desplazamiento de H ₂	36
2.6.2	Optimización de la síntesis de esferas de QS	36
2.6.3	NCs sintetizados	36
2.6.4	Caracterización de los NCs sintetizados	37
2.6.4.1	Determinación del porcentaje de agua inicial de los NCs.....	37
2.6.4.2	Análisis por SEM-EDS	38
2.6.4.3	Difracción de Rayos X (DRX).....	39
2.6.4.4	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	41
2.6.4.5	Ensayos de reactividad por remoción de Cr(VI).....	44
2.7	Discusión acerca de los materiales sintetizados	45
1.1	Conclusiones	48
2.8	Referencias.....	48

Capítulo 3: Remoción de U(VI) por medio de FeNPs y FeONPs inmovilizadas en quitosano

3.1	Introducción	51
3.2	Desarrollo experimental	52
3.2.1	Materiales y reactivos.....	52
3.2.2	Dispositivos experimentales para la remoción de U(VI)	53
3.2.2.1	Setup 1.....	56
3.2.2.2	Setup 2.....	56
3.2.2.3	Setup 3.....	56
3.3	Técnicas analíticas.....	56
3.3.1	PAR	56
3.3.2	Fluorescencia de rayos X por reflexión total (TXRF).....	57
3.4	Resultados	58
3.4.1	Optimización de la determinación espectrofotométrica de U(VI).....	58
3.4.2	Remoción de U(VI).....	60

3.4.2.2.1 Medio anóxico.....	60
3.4.2.2.1.1 Influencia del pH y la carga de NSTAR en el rendimiento de remoción de U(VI)	61
3.4.2.2.2 Medio óxico.....	63
3.4.2.3.1 Medio óxico y anóxico.....	63
3.5 Discusión.....	64
3.5.1 Robustez de las técnicas analíticas.....	64
3.5.2 Procesos de remoción de U(VI) con NCs	65
3.5.3 Remoción de U(VI) con NPs inmovilizadas en QS	67
3.5.4 Eficiencia de remoción con los materiales propuestos.....	70
3.6 Conclusiones	70
3.7 Referencias.....	71

Capítulo 4: Conclusiones generales

4.1 Síntesis y caracterización de nanocompuestos de quitosano y nanopartículas basadas en hierro.....	73
4.2 Remoción de U(VI) por medio de FeNPs y FeONPs inmovilizadas en quitosano.....	75
4.3 Referencias.....	76
Lista de figuras	79
Lista de tablas	83
Lista de abreviaturas.....	85
Presentaciones a congresos	87
Proyectos	89

Resumen

La remoción de U(VI) presente en agua como consecuencia de la actividad nuclear es de relevancia ambiental. Las nanopartículas (NPs) de hierro cerovalente (FeNPs) y maghemita (nMgh) son agentes de remoción de contaminantes extensamente empleados, pero su separación del medio de reacción encarece el proceso. La inmovilización de NPs se presenta como una alternativa para mejorar el proceso de remoción.

En esta Tesis se estudió la síntesis, caracterización y uso de nanocompuestos (NCs) basados en FeNPs y nMgh inmovilizadas en quitosano (QS) y estabilizadas en carboximetilcelulosa (CMC) para la remoción de U(VI) en agua.

Los NCs se sintetizaron por coagulación de QS acetilado en solución de NaOH incorporando las NPs durante la acetilación del QS. Se estudiaron la proporción de FeNPs óptima en los NCs (10%-40% m/m) y el efecto del agregado de CMC en la dispersión y estabilidad de las NPs (NPs-CMC@QS). Los NCs fueron caracterizados estructuralmente por SEM-EDS, FTIR y DRX y su reactividad se evaluó mediante la remoción de Cr(VI). En todos los casos se obtuvieron esferas milimétricas con aglomerados micrométricos de NPs aleatoriamente distribuidos, según pudo observarse por SEM-EDS. Por DRX se determinó la fase α -Fe como dominante en los NCs con FeNPs, sólo en presencia de CMC. En ausencia de CMC, las FeNPs mostraron mayor presencia de óxidos de Fe. La fase maghemita fue satisfactoriamente identificada en los NCs con nMgh. Por FTIR, se identificó un fuerte anclaje superficial de QS y CMC sobre FeNPs y nMgh por corrimiento de las bandas correspondientes a grupos nitrogenados y oxigenados.

Durante los experimentos de remoción, el U(VI) fue cuantificado espectrofotométricamente empleando el complejo U(VI)-PAR. Se observó una caída de la absorbancia del complejo con el aumento del pH y que la presencia de QS disuelto no afecta en la determinación. La máxima capacidad de remoción de U(VI) se obtuvo a los 60 minutos de reacción para todos los materiales desarrollados.

Se pudo determinar que la inmovilización reduce la capacidad de remoción de U(VI) de las NPs debido al anclaje superficial de los polímeros sobre sus sitios activos, pero a su vez impide eficientemente el desprendimiento de las mismas al cabo de la remoción. Además se observó que el O₂ disuelto, contrariamente a lo esperado, tiene efecto beneficioso en la remoción de U(VI) con NCs. Esto reviste una ventaja para el uso de esta tecnología, aunque se requieren estudios complementarios que permitan determinar con mayor precisión el mecanismo principal de remoción.

Palabras clave: *U(VI), nanopartículas de hierro cerovalente, nanomaghemita, quitosano.*

Abstract

The removal of U(VI) present in water as a consequence of nuclear activity is of environmental relevance. Nanoparticles (NPs) of zero-valent iron (nZVI) and maghemite (nMgh) are widely used contaminant removal agents, but their separation from the reaction medium increases the global cost of the process. The immobilization of NPs is presented as an alternative way to improve the removal process.

In this Thesis the synthesis, characterization and use of nanocomposites (NCs) based on FeNPs and nMgh immobilized in chitosan (QS) and stabilized in carboxymethylcellulose (CMC) for the removal of U(VI) in water were studied.

The NCs were synthesized by coagulation of acetylated QS in NaOH solution incorporating the NPs during acetylation of the QS. The optimal proportion of nZVI in the NCs (10% -40% m / m) and the effect of the addition of CMC on the dispersion and stability of the NPs (NPs-CMC@QS) were studied. The NCs were structurally characterized by SEM-EDS, FTIR and DRX and their reactivity was evaluated by the removal of Cr(VI). In all cases, millimetric spheres with micrometric agglomerates of randomly distributed NPs were obtained, as observed by SEM-EDS. The α -Fe phase was determined by DRX as dominant in the NCs with FeNPs, only in the presence of CMC. In the absence of CMC, the nZVI showed greater presence of Fe oxides. The maghemite phase was satisfactorily identified in the NCs with nMgh. By FTIR, a strong surface anchoring of QS and CMC was identified on nZVI and nMgh due to the shift of the bands corresponding to nitrogen and oxygenated groups.

During the removal experiments, the U(VI) was spectrophotometrically quantified using the U(VI) -PAR complex. A drop in the absorbance of the complex was observed with the increase in pH. The presence of dissolved QS was proven to do not affect the determination of U(VI). The maximum removal capacity of U(VI) was obtained after 60 minutes of reaction for all materials developed.

It could be determined that the immobilization reduces the removal capacity of U (VI) of the NPs due to the surface anchoring of the polymers on their active sites, but it efficiently prevents their detachment after the removal. In turn, it was observed that dissolved O₂, contrary to what is expected, has a beneficial effect on the removal of U(VI) with the NCs. This is an advantage for the use of this technology, although complementary studies are required to determine with greater precision the main removal mechanism.

Keywords: *U(VI), zerovalent iron nanoparticles, nanomaghemite, chitosan.*

Capítulo 1

Introducción

1.1 El uranio

1.1.1 Propiedades

El uranio, elemento número 92 en la tabla periódica, es un componente radiactivo natural del medioambiente que se presenta en la corteza terrestre alcanzando una concentración media de casi $4 \times 10^{-4}\%$ m/m. El uranio natural es una mezcla de tres isótopos ^{238}U (99,276%), ^{235}U (0,718%) y ^{234}U (0,004%). El uranio metálico posee alto punto de fusión (1132 °C) y es uno de los elementos más pesados presentes en la naturaleza. Su densidad es de $19,05 \text{ g cm}^{-3}$, 65% mayor que la del plomo.¹

El uranio se presenta en varios estados de oxidación (+3, +4, +5 y +6), aunque sólo los estados +4 y +6 son lo suficientemente estables para tener importancia práctica, siendo los más comunes en estado natural². En la Figura 1.1 se presenta el diagrama de Frost del uranio.

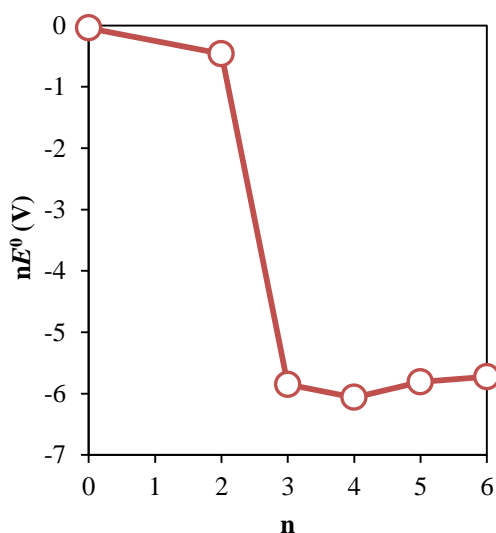


Figura 1.1. Diagrama de Frost para el U: potencial de reducción (nE°) vs. número de oxidación (n). Adaptado de Shriver Atkins.³

El diagrama de Frost es una representación del potencial de reducción del par X^n/X^0 frente al número de oxidación del elemento. Como el potencial de reducción es equivalente a la energía libre de Gibbs ($\Delta G^\circ = -nE^\circ F$) se puede considerar que el diagrama de Frost también representa la energía libre de Gibbs involucrada en la reducción X^n/X^0 , frente al estado de oxidación del elemento³. Como puede observarse en la Figura 1.1, el estado termodinámicamente estable para el U es el +4, aunque la diferencia con los estados +3, +5 y +6 el U es leve.

El catión U^{3+} (color rosa o púrpura) es muy reductor, inestable al aire y sin interés analítico. El catión uranoso U^{4+} (verde) es bastante estable al aire, aunque es oxidado con facilidad. Forma hidróxidos, fluoruros hidratados y fosfatos de baja solubilidad. El uranio en estado de oxidación

+5, forma compuestos inestables que dismutan fácilmente en compuestos de uranio hexavalente y tetravalente^{4,5}. Los compuestos más importantes del uranio se encuentran en estado de oxidación +6, con gran carácter ácido, de manera que desplaza los protones del agua formando el catión uranilo, UO_2^{2+} (amarillo con fluorescencia verde). En soluciones acuosas a pH 2,5, el ion uranilo es muy estable. Cerca de pH 7, forma complejos estables con fosfato y carbonato comúnmente presentes en aguas naturales.¹

La distribución de especies de uranio en solución acuosa depende fuertemente del valor de pH. El diagrama de Pourbaix para el uranio se muestra en la Figura 1.2.

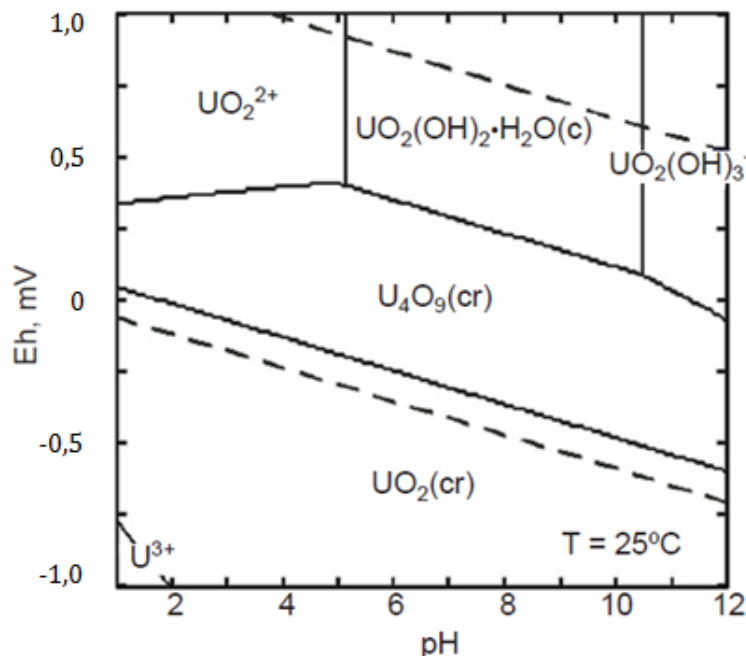


Figura 1.2. Diagrama de Pourbaix del uranio para $[\text{U}(\text{total})] = 10 \mu\text{M}$ a 25°C . Las líneas punteadas indican la zona de estabilidad del agua.^{6,7}

Como puede observarse en la Figura 1.2, el U(VI) es soluble en agua para todo valor de pH en condiciones oxidantes: por debajo de pH 4,5 como UO_2^{2+} , entre 4,5 y 10,2 como $\text{UO}_2(\text{OH})_2$, entre 10,2 y 12 como $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$; sólo en condiciones reductoras podrá ser transformado a U(IV) y precipitar como UO_2 o incluso reducirse a U(III) a pH inferiores a 2.

1.1.2 Uso en combustibles nucleares

Se considera combustible nuclear a todo aquel material que tiene capacidad de fisionarse de manera tal de poder mantener una reacción nuclear en cadena. La fisión atómica libera energía en forma de calor que permite el movimiento de turbogeneradores a partir de vapor de agua. En las centrales nucleares el combustible se encuentra en forma de pequeñas pastillas cilíndricas agrupadas en unos tubos que forman grupos de más de 200 unidades, los cuales constituyen las llamadas barras de combustible, que se encuentran en el núcleo del reactor.⁸

El dióxido de uranio (UO_2 o U^{4+}) es la forma química más utilizada, aunque también se utiliza el octoóxido de triuranio (U_3O_8) como combustible de reactores nucleares. Cada pastilla tiene una vida útil de entre 3 y 4 años⁸. Tanto el UO_2 como el U_3O_8 tienen baja solubilidad en agua, siendo relativamente estables en un amplio rango de condiciones ambientales.^{4,5}

Durante la fabricación del combustible, es importante distinguir entre los residuos y desechos. Los residuos se reciclan a través de vías secas o húmedas, siendo la vía húmeda la que permite la purificación. El volumen de residuos por lo general representa un pequeño porcentaje del material inicial. Los desechos comprenden un mayor volumen y son materiales contaminados pero contienen cantidades mucho más bajas de los materiales iniciales fisionables, por lo tanto no se reciclan. En el caso del UO_2 , la baja radiactividad del producto permite una gestión muy sencilla tanto de los residuos como de los desechos.⁹

1.1.2.1 El proceso PUREX

El tratamiento de combustibles gastados consiste en un ciclo cerrado, en donde son almacenados temporalmente y reprocesados, hasta obtener combustibles mixtos con parte de UO_2 reciclado, almacenándolos para su utilización posterior.¹⁰

Durante la etapa de reprocesamiento, los combustibles son disueltos en una solución de ácido nítrico para luego poder separar los productos de fisión y residuos del material fisil a reutilizar. Este proceso es conocido como PUREX (Plutonium and Uranium Recovery by Extraction)⁸. Tras el proceso de disolución se obtiene nitrato de uranilo $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ sólido.¹⁰

1.1.3 Fuentes de obtención de uranio y efectos sobre la salud

El uranio puede encontrarse naturalmente en la mayoría de los reservorios naturales (agua, tierra, rocas) en una concentración del orden de las partes por millón. Debido a su baja radiactividad su presencia en tan baja concentración en el ambiente no reviste riesgo radiológico para las personas¹. Sin embargo, el uranio es un contaminante comúnmente encontrado en el suelo y el agua subterránea en lugares cercanos a las zonas de extracción y procesamiento, ecosistemas alrededor de las centrales nucleares, sitios para el agotamiento o enriquecimiento de uranio para la producción y eliminación relacionadas con armas y sitios agrícolas². La minería y procesamiento de los minerales de uranio produce grandes cantidades de residuos sólidos o líquidos que deben ser gestionados en forma segura. Los residuos sólidos son evacuados en vertederos o depósitos de retención de desechos¹¹. En muchos casos, estos residuos se almacenan transitoriamente dentro de sistemas de contención natural, compuestos por taludes construidos con antiguas pilas de lixiviación utilizadas para la extracción de uranio. Los residuos contienen, además de U, otros radionucleidos que poseen largos períodos de vida por lo que es necesario el estudio de las repercusiones a largo plazo de los procesos ambientales (erosión, inundaciones, sismicidad, etc.) sobre los sistemas destinados al emplazamiento final de los residuos.¹²

El uranio natural tiene baja radioactividad, y no tiene efectos adversos para humanos a menos que ingrese en el cuerpo. La minería de uranio también produce uranio como polvo fino

que puede ser incorporado por inhalación. Dentro del organismo humano, interactúa con una gran variedad de compuestos que compiten para unirse a los iones de uranio, dirigiéndose principalmente hacia el hígado y el bazo antes de su redistribución a los sistemas renal y esquelético¹³. El uranio ha sido identificado como una nefrotoxina y su toxicidad química en forma de compuestos de uranio solubles puede superar incluso a la de sus efectos radiotóxicos¹. En el caso de daño por inhalación, el riesgo es debido mayoritariamente a la capacidad de emisión de partículas alfa pero principalmente por los subproductos radioactivos producidos en el decaimiento del uranio.¹⁴

Los niveles de uranio promedio en agua destinada a consumo humano reportados por la Organización Mundial de la Salud (OMS)¹⁵ son generalmente menores a $1 \mu\text{g L}^{-1}$, aunque se han encontrado concentraciones superiores a $700 \mu\text{g L}^{-1}$. Según la Agencia de Protección Ambiental de US (USEPA), el límite permisible de uranio en agua de bebida es $30 \mu\text{g L}^{-1}$, aunque la OMS sugiere valores inferiores a $15 \mu\text{g L}^{-1}$.¹⁶

La Comisión Nacional de Energía Atómica, en el marco de su política ambiental, tiene como una de sus misiones la restitución ambiental de aquellos sitios donde se desarrollaron actividades de la minería del uranio en nuestro país. En las explotaciones de mineral de uranio y en las instalaciones industriales para el tratamiento de este mineral quedan, una vez finalizada su vida útil, restos de material denominados en la jerga técnica “colas de procesamiento” o más comúnmente “colas de mineral”. En general se trata de material finamente dividido del cual se ha extraído la mayor cantidad posible del uranio que contenía.¹²

1.1.4 Remoción de uranio en agua

Como ya se mencionó anteriormente, las especies de U con número de oxidación U^{6+} y U^{4+} resultan las más relevantes para el medio ambiente. El U^{6+} es estable en solución en ambientes oxidantes, y se encuentra como UO_2^{2+} . En cambio, el U^{4+} es estable en ambientes anóxicos, formando sólidos prácticamente insolubles, por lo que tiende a ser inmóvil⁵. Dado que el U^{6+} es la forma químicamente estable en cursos de agua, para la remediación de sitios contaminados con uranio es deseable su conversión a U^{4+} que forma óxidos insolubles (ver diagrama de Pourbaix Sección 1.1)². Pero también debe tenerse en cuenta que un método de tratamiento en el cual se puede remover U(VI) se considera exitoso no sólo cuando se asegura la reducción a U(IV), y la posterior precipitación, sino cuando la velocidad de redisolución sea suficientemente lenta como para asegurar la estabilidad del precipitado durante un período de tiempo de interés práctico.⁵

Dentro de los distintos tratamientos típicamente aplicados a la eliminación de uranio en aguas los más relevantes son la coprecipitación, la extracción líquido – líquido, la utilización de membranas líquidas, el intercambio iónico y la adsorción⁵. Las tecnologías más utilizadas se basan en la retención del U(VI). La mayoría de estos procesos utilizan carbón activado, aunque también se encuentran reportados trabajos empleando arcilla¹⁷ y otros materiales como zeolita, filita y tezontle (roca volcánica)¹⁸⁻²⁰. Los grupos funcionales oxigenados presentes en la superficie del carbón activado tienen la capacidad de adsorber al uranio, mecanismo estudiado por diversos autores²¹. Algunos pocos procesos implican su transformación a especies menos

solubles como U(IV)¹³. Otros métodos incluyen la biorremediación mediante el uso de bacterias hongos y plantas, con la desventaja de los largos tiempos de tratamiento que rondan en el orden de semanas.^{5,22}

1.2 Remoción de contaminantes por medio de FeNPs y FeONPs

1.2.1 Materiales nanoparticulados de hierro

La nanotecnología permite manipular la materia a escala de una mil millonésima parte de un metro (10^{-9} m)²³. Cuando el tamaño de una partícula disminuye, la proporción de átomos ubicados en su superficie aumenta, aumentando también su tendencia a adsorber, interactuar y reaccionar con otros átomos, moléculas y complejos. Además, su tamaño minúsculo permite que las nanopartículas se incorporen en suspensiones acuosas.²⁴

A su vez, los materiales basados en hierro han sido ampliamente utilizados en la eliminación de contaminantes orgánicos y metales pesados debido a sus altas reactividades^{24,25}. Los más ampliamente estudiados para tratamiento de agua, debido a su bajo costo y compatibilidad ambiental son las nanopartículas de óxidos de hierro (FeONPs) aunque en los últimos 10 años el uso de nanopartículas de hierro cerovalente (FeNPs) ha ganado lugar en la literatura y en el desarrollo de métodos patentados de remoción de contaminantes^{26,27,28} debido a su reactividad rédox.

1.2.1.1 FeNPs

Las FeNPs presentan una estructura tipo núcleo-cáscara o *core-shell*, consistente en un núcleo de Fe(0) y una capa exterior formada por óxidos y oxihidróxidos de hierro. El Fe(0) es un reductor moderado ($E^0 = -0,44$ V) capaz de transformar una amplia variedad de compuestos. En la Tabla 1.1 se listan algunos de los más relevantes.

Tabla 1.1. Potencial de reducción estándar respecto del electrodo estándar de hidrógeno (EEH) para especies de hierro en medio ácido y contaminantes de interés.

Semirreacción de reducción	E° (EEH) (V)
$Zn^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Zn^0$	-0,76
$Fe^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Fe^0$	-0,44
$Cd^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Cd^0$	-0,40
$Ni^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Ni^0$	-0,25
$Pb^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Pb^0$	-0,13

$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	0,00
$\text{UO}_2^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{UO}_2$	0,27
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^0$	0,33
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	0,77
$\text{NO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	1,25
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1,33

En medio acuoso el Fe(0) es corroído por acción del oxígeno disuelto formando una delgada película porosa de óxidos y oxihidróxidos mixtos de Fe(II) y Fe(III) de baja cristalinidad cuya composición depende del proceso de síntesis y conservación^{24,29}. Una vez formada, esta capa funciona como protección evitando o retrasando la corrosión del núcleo pero también como una superficie activa capaz de adsorber iones acuosos⁵. En la Figura 1.3 se esquematizan los procesos químicos asociados a la remoción de metales con FeNPs.

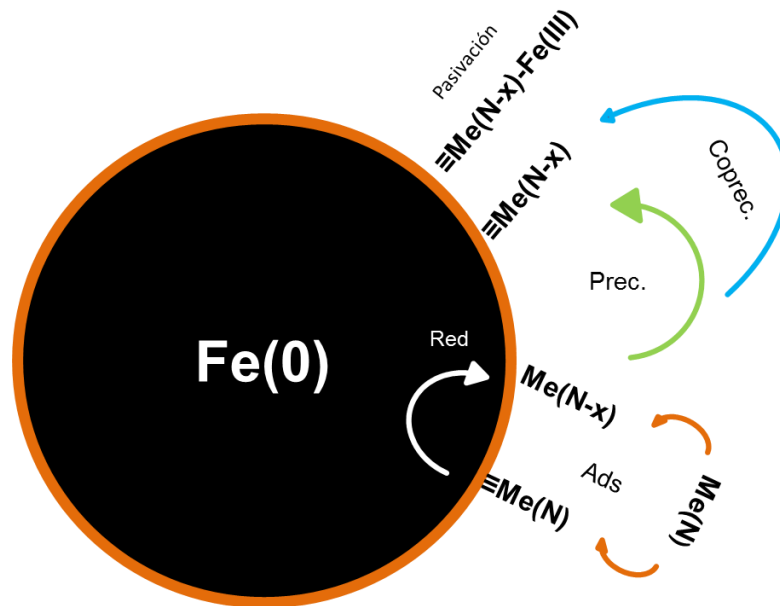


Figura 1.3. Esquema de las interacciones de las FeNPs con otros metales. Adaptado de *Iron Nanomaterials for Water and Soil Treatment*.³⁰

1.2.1.2 FeONPs

Los óxidos de hierro existen en muchas formas en la naturaleza, siendo la magnetita (Fe_3O_4), hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) y maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), los más comunes e importantes tecnológicamente. Estos materiales contienen superficies activas capaces de adsorber una amplia gama de contaminantes ambientalmente relevantes como iones de metales pesados y metaloides. Las

capacidades de adsorción que presentan estos materiales se ven amplificadas cuando se encuentran en forma de nanopartículas.³¹

Los óxidos de Fe(III) se encuentran presentes en la mayoría de los sistemas naturales. Esta característica, combinada con sus grandes áreas superficiales, los hace efectivos para reducir la movilidad de U(VI) a través de sus altas capacidades de adsorción. Los óxidos de Fe(II) como la magnetita, permiten la transferencia de electrones entre U(VI) y Fe(II) y a su vez, su oxidación a Fe(III), posibilita la adsorción posterior de U(VI).²

La maghemita (nMgh) es un mineral ferromagnético marrón rojizo con estructura de espinela inversa isoestructural con magnetita, aunque se diferencian en que toda o la mayor parte del Fe en su composición está en el estado trivalente³². Es cúbica, de parámetro $a_0 = 8,322 \text{ \AA}$, poco abundante en la naturaleza y se puede obtener por oxidación de la magnetita o por deshidratación de la lepidocrocita.³³

De las nanopartículas de óxidos de hierro, la nMgh ha demostrado una buena eficiencia para la eliminación de especies en distintos estados de oxidación como As(V)³⁴, Mo(VI)³⁵, Cr(VI)³⁶, Cu, Zn, Pb³⁷, Se³⁸ y U(VI).³⁹

En la Figura 1.4 se esquematizan los procesos químicos asociados a la remoción de metales con nMgh.

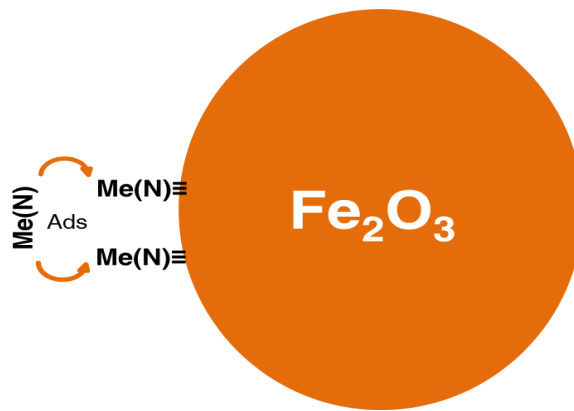


Figura 1.4. Esquema de las interacciones de las nMgh con otros metales. Adaptado de *Iron Nanomaterials for Water and Soil Treatment*.³⁰

1.2.2 Inmovilización y estabilización de nanopartículas para tratamiento de contaminantes acuosos

Como ya se mencionó, las nanopartículas han sido utilizadas en los últimos años para la eliminación de diversos contaminantes en aguas residuales debido a su elevada reactividad, su reducido tamaño y movilidad en suelos. Las FeNPs y FeONPs suelen ser utilizadas en la remediación *in situ* de sitios con alto contenido de contaminantes en aguas subterráneas que, en el caso de tratarse de metales pesados, tiene por finalidad su inmovilización primaria. A pesar de su elevada efectividad, no es claro el destino de las NPs en el ambiente, y existen pocos

estudios que evalúen el grado de lixiviación de los metales retenidos a largo plazo⁴⁰. Este inconveniente puede ser evitado mediante la inmovilización de las NPs en diversos soportes para ser utilizados en sistemas de flujo continuo como columnas rellenas o barreras reactivas. Las dos principales estrategias de inmovilización son post-síntesis, con las nanopartículas sintetizadas previamente al soporte, y pre-síntesis, en que las NPs se sintetizan luego de la inmovilización de sus precursores^{41,42}. Este tipo de soporte se muestra como una alternativa novedosa para el desarrollo de materiales soportados activos de diversa morfología (esferas, membranas, lechos porosos, etc.) que permitiría una correcta adecuación de parámetros fisicoquímicos clave (área superficial, porosidad, entre otros) mediante modificaciones controladas de las condiciones de síntesis.⁴³

Dentro de los materiales más utilizados como soportes se encuentra el carbón activado^{44,45}, o precursores orgánicos del carbón activado (sacarosa, almidón, etc.)⁴⁴, arcillas naturales (bentonita o montmornillonita) o cerámicos como ZrO_2 , Al_2O_3 y SiC.⁴⁶

Entre los materiales de inmovilización que adquirieron reciente relevancia se encuentran las matrices poliméricas. Se pueden encontrar trabajos recientes sobre inmovilización de nanopartículas basadas en hierro en materiales como alginato⁴⁷, poliacrilonitrilo, poliestireno⁴⁸ y quitosano^{25,49,50} para la remoción de contaminantes ambientales. Entre los anteriores, el alginato y el quitosano adquieren relevancia en tanto son derivados del procesamiento de algas marinas y crustáceos.⁵¹

Otro inconveniente en cuanto al uso de las FeNPs y FeONPs libres es su tendencia a aglomerarse en medio acuoso, perdiendo área superficial, reactividad y movilidad²⁴. Una de las estrategias más extensamente utilizadas para estabilizar las suspensiones de nanopartículas es su modificación superficial con recubrimientos poliméricos que permiten la separación de los aglomerados por efectos electroestéricos⁵², ventajosa a la hora de inmovilizar nanopartículas. Dentro de los estabilizantes más utilizados se pueden citar la carboximetilcelulosa (CMC)⁵³, el almidón⁵⁴, el ácido poliacrílico (PAA)⁵⁵ y el sulfonato de poliestireno (PSS), entre otros.

La estabilización de NPs es un curso de acción seguido principalmente con el fin de aumentar la movilidad de las nanopartículas en medios porosos para tratamiento de contaminantes en aguas subterráneas⁵⁴. Sin embargo, la estabilización de las suspensiones de FeNPs y FeONPs puede ser una alternativa ventajosa para síntesis de NPs estabilizadas ya que permite una mejor dispersión de las NPs a lo largo de la estructura del material de soporte.

A los materiales producidos a partir de la inmovilización y estabilización de NPs se los denomina nanocompuestos (NCs).

1.2.2.1 Quitosano

El quitosano (QS) es el más importante derivado de la quitina y puede obtenerse por su modificación química. La quitina y el quitosano no se presentan en forma pura o aislada. En la Figura 1.5 se muestran las etapas de extracción e incorporación del QS en matrices poliméricas.

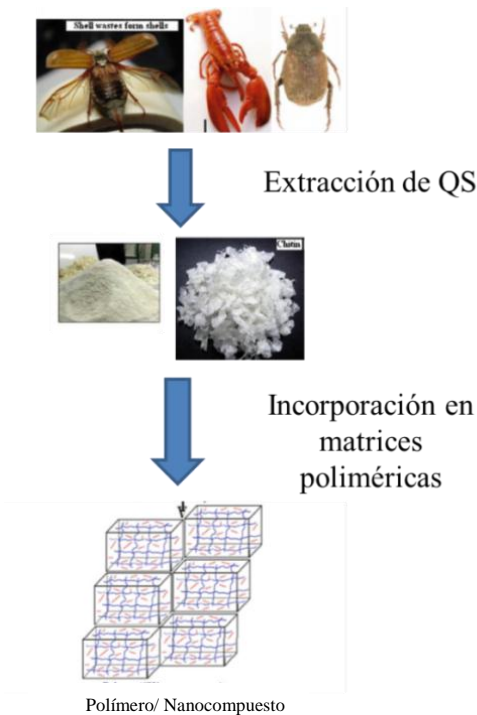


Figura 1.5. Etapas generales de extracción e incorporación de QS en matrices poliméricas. Adaptado de Sabu Thomas.⁵¹

Los desechos de crustáceos producidos por la industria pesquera son la materia prima para la industrialización de la quitina. El procedimiento de obtención de quitina consiste en aislarla de proteínas, minerales, generalmente calcáreos y pigmentos. Las etapas de este procedimiento se denominan procesos de desproteínización y desmineralización. El QS se obtiene industrialmente mediante un tratamiento de desacetilación de la quitina. Dependiendo de las condiciones de reacción, se obtiene QS de diferente peso molecular y grado de desacetilación⁵¹. En la Figura 1.6 se esquematizan la quitina y el quitosano de acuerdo a las etapas de desacetilación.

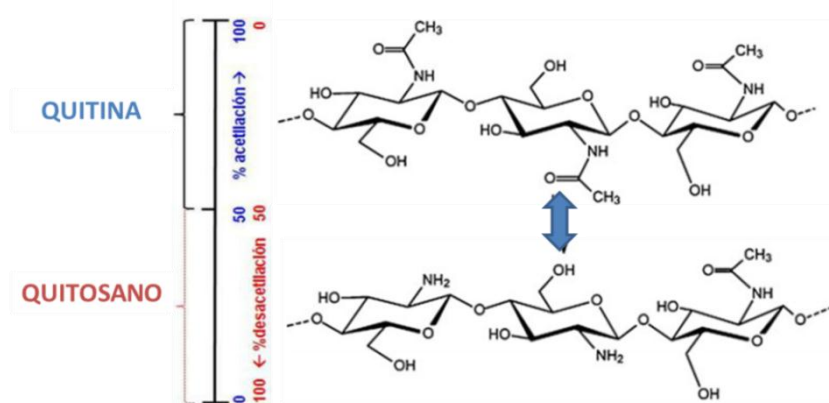


Figura 1.6. Estructura de la quitina y el quitosano. Adaptada de Liquid Crystal Systems from Fibrillar Polysaccharides.⁵⁶

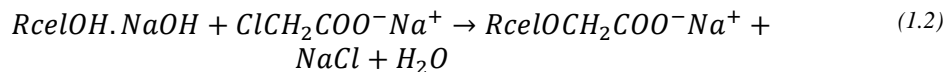
La desacetilación de la quitina para obtener QS se realiza normalmente mediante el tratamiento con NaOH⁵¹. La constante de acidez (pKa) del QS depende de su grado de

acetilación, siendo ampliamente aceptado un rango de pKa entre 6 y 7, con un 95% de desprotonación de aminas a pH 8.⁵⁷

El quitosano es un polímero biocompatible, biodegradable y no tóxico, que se utiliza ampliamente en varias áreas tales como aplicaciones biomédicas, agricultura, tratamiento de agua y cosméticos. Recientemente, se le ha prestado mucha atención al quitosano como posible recurso de polisacárido debido a sus excelentes propiedades en cuanto a remediación ambiental. Se ha encontrado que es capaz de adsorber química o físicamente varios iones de metales pesados. Investigaciones realizadas han demostrado que las esferas de QS son porosas y estables en agua, siendo eficaces para la remoción de cobre, iones de mercurio y cromo²⁵, pero también para la inmovilización de NPs.⁵⁰

1.2.2.2 Carboximetilcelulosa

La carboximetilcelulosa de sodio (CMC) es un derivado de la celulosa que se obtiene por la reacción con ácido monocloroacético sobre celulosa alcalina, como se describe en las ecuaciones (1.1) y (1.2).⁵³



La CMC purificada es un polvo blanco no tóxico, inodoro y biodegradable, y es soluble en agua. La CMC es utilizado para una variedad de aplicaciones la industria, incluyendo alimentos, cuidado personal, farmacéutica, industrias petrolera y papelera debido a sus propiedades superiores como aglutinante, espesante y agente estabilizante entre sus usos finales⁵³. La CMC puede actuar como un modificador de la viscosidad, como una película que forma capa protectora o como un modificador de hidrofobicidad de la superficie.⁵⁸

La estructura molecular de la CMC tiene la forma b-(1→4)-D-glucopirosa de la celulosa. Las distintas síntesis pueden dar con diferentes grados de sustitución de grupos ionizables, pero, generalmente se encuentra en el rango de 0,6-0,95 derivados por unidad monomérica⁵³. En la Figura 1.7 se presenta la estructura química de la CMC.

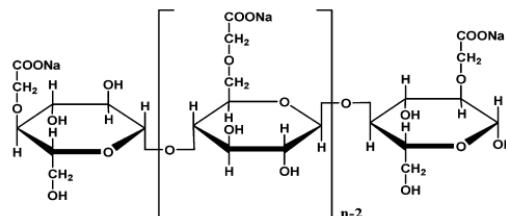


Figura 1.7. Estructura de la carboximetilcelulosa de sodio (CMC).

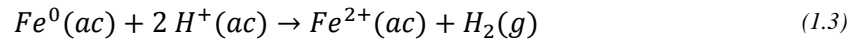
El monómero de celulosa tiene un balance de secciones hidrofílicas (-OH, C-O-C) y secciones hidrófobas (-CH, -CH₂-). La disociación de grupos carboxílicos (-COOH) en medio

acuoso determina las propiedades eléctricas de CMC como polielectrolito. El número de grupos -COOH en la molécula de CMC está determinado por su grado de sustitución y de disociación⁵⁹. A su vez, el grado de disociación del CMC es función del número de grupos -COOH por monómero a un dado pH, del pKa y de la fuerza iónica⁵⁹. De acuerdo con bibliografía⁵⁸, el pKa del CMC es de 4,5 pero el grado de disociación total se alcanza a pH 6. Estudios de laboratorio han demostrado que las nanopartículas recubiertas con CMC aumentan su movilidad en experimentos de columna comparados con utilizarlas libres.⁶⁰

1.3 Técnicas de caracterización de NCs

1.3.1 Determinación de Fe(0) por desplazamiento de H₂

El contenido de Fe(0) puede determinarse por digestión ácida de las nanopartículas⁶¹ lo que conduce a la formación estequiométrica de hidrógeno gaseoso (1.3):



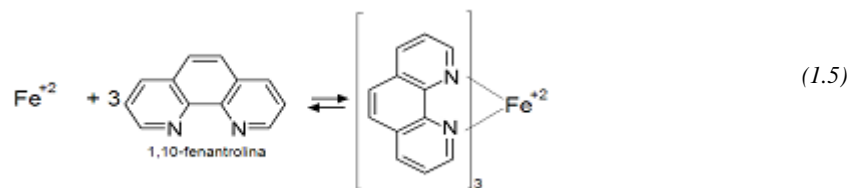
De estar presente, el Fe(II) no tiene el potencial necesario para producir H₂, por lo tanto, todo el gas formado se debe a la oxidación del Fe(0). Midiendo el volumen de hidrógeno producido y empleando la ecuación de los gases ideales (1.4) se calculan los moles de H₂, que por estequiometría, resultan igual al número de moles de Fe(0) que había inicialmente en las nanopartículas:

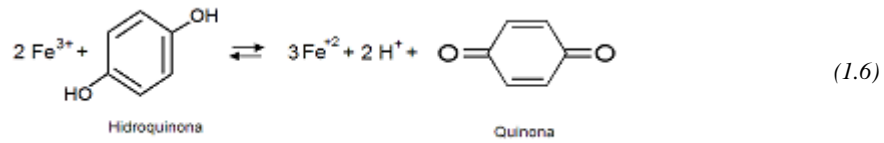
$$n = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} \quad (1.4)$$

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

1.3.2 Determinación de Fe(total)

La determinación de Fe(total) se realiza en dos pasos: 1) digestión ácida de las nanopartículas Fe(0) a Fe(II) (sección 1.3.1) y 2) reducción de Fe(III) a Fe(II) (ec. (1.5)) determinando la absorbancia a 508 nm del complejo Fe(II)-o-fenantrolina (ec. (1.6)). A los 5 min de haber agregado los reactivos la solución adquiere un color anaranjado que se mantiene estable por horas.⁶²





1.3.3 Microscopía electrónica de barrido con microanálisis dispersivo de energía (SEM-EDS)

La microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) se basa en la detección, procesamiento y visualización de señales resultantes de las interacciones entre un haz de electrones de alta energía (30 kV) con la materia. Estas interacciones pueden proporcionar información sobre la topografía o la composición del material analizado.

En un microscopio electrónico de barrido la imagen se construye a partir de las señales emitidas por la muestra a medida que el haz de electrones se desplaza sobre una porción de su superficie. Este barrido se realiza línea por línea sobre una pequeña zona de forma rectangular. La Figura 1.8 muestra las señales que se originan en una muestra por la interacción con un haz de electrones de alta energía.⁶³

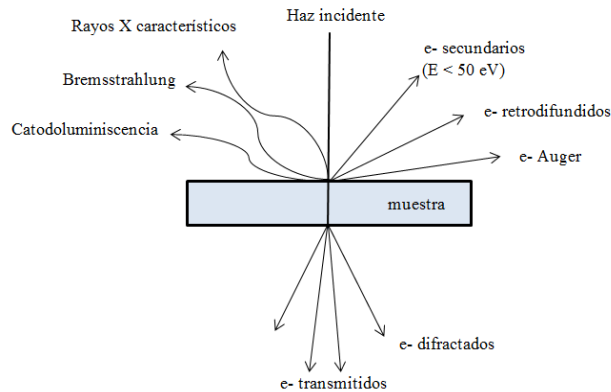


Figura 1.8. Señales que se originan en una muestra por la interacción con un haz de electrones de alta energía.⁶³

Para obtener una micrografía por SEM se utilizan las señales de electrones secundarios (ES) y retrodifundidos (ER) que son características de la muestra. Estas señales provienen de un cierto volumen debajo de la superficie del material denominado volumen de interacción. Las dimensiones del volumen de interacción dependen apreciablemente de la energía del haz incidente. En la Figura 1.9 se esquematiza el volumen de interacción en el cual se dispersan los electrones del haz primario al incidir sobre la muestra.

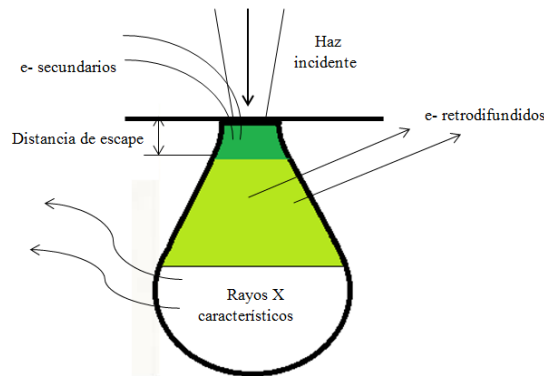


Figura 1.9. Esquema del volumen de interacción en el cual se dispersan los electrones del haz primario al incidir sobre la muestra.

Los electrones secundarios son los que han sido dispersados por la interacción con los electrones del haz incidente. Están caracterizados por una baja energía del orden de los 20-50 eV. Dada esta baja energía solo pueden llegar a la superficie los originados de una pequeña zona contigua a la superficie de la muestra. Las pequeñas dimensiones de esta zona permiten obtener imágenes topográficas de la muestra con máxima resolución.

Los electrones retrodifundidos son los electrones del haz incidente que han sido dispersados en forma elástica por los átomos de la muestra. Su energía es próxima a la del haz incidente (10-30 keV), originándose en zonas más profundas del volumen de interacción. Los ER tiene una fuerte dependencia con el número atómico Z , por lo que permiten detectar variaciones de la composición en distintos puntos a analizar. Zonas de mayor número atómico son más eficientes para la emisión de ER y aparecen por lo tanto más brillantes en la imagen.

El análisis de las energías características de la radiación X emitida por la muestra permite realizar el análisis químico de zonas del orden de $1 \mu\text{m}^3$ en una muestra, conocido como microanálisis dispersivo de energía (EDS). Los rayos X característicos son generados en casi todo el volumen de interacción de un haz de electrones de alta energía con un sólido. La identificación de elementos presentes en una muestra se basa en la determinación de las energías (E), o de las longitudes de onda (λ) de los fotones X característicos emitidos (ec. (1.7)). Ambas magnitudes caracterizan la radiación emitida por los elementos presentes en la muestra, y están relacionadas por la ec.(1.7).

$$E \text{ (keV)} = \frac{12,398}{\lambda(\text{Å})} \quad (1.7)$$

Los microscopios electrónicos de barrido constan de un cañón electrónico en una columna de alto vacío, del orden de 10^{-5} Torr, en la cual se genera el haz de electrones de alta energía. Este haz es colimado por una serie de lentes electrónicas y focalizado sobre la muestra analizada. Para obtener imágenes en el SEM debe asegurarse que la muestra resista a este entorno de vacío alto y que la misma tenga buena conductividad eléctrica.

1.3.4 Difracción de rayos X (XRD)⁶⁴

Los rayos X son radiación electromagnética cuyo rango de energía se encuentra aproximadamente entre 1 KeV y 1 MeV. Como toda radiación electromagnética, los rayos X tienen una naturaleza dual, y pueden ser interpretados como ondas o fotones. En la difracción se manifiesta su naturaleza ondulatoria, mientras que la producción del espectro característico sólo puede ser interpretada en función de fotones.

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

Los rayos X reemitidos desde átomos cercanos interfieren entre sí constructiva o destructivamente. A este fenómeno se lo conoce como difracción. La difracción de rayos X es la única técnica que permite identificar compuestos cristalinos, en comparación con métodos químicos que sólo detectan elementos presentes. Un compuesto cristalino tiene su propio diagrama de difracción de rayos X.

De acuerdo con la dirección en que la difracción de rayos X produzca interferencias constructivas sobre la superficie de un cristal se pueden predecir los ángulos en los que los rayos X son difractados por un material con estructura atómica periódica. Esto puede explicarse por la ley de Bragg (ec. (1.8)).

$$\lambda = 2 d \operatorname{sen}\theta \quad (1.8)$$

Donde λ es la longitud de onda utilizada, d es la distancia interplanar y θ es el ángulo de difracción definido por la dirección del haz incidente y el plano difractante. En la Figura 1.10 se esquematiza la condición de difracción de Bragg.

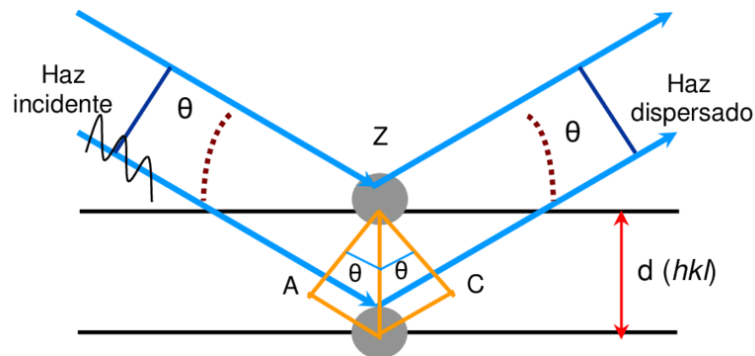


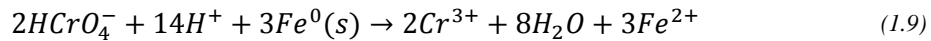
Figura 1.10. Condición de Bragg para la difracción.

Al graficar la intensidad de los haces en función del ángulo 2θ , se obtiene el difractograma de la muestra. La intensidad de los picos difractados depende de cada estructura cristalina, del plano difractante, del peso atómico de los elementos en el sólido y de la distribución en

volumen de los granos en condiciones de difractar. Operativamente, para identificar las fases cristalinas presentes, los espaciados cristalinos de la muestra incógnita se comparan con los de las bases de datos, se genera una lista de compuestos ordenados en base al grado de coincidencias en las posiciones y en sus intensidades relativas. El operador decide entonces, en base a los tres picos más intensos, cuáles son las fases que se presentan en la muestra.

1.3.5 Remoción de Cr(VI) como método de caracterización

La remoción de Cr(VI) empleando hierro cerovalente nanoparticulado o no, se encuentra ampliamente estudiada⁶⁵ y cuenta con antecedentes en nuestro grupo de investigación^{30,66}. Es por ello, y por la robustez y repetibilidad de los resultados que pueden obtenerse, que ha sido seleccionada como forma de evaluar la reactividad de los NCs desarrollados en este trabajo. En presencia de Fe(0), el Cr(VI) es reducido a Cr(III) de acuerdo al mecanismo planteado en la ec.(1.9).



Fijada la concentración inicial y el pH óptimo de trabajo, la solución de Cr(VI) se somete a la acción de los NCs por el término de 120 min. El análisis del Cr(VI) remanente se realiza por el método de la difenilcarbazida (DFZ)^{67,68}. La absorbancia del complejo rojo – violeta Cr(VI)-DFZ se forma en un rango de pH de 1,6 a 2,2 permitiendo medir la absorbancia a 540 nm dentro de los 15-30 min de formado el complejo.⁶⁹

1.3.6 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) se utiliza para caracterizar compuestos orgánicos, inorgánicos y biológicos, identificando grupos funcionales presentes en ellos. Esta técnica es sensible a la estructura química de los materiales, ya que refleja las vibraciones características de sus átomos alrededor de sus posiciones de equilibrio y se emplea para identificar, especialmente, los grupos orgánicos.⁷⁰

La radiación infrarroja es de tipo electromagnética y se encuentra en una región de longitud de onda de aproximadamente 780 nm a 1000 nm. La absorción de la radiación infrarroja produce transiciones entre los estados de energía vibracional de una molécula. La transición o paso entre un nivel de energía, E_1 , a otro de distinta energía, E_2 , da lugar a la emisión o absorción de radiación, de acuerdo con la conocida relación de Planck-Bohr (ec. (1.10)).

$$\Delta E = E_2 - E_1 = \lambda\nu \quad (1.10)$$

Donde E_1 y E_2 son transiciones energéticas, λ es la longitud de onda y ν es frecuencia de la radiación emitida.

Cuando una molécula está expuesta a la radiación infrarroja, absorbe la energía de la radiación que es igual a la energía de una transición vibratoria de la molécula. Además, una sola transición de energía vibracional es acompañada por una serie de estados de energía de rotación,

que, en conjunto, dan a las bandas de absorción de IR su forma de banda general. Estos estados de energía vibracional pueden variar desde simples vibraciones entre dos átomos en una molécula hasta vibraciones acopladas entre grupos de átomos. En la Figura 1.11 se muestran los modos de vibración más comunes de grupos funcionales.⁷¹

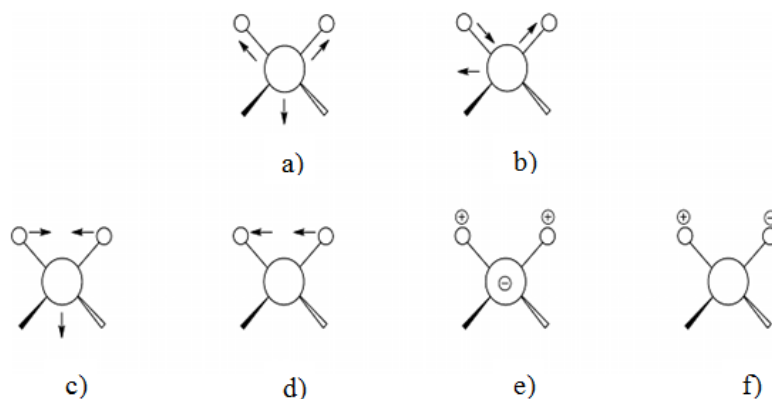


Figura 1.11. Modos de vibración más comunes en una molécula: a) stretch simétrico, b) stretch asimétrico, c) bend scissoring, d) bend or rocking, simétrico en el plano, e) bend or wagging simétrico bajo el plano y f) bend or twisting simétrico bajo el plano. + y - indican movimientos hacia afuera y en el plano de la página. Adaptado de *Spectroscopic Methods for Nanomaterials Characterization*.⁷²

Un espectro IR se obtiene al pasar radiación a través de una muestra y determinar qué fracción de esta radiación incidente ha sido absorbida a cada longitud de onda. La energía particular a la que aparece cada pico en un espectro guarda relación con la frecuencia de vibración de una parte de la molécula. Según la fortaleza de los enlaces y la masa de los átomos implicados será necesaria más o menos energía para que se produzca la absorción de la radiación.

Existen muchos métodos de muestreo diferentes. Cada técnica tiene sus propias ventajas y limitaciones y por lo tanto su uso es específico de la aplicación⁷³. Para este trabajo se hizo uso de la técnica de reflectancia total atenuada (ATR). Como su nombre lo indica, los accesorios de ATR miden lo que sucede a un haz infrarrojo totalmente reflejado cuando este entra en contacto con la muestra. Los accesorios se clasifican de acuerdo a la cantidad de rebotes que realiza el haz sobre la muestra como “single bounce” (un rebote) o “multi bounce” (varios rebotes). En la Figura 1.12 pueden visualizarse los accesorios de ATR.

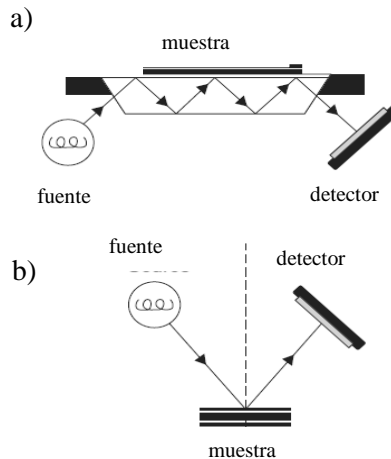


Figura 1.12. Accesorios para la medición del espectro IR por reflectancia total atenuada (ATR). a) multi-bounce y b) single-bounce.⁷³

La radiación infrarroja interactúa con la muestra a través de una serie de ondas estacionarias, llamadas ondas evanescentes. Se produce una onda evanescente cada vez que el haz infrarrojo se refleja en la superficie interna del cristal.

Las ondas evanescentes penetran en la muestra en cada punto de reflexión. La energía alterada (atenuada) de las ondas evanescentes se devuelve al haz IR, que sale del extremo opuesto del cristal y se dirige al detector en el espectrómetro IR. El detector registra el haz IR atenuado como una señal de interferograma, que puede utilizarse para generar un espectro infrarrojo. Cuando se coloca una muestra en contacto con el cristal, la energía de las ondas evanescentes puede obtener información de absorbancia mientras penetra una distancia corta de 1 a 2 μM en la muestra. Esto es lo que hace que el ATR sea ideal para muestras muy absorbentes o gruesas, que a menudo producen picos grandes e ilegibles cuando se miden mediante transmisión infrarroja.

Cuando se utiliza un accesorio ATR, la mayoría de las muestras se pueden ejecutar en su estado natural. Otras técnicas, como la transmisión por infrarrojos, a menudo requieren que la muestra se caliente, se presione o se muele para recoger el espectro. Estos pasos de procesamiento pueden causar cambios estructurales en la muestra. La técnica ATR no es destructiva y se requiere poca o ninguna preparación de la muestra. Debido a que la longitud de la ruta efectiva es muy corta, el ATR es especialmente efectivo para analizar materiales que son absorbentes de infrarrojos fuertes, como sólidos hechos de carbono o líquidos que contienen agua.

1.4 Técnicas analíticas utilizadas en los experimentos de remoción de U(VI)

1.4.1 Espectrofotometría PAR

El 4-(2-piridilazo) resorcinol (PAR) ha demostrado ser un reactivo sensible para la determinación de U(VI), y se han propuesto varios métodos para su determinación espectrofotométrica a pH 7-8⁷⁴. De acuerdo con la bibliografía, a pH 8 el U(VI) forma un complejo de color rojo intenso con PAR, con una capacidad de absorción molar de $3,87 \times 10^4$ mol L⁻¹ a 530 nm⁷⁵. Los estudios del complejo U(VI)-PAR revelaron que el sistema coloreado involucra la formación de un complejo una relación 1:1¹³. En la Figura 1.13 puede observarse la molécula de PAR.

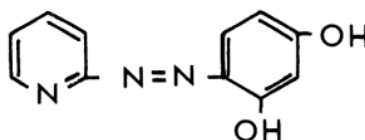


Figura 1.13. Molécula del 4-(2-piridilazo) resorcinol (PAR).

Al cabo de la determinación espectrofotométrica, se obtiene la concentración de U(VI) en solución por aplicación de la ley de Lambert-Beer. El reactivo PAR es sensible a la oxidación, y a trazas de ión férrico sin complejar, presentando una gran estabilidad en presencia otros agentes complejantes.⁷⁵

1.4.2 Fluorescencia de rayos X por reflexión total (TXRF)⁵

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

La fluorescencia de rayos X se produce al excitar una muestra con rayos X. La radiación incidente expulsa electrones de capas interiores del átomo dando lugar a que los de capas más externas ocupan su lugar. El exceso energético resultante de esta transición se disipa en forma de fotones (radiación X) cuya energía es característica para cada elemento químico, y cuya intensidad depende de su concentración. La producción de fluorescencia de rayos X se muestra en la Figura 1.14.

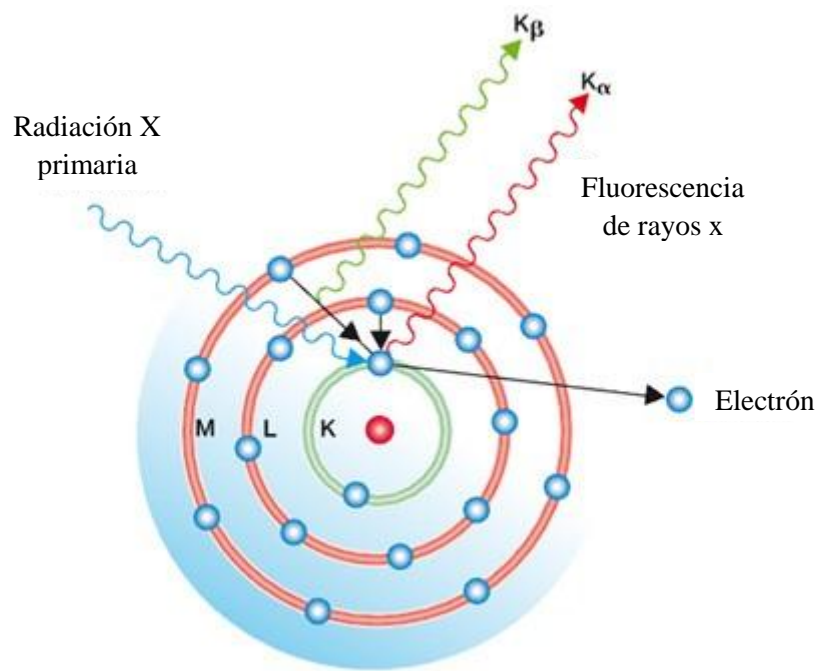


Figura 1.14. Producción de fluorescencia de rayos X.⁷⁶

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

Una variante de la EDXRF, es la fluorescencia de rayos X por reflexión total (TXRF, total X-ray reflection fluorescence), que fue desarrollada en los últimos años, y se aplica exitosamente para el análisis de elementos trazas (en el rango de nanogramos o ppb) en muestras líquidas, en el orden de microlitros, y en materiales sólidos, precedida por digestión química y una dilución apropiada, en diversas aplicaciones. En la Figura 1.15 puede visualizarse el arreglo geométrico del equipo.



Figura 1.15. Arreglo geométrico del TXRF.⁷⁶

El arreglo geométrico del TXRF consiste en un haz proveniente de la fuente que incide sobre un portamuestras plano y pulido a un ángulo menor al ángulo crítico de reflexión externa total, produciendo la reflexión de la mayoría de los fotones del haz incidente sobre la superficie. La muestra es depositada sobre el portamuestras en forma de capa delgada.

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

Para las mediciones se utilizó un espectrómetro S2 PICOFOX (Bruker), versión automática, con un intercambiador de muestras con capacidad de 25 muestras. El tubo de rayos X tiene un ánodo de Mo con una potencia máxima de 50 W. Para obtener un haz de rayos X monocromático se utiliza una multicapa de Ni/C. El haz incide sobre el portamuestras con la muestra con un ángulo muy pequeño ($0,3^\circ - 0,6^\circ$) produciendo reflexión total. La radiación fluorescente característica emitida por la muestra se detecta por un detector dispersivo en energía (detector XFlash® Silicon Drift con enfriamiento Peltier), con un área activa de 10 mm^2 y una resolución por debajo de 160 eV. La intensidad se mide por medio de un amplificador acoplado a un analizador multicanal.

1.4.3 Determinación de oxígeno disuelto por fluorescencia

La determinación por fluorescencia es una técnica actual que presenta ventajas a la hora de medir oxígeno disuelto (OD) en experimentos de mesada, ya que permite eliminar el uso de membranas y soluciones líquidas para su uso y calibración, y presenta mayor exactitud de medición en zonas anóxicas.

La determinación de OD por fluorescencia consiste en medir el cambio y la intensidad de la fase de fluorescencia debida al contacto de un material fluorescente con OD. La presencia de

oxígeno molecular modifica las propiedades de fluorescencia que exhiben algunos materiales. Estas propiedades pueden ser la extinción de la fluorescencia o la disminución de su intensidad, a medida que aumentan los niveles de oxígeno. La extinción se produce porque una molécula excitada ha entrado en contacto con una molécula de oxígeno, transfiriendo a esta su exceso de energía. El grado de disminución de la fluorescencia depende de la frecuencia de colisiones y, por lo tanto, de la concentración de oxígeno de la muestra, así como de su presión y temperatura. La Figura 1.16 muestra el principio de funcionamiento para la medición de OD por fluorescencia.

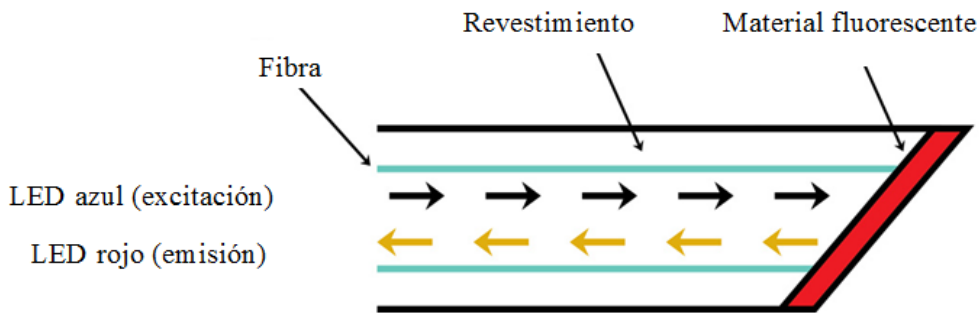


Figura 1.16. Principio de funcionamiento del sensor de OD por fluorescencia (fuente: página web Ocean Optics).⁷⁷

La medición de OD se inicia por medio de un LED de color azul accionado por el sistema electrónico, que excita al material fluorescente a 450 nm. Los electrones del material fluorescente pasan de un estado energético básico a un nivel de energía más alto. Al abandonar este nivel después de un corto periodo se emite un pulso de luz roja. La fluorescencia en las longitudes de onda visibles se recolecta a través de la misma sonda y se envía a un fotodiodo de avalancha para su detección. Al aumentar la concentración de oxígeno, tanto la duración como la intensidad de la radiación roja emitida se reducen con la presencia de las moléculas de oxígeno. En la Figura 1.17 puede observarse la variación de amplitud e intensidad de la señal fluorescente en presencia de OD.

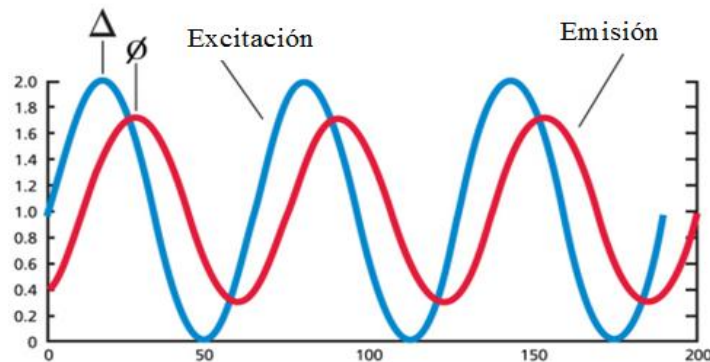


Figura 1.17. Variación de amplitud e intensidad de la señal fluorescente en presencia de OD. (fuente: página web Ocean Optics).⁷⁷

Los materiales fluorescentes más comúnmente utilizados como indicadores son el rutenio y complejos de Pt-porfirina. Cada uno funciona bien para una gama específica de aplicaciones como el uso general en laboratorio, aplicaciones de alta sensibilidad o entornos de muestra ricos en hidrocarburos. Lo que tienen en común es que ambos materiales indicadores son altamente sensibles a la presión parcial de oxígeno.

Cada sonda tiene una respuesta ligeramente diferente a la concentración de oxígeno, por lo que antes de usarla debe calibrarse utilizando niveles conocidos de oxígeno. El recubrimiento FOSPOR que presenta el equipo del laboratorio, utiliza un complejo muy sensible de platino-porfirina incrustado en polímero como indicador para lograr una excelente sensibilidad y precisión a bajos niveles de oxígeno. De manera similar al rutenio, la extinción de fluorescencia del complejo de platino a ~ 650 nm puede relacionarse directamente con la presión parcial del oxígeno disuelto o gaseoso. Esta formulación de sensor es una opción popular para las mediciones de envasado directo en las industrias farmacéutica y de alimentos donde la baja concentración de oxígeno es esencial para garantizar la vida útil. Ofrece una excepcional estabilidad a largo plazo.

1.5 OBJETIVOS DEL PRESENTE TRABAJO

El presente trabajo de tesis está orientado a la ciencia y tecnología de materiales, y su objetivo general es preparar nanocompuestos basados en nanopartículas de hierro cerovalente y óxidos de hierro soportadas y estabilizadas, y evaluar su estabilidad y eficiencia para la remoción de contaminantes modelo inorgánicos ambientalmente importantes, como el U(VI) en agua. Además del capítulo de introducción teórica, cuenta con dos capítulos referidos a los dos ejes principales de la Tesis:

Capítulo II: Síntesis y caracterización de nanocompuestos de quitosano y nanopartículas basadas en hierro.

Capítulo III: Remoción de U(VI) por medio de FeNPs y FeONPs inmovilizadas en quitosano.

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

1.6 Referencias

- 1 L. Zavodska, E. Kosorinova, L. Scerbakova y J. Lesny, *HV SSN 1418-7108: HEJ Manuscript No: ENV-081221-A*, 2008, 1–18.
- 2 A. Chen, C. Shang, J. Shao, J. Zhang y H. Huang, *Science of the Total Environment*, 2017, 575, 1291–1306.
- 3 P. Atkins, T. Overton, J. Rourke, M. Weller, F. Armstrong y M. Hagerman, *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 86, 311–311.

- 4 F. B. Marti, F. L. Conde, S. A. Jimeno y J. hermyez Mendez, *Quimica Analitica Cualitativa*, 2001.
- 5 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 por Ing . Julieta Crespi (tesis de maestria)*, 2016.
- 6 N. Takeno, *Atlas of Eh-pH diagrams Intercomparison of thermodynamic databases*, 2005.
- 7 E. Rosenberg, G. Pinson, R. Tsosie, H. Tutu y E. Cukrowska, *Johnson Matthey Technology Review*, 2016, 60, 59–77.
- 8 E. garcia Espejo, A. H. Montesinos, M. G. Gómez y D. M. Almagro, *gestión del combustibles gastado de las centrales nucleares*, 2014.
- 9 L. Furlano y A. C. Marino, *Análisis del Ciclo de Combustible Nuclear Argentino*, .
- 10 Á. Torrent Fernández, *Proyecto Fin de Carrera Ingeniería Química Tratamiento y Gestión de Residuos Radiactivos de*, 2015.
- 11 K. T. Thomas, *Gestión de desechos procedentes de la extracción y tratamiento de minerales de uranio*, .
- 12 CNEA, *PRAMU (Proyecto de Restitucion Ambiental de la Minería del Uranio)*, 2005.
- 13 V. N. Salomone, *Estudios mecanísticos y cinéticos en el tratamiento de uranio (VI) en solución acuosa por procesos fotoquímicos*, 2013.
- 14 J. L. Domingo, *Reproductive Toxicology*, 2001, 15, 603–609.
- 15 O. W. H. (WHO), *Uranium in Drinking-water*, 2012.
- 16 M. Anke, O. Seeber, R. Müller, U. Schäfer y J. Zerull, *Geochemistry*, 2009, 69, 75–90.
- 17 C. A. Sikalidis, C. Alexiades y P. Misaelides, *Toxicological & Environmental Chemistry*, 1989, 20–21, 175–180.
- 18 L. M. Camacho, S. Deng y R. R. Parra, *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 175, 393–398.
- 19 T. Arnold, T. Zorn, G. Bernhard y H. Nitsche, *Chem. Geol.*, 1998, 129–141.
- 20 B. E. López Muñoz, J. M. D. Blanco, J. L. I. García y M. T. O. Gutiérrez, *Journal of the Mexican Chemical Society*, 2009, 53, 239–242.
- 21 M. Saleem, M. Afzal, R. Qadeer y J. Hanif, *Separation Science y Technology*, 1992, 27, 239–253.
- 22 E. J. Peña Salamanca, C. A. Madera Parra y J. Medina-Vásquez, *Rev. Acad. Colomb.*

- Cienc. 2013, 469–481.
- 23 A. Tavakoli, M. Sohrabi y A. Kargari, *Chemical Papers*, 2007, 61, 151–170.
- 24 R. A. Crane y T. B. Scott, *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 211–212, 112–125.
- 25 T. Liu, L. Zhao, D. Sun y X. Tan, *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 184, 724–730.
- 26 W. Zhang, *Journal of Nanoparticle Research*, 2003, 5, 323–332.
- 27 M. Stefaniuk, P. Oleszczuk y Y. S. Ok, *Chemical Engineering Journal*, 2016, 287, 618–632.
- 28 M. Litter y N. Quici, *Photochemical advanced oxidation processes for water y wastewater treatment, Review article*. 2010, 4, 217.
- 29 V. N. Montesinos, *Estudios cinéticos y mecanísticos de procesos fotoquímicos para el tratamiento de contaminantes en solución acuosa y fase gaseosa (tesis doctoral)*, 2014.
- 30 N. Quici, M. Meichtry y V. N. Montesinos, in *Iron Nanomaterials for Water y Soil Treatment*, eds. L. Marta I, N. Quici y J. M. Meichtry, Pan Stanford Publishing, 2018.
- 31 B. Lkhagvadulam, K. Zoljargal, T. Aruinaa y D. Tergel, 2013, 1–8.
- 32 R. M. Cornell y U. Schwertmann, *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences y uses: second ed.*, 2003, vol. 39.
- 33 J. G. Castaño y C. Arroyave, *Revista de Metalurgia*, 2010, 34, 274–280.
- 34 T. Tuutijärvi, J. Lu, M. Sillanpää y G. Chen, *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 166, 1415–1420.
- 35 A. Afkhami y R. Norooz-Asl, *Colloids y Surfaces A: Physicochemical y Engineering Aspects*, 2009, 346, 52–57.
- 36 W. Jiang, M. Pelaez, D. D. Dionysiou, M. H. Entezari, D. Tsoutsou y K. O’Shea, *Chemical Engineering Journal*, 2013, 222, 527–533.
- 37 A. Roy y J. Bhattacharya, *Chemical Engineering Journal*, 2012, 211–212, 493–500.
- 38 N. Jordan, A. Ritter, H. Foerstendorf, A. C. Scheinost, S. Weiß, K. Heim, J. Grenzer, A. Mücklich y H. Reuther, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2013, 103, 63–75.
- 39 T. Madrakian, A. Afkhami y M. Rahimi, *Journal of Radioanalytical y Nuclear Chemistry*, 2012, 292, 597–602.
- 40 V. K. Sharma, J. Filip, R. Zboril y R. S. Varma, *Chemical Society Reviews*, 2015, 44, 8410–8423.
- 41 B. I. Kharisov, H. V. Rasika Dias, O. V. Kharissova, V. Manuel Jiménez-Pérez, B.

- Olvera Pérez y B. Muñoz Flores, *RSC Advances*, 2012, 2, 9325–9358.
- 42 S. J. Tesh y T. B. Scott, *Advanced Materials*, 2014, 26, 6056–6068.
- 43 V. Nahuel Montesinos, *Desarrollo de tecnologías de nanoremediación para la remoción de metales y metaloides en agua mediante nanopartículas basadas en hierro inmovilizadas en soportes poliméricos*, 2018.
- 44 R. A. Crane y T. Scott, *Journal of Nanoparticle Research*, 2014, 16, 2813.
- 45 L. B. Hoch, E. J. Mack, B. W. Hydutsky, J. M. Hershman, J. M. Skluzacek y T. E. Mallouk, *Environmental Science y Technology*, 2008, 42, 2600–2605.
- 46 L. Feng, W. Xu, T. Liu y J. Liu, *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 221–222, 228–235.
- 47 A. N. Bezbaruah, S. Krajangpan, B. J. Chisholm, E. Khan y J. J. Elorza Bermudez, *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 166, 1339–1343.
- 48 X. Wang, P. Liu, J. Ma y H. Liu, *Applied Surface Science*, 2017, 396, 841–850.
- 49 M. Ahmadi, M. Foladivya, N. Jaafarzadeh, Z. Ramezani, B. Ramavyi, S. Jorfi y B. Kakavyi, *Journal of Water Supply: Research y Technology - Aqua*, 2017, 66, 116–130.
- 50 N. Horzum, M. M. Demir, M. Nairat y T. Shahwan, *RSC Advances*, 2013, 3, 7828.
- 51 S. Thomas, P. M. Visakh y A. P. Mathew, *Advances in Natural Polymers*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2013, vol. 18.
- 52 T. Tosco, M. Petrangeli Papini, C. Cruz Viggì y R. Sethi, *Journal of Cleaner Production*, 2014, 77, 10–21.
- 53 X. H. Yang y W. L. Zhu, *Cellulose*, 2007, 14, 409–417.
- 54 C. M. Kocur, D. M. O'Carroll y B. E. Sleep, *Journal of Contaminant Hydrology*, 2013, 145, 17–25.
- 55 P. Jiemvarangkul, W. X. Zhang y H. L. Lien, *Chemical Engineering Journal*, 2011, 170, 482–491.
- 56 R. H. Marchessault, F. F. Morehead y N. M. Walter, *Nature*, 1959, 184, 632–633.
- 57 P. Xu, G. Bajaj, T. Shugg, W. G. Van Alstine y Y. Yeo, *Biomacromolecules*, 2010, 11, 2352–2358.
- 58 Linh T. Cuba-Chiem, Le Huynh, John Ralston y David A. Beattie, *Langmuir*, 2008, 24, 8036–8044.
- 59 A. Metodiev, in *Cellulose - Fundamental Aspects*, InTech, 2013.

- 60 D. M. O'Carroll, B. E. Sleep, M. M. Krol, H. K. Boparai y C. M. Kocur, *Advances in Water Resources*, 2013, 51, 104–122.
- 61 Y. Liu, H. Choi, D. D. Dionysiou y G. V. Lowry, *Chemistry of Materials*, 2005, 17, 5315–5322.
- 62 S. L. Byemer y P. J. Schaible, *Industrial y Engineering Chemistry*, 1944, 16, 317–319.
- 63 M. Ipohorski, P. B. Bozzano y R. A. Versaci, *IS/A-78/08*.
- 64 J. D. Hermida, *Cristalografía y difracción. IT 58/96.*, .
- 65 M. Gheju, *Water, Air, & Soil Pollution*, 2011, 222, 103–148.
- 66 V. Nahuel Montesinos, N. Quici, E. Beatriz Halac, A. G. Leyva, G. Custo, S. Bengio, G. Zampieri y M. I. Litter, *Chemical Engineering Journal*, 2014, 244, 569–575.
- 67 T. P. Lynch, N. J. Kernoghan y J. N. Wilson, *The Analyst*, 1984, 109, 839.
- 68 J. C. De Yrade, J. C. Rochat y N. Baccan, *The Analyst*, 1985, 110, 197–199.
- 69 M. J. Marqués, A. Salvador, A. E. Morales-Rubio y M. de la Guardia, *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 1998, 362, 239–248.
- 70 Douglas A. Skoog, *Principios de Análisis Instrumental*, 2008.
- 71 J. S. Gaffney, Nancy A. Marley y D. E. Jones, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, 2014.
- 72 A. Dutta, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, Elsevier Inc., 2017, vol. 2.
- 73 A. Subramanian y L. Rodriguez-saona, *Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy*, 2009.
- 74 L. Sommer, V. M. Ivanov y H. Novotná, *Talanta*, 1967, 14, 329–343.
- 75 T. . Florence y Y. Farrar, *Anal. Chem.*, 1963, 35, 1613–1616.
- 76 Graciela Custo, *Fluorescencia de rayos X por reflexión total*, 2015.
- 77 Ocean Optics <<https://oceanoptics.com/>>. Último acceso: 19-02-2019.

Capítulo 2

Síntesis y caracterización de nanocompuestos de quitosano y nanopartículas basadas en hierro

Resumen

Se realizó la síntesis de nanocompuestos (NCs) consistentes en nanopartículas de hierro cerovalente (FeNPs) o nanopartículas de óxidos de hierro (FeONPs) inmovilizadas en esferas de quitosano (QS). La síntesis se realizó por coagulación del polímero acetilado en una solución acuosa de NaOH 0,5 M. El procedimiento debió ser optimizado para obtener esferas de QS resistentes a la agitación magnética, estudiándose como opción el agregado de glutaraldehído como entrecruzante para aumentar la resistencia mecánica de los NCs. Las FeNPs utilizadas fueron nanopartículas (NPs) comerciales provistas por Nanoiron s.r.o. (NSTAR y N25) que fueron incorporadas durante la acetilación del polímero, formando una suspensión viscosa. Se caracterizaron las FeNPs comerciales determinando la concentración de Fe total y Fe(0) por medio de una técnica espectrofotométrica en solución y por desplazamiento de H₂, respectivamente. Se estudió la proporción de FeNPs óptima para el desarrollo de los NCs así como también el agregado de carboximetilcelulosa (CMC, 4 g L⁻¹) como dispersante y como método indirecto para evitar la oxidación de las FeNPs durante la síntesis. Para la síntesis de NCs con FeONPs se utilizaron nanopartículas de maghemita (nanomaghemita, nMgh) sintetizadas con anterioridad en el grupo. Los NCs con nMgh fueron sintetizados con CMC (nMgh-CMC@QS). Se obtuvieron esferas milimétricas con aglomerados micrométricos de FeNPs aleatoriamente distribuidos, según pudo observarse por SEM-EDS. En general, los NCs de FeNPs inmovilizados en QS (FeNPs@QS) conservaron la fase de α -Fe. El análisis por DRX mostró la presencia de α -Fe como fase dominante sólo cuando se agregó CMC durante la síntesis (FeNPs-CMC@QS), mientras que los NCs no estabilizados con CMC mostraron mayor presencia de óxidos de Fe. Por otra parte, al igual que con las FeNPs-CMC@QS, las nanopartículas de nMgh se dispersaron en forma de aglomerados micrométricos a lo largo de la estructura de las esferas milimétricas, aunque los agregados formados fueron de menor tamaño, según se desprende del análisis por SEM-EDS. La presencia de γ -Fe₂O₃ se confirmó por DRX observándose también la presencia de picos posiblemente correspondientes a óxidos o hidróxidos de hierro no identificados formados durante la inmovilización. Los NCs fueron caracterizados por FTIR. Los corrimientos de las bandas correspondientes a las vibraciones de los grupos funcionales NH₂ y C-OH para el QS, y de los grupos COO⁻ para la CMC, demostraron que los grupos interaccionan con el Fe superficial de ambas nanopartículas. Finalmente, se probaron los NCs para la remoción de Cr(VI) como método de caracterización. En el caso de esferas de NSTAR-CMC@QS conteniendo 10% y 40% de FeNPs, se obtuvo una remoción del 19% y 82%, respectivamente, para [Cr(VI)]₀ = 65 μ M y pH 5,5 en 4 h, mientras que con los soportes puros de QS sin nanopartículas de hierro se obtuvo una remoción del 12%, por adsorción de Cr(VI) sobre QS.

2.1 Introducción

El uso de FeNPs y FeONPs permite remover de forma eficiente diversos contaminantes tóxicos en agua tales como el U(VI), pero su empleo en suspensión acuosa requiere de una etapa posterior de separación y recuperación, incrementando los costos totales del proceso¹. Si bien una alternativa post-tratamiento es la separación magnética de las NPs, sus propiedades magnéticas dificultan su redispersión y/o reutilización. La formación de aglomerados de NPs es un inconveniente ya que reduce significativamente la superficie efectiva del material y su capacidad de adsorción de especies en solución. La inmovilización de las FeNPs y FeONPs en soportes adecuados es una estrategia para superar estos inconvenientes². Entre la amplia variedad de soportes utilizados para la inmovilización de FeNPs y FeONPs, el quitosano es un candidato con mucho potencial debido a su bajo costo, amplia disponibilidad, biodegradabilidad y no toxicidad, así como también a ciertas propiedades estructurales únicas como la presencia de grupos amino reactivos capaces de fijar gran cantidad de iones metálicos.^{2,3}

Existen distintos métodos y formas para sintetizar NCs como membranas/esteras, esferas y estructuras porosas tridimensionales. Su uso en forma de membranas presenta la desventaja de no poder manejar grandes presiones (menos de 1 L min⁻¹), debido a su baja resistencia mecánica pudiendo romperse liberando nanopartículas al medio. En forma de cuentas o esferas, pueden incluirse fácilmente en sistemas continuos tales como filtros de columna, pudiendo adaptarse a usos con diferentes flujos modificando el tamaño de las esferas y la densidad del empaque. Sin embargo, el tamaño de los NCs y su arreglo dentro del filtro deben optimizarse para maximizar el contacto entre el contaminante y el material reactivo y minimizar la resistencia al flujo.⁴

Las dos principales rutas de preparación de NCs empleadas son la inmovilización post-síntesis, con las nanopartículas sintetizadas previamente al soporte, e inmovilización pre-síntesis, en la que las nanopartículas se sintetizan luego de la inmovilización de sus precursores^{4,5}. Horzum y col.⁶, por ejemplo, inmovilizaron FeNPs por el método de pre-síntesis por reducción de Fe(III) adsorbido en fibras de quitosano con borohidruro de sodio, Liu y col.⁷ por su parte, adoptaron una estrategia post-sintética mezclando FeNPs comerciales con quitosano en solución que luego se goteó sobre una solución de NaOH para obtener esferas. En la Tabla 2.1 se resumen las principales características de las rutas de síntesis de FeNPs@QS y FeONPs@QS encontradas en literatura.

Tabla 2.1. Rutas de síntesis para FeNPs@QS y FeONPs@QS.

Referencia	Método de polimerización	Método de inmovilización	Uso de entrecruzante	Nanopartículas inmovilizadas	Morfología
8	-	Pre-síntesis	-	FeNPs	No especificada
9	Con campo magnético	Pre-síntesis	-	FeONPs	Membranas
10	-	Pre-síntesis	-	FeNPs	No especificada
11	-	Pre-síntesis	-	FeONPs	Membranas
6	Electrospinning	Pre-síntesis	-	FeNPs	Esferas
12	-	Pre-síntesis	-	FeNPs	Esferas
13	Precipitación <i>in situ</i>	Pre-síntesis	-	FeONPs	Varillas
14	-	Pre-síntesis	-	FeNPs	Esferas
15	-	Pre-síntesis	EDGE/ECH*	FeNPs	Esferas

* EDGE: etilenglicol diglicidil éter,* ECH: epíclorhidrina.

Una desventaja que presentan los NCs de QS es la baja resistencia mecánica, una característica indeseable para los procesos de filtración⁶. Para aumentar la resistencia mecánica algunos autores introducen el uso de un reticulante como el glutaraldehído, que, mediante la formación de una base de Schiff con el QS, confiere a los NCs una mayor rigidez¹⁶. Otros reticulantes comúnmente usados son la epíclorhidrina (ECH) y el etilenglicol diglicidil éter (EDGE).¹⁵

A su vez, el uso de estabilizantes se enfoca usualmente en minimizar la agregación de nanopartículas, produciendo dispersiones estables. La buena movilidad de las nanopartículas en experimentos de columna se atribuye a la repulsión electrostática entre las partículas debida al recubrimiento de polímero polielectrolítico adsorbido¹⁷. Es por ello que, en rutas de tipo post-síntesis, el uso de un dispersante como la carboximetilcelulosa puede ser un factor clave para obtener nanofluidos (NFs) estables que contengan a las nanopartículas, disminuir la formación de agregados y mantener una suspensión homogénea para su posterior inmovilización.

Tanto QS como la CMC son polisacáridos que tienen una gama de grupos funcionales tales como como grupos amino, hidroxilo y carboxilo. Está bien documentado que QS y CMC pueden formar un complejo intermacromolecular a través de las fuertes interacciones electrostáticas y de enlaces de hidrógeno entre esos grupos.¹⁸

2.2 Desarrollo experimental

2.2.1 Reactivos, materiales y equipos empleados para la síntesis de los NCs y los experimentos de reactividad

Los reactivos empleados para la síntesis fueron los siguientes:

- NaOH p.a. ($\geq 97,0\%$) en pellets, Biopack.
- N_2 gaseoso ($\geq 4,8$), provisto por Linde.
- Nanopartículas de hierro Nanofer Star, provistas por Nanoiron s.r.o (NSTAR).
- Nanopartículas de hierro Nanofer 25, provistas por Nanoiron s.r.o (N25).
- Nanopartículas de óxido de hierro: nMgh sintetizadas en el laboratorio.
- Quitosano de peso molecular medio, provisto por Sigma Aldrich.
- Quitosano de peso molecular alto, provisto por Sigma Aldrich.
- Carboximetilcelulosa de sodio (CMC, peso molecular~250000), provista por Sigma Aldrich.
- Ácido acético glacial (CH_3COOH) 99-100%, provisto por Merck.
- Glutaraldehído en solución al 50% (5,6 M), provisto por Fluka.
- En todos los experimentos se utilizó agua Milli-Q (resistividad = $18 M\Omega cm^{-1}$), obtenida con un equipo purificador de agua OSMOION (APEMA S.R.L.).

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

- Agitador magnético (Decalab).
- Agitador orbital (Vicking modelo M23).
- Balanza analítica (Shimadzu modelo AUW220D).
- Jeringas de 1, 5 y 20 mL.
- Macrogotero (Koler).
- Lavadora ultrasónica (Cleanson modelo KT-1106).

- Bomba de vacío (Dosivac modelo Dvr II).
- Pipetas automáticas (Eppendorf modelos P100, P1000 y P5000).
- Vaso de precipitado de 50 mL.
- Probetas de 0,1 y 1 L.
- Matracas de 25 y 50 mL.
- Bomba de jeringa (APEMA modelo PC11UBT).

2.2.2 FeNPs y FeONPs usadas en esta Tesis

Como se mencionó en la sección anterior, para este trabajo se utilizaron FeNPs comerciales provistas por la empresa Nanoiron de Republica Checa y FeONPs de nanomaghemita (nMgh) previamente sintetizadas en el grupo¹⁹. Las FeNPs se comercializan en dos presentaciones: en polvo bajo el nombre de NSTAR y en suspensión acuosa como N25. Las nanopartículas presentan las características detalladas en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2. Principales características de las FeNPs y FeONPs utilizadas en la síntesis de NCs²⁰. AES corresponde al área específica superficial.

FeNPs y FeONPs	Presentación	Composición	Tamaño (nm)	AES (m ² g ⁻¹)
NSTAR	Polvo	Fe(0) ≥ 65-80% Fe ₃ O ₄ ≤ 20-35%	50-65	20-25
N25	Suspensión acuosa (pH 11, 240 g L ⁻¹)	Fe(0) = 80-85% Fe ₃ O ₄ = 15-20%	40-65	25
nMgh	Polvo	Fe ₂ O ₃	140	135

2.3 Síntesis de los NCs

2.3.1 Procedimiento experimental de síntesis

El esquema de la Figura 2.1 describe el proceso general para conformar las esferas de QS y los NCs.

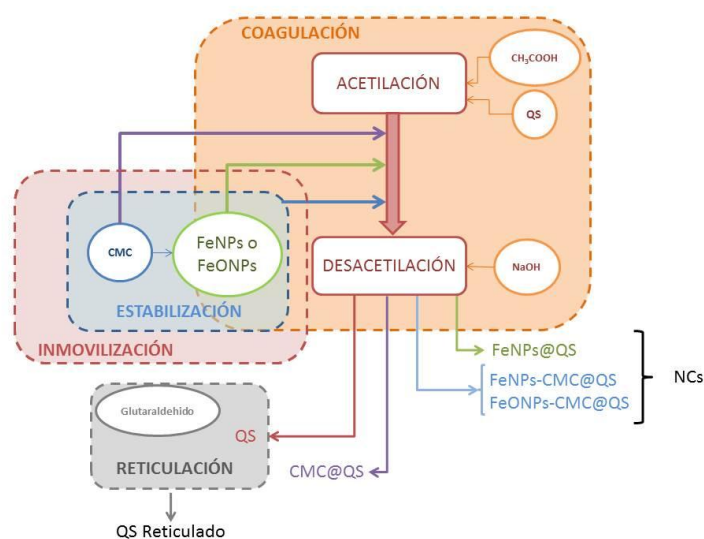


Figura 2.1. Procedimiento experimental de síntesis de soportes y NCs.

A continuación, se describen las etapas de síntesis:

2.3.1.1 Coagulación

Las etapas de acetilación y desacetilación conforman el proceso de coagulación, del cual pueden obtenerse tanto las esferas de quitosano puro como las esferas conteniendo FeNPs y FeONPs.

2.3.1.1.1 Acetilación

La acetilación es la etapa inicial del proceso de coagulación. En un vaso de precipitados se incorporó la masa deseada de QS desacetilado en polvo en solución de ácido acético (las concentraciones utilizadas se encuentran en la Tabla 2.3) bajo agitación magnética. La incorporación del ácido acético permitió disolver las cadenas del polímero para conformar la solución acetilada de QS (QSA) también llamada “biogel” de QS. En la Figura 2 puede visualizarse el proceso de acetilación.

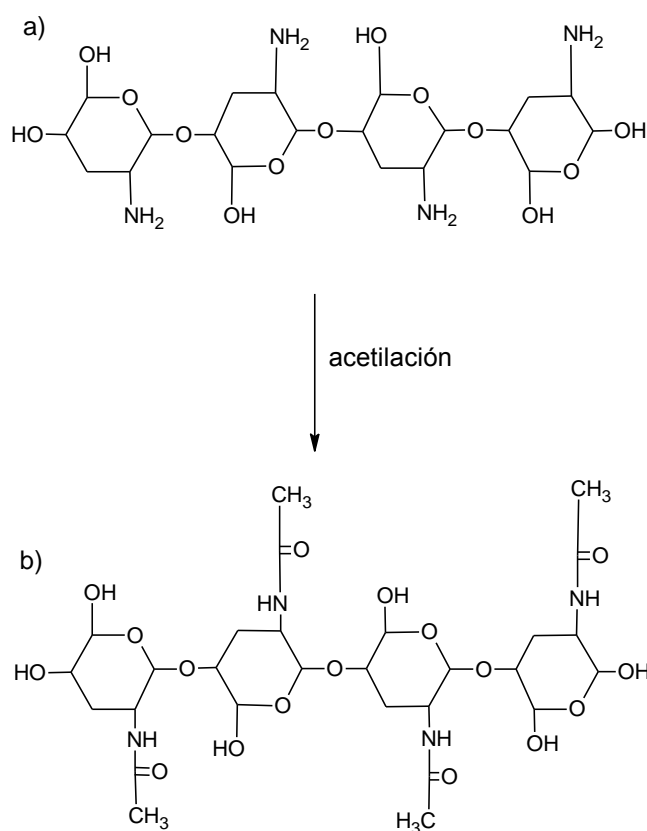


Figura 2.2. Proceso de acetilación: a) molécula de QS, b) molécula de QSA.

2.3.1.1.2 Desacetilación

La desacetilación consistió en el goteo del QSA empleando una jeringa de 1 mL en una solución alcalina de NaOH (las concentraciones utilizadas se encuentran en la Tabla 2.3), con el objetivo de cerrar nuevamente las cadenas del polímero y conformar las esferas. El uso de una jeringa de 1 mL permitió evitar la formación de burbujas al coagular, mientras que la agitación magnética tuvo la función de evitar la agregación del polímero durante el goteo. Al finalizar el goteo, las esferas fueron mantenidas 24 h en la solución alcalina para favorecer su endurecimiento y posteriormente fueron lavadas con agua milliQ para eliminar trazas de la solución alcalina.

2.3.1.1.3 Optimización de la coagulación

Luego de la revisión bibliográfica realizada (la Tabla 2.1 resume los trabajos más relevantes), se seleccionaron 3 rutas de síntesis teniendo en cuenta su simplicidad y la disponibilidad de equipos y reactivos en el laboratorio de la DQRA.

El primer paso fue la obtención de soportes de QS puros, para optimizar las condiciones experimentales de coagulación. En la Tabla 2.3 se indican las principales características de las síntesis probadas para optimizar la coagulación del soporte.

Tabla 2.3. Pruebas de síntesis realizadas para obtener esferas de QS.

Síntesis	Masa de quitosano (g)	[CH ₃ COOH] (g L ⁻¹)	Volumen final (mL)	[QSA] _{final} (g L ⁻¹)	Tiempo de agitación del QSA (h)	[NaOH] (g L ⁻¹)
(1) ²¹	0,25	3,025	20	50	1	80
(2) ¹²	0,25	3,025	50	50	1	25
(3) ¹⁶	20	2,1	1000	50	2	80

2.3.1.2 Reticulación

El proceso de reticulación se aplicó únicamente en los soportes puros de QS, con el objetivo de mejorar su resistencia mecánica¹⁶. El mismo consistió en dejar las esferas sintetizadas en una solución entrecruzante, en este caso de glutaraldehído, con el objetivo de entrelazar las cadenas del polímero.

Las esferas de QS obtenidas luego de la síntesis (3) (Tabla 2.3) fueron mantenidas por 48 h en un vaso de precipitados de 50 mL conteniendo 35 mL de solución 2,5% m/m de glutaraldehído. La cantidad de glutaraldehído empleada fue de 1,5 mL (5 M) por cada gramo de esferas húmedas de QS de acuerdo a Kousalya y col.¹⁶

Luego de las 48 h, las esferas fueron lavadas para eliminar residuos del entrecruzante, y posteriormente, fueron secadas al vacío en un desecador con sílice.

2.3.1.3 Inmovilización

Mediante el proceso de inmovilización se conformaron los NCs conteniendo a las nanopartículas basadas en hierro. Las nanopartículas fueron incorporadas durante el proceso de acetilación en forma de suspensión acuosa concentrada. Como las N25 fueron provistas en suspensión, se incorporaron directamente, mientras que las NSTAR y las nMgh, ambas en polvo, debieron ser previamente suspendidas en H₂O. Las nanopartículas en polvo fueron resuspendidas por agitación manual seguida de 5 minutos de ultrasonido. La agitación seguida de ultrasonido se aplicó tres veces en cada síntesis antes del agregado a la solución de QSA, con agitaciones manuales intermedias. En el caso de agregar FeNPs (tanto NSTAR como N25), todo el proceso fue realizado bajo burbujeo de N₂ para evitar la oxidación de las mismas durante la síntesis. De esta forma, se sintetizaron sólidos conteniendo entre 10% y 40% de FeNPs.

2.3.1.4 Estabilización

La estabilización consistió en suspender las nanopartículas en una solución de CMC como estabilizante, dispersándolas mediante aplicación de ultrasonido durante 15 min, con el objetivo de mejorar su dispersión en los NCs. La adición de las nanopartículas estabilizadas se realizó durante

la etapa de acetilación del QS (al igual que en el caso del empleo de las no estabilizadas, según fue descrito en la sección 1.4.1.2).

2.4 Caracterización de las FeNPs

2.4.1 Determinación de la proporción Fe(0) en las FeNPs

El cálculo de la proporción de Fe(0) respecto al hierro total en las nanopartículas utilizadas se hizo por combinación de dos técnicas: desplazamiento de H_2 y método espectrofotométrico que emplea *o*-fenantrolina²², respectivamente.

2.4.1.1 Determinación de Fe(0)

Como se explica en la Sección 1.3.1 del Capítulo 1, se utilizó el dispositivo experimental esquematizado en la Figura 2.3 que fue desarrollado durante la Tesis de Maestría en Materiales de la Mg. Julieta Crespi²³. Dicho dispositivo experimental consiste en un balón de vidrio Pyrex® de 90 mL de capacidad, cerrado superiormente por un tapón de vidrio con esmeril y conectado a un tubo en “U”.

Para la determinación del H_2 desplazado, se conectó el balón a través de una de las salidas del tubo en “U” graduado conteniendo agua, manteniendo la otra salida abierta. Se colocó el balón sobre un agitador orbital, agregándose 50 mL de una solución de H_2SO_4 0,5 N desoxigenada por burbujeo de N_2 con un caudal de $0,1 \text{ L min}^{-1}$. Posteriormente, las nanopartículas, ya sea en forma de polvo (NSTAR) o suspensión acuosa (N25), fueron agregadas al balón rápidamente. El balón de reacción fue tapado inmediatamente para evitar pérdida de gas H_2 , agitándolo durante 15 min a 200 rpm. Al finalizar, se registró el volumen de líquido desplazado en el tubo en “U” por el H_2 formado. Las determinaciones se realizaron por duplicado.

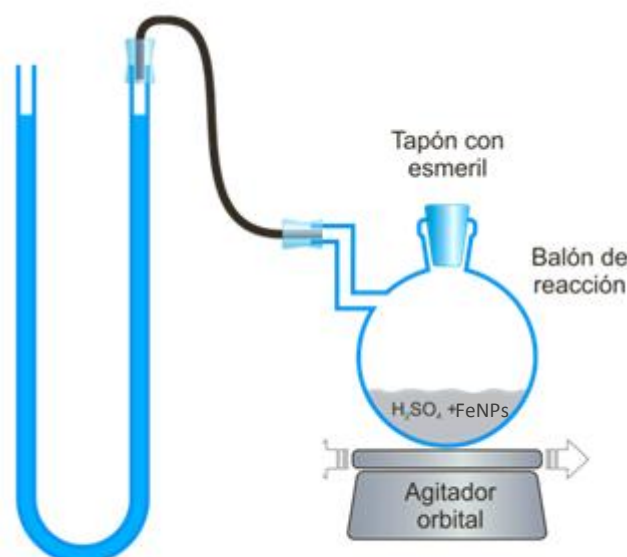


Figura 2.3. Dispositivo empleado para determinar el contenido de Fe(0) en las nanopartículas por desplazamiento de H_2 . Imagen adaptada de la referencia.²³

2.4.1.2 Determinación de Fe(total) en las FeNPs

La determinación de la concentración de Fe(total) se realizó espectrofotométricamente por medio de la técnica de la *o*-fenantrolina. Para ello, se colocaron en un matraz de 10 mL, 150 μ L de la solución de Fe disuelto en H₂SO₄ resultante de la determinación de H₂, 2 mL de solución de *o*-fenantrolina 0,25% m/v y 1 mL de una solución de hidroquinona 1% m/v con el objetivo de reducir el Fe(III) presente a Fe(II). El matraz se llevó a volumen con agua y se dejó reaccionar la mezcla durante 10 min. Luego, se midió la absorbancia a 508 nm en un espectrofotómetro UV-Vis Hewlett Packard Agilent 8453. Las determinaciones se realizaron por duplicado.

2.5 Caracterización de los NCs

2.5.1 Determinación del porcentaje de agua inicial de los NCs

Para determinar el contenido de agua de las esferas sintetizadas, estas fueron pesadas antes y después de ser colocadas en estufa a 50 °C por 24 h, el porcentaje de agua se determinó empleando la ec.(2.1).

$$\%H_2O = \frac{(m_h - m_s) \times 100}{m_h} \quad (2.1)$$

Donde m_h es la masa húmeda y m_s es la masa seca de los soportes, respectivamente.

2.5.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDS)

Los NCs y las nanopartículas libres fueron analizados con un microscopio de barrido Phillips Quanta 200 con voltaje 20~kV. Las mediciones de espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS) se realizaron con un detector EDAX Apollo. Las muestras fueron secadas previamente a la medición haciendo uso de un desecador cerrado al vacío conteniendo silica gel. Luego fueron metalizadas con Au en un evaporador de recubrimiento por pulverización (Quorum modelo Q150T ES) colocándolas en cinta bifaz conductora para obtener un mejor contraste de imagen.

En muestras selectas de NCs, se realizó un mapeo por medio de SEM-EDS para análisis de distribución elemental de C, O y Fe. Las mismas porciones mapeadas fueron caracterizadas por electrones secundarios (ES) y electrones retrodifundidos (ER).

2.5.3 Difracción de rayos X (XRD) y tamaño de cristalita

Las muestras fueron analizadas con un difractor Empirean de PanAnalytical con detector Pixcel 3D, usando radiación de Cu-K α ($\lambda = 1,542 \text{ \AA}$), con 2θ variando entre 10 y 90°, con paso de 0,026° y 24 segundos de contaje por paso.

Las muestras fueron secadas haciendo uso de un desecador con silica gel cerrado al vacío y posteriormente molidas haciendo uso de un mortero de ágata, ambas etapas de forma previa a la medición. Los difractogramas obtenidos por DRX fueron analizados para determinar la extensión del dominio cristalino mediante la expresión de Debye-Scherrer (ec. (2.2)) aplicada al pico principal de cada fase dominante en los NCs.

$$D = \frac{0,9 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2.2)$$

Donde D es el tamaño promedio de cristalita (nm), β es el ancho a media altura del pico analizado (radianes), λ es la longitud de onda del rayo incidente (nm) y Θ es el ángulo entre el rayo incidente y el plano del cristal (radianes).

2.5.4 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Para la obtención de los espectros infrarrojos se utilizó un equipo NICOLET 560 equipado con un detector MCT-A enfriado con N_2 líquido y una unidad horizontal ZnSe –ATR (área = 615 mm^2) de una única reflexión. El objetivo del empleo de esta técnica fue estudiar la interacción superficial entre los polímeros y las nanopartículas FeNPs (específicamente NSTAR) y FeONPs (nMgh) mediante la evaluación de los corrimientos de picos característicos en ambos adsorbatos (polímeros).

En primer lugar, se realizaron los espectros puros tanto para QS como para la CMC en solución acuosa con una concentración de 20 g L^{-1} para determinar las vibraciones correspondientes a los grupos funcionales de cada polímero, colocando una gota de la solución conteniendo al polímero sobre el cristal de ATR. Posteriormente, se realizaron diluciones seriadas para dar con la concentración a la cual sus grupos funcionales no pudieran ser detectados en solución acuosa. A estas soluciones las llamaremos QS-0 y CMC-0.

Posteriormente, se realizaron films de NSTAR y nMgh sobre el cristal de ATR. Para formar los films, se colocó una gota de suspensión de nanopartículas que se dejó secar al aire por 24 h. Luego, se adicionó una gota de QS-0 o CMC-0 sobre cada film y se volvió a tomar los espectros IR con los polímeros adsorbidos. Estas medidas requirieron el empleo de suspensiones de nanopartículas suficientemente diluidas como para evitar que la señal de Fe interfiera en los espectros.

2.5.5 Ensayos de reactividad por remoción de Cr(VI)

Se estudió la capacidad de los NCs para remover Cr(VI) de solución acuosa para caracterizar la reactividad de los NCs. Como se mencionó en la Sección 1.3.5 del Capítulo 1 las nanopartículas en suspensión acuosa son muy efectivas para la reducción de Cr(VI) a Cr(III) en medio ácido. Teniendo esto en cuenta, se preparó una solución $65 \mu\text{M}$ de Cr(VI) a pH 5,5 y se colocó $289 \mu\text{L}$ en tubos de 25 mL donde luego se incorporaron 1,6 g de NCs. El sistema se mantuvo durante 2 h con agitación orbital. Se tomaron muestras al inicio y al finalizar el experimento para medir la concentración de Cr(VI) remanente espectrofotométricamente mediante la técnica de la 1,5-difenilcarbazida²⁴⁻²⁶(sección 1.3.5 del Capítulo 1). Para ello se mezclaron $2770 \mu\text{L}$ de muestra con 1 mL de DFZ y 1 mL de la solución (1+1) de H_3PO_4 , luego se llevó a un volumen final de 10 mL y se midió su absorbancia a 540 nm empleando un espectrofotómetro espectrofotómetro UV-Vis Hewlett Packard Agilent 8453.

Se estudió el efecto del pH realizando experimentos a pH 3, 5, 7 y 9. Además, se determinó la concentración de Fe en solución haciendo uso de un equipo de Fluorescencia de Rayos X (TXRF) marca Bruker modelo S2 Picofox. Finalmente, se probaron 3 porcentajes distintos de NSTAR: 0%, 10% y 40% a pH 5,5 para comparar el efecto de la carga de FeNPs en la remoción de Cr(VI).

2.6 Resultados

2.6.1 Determinación de Fe(0) de las FeNPs por desplazamiento de H₂

En la Tabla 2.4 se detallan los valores obtenidos en la cuantificación de Fe(0) para NSTAR y N25, comparados con los valores esperados provistos por el fabricante.

Tabla 2.4. Valores esperados y obtenidos de la cuantificación de Fe (0).

	Valores esperados		Valores obtenidos	
	NSTAR	N25	NSTAR	N25
% Fe(0)	≥ 65-80%	80-85%	83 ± 2	90 ± 1

Los valores obtenidos referidos a porcentaje de Fe(0) se encuentran dentro del rango informado por el proveedor, superándolos ligeramente en el caso de las N25.

2.6.2 Optimización de la síntesis de esferas de QS

Con las síntesis (1) y (2) detalladas en la Tabla 2.3 no pudieron obtenerse esferas, sino discos sobrenadantes en la solución coagulante. La ruta de síntesis (3), adaptada de las condiciones de síntesis descritas por Kousalya y col.¹⁶ fue la única que permitió obtener esferas rígidas.

Por otra parte, el agregado del entrecruzante en los soportes puros de QS los volvió más rígidos, pero se mostraron más quebradizos. En la Figura 2.4 puede observarse la forma final de los soportes sintetizados siguiendo la ruta de síntesis (3) de la Tabla 2.3 antes y después de agregarse el entrecruzante.

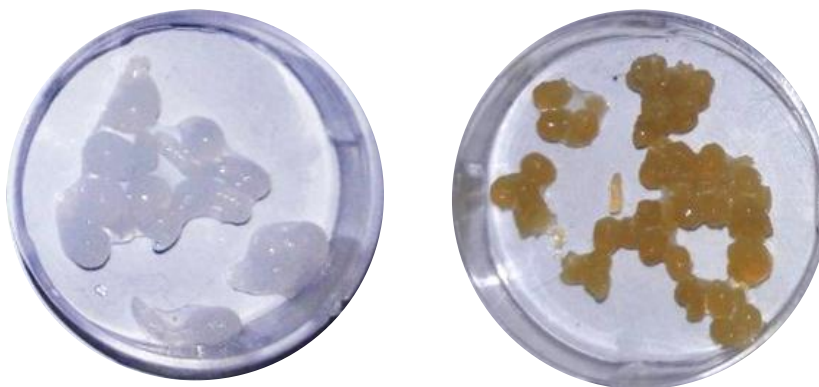


Figura 2.4. Esferas de QS obtenidas por la ruta de síntesis (3) antes (izquierda) y después (derecha) del tratamiento con glutaraldehído.

2.6.3 NCs sintetizados

En la Tabla 2.5 se indican las concentraciones de QS y CMC usadas durante la síntesis, el tipo de QS y el porcentaje de nanopartículas respecto a la masa seca de los NCs que se lograron sintetizar luego de la optimización del sistema y el agregado de nanopartículas.

Tabla 2.5. NCs sintetizados

NCs	% Nanopartículas	[QS] (g L ⁻¹)	[CMC] (g L ⁻¹)	QS utilizado
<p>NSTAR@QS</p>  <p>NSTAR@QS-10</p>	10	20	---	Peso molecular medio
<p>NSTAR-CMC@QS</p>  <p>NSTAR-CMC@QS-10</p>	10	20	4	Peso molecular medio
<p>NSTAR-CMC@QS-40</p> 	40	20	4	Peso molecular to y medio
<p>N25-CMC@QS</p>  <p>N25-CMC@QS-10</p>	10	20	4	Peso molecular medio
<p>nMgh-CMC@QS</p>  <p>nMgh-CMC@QS-10</p>	10	20	4	Peso molecular medio

Los NCs de la Tabla 2.5 mostraron una mayor esfericidad comparados con los soportes puros (QS y CMC@QS). A su vez, los NCs basados en FeNPs mostraron una clara diferencia de coloración en presencia y ausencia de CMC: los soportes no estabilizados fueron de color pardo rojizo, mientras que los estabilizados con CMC fueron grises. Los NCs basados en nMgh mantuvieron una estructura similar a los sintetizados en base a FeNPs, con la coloración pardo rojiza característica de dicho óxido de hierro. Los NCs NSTAR-CMC@QS-40 mostraron una mayor resistencia mecánica durante la agitación de la etapa de desacetilación cuando se utilizó QS de alto peso molecular.

2.6.4 Caracterización de los NCs sintetizados

2.6.4.1 Determinación del porcentaje de agua inicial de los NCs

De acuerdo con los cálculos realizados con las masas correspondientes (ec.(2.1)) a las esferas húmedas y las esferas secas, se llegó a los resultados de la Tabla 2.6.

Tabla 2.6. Determinación del porcentaje de agua inicial en los soportes.

	NSTAR@QS-10	NSTAR-CMC@QS-10	N25-CMC@QS-10	nMgh-CMC@QS-10
m_h (g)	2,07	4,05	5,03	4,75
m_s (g)	0,06	0,11	0,18	0,12
% H ₂ O	97	97	96	97

Dentro del error experimental, se determinó un porcentaje de agua fue igual del 97% para todos los NCs.

2.6.4.2 Análisis por SEM-EDS

En la Figura 2.5 se muestra el análisis por SEM-EDS de los NCs sintetizados.

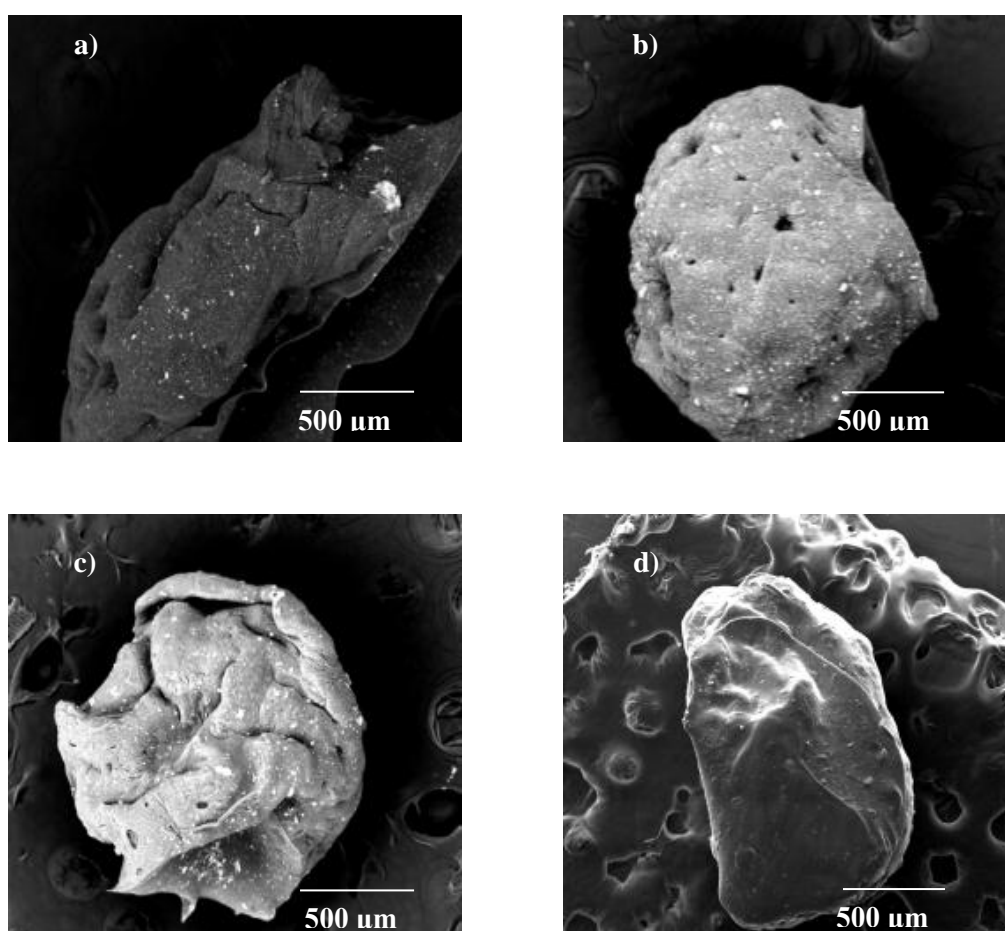


Figura 2.5. Análisis por SEM de los NCs sintetizados: a) NSTAR@QS, b) NSTAR-CMC@QS, c) N25-CMC@QS y d) nMgh-CMC@QS.

En la Figura 2.5 a), b), c) y d) puede observarse la estructura completa de los NCs por SEM. En primer lugar, puede verse que las esferas de NSTAR-CMC@QS fueron menos afectadas por los procesos de secado y metalizado realizados previamente a la medición, ya que mantuvieron una estructura esferoidal similar a la observada cuando se encontraban húmedos. En los NCs de NSTAR@QS de la Figura 2.5 a) se observa la presencia de agregados brillantes de FeNPs, mientras que en el caso de las muestras NSTAR-CMC@QS, N25-CMC@QS y nMgh-CMC@QS, estabilizados con CMC, se observa una mejor dispersión del brillo en toda la estructura del NC.

En la Figura 2.6 se muestran las imágenes de SEM obtenidas por medio de la colección de electrones secundarios (ES), electrones retrodifundidos (ER) y la distribución de C, Fe y O para las muestras NSTAR@QS, NSTAR-CMC@QS, N25-CMC@QS y nMgh-CMC@QS por espectroscopía dispersiva de rayos X (SEM-EDS).

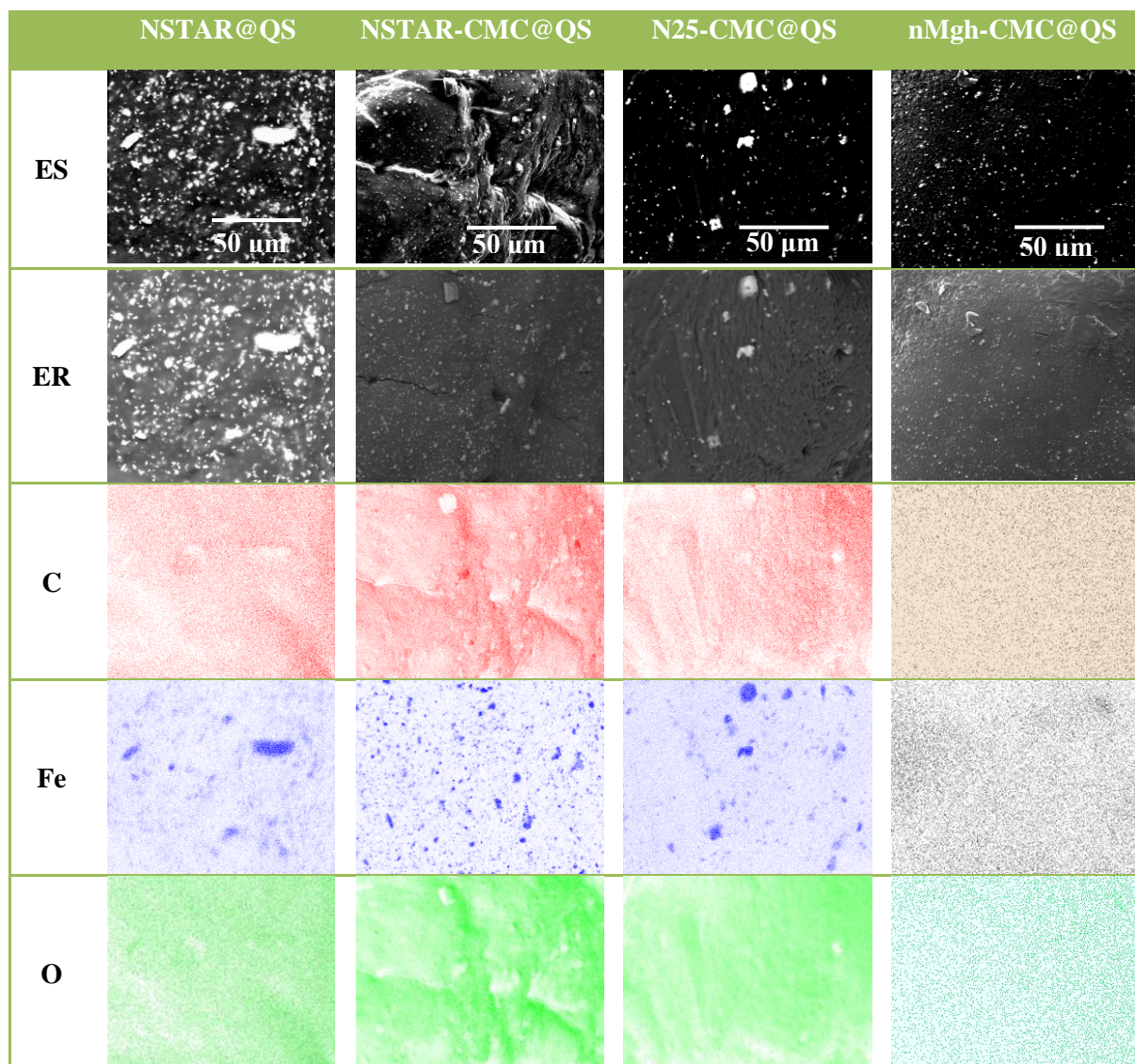


Figura 2.6. Imágenes obtenidas por SEM de electrones secundarios (ES), electrones retrodifundidos (ER) y la distribución de C, Fe y O para las muestras: NSTAR@QS, NSTAR-CMC@QS, N25-CMC@QS y nMgh-CMC@QS.

Las imágenes de electrones secundarios (ES) permitieron ver la distribución superficial de los electrones en las muestras sintetizadas. La imagen de NSTAR@QS mostró la formación de agregados brillantes de tamaño micrométrico atribuibles a la presencia de FeNPs, mientras que en los NCs estabilizados NSTAR-CMC@QS la presencia de estos agregados fue menor. La imagen de N25-CMC@QS también mostró la presencia de algunos agregados brillantes en la matriz orgánica del polímero. En el caso de nMgh-CMC@QS se observó una distribución mayormente homogénea de estructuras micrométricas.

Con los ER, sensibles al peso molecular de los átomos, se confirmó que para NSTAR@QS, N25-CMC@QS y nMgh-CMC@QS, los puntos y aglomerados brillantes correspondían exclusivamente a zonas de alta densidad de Fe. En el caso de NSTAR-CMC@QS, se pudo ver que

algunos puntos brillantes de la imagen tomada con ES correspondían simplemente a zonas más cercanas al foco del detector. Por otra parte, se confirmó una mayor dispersión de nanopartículas en los casos en que se incorporó CMC a la síntesis.

Los mapeos de carbono (C) mostraron zonas brillantes que evidencian la ausencia de la matriz orgánica en contraste con lo observado por ES. Los mapeos de oxígeno (O) mostraron resultados similares en cuanto a su distribución para todos los NCs, mientras que el mapeo de Fe confirmó la apreciación obtenida a través de las imágenes con ER: los agregados que se observaron principalmente en las muestras sin estabilizar corresponden a FeNPs, con una mejora en cuanto a su dispersión para los estabilizados con CMC. Los NCs con nMgh fueron los que mostraron mayor dispersión de nanopartículas e imágenes de menor nitidez respecto a las obtenidas para NCs conteniendo Fe(0), lo que se explica por la menor conductividad de los óxidos de Fe.

2.6.4.3 Difracción de Rayos X (DRX)

En la Figura 2.7 se muestran los difractogramas correspondientes a las muestras de NSTAR@QS, NSTAR-CMC@QS, N25-CMC@QS y nMgh-CMC@QS comparados con los de NSTAR, N25 y nMgh libres.

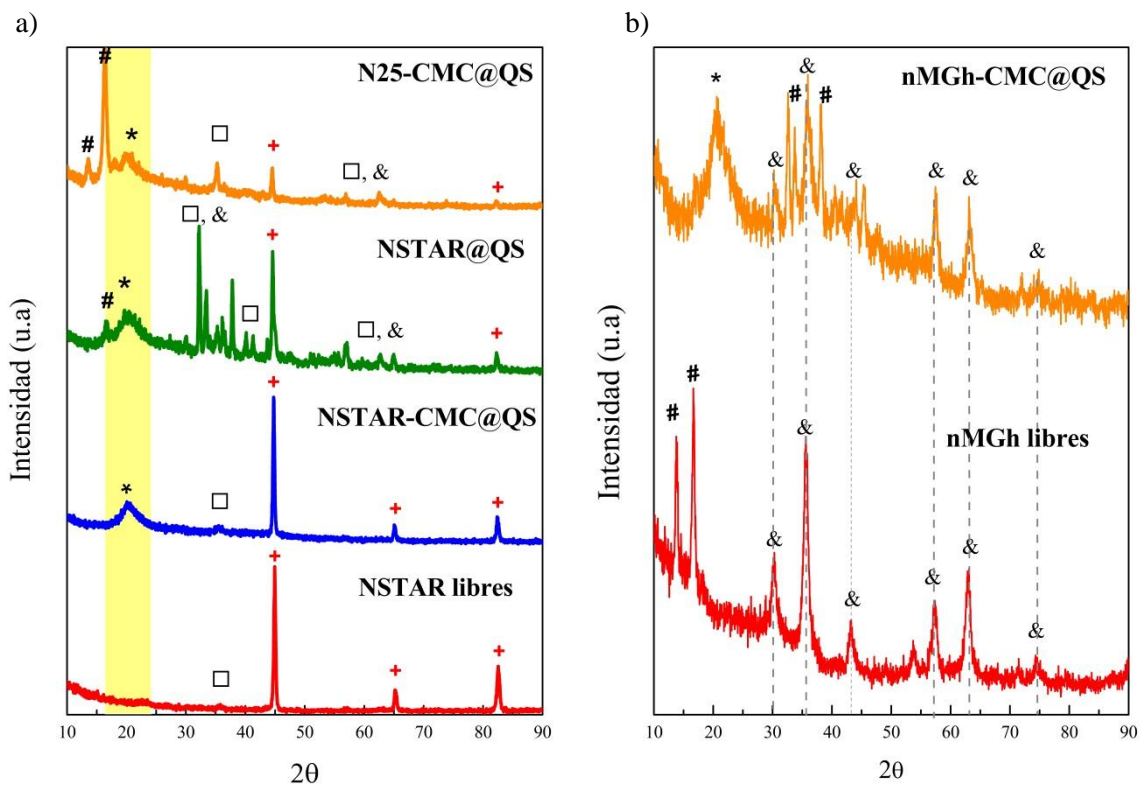


Figura 2.7. Difractogramas de: a) N25-CMC@QS NSTAR@QS, NSTAR-CMC@QS, y NSTAR libres b) nMgh-CMC@QS y nMgh libres. Los picos identificados como *, +, □, & y # corresponden a QS, α -Fe, magnetita, maghemita y un sustrato no identificado, respectivamente.

En la Figura 2.7 a) se colocó a modo de referencia el difractograma correspondiente a NSTAR libres. Se puede observar que dichas nanopartículas presentan un perfil de difracción característico de la fase α -Fe comparados con bibliografía²⁷ (picos principales en 45°, 65° y 82°), junto un pico menor a 35° que corresponde a las fases magnetita o maghemita. Este resultado es coincidente con

lo reportado por el proveedor. La caracterización de N25 por DRX se realizó previamente en el grupo²⁷, siendo su difractograma coincidente con el de NSTAR. En el caso de los NCs sintetizados tanto con NSTAR como con N25, las muestras presentan también los picos característicos de la fase α -Fe pero sólo en el caso de NSTAR-CMC@QS aparece como la fase dominante. A su vez, en las muestras de NSTAR@QS y N25-CMC@QS se observan picos característicos de fases oxidadas de Fe_3O_4 (magnetita) y/o $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (maghemita), de mayor intensidad en la muestra no estabilizada, no observados en las muestras de NSTAR libres. Cabe destacar que la magnetita y la maghemita no son diferenciables por medio de esta técnica ya que ambas poseen el mismo tipo de estructura cristalina (espinela inversa)²⁸. Además, en los NCs se observa la presencia de un pico ancho a 20° atribuible a la fase orgánica del soporte (QS), junto con otros picos a 13° y 16° que no pudieron ser asignados.

En la Figura 2.7 b) se puede observar que la muestra de nMgh presenta sus picos característicos comparando datos bibliográficos^{19,29} a 30° , 35° , 47° , 57° , 63° y 74° , así como también otros picos a 13° y 16° que no pudieron ser identificados. En el caso de los NCs sintetizados con nMgh se observan algunos picos pertenecientes a la nMgh a 35° , 57° y 63° junto con la presencia del pico a 20° atribuibles, nuevamente, a la fase orgánica del soporte (QS).

La Tabla 2.7 muestra los resultados obtenidos a partir de los cálculos mediante la expresión de Debye-Scherrer (ec.(2.2)).

Tabla 2.7. Tamaño de cristalita calculado en los soportes sintetizados.

Muestra	Extensión de dominio cristalino (nm)
NSTAR libres	59,3
nMgh libres	169
NSTAR-CMC@QS	52,3
NSTAR@QS	47,9
N25-CMC@QS	53,9
nMgh-CMC@QS	142

De estos resultados se observa que la extensión de dominio cristalino para los NCs con FeNPs ronda los 50 nm, en coincidencia con lo obtenido para las NSTAR libres. Estos valores también coinciden con el tamaño de partícula informado por el fabricante para las nanopartículas libres: entre 50 a 65 nm para NSTAR y entre 40 y 65 nm para N25. El mismo hecho se repite para los NCs de nMgh, donde el valor de 142 nm es similar al dominio cristalino de las libres (valor calculado) y con el tamaño de partícula registrado previamente en el grupo.¹⁹

2.6.4.4 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

En la Figura 2.8 se muestran los espectros de FTIR obtenidos para QS comparados con los correspondientes a QS adsorbido sobre los films de NSTAR y nMgh.

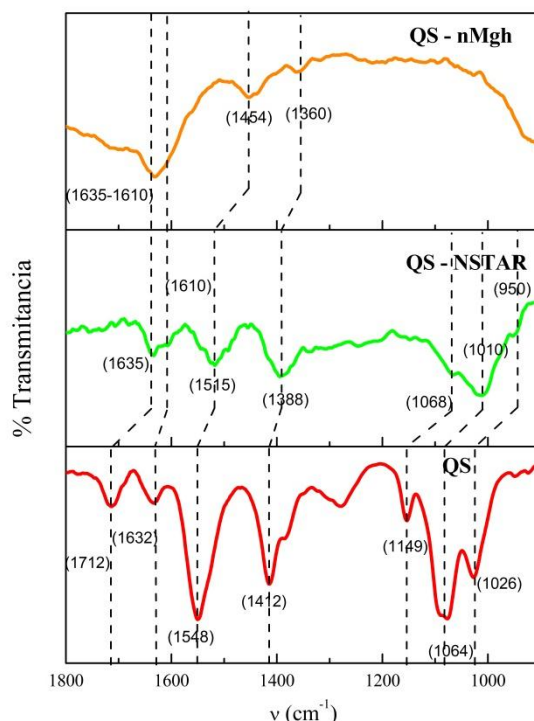


Figura 2.8. Espectros FTIR de QS, QS en film de NSTAR (QS-NSTAR) y QS en film de nMgh (QS-nMgh).

En la Tabla 2.8 pueden observarse los valores identificados de los picos del espectro de QS puro, junto con los corrimientos en los films de NSTAR y nMgh, la diferencia entre los números de onda y la asignación del grupo funcional junto con su vibración correspondiente.^{6,30,31}

Tabla 2.8. Picos característicos del quitosano en QS, QS-NSTAR y QS-nMgh. Entre paréntesis se indica la vibración involucrada. NR indica no reconocido, ν = estiramiento, δ : flexión

ν en QS puro (cm^{-1})	ν en QS-NSTAR (cm^{-1})	ν en QS-nMgh (cm^{-1})	$\Delta\nu$ QS-NSTAR (cm^{-1})	$\Delta\nu$ QS-nMgh (cm^{-1})	Grupo funcional asignado (Vibración)
1712	1635	NR	77	---	-CONH (ν CO)
1632	1610	NR	22	---	-C-N (ν CN)
1548	1515	1454	33	94	-NH ₂ - (δ NH ₂)
1412	1388	1360	24	52	-CH ₂ (δ CH ₂)
1149	1068	---	81	---	C-O-C (ν COC)
1064	1010	---	54	---	-N-H- (ν NH)
1026	950	---	76	---	-C-OH (ν C-O)

El espectro de QS-NSTAR presentó una menor resolución y menor intensidad que el del QS puro. A pesar de ello fue posible reconocer algunos de los picos principales del QS desplazados en comparación con el del QS puro, en todos los casos, hacia números de onda inferiores. El sentido de corrimiento es el mismo que obtuvo Horzum y col.⁶. Los tres picos del triplete de la zona entre

1000 y 1150 cm^{-1} del espectro de QS mostraron una magnitud de corrimiento similar, como puede apreciarse en la Tabla 2.8. A partir de la identificación del sentido y magnitud del corrimiento de dichas bandas se identificó que las bandas centradas en 1712 cm^{-1} , 1632, 1548 cm^{-1} y 1548 cm^{-1} en el espectro de QS puro se desplazaron hacia 1635 cm^{-1} , 1610 cm^{-1} , 1515 cm^{-1} y 1388 cm^{-1} , respectivamente.

Al igual que con QS-NSTAR, el espectro de QS-nMgh también registró corrimientos de bandas de absorción hacia menores números de onda. En este caso, la resolución del espectro obtenido fue menor que para QS-NSTAR dificultándose la correcta asignación de las bandas. Aquí no fue posible identificar el triplete entre 1000 y 1150 cm^{-1} . Sin embargo, teniendo en cuenta que los picos observados a 1548 cm^{-1} y 1412 cm^{-1} en el espectro de QS se desplazaron 94 y 52 cm^{-1} hacia menores energías (Tabla 2.8), se infirió que dicho triplete quedó fuera del rango de medición. Respecto a las bandas correspondientes a las vibraciones CN y CO se observó que las mismas forman una banda ancha cuyos márgenes fueron considerados a partir de los visto en el espectro de QS-NSTAR, sin poder derivarse de allí la magnitud de los corrimientos.

La Figura 2.9 muestra los espectros de FTIR obtenidos para CMC comparados con los correspondientes a CMC adsorbido sobre los films de NSTAR y nMgh.

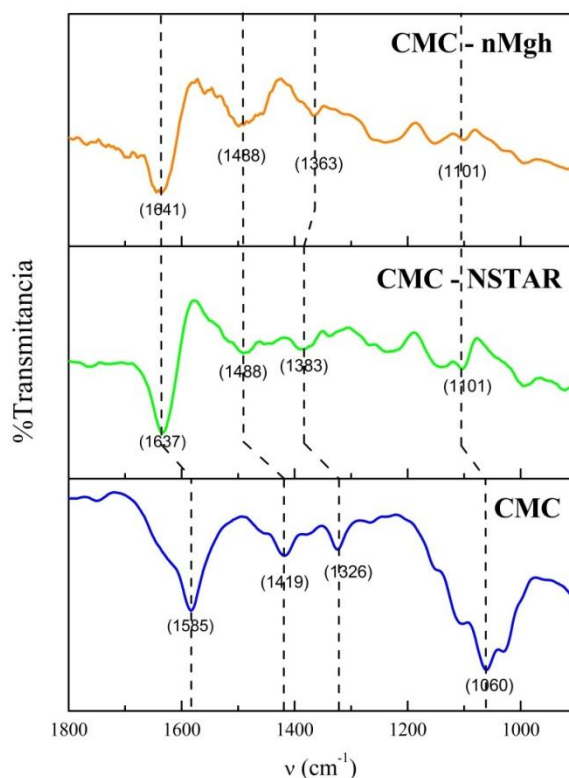


Figura 2.9. Espectros FTIR de CMC, CMC-NSTAR y CMC- nMgh.

En la Figura 2.9, se asignaron las bandas características centradas en 1585 cm^{-1} , 1419 cm^{-1} , 1326 cm^{-1} , 1060 cm^{-1} identificándolas como $-\text{COO}^-$ antisimétrico, $-\text{COO}^-$ simétrico, C-O-C stretch y C-O stretch, respectivamente, de acuerdo con datos bibliográficos.³²

En la Tabla 2.9 pueden observarse los valores de los picos del espectro de CMC puro, junto con los corrimientos en los films de NSTAR y nMgh, la diferencia entre los números de onda y la asignación del grupo funcional correspondiente.

Tabla 2.9. Picos característicos de la CMC en CMC, CMC-NSTAR y CMC-nMgh. Entre paréntesis se indica la vibración involucrada, ν = estiramiento, ν_s = estiramiento simétrico, ν_{as} = estiramiento asimétrico.

ν en CMC puro (cm^{-1})	ν en CMC-NSTAR (cm^{-1})	ν en CMC nMgh (cm^{-1})	$\Delta\nu$ CMC-NSTAR (cm^{-1})	$\Delta\nu$ CMC-nMgh (cm^{-1})	Grupo funcional asignado
1585	1637	1641	52	56	COO- (ν_{as} COO)
1419	1488	1488	69	69	COO- (ν_s COO)
1326	1383	1363	57	37	C-O-C (ν COC)
1060	1101	1101	41	41	C-O (ν CO)

El espectro de CMC-NSTAR presentó corrimientos en comparación con el de CMC puro, en todos los casos hacia números de onda superiores. Los picos observados a 1585 cm^{-1} , 1419 cm^{-1} , 1326 cm^{-1} , 1060 cm^{-1} en el espectro de CMC puro mostraron corrimientos a 1637 cm^{-1} , 1488 cm^{-1} , 1383 cm^{-1} y 1101 cm^{-1} , respectivamente.

El espectro de CMC-nMgh presenta corrimientos de las mismas bandas que para CMC-NSTAR, también hacia números de onda superiores en comparación con el de la CMC pura. Los picos observados a 1585 cm^{-1} , 1419 cm^{-1} , 1326 cm^{-1} , 1060 cm^{-1} en el espectro de CMC puro mostraron corrimientos a 1641 cm^{-1} , 1488 cm^{-1} , 1363 cm^{-1} y 1101 cm^{-1} , respectivamente.

2.6.4.5 Ensayos de reactividad por remoción de Cr(VI)

En la Figura 2.10 a) puede observarse la variación del porcentaje de remoción (%R) de Cr(VI) al variar el pH inicial del sistema y empleando NSTAR-CMC@QS como agente de remoción, mientras que en la Figura 2.10 b) se muestra la concentración de Fe en solución al finalizar dichos experimentos.

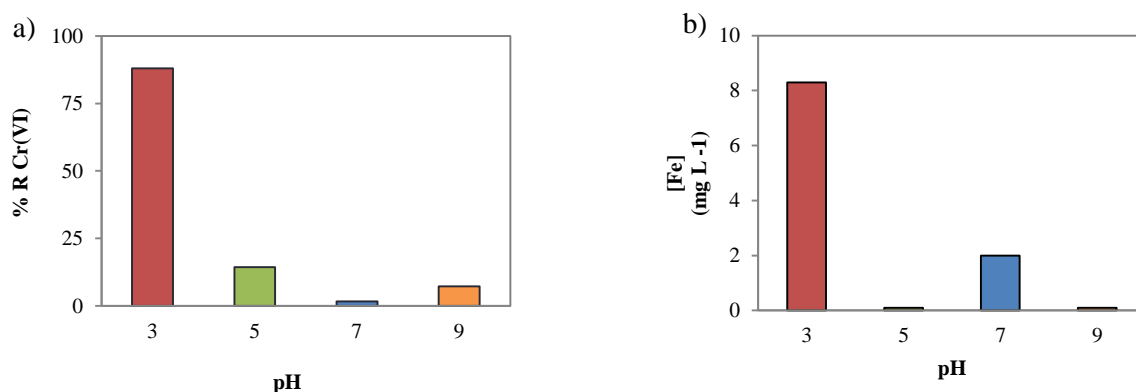


Figura 2.10. a) %R Cr(VI) en función al pH y b) Concentración final de Fe(total) en función al pH. Condiciones experimentales: $[Cr(VI)]_0 = 65 \mu M$, 1,6 g de NSTAR-CMC@QS.

Los experimentos realizados para evaluar la dependencia del porcentaje de remoción con el pH mostraron una eficiencia del 88% con NSTAR-CMC@QS a pH 3, rendimiento muy superior al obtenido a mayor pH (siempre inferiores a 15 % para el caso de pH 5, 7 y 9). Sin embargo, a pH 3 fue la única condición experimental en que los NCs se desintegraron durante el experimento. Se pudo medir el contenido de Fe en solución mediante TXRF, donde a pH 3 se obtuvieron $8,3 \text{ mg L}^{-1}$, valor muy superior al obtenido a valores de pH más alcalinos, pero inferior al establecido para agua de vertido cloacal de ACUMAR ($\leq 10 \text{ mg L}^{-1}$).³³

Debido a los inconvenientes registrados a pH 3, se eligió pH 5,5 como condición para evaluar la eficiencia de remoción de Cr(VI) a distinta carga de nanopartículas. En la Figura 2.11 se muestra el porcentaje de remoción de Cr(VI) en función del contenido de NSTAR en los NCs.

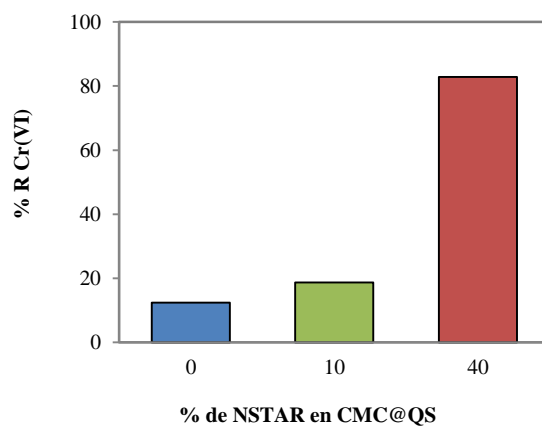


Figura 2.11. Dependencia del %R Cr(VI) con el % de NSTAR en CMC@QS, NSTAR-CMC@QS-10 y NSTAR-CMC@QS-40. Condiciones iniciales: $[Cr(VI)]_0 = 65 \mu M$, 1,6 g de NCs, pH 5,5.

En el caso de NSTAR-CMC@QS-40, se obtuvo una remoción de Cr(VI) del 82%, mientras que sólo fue del 12% y del 10% en el caso de NSTAR-CMC@QS-0 y NSTAR-CMC@QS-10, respectivamente. Sin embargo, los NSTAR-CMC@QS-40 se mostraron frágiles y no mantuvieron su integridad durante el experimento.

Es necesario aclarar que durante el desarrollo de esta Tesis no fue posible testear la remoción de Cr(VI) utilizando los NCs con 40% de NSTAR sobre QS de alto peso molecular que mostraron mayor resistencia mecánica.

2.7 Discusión acerca de los materiales sintetizados

En primer lugar, se caracterizaron las FeNPs y FeONPs libres presentes en los NCs sintetizados en este trabajo. Tanto para NSTAR como N25 se determinó un contenido de Fe(0) igual o superior al informado por el fabricante (Tabla 2.4).

El agregado de glutaraldehído como entrecruzante para mejorar la estabilidad mecánica de los NCs no influyó favorablemente. Las esferas de QS reticuladas se volvieron más rígidas pero, a la vez, más quebradizas. Adicionalmente, el tratamiento de los NCs durante 48 h con una solución acuosa de glutaraldehído presenta dos desventajas. Por un lado, se triplica el tiempo mínimo de síntesis, de unas 24 h a unas 72 h totales. Por el otro, las FeNPs se oxidan lentamente por acción del agua, lo que conlleva a una disminución de su capacidad de reducción y una pérdida de reactividad en general³⁴. Esto condujo a descartar el uso del entrecruzante en la síntesis de esferas de QS.

Todas las esferas sintetizadas presentaron un alto contenido de agua, es decir, son hidrogeles donde las cadenas de quitosano forman una compleja red que mantiene retenidos tanto al agua como a las nanopartículas. Esta red hidrofílica presupone una ventaja para el tratamiento de contaminantes en solución acuosa ya que, en principio, no restringiría el acceso de los contaminantes hacia el interior de las esferas y hacia la superficie de las FeNPs o FeONPs.

Durante la optimización de la síntesis de los NCs con FeNPs se observó que los mismos, una vez goteados en la solución coagulante, cambiaron su coloración a un tono rojizo, atribuible a la oxidación de las FeNPs. Posteriormente, cuando se probó el agregado del estabilizante (CMC) se observó una clara diferencia: los estabilizados mantuvieron una coloración similar a las de las NSTAR puras en suspensión acuosa sugiriendo que la presencia de CMC previene la oxidación de las NSTAR. Esto pudo comprobarse mediante análisis por SEM-EDS y DRX. El análisis por DRX de las muestras no estabilizadas con FeNPs evidenció la presencia de α -Fe junto con picos característicos de fases oxidadas de magnetita y/o maghemita no completamente identificadas, mientras que en las que contenían CMC se evidenció la presencia de α -Fe a 45° como fase dominante. De los cálculos realizados para obtener la extensión de dominio cristalino se concluye que los picos de α -Fe provienen de estructuras nanométricas incluidas en los NCs con FeNPs, como así también en el caso de los NCs con FeONPs. Con los NCs de nMgh el resultado fue distinto pero también favorable en cuanto al agregado de CMC: los mismos presentaron la mejor dispersión de las nanopartículas comparados con los NCs basados en FeNPs, como pudo comprobarse mediante SEM-EDS. De esta etapa se pudo establecer que los NCs de NSTAR-CMC@QS y nMgh-CMC@QS fueron los que presentaron las mejores cualidades en cuanto a estabilidad mecánica y dispersión de nanopartículas para ser utilizados en los posteriores experimentos de remoción de U(VI).

A partir del análisis por FTIR se evidenció una fuerte interacción entre ambos polímeros y la superficie de las nanopartículas, reflejada en el corrimiento de las bandas principales de cada polímero.

En el caso del QS, entre las bandas identificadas, las que presentaron los mayores corrimientos fueron los pertenecientes a los grupos funcionales nitrogenados y oxigenados, siendo mayor el corrimiento generado por el anclaje del QS a superficie de las NPs de nMgh que a las de NSTAR. Los corrimientos observados darían cuenta de una interacción entre los grupos $-OH$, $-NH_2$ y $-CONH-$ con $Fe(II)$ o $Fe(III)$ en la superficie de las NPs de una manera similar a la encontrada por *Bhatia y col.*³⁵, para el complejo penta o hexacoordinado de $Fe(II)$, como se esquematiza en la Figura 2.12.

Los corrimientos registrados para CH_2 y $C-O-C$ no se atribuyen a su interacción directa con la superficie de las NPs. Ambos grupos funcionales se encuentran estéricamente impedidos para la aproximación a los óxidos superficiales de ambos tipos de NPs. Sin embargo, la fuerza de dichas vibraciones podría haberse visto indirectamente afectada por los cambios en la distribución de la densidad electrónica originadas en la interacción con el resto de los grupos funcionales con $Fe(II)$ y $Fe(III)$ en superficie.

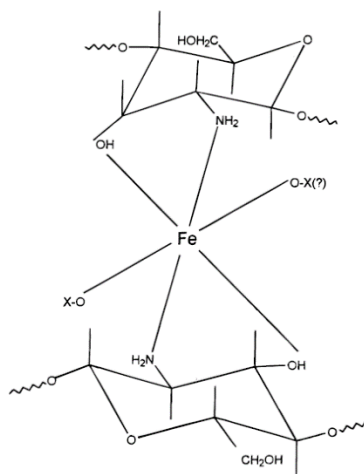
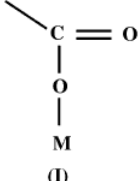
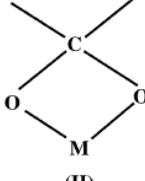
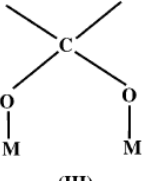


Figura 2.12. Representación esquemática del complejo Fe -quitosano propuesta por *Bhatia y col.*³⁵.

En el caso de la CMC, se asignan sus grupos funcionales como $-COO^-$ asimétrico (1585 cm^{-1}), $-COO^-$ antisimétrico (1419 cm^{-1}), $C-O-C$ stretch (1326 cm^{-1}) y $C-O$ stretch (1060 cm^{-1}). La interacción de la CMC con la superficie de las NPs viene dada a través de los grupos carboxilatos. De acuerdo con *Jones y col.*³⁶, el grupo carboxilato puede anclarse a superficies metálicas como la del Fe de tres maneras distintas: (I) quelación monodentada, (II) quelación bidentada, (III) quelación por puente bidentado e interacciones iónicas. La separación de los estiramientos simétricos y asimétricos del grupo carboxilato se asignan mediante la regla de selección detallada en la Tabla 2.10.³²

Tabla 2.10. Modos de complejación metal (M) carboxilato³².

	$\Delta\nu$ (cm^{-1})	$\Delta\nu$ (cm^{-1})	$\Delta\nu$ (cm^{-1})
	200~300	<110	140~190
Tipo de unión	 <p>(I)</p>	 <p>(II)</p>	 <p>(III)</p>
	Quelación monodentada	Quelación bidentada	Puente bidentado

De la Tabla 2.10 puede establecerse que por la diferencia entre los carboxilatos simétrico y asimétrico (149 cm^{-1} con el film de NSTAR y 153 cm^{-1} con el film de nMgh) la interacción superficial entre las nanopartículas y la CMC podría darse en forma de complejo bidentado.

Respecto a los experimentos de reactividad, el mayor porcentaje de remoción de Cr(VI) se obtuvo empleando NSTAR en suspensión acuosa a pH 3. Estos resultados replicaron los resultados obtenidos con anterioridad en el grupo²⁵. En el caso de los NCs, la inmovilización de las NSTAR condujo a menores cantidades de Cr(VI) removido por masa de hierro empleando NSTAR-CMC@QS respecto a las NSTAR libres en suspensión: $15 \text{ mg Cr(VI)/g Fe}$ para los NCs de NSTAR-CMC@QS-40 y $56 \text{ mg Cr(VI)por g Fe}$ para las nanopartículas libres¹⁹. Según lo mencionado en párrafos anteriores, tanto la CMC como el QS se adsorben tanto en la superficie de las FeNPs como en la de FeONPs, por lo que esta interacción superficial podría disminuir la reducción o adsorción del contaminante por parte de las nanopartículas por no estar disponibles los sitios superficiales. Por otra parte, el valor obtenido para la remoción de Cr(VI) empleando NSTAR-CMC@QS es similar a los resultados obtenidos por otros autores en sistemas similares. Por ejemplo, en un trabajo de Liu y col.¹⁴ a pH 3,9 se remueven entre 4 y 6 mg Cr(VI)/g Fe con NCs de QS y FeNPs. Sin embargo, en este trabajo cuando se realizaron los experimentos a pH 3 los NCs se desarmaron y, al finalizar, las esferas se habían desintegrado por completo. La razón para esta ruptura de los NCs podría ser la hidrólisis del QS en medio ácido. Algo similar ocurrió al trabajar con los NSTAR-CMC@QS-40: las esferas se fragmentaron durante la remoción. En este caso, la presencia de FeNPs en una proporción mayor al 10% podría haber obstaculizado el proceso de reticulación durante la coagulación del polímero dando lugar a una red de cadenas poliméricas pobremente enlazadas y, por ende, una un material mecánicamente débil.

1.1 Conclusiones

Se han sintetizado NCs consistentes en FeNPs (NSTAR y N25) y FeONPs (nMgh) inmovilizados en QS y estabilizados en CMC a partir del método de post-síntesis. Se probaron distintas rutas de síntesis y se estudiaron parámetros como la carga de nanopartículas, la estabilización previa de las mismas con CMC y el agregado de glutaraldehído como entrecruzante. La caracterización por SEM-EDS y DRX mostró que los NCs son esferas milimétricas con aglomerados micrométricos de FeNPs y FeONPs aleatoriamente distribuidos, en los que la fase de α -Fe es predominante solamente en presencia de CMC para los NCs con FeNPs. El agregado del estabilizante no sólo mejoró la dispersión de las nanopartículas en los NCs, sino que además evitó la oxidación de los NCs con FeNPs en el proceso de síntesis. Los NCs basados en FeONPs

mostraron mayor dispersión de las nanopartículas y una menor resolución, debido a la menor conductividad de los óxidos de Fe. A su vez, el análisis por FTIR demostró que el QS se une a Fe(II) o Fe(III) en la superficie de las NSTAR y nMgh a través de sus grupos funcionales NH₂, C-OH y CONH, de manera similar que para el complejo Fe(II)-QS en solución. La CMC a su vez, se une a las especies superficiales de Fe a través del grupo funcional COO⁻ formando un complejo puente bidentado. La reactividad de los NCs con FeNPs fue evaluada mediante experimentos de remoción de Cr(VI) acuoso, obteniendo remociones de 15 mg Cr(VI)/g Fe para los NCs empleando pH 3 y 40% de carga de NSTAR en los NCs, valor similar a los encontrados en bibliografía para materiales similares. Sin embargo, en estas condiciones experimentales, los NCs perdieron integridad. Las pruebas realizadas permitieron establecer que NCs presentaron las mejores cualidades en cuanto a estabilidad estructural y rendimiento de remoción para ser utilizados en la remoción de U(VI), tratada en el Capítulo 3.

2.8 Referencias

- 1 V. Nahuel Montesinos, *Desarrollo de tecnologías de nanoremediación para la remoción de metales y metaloides en agua mediante nanopartículas basadas en hierro inmovilizadas en soportes poliméricos*, 2018.
- 2 S. E. Bailey, D. Adrian, T. J. Olin y R. M. Bricka, *A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals*, 1999, vol. 33.
- 3 C. Giles, MacEwanT, S. Nakhwa y D. Smith, *J. Chem. Soc.*, 1960, **3**, 3973–3993.
- 4 S. J. Tesh y T. B. Scott, *Adv. Mater.*, 2014, **26**, 6056–6068.
- 5 B. I. Kharisov, H. V. Rasika Dias, O. V. Kharissova, V. Manuel Jiménez-Pérez, B. Olvera Pérez y B. Muñoz Flores, *RSC Adv.*, 2012, **2**, 9325–9358.
- 6 N. Horzum, M. M. Demir, M. Nairat y T. Shahwan, *RSC Adv.*, 2013, **3**, 7828.
- 7 T. Liu, L. Zhao, D. Sun y X. Tan, *J. Hazard. Mater.*, 2010, **184**, 724–730.
- 8 Y. Xie, Y. Yi, Y. Qin, L. Wang, G. Liu, Y. Wu, Z. Diao, T. Zhou y M. Xu, *Sep. Purif. Technol.*, 2016, **171**, 164–173.
- 9 S. Zinadini, A. A. Zinatizadeh, M. Rahimi, V. Vatanpour, H. Zangeneh y M. Beygzadeh, *Desalination*, 2014, **349**, 145–154.
- 10 H. Lu, X. Qiao, W. Wang, F. Tan, F. Sun, Z. Xiao y J. Chen, *Desalin. Water Treat.*, 2015, **56**, 256–265.
- 11 G. Dudek, M. Gnus, R. Turczyn, A. Strzelewicz y M. Krasowska, *Sep. Purif. Technol.*, 2014, **133**, 8–15.
- 12 M. Ahmadi, M. Foladivya, N. Jaafarzadeh, Z. Ramezani, B. Ramavyi, S. Jorfi y B. Kakavyi, *J. Water Supply Res. Technol. - Aqua*, 2017, **66**, 116–130.
- 13 Q. Hu, F. Chen, B. Li y J. Shen, *Mater. Lett.*, 2006, **60**, 368–370.
- 14 T. Liu, Z.-L. Wang, L. Zhao y X. Yang, *Chem. Eng. J.*, 2012, **189-190**, 196–202.
- 15 P. S. Jassal, V. P. Raut y N. Any, *Proc. Indian Natl. Sci. Acad.*, 2010, **76**, 1–6.
- 16 G. N. Kousalya, M. Rajiv Gyhi y S. Meenakshi, *Int. J. Biol. Macromol.*, 2010, **47**, 308–315.

- 17 C. M. Kocur, D. M. O'Carroll y B. E. Sleep, *J. Contam. Hydrol.*, 2013, **145**, 17–25.
- 18 J. Shang, Z. Shao y X. Chen, *Biomacromolecules*, 2008, **9**, 1208–1213.
- 19 E. I. Sciscenko y A. Senn, *Anexo III – Informe 1 - Etapa 1 : Producción y funcionalización de Nanomateriales y Nanofluidos o Actividad 1 : Síntesis de nanopartículas (NP) metálicas y óxidos y funcionalización*, 2018.
- 20 Nanoiron s.r.o <<http://nanoiron.cz/en/products/zero-valent-iron-nanoparticles>>. Último acceso: 18-02-2019.
- 21 M. I. Litter, A. M. Sancha y A. M. Ingallinella, *IBEROARSEN Tecnologías económicas para el abatimiento de arsénico en aguas*, 2010.
- 22 S. L. Byemer y P. J. Schaible, *Ind. Eng. Chem.*, 1944, **16**, 317–319.
- 23 J. Crespi, *Síntesis , caracterización y evaluación de la reactividad de nanopartículas de hierro cerivalente u óxidos de hierro nanoparticulados para el tratamiento de uranio hexavalente en agua por Ing . Julieta Crespi*, 2016.
- 24 T. P. Lynch, N. J. Kernoghan y J. N. Wilson, *Analyst*, 1984, **109**, 839.
- 25 J. C. De Yrade, J. C. Rochat y N. Baccan, *Analyst*, 1985, **110**, 197–199.
- 26 R. M. J. Marquez, 1998, 239–248.
- 27 V. Nahuel Montesinos, N. Quici, E. Beatriz Halac, A. G. Leyva, G. Custo, S. Bengio, G. Zampieri y M. I. Litter, *Chem. Eng. J.*, 2014, **244**, 569–575.
- 28 L. Schwertmann, U. Carlson, *Iron Oxides in the Laboratory*, 1992, vol. 56.
- 29 R. M. Cornell y U. Schwertmann, *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences y uses: second ed.*, 2003, vol. 39.
- 30 G. Socrates, *Infrared y Raman Characteristic Group Frequencies Contents*, 2001.
- 31 M. A. Zia, K.M., Zuber, M., Bhatti, I.A., Barikani, M., Sheikh, *Int. J. Biol. Macromol.*, 2009, **44**, 18–22.
- 32 F. He, D. Zhao, J. Liu y C. B. Roberts, 2007, **5**, 70–72.
- 33 Acumar, *Anexo I: tabla de límites admisibles para descarga de efluentes líquidos*, 2007.
- 34 H. Pullin, R. Springell, S. Parry y T. Scott, *Chem. Eng. J.*, 2017, **308**, 568–577.
- 35 Bhatia, S. C. y N. Ravi, *Biomacromolecules*, 2000, **1**, 413–417.
- 36 F. Jones, A. L. Rohl, J. B. Farrow y W. van Bronswijk, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2000, **2**, 3209–3216.

Capítulo 3

Remoción de U(VI) por medio de FeNPs y FeONPs inmovilizadas en quitosano

Resumen

En este capítulo se describen los resultados de la remoción de U(VI) en solución acuosa por medio de NSTAR-CMC@CS y nMgh-CMC@CS cuya caracterización se presentó en el capítulo 2 de la presente Tesis. El rendimiento de remoción de estos NCs fue comparado con el de las nanopartículas libres y con esferas sin nanopartículas (CMC@CS). Antes de la realización de los experimentos de remoción se ajustaron las variables de determinación de U(VI) por medio de la detección espectrofotométrica por complejación con PAR. Se pudo determinar que la absorbancia del complejo es fuertemente dependiente del pH, mientras que no se ve afectada por la presencia de QS disuelto. En todos los experimentos la concentración inicial de U(VI) fue de 0,25 mM. Se estudió el efecto de la relación molar Fe:U (RM) en el rango entre 5 y 20, del pH inicial y de la presencia de oxígeno disuelto (OD) en la eficiencia de remoción de U(VI) y U(total). Experimentos cinéticos permitieron determinar una rápida remoción inicial de U(VI) durante los primeros 10 min de reacción. En líneas generales, al cabo de 60 minutos todos los materiales registraron su máxima capacidad de remoción de U(VI). No se registró remoción de U(total), a pesar de alcanzarse una remoción del 47,8 % y del 37,5%, por lo que el U(VI) reducido a U(IV) podría mantenerse en solución formando complejos solubles con moléculas de QS disuelto o en suspensión por precipitación de UO_2 . Al variar el pH inicial, se evidenció que el QS es el principal agente de remoción en condiciones básicas, mientras que en condiciones levemente ácidas las FeNPs se convierten en el actor principal en la remoción de U(VI). Los NCs nMgh-CMC@QS comparados con nMgh libres presentaron eficiencias de remoción de U(VI) similares tanto en condiciones óxicas como anóxicas, que puede asumirse como un mecanismo de adsorción en ambos casos.

3.1 Introducción

El U(VI) es la especie química ambientalmente más relevante del uranio. El UO_2^{2+} es la forma más comúnmente encontrada en aguas y tiene tendencia a formar una amplia variedad de complejos con carga positiva, negativa o neutra. Dependiendo del pH de la solución, el U(VI) puede formar complejos estables con acetatos, fosfatos, hidróxidos, fluoruros, sulfatos y carbonatos, la mayoría de los cuales son aniónicos. También puede ser complejado por macromoléculas o coloides presentes en sistemas naturales, tales como ácidos húmicos y compuestos fúlvicos, polisacáridos, arcillas y oxihidróxidos de hierro.¹

La remoción de U(VI) por medio de procesos convencionales de tratamiento de agua puede ser una solución parcial o insuficiente, debido a su baja eficiencia o a sus altos costos. En esos casos, el uso de FeNPs y FeONPs aparece como una alternativa ambientalmente amigable y económicamente sustentable para la reducción a U(IV).²

Los mecanismos de remoción específicos involucrados en el tratamiento de la contaminación con metales pesados empleando FeNPs dependen del potencial de reducción (E^0) del

contaminante. El U(VI) presenta un E^0 mucho más positivo que el del Fe(0) (ver Tabla 1.1) por lo que puede ser removido preferentemente por reducción y precipitación³. Sin embargo, en trabajos previos realizados por el grupo se pudo comprobar que la remoción de U(VI) por parte de las FeNPs implica necesariamente la adsorción previa del U(VI) sobre su superficie, seguida de una reducción parcial o completa a U(IV), facilitada por el Fe(0) en el primer caso, y por el Fe(II) estructural en ambos materiales.⁴

La baja concentración de OD es una condición favorable para la reducción de U(VI) a U(IV) y su consecuente precipitación como UO_2 ⁵. La ausencia de O_2 evitaría la reoxidación y consiguiente redisolución del U(VI). Este aspecto se describe en la literatura específica para conseguir una adecuada eliminación de U del agua.⁵

La remoción de U(VI) con FeONPs se basa principalmente en un mecanismo de adsorción. Las FeONPs, en este caso nMgh, han sido probadas obteniéndose buenos resultados en cuanto a la eliminación de Cu, Mn y U en industrias mineras tanto a pH bajo como alto.⁶

A su vez, el uso de biopolímeros como el quitosano en forma de perlas es efectivo para eliminación de iones de metales pesados debido a su alta adsorción, siendo un recurso natural y ambiental abundante que puede ser completamente degradado por enzimas⁷. Se ha encontrado en bibliografía que el QS y sus derivados pueden acumular uranio a partir de soluciones acuosas. Complejos formados a partir de QS pueden remover uranio por quelación e hidrólisis de U(VI)⁸. La utilización de NCs en la remoción de U(VI) permite combinar efectos de reducción y adsorción, mientras que la matriz de quitosano puede mejorar la dispersabilidad manteniendo la actividad de las nanopartículas, mejorando así el rendimiento de adsorción de iones metálicos.⁹

En la Tesis de Maestría en Materiales del Instituto Sabato desarrollada en nuestro grupo por la Ing. Mg. Julieta Crespi⁴, se exploró el rango de relaciones molares entre Fe:U, el pH de trabajo y la cantidad de oxígeno disuelto óptimas para la remoción de U(VI) por medio de FeNPs libres. En dicho trabajo, haciendo uso de FeNPs con RM Fe:U que van 1 a 40, pH de 5,5 y una concentración de OD inferior a 0,1 ppm, se obtuvo un rendimiento máximo de remoción de 95% en 15 min, a la vez que se minimizó la cantidad de Fe disuelto al cabo de los experimentos. Si bien el uso de FeNPs y FeONPs con una mayor RM permite un mayor porcentaje de remoción de U(VI), así como un aumento en la velocidad de remoción, también implica una mayor liberación de hierro a la solución. Esto sugiere la necesidad de plantear un compromiso entre estas variables al definir la cantidad de nanopartículas a utilizar, y no hacerlo simplemente en función del porcentaje de remoción alcanzado y el tiempo consumido en la reacción.

3.2 Desarrollo experimental

3.2.1 Materiales y reactivos

Los reactivos utilizados en las determinaciones fueron los siguientes:

- Nitrato de uranilo hexahidrato, $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, provisto por May & Baker (ahora Sanofi-Aventis).
- 4-(2-piridilazo) resorcinol (PAR), sal sódica monohidratada (espectrofotométrica) provisto por Merck.
- Trietanolamina provista por Biopack.
- NaOH p.a. ($\geq 97,0\%$) provisto por Biopack.

- En todos los experimentos se utilizó agua Milli-Q (resistividad = 18 MΩ cm⁻¹), obtenida con un equipo purificador de agua OSMOION (APEMA S.R.L.).
- El gas N₂ (≥ 4,8) provisto por Linde.
- Ácido sulfúrico provisto por Anedra.
- NCs sintetizados durante la Tesis: NSTAR-CMC@QS, nMgh-CMC@QS y CMC@QS.
- Nanopartículas de hierro Nanofer Star, provistas por Nanoiron s.r.o (NSTAR).
- Nanopartículas de óxido de hierro: nanomaghemita sintetizada en el laboratorio (nMgh).
- Solución de [Ga] = 1 mg L⁻¹.

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

- Agitador magnético (Decalab).
- Agitador orbital (Vicking modelo M23).
- Agitador vortex (Decalab modelo VO-01).
- Celda encamisada de vidrio Pyrex® de 150 mm de largo, 60 mm de diámetro interno y 424 mL de capacidad, cerrado a la atmósfera utilizando una tapa de Teflón®.
- Circulador Polystat® (Cole-Parmer).
- Medidor de oxígeno disuelto por fluorescencia Neo Fox (OceanOptics).
- Balanza (Shimadzu modelo AUW220D).
- pH-metro (METERLAB modelo M210).
- Termómetro digital (Hanna).
- Centrífuga (Eppendorf).
- Homogeneizador (Pro Scientific modelo 2000).
- Medidor de flujo de 0,2 a 1 L min⁻¹ VISI-FLOAT (Dwyer).

3.2.2 Dispositivos experimentales para la remoción de U(VI)

Durante los experimentos, se evaluó la capacidad de remoción de U(VI) empleando una solución de concentración inicial 0,25 mM empleando los NCs NSTAR-CMC@QS, nMgh-CMC@QS y CMC@QS así como también de las NSTAR y nMgh libres. La concentración de [Fe(total)] en los experimentos fue de 1,25 a 5 mM, equivalente a una 5 < RM Fe:U < 20. La solución madre de U(VI) 0,25 mM se obtuvo a partir de una solución estándar de 1000 mg L⁻¹ de U, preparada a partir de la sal correspondiente de nitrato, y cuyo pH fue 3,5.

En el caso de los experimentos con nanopartículas libres, las mismas fueron agregadas en forma de polvo al inicio de cada experimento luego de pesar la cantidad necesaria para alcanzar la RM Fe:U deseada. En el caso de los NCs con NSTAR o nMgh, la masa de esferas a agregar en los experimentos fue calculada teniendo en cuenta el contenido de agua de los NCs y la proporción Fe:QS según la ec.(3.1).

$$m_{NCs} = \frac{([U(VI)]_0 \times RM\ Fe:U \times V \times M_{Fe})}{(100 - \%H_2O) \times \%Fe_{seco}} \quad (3.1)$$

Donde m_{NCs} es la masa de NCs a agregar en cada experimento en g, $[U(VI)]_0$ es la concentración molar inicial de U(VI) en la solución, $RM\ Fe:U$ es la relación molar entre Fe y U, V es el volumen de solución en L, $\%Fe_{seco}$ el porcentaje másico de Fe respecto de la masa de NC seco, M_{Fe} es la masa molar de Fe en g mol⁻¹ y $\%H_2O$ es el porcentaje en masa de agua en los NCs.

En los tres dispositivos experimentales utilizados (descritos en las próximas secciones), se calculó de la misma forma la cantidad de Fe requerida para los experimentos. En todos los casos, el pH fue ajustado utilizando H₂SO₄ (20%) o NaOH (1 ó 4 M), dependiendo del valor deseado y el OD se ajustó por burbujeo de N₂ (condiciones anóxicas, A) u O₂ (condiciones óxicas, O). En la Tabla 3.1 se resumen las condiciones experimentales utilizadas en los experimentos de remoción de U(VI).

Tabla 3.1. Condiciones experimentales en la remoción de U(VI)

[U(VI)] ₀ (mM)	Setup	RM Fe:U	Material de remoción	%Fe m/m seco	pH ₀	Tiempo de reacción en horas - atmósfera	
0,25	1	5	NSTAR libres	100	11	2-A 2-A + 1-O	
		5	NSTAR- CMC@QS	10	11	2O 2-A + 1-O	
		0	CMC@QS	0	11	2-O 2-A + 1-O	
		5	NSTAR- CMC@QS	10	11	1-A	
		20	NSTAR- CMC@QS	40	5,5	1-A	
		0	CMC@QS	0	5,5	1-A	
	2	3	0	CMC@QS	0	5,5	1-A
			5	nMgh libres	100	11	1-O 1-A
			5	nMgh-CMC@QS	10	11	1-O 1-A

A continuación, se describen los tres setups experimentales utilizados para evaluar la reactividad de los NCs sintetizados.

3.2.2.1 Setup 1

Este setup fue utilizado para la obtención de curvas de remoción en función del tiempo. Los experimentos de remoción se realizaron en *batch*, utilizando un reactor cilíndrico de vidrio Pyrex® encamisado. Según el caso, los experimentos se realizaron en condiciones anóxicas u óxicas. Para permitir una mejor eliminación del oxígeno disuelto en los experimentos anóxicos, y evitar su reingreso, el reactor se cerró a la atmósfera utilizando una tapa de Teflón®. La temperatura (25 ± 1 °C) se controló mediante la recirculación de agua a través de la camisa externa usando un recirculador. La solución de U(VI) con el material de remoción fue agitada por medio de un agitador magnético. La Figura 3.1 muestra el esquema del setup descrito.

Estos experimentos se realizaron con un volumen de reacción de 200 mL, agregando las esferas de NCs o nanopartículas libres en suspensión acuosa concentrada (140 g L⁻¹). Durante el desarrollo de los experimentos se tomaron alícuotas de 2 mL a tiempos regulares. En los experimentos con los NCs la toma de muestra fue realizada directamente con pipeta automática

sin mayor pretratamiento antes de la determinación de U(VI) o U(total). En los experimentos con nanopartículas libres, estas fueron separadas por ultracentrifugación durante 2 min a 13400 rpm, antes de la determinación de U(VI).

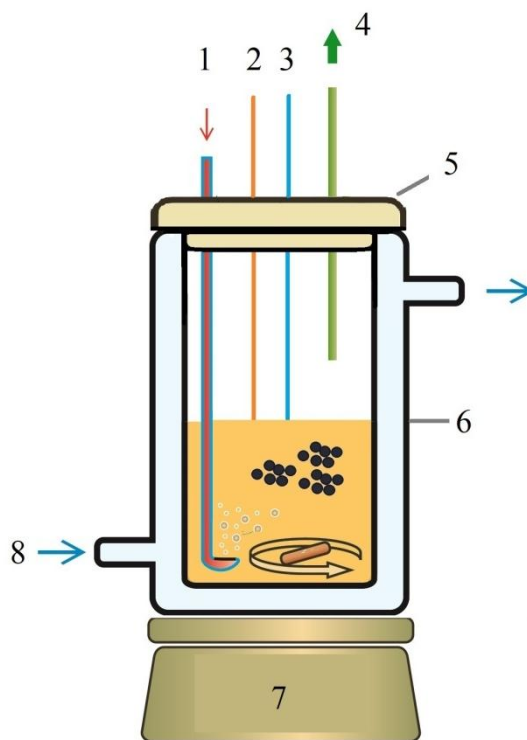


Figura 3.1. Setup 1 utilizado para la obtención de curvas de remoción de U(VI) en función del tiempo. 1: Ingreso de gas de burbujeo (N_2 u O_2), 2: sensor de temperatura, 3: sensor de OD, 4: salida de gases, 5: tapa de Teflón®, 6: reactor cilíndrico de vidrio Pyrex® encamisado, 7: agitador magnético, 8: recirculación de H_2O a 25 °C.

3.2.2.2 Setup 2

Para estudiar el efecto del pH y de la carga de NSTAR en los NCs en medio anóxico se utilizaron matraces de 50 mL herméticamente cerrados con septum de caucho. En el interior de un matraz cerrado (matraz A) se colocaron 1,22 g del NC deseado en 25 mL de H_2O milliQ al pH deseado. En otro matraz (matraz B) se colocaron 30 mL de solución 0,5 mM de U(VI) donde el pH fue ajustado al mismo valor que en el matraz A. Las soluciones en el interior de cada matraz fueron desoxigenadas simultáneamente por burbujeo con N_2 y, al registrar un valor de OD en el matraz B menor o igual a 0,6 ppm, 25 mL de la solución de U(VI) fueron trasvasados al matraz A por medio de una jeringa (momento inicial de la reacción de remoción). Los experimentos se llevaron a cabo durante 60 min con agitación orbital en condiciones controladas de anoxicidad, a pH 11 y 5,5 con NCs NSTAR-CMC@QS al 10 y 40% de NSTAR. En la Figura 3.2 se esquematiza el setup utilizado.

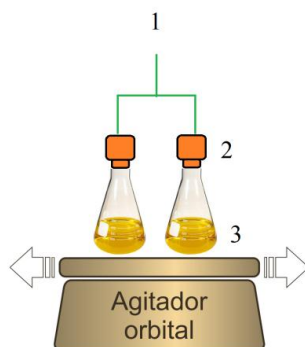


Figura 3.2. Setup 2 para remoción de U(VI) a pH controlado. 1: Ingreso de N_2 , 2: septum para inyección de solución de U(VI) y 3: matraz de 50 mL.

3.2.2.3 Setup 3

Este setup fue utilizado para la evaluar la remoción de U(VI) con nMgh y nMgh-CMC@QS. Los experimentos se realizaron en *batch*, utilizando tubos con 25 mL de solución 0,25 mM de U(VI) a pH 11, 25 ± 1 °C en condiciones óxicas y anóxicas. Los tubos fueron dispuestos horizontalmente en un agitador orbital con el que se agitó las soluciones a 250 rpm. En la Figura 3.3 puede observarse el esquema del Setup 3 en vista superior (Figura 3.3 a) y vista lateral (Figura 3.3 b)). Se determinó la concentración de U(VI), el pH y el OD a 0 y 60 min.

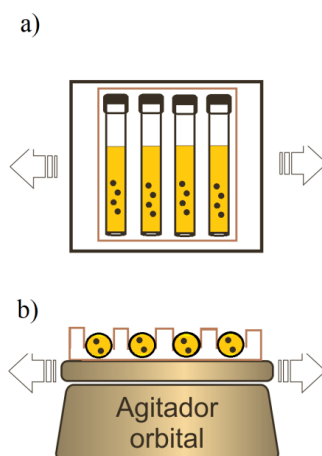


Figura 3.3. Setup 3 para la remoción de U(VI) con nMgh libres y nMgh-CMC@QS. a) Vista superior de los tubos sobre el agitador orbital y b) vista lateral de los tubos sobre el agitador orbital.

3.3 Técnicas analíticas

3.3.1 PAR

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

La concentración de U(VI) se determinó mediante la detección espectrofotométrica del complejo naranja que forma el U(VI) con PAR¹⁰. En cada alícuota se agregó 1 mL de muestra, 1 mL de solución buffer trietanolamina (TEA, pH 8) 1 M y 0,4 mL de solución de reactivo PAR 0,2% m/v en un matraz de 10 mL. Luego de completar con agua milliQ hasta llevar a volumen se midió la absorbancia a 530 nm en una celda de 1 cm de longitud de paso, dentro de los 15 -

20 minutos. Antes de realizar cada medición, se preparó una curva de calibración con un blanco y 4 patrones de concentraciones de U(VI) entre 0 y 8 mg L⁻¹.

3.3.1.1 Influencia del pH y de la presencia de QS disuelto en la técnica PAR

Se realizaron experimentos para determinar la influencia del pH de la muestra de U(VI) y la interferencia de QS disuelto en la técnica espectrofotométrica PAR. Ambas variables pueden generar una disminución en la concentración de U(VI): por hidrólisis, en el caso de trabajar a pH alcalino, o por complejación de U(VI) al trabajar con QS. Las condiciones de medición fueron iguales a las utilizadas en los experimentos de remoción. La Tabla 3.2 muestra los experimentos realizados con el objetivo de estudiar la influencia del pH y de la presencia de QS disuelto en la absorbancia del complejo U(VI)-PAR a 530 nm. En este último caso se decidió utilizar el agua en el que se conservan las esferas de CMC@QS (ACQS). Esta decisión se debió a la intención de probar si las esferas sintetizadas pueden desprender QS en medio acuoso y si esa cantidad de biopolímero disuelto es capaz de interferir con la medición.

Tabla 3.2. Pruebas realizadas de la técnica PAR a distintos pHs.

	Muestra		pH	Reactivo	
	U(VI) 0,25 mM (mL)	ACQS (mL)		PAR 0,2% m/v (mL)	TEA 1 M (mL)
1	1	---	3,5	0,4	1
2	1	---	5,5	0,4	1
3	1	---	9	0,4	1
4	1	---	11	0,4	1
5	1	---	12	0,4	1
6	1	---	13	0,4	1
8	---	1	5,5	0,4	1
9	---	1	11	0,4	1
10	---	1	5,5	---	---
11	---	1	11	---	---
12	1	1	5,5	0,4	1
13	1	1	11	0,4	1

3.3.2 Fluorescencia de rayos X por reflexión total (TXRF)

Las concentraciones de U(total) y Fe(total) fueron medidas por TXRF, utilizando una solución de [Ga] = 1 mg L⁻¹ como estándar interno. La preparación de las muestras consistió en adicionar 5 µL del estándar interno a 1 mL de muestra, que luego fue agitada mediante un agitador vórtex. Posteriormente, se tomaron 10 µL de la muestra con el estándar interno y se colocaron en discos de cuarzo. Los discos con la muestra fueron secados mediante una lámpara IR. Una vez secada la gota, los discos fueron colocados en el portamuestras para ser ingresados en el equipo. Las condiciones de excitación fueron 50 kV y 600 µA y el tiempo de adquisición de cada espectro fue de 200 s en todos los casos.

3.4 Resultados

3.4.1 Optimización de la determinación espectrofotométrica de U(VI)

3.4.1.1 Influencia del pH

En la Figura 3.4 pueden observarse las mediciones de absorbancia a 530 nm a distintos valores de pH (experimentos del 1 al 6 de la Tabla 3.2).

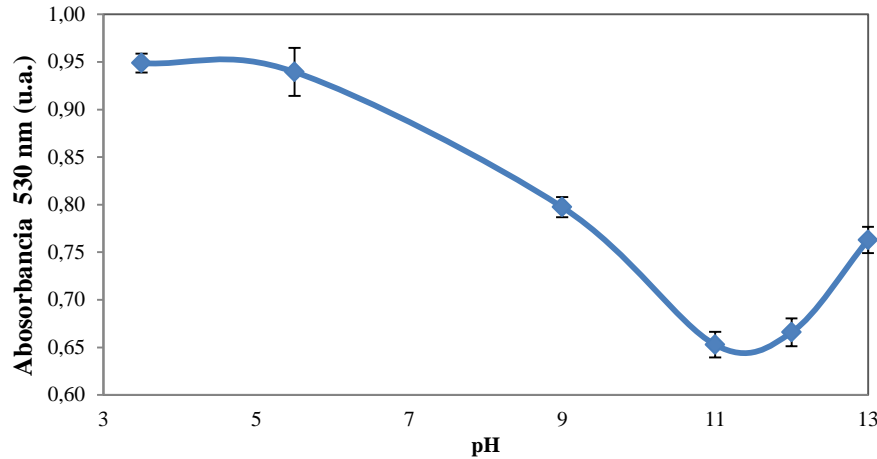


Figura 3.4. Variación de la absorbancia característica de U(VI)-PAR a 530 nm en función del pH de la solución de U(VI).

Como se puede observar en la Tabla 3.2, a pesar de que todos los experimentos fueron realizados con igual cantidad de buffer de TEA la absorbancia del complejo U(VI)-PAR a 530 nm cae con el pH de la solución de U(VI). La mayor variación se registra entre pH 3,5 y pH 12, donde alcanza un 70%. Las diferencias obtenidas fueron tenidas en cuenta para el procesamiento de los datos de remoción de U(VI) que se presentan en las siguientes secciones.

Debido a que la mayoría de los experimentos fueron llevados a cabo a pH 5,5 y 11, se desarrollaron curvas de calibración para cada una de estas condiciones. En la Figura 3.5 se encuentran las curvas de calibración obtenidas.

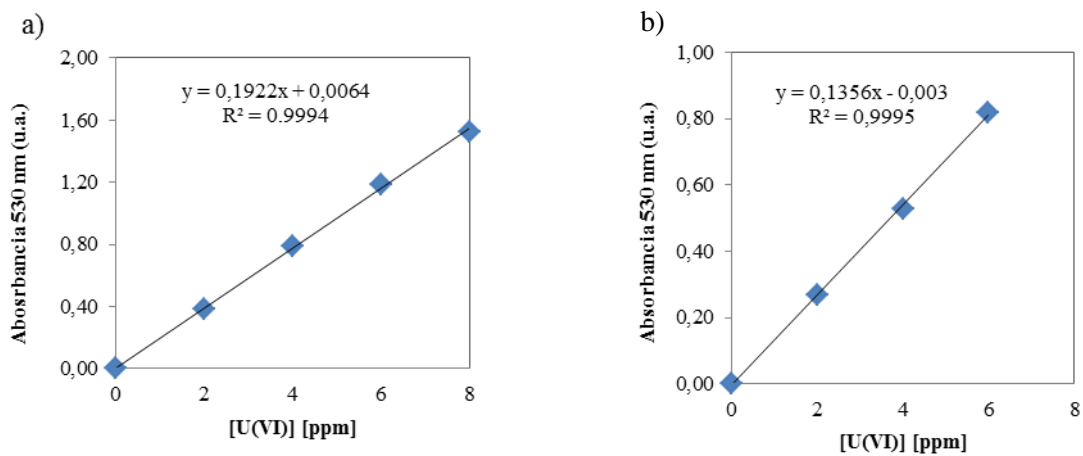


Figura 3.5. Curvas de calibración de U(VI)+PAR obtenidas: a) pH 5,5 y b) pH 11.

La Figura 3.5 muestra la variación de la absorbancia del complejo U(VI)-PAR a 530 nm con la concentración de U(VI). El ajuste a pH 5,5 tuvo una pendiente de 0,1922, mientras que a pH

11 la pendiente del ajuste lineal fue de 0,1356. A partir de estos datos, con los experimentos realizados a pH 5,5 se obtuvo una absorbancia de 0,95 correspondiente a una concentración inicial de U(VI) de 0,25 mM, mientras que a pH 11, ajustado en los experimentos con NCs, la absorbancia fue de 0,77 para la misma concentración de U(VI).

3.4.1.2 Influencia de la presencia de QS

En la Figura 3.6 puede observarse el espectro UV-Vis del agua en la cual se guardaron los soportes de QS.

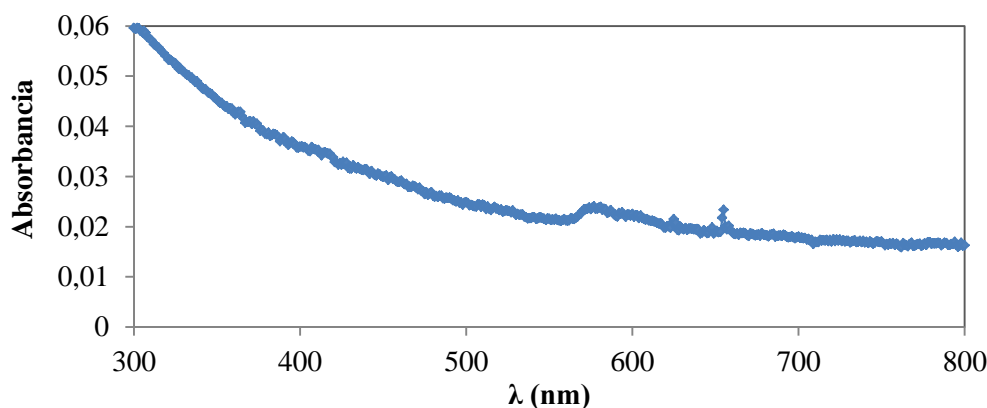


Figura 3.6. Espectro de absorción UV-Vis para el agua de guardado de los soportes de QS.

El espectro mostrado en la Figura 3.6 para el agua de guardado de los soportes de QS coincide con el de QS puro¹¹, por lo que se pudo inferir que el ACQS contiene QS disuelto. Por tal motivo, se realizaron mediciones de absorbancia a 530 nm a pH 5,5 y 11, evaluando la presencia de la solución de guardado de CMC@QS como pueden observarse en la Figura 3.7 (experimentos del 8 al 13 de la Tabla 3.2).

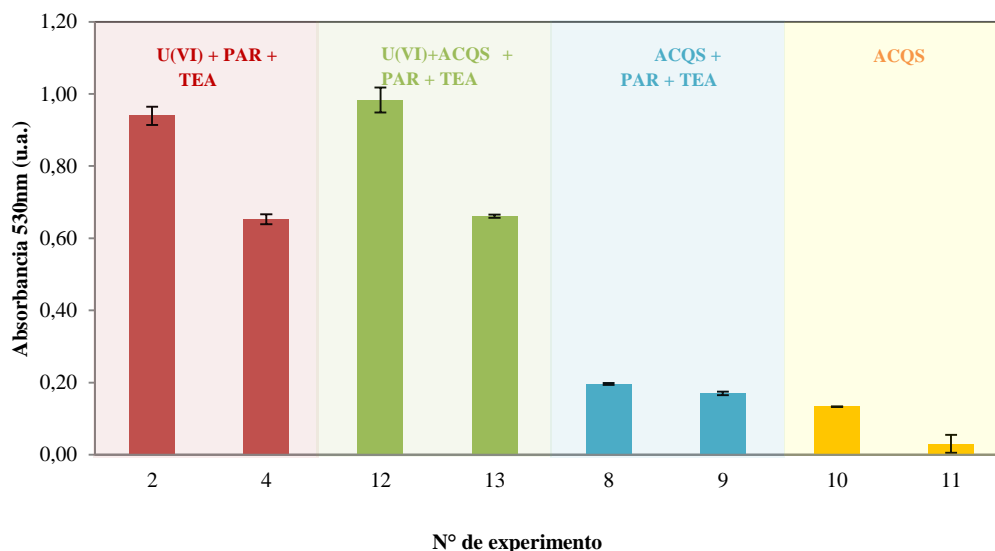


Figura 3.7. Influencia de la presencia de QS disuelto en la absorbancia del complejo U(VI)-PAR a 530 nm. Para cada par de barras, la barra de la izquierda corresponde al resultado obtenido a pH 5,5 y la de la derecha a pH 11.

Cuando se midió la absorbancia a 530 nm de la solución de U(VI) mediante el agregado de PAR (experimentos 2 y 4), se encontraron valores comparables a los obtenidos en presencia de QS disuelto (experimentos 12 y 13): 0,9832 a pH 5,5 y 0,6608 a pH 11. Por su parte, para el QS

disuelto en presencia de PAR (experimentos 8 y 9) las absorbancias fueron similares para ambos pHs: 0,1960 a pH 5,5 y 0,1701 a pH 11. Sin embargo, cuando se midió el agua de los blancos (experimentos 10 y 11) sin el agregado del reactivo colorimétrico PAR los valores fueron menores: 0,1335 a pH 5,5 y 0,0305 a pH 11. Dado que no hay variaciones significativas en la absorbancia a 530 nm del complejo U(VI)-PAR en presencia de QS (2 vs. 12 y 4 vs. 13), la absorbancia registrada por la presencia de QS en los experimentos sin U(VI) (8 – 10) esto indica que la absorbancia a 530 nm para el sistema U(VI)+ACQS+PAR+TEA no resulta de la suma de la absorbancia de todos los componentes por separado.. Las razones de dicho comportamiento no son parte del alcance de esta Tesis y por lo tanto no fueron estudiadas en mayor detalle.

3.4.2 Remoción de U(VI)

3.4.2.1 Optimización de las condiciones experimentales de remoción

En la Figura 3.8 pueden observarse los perfiles temporales de la variación de pH, OD y T durante los primeros experimentos de remoción de U(VI) con esferas de NSTAR-CMC@QS y CMC@QS, al cabo de 60 min en anoxicidad haciendo uso del setup 1.

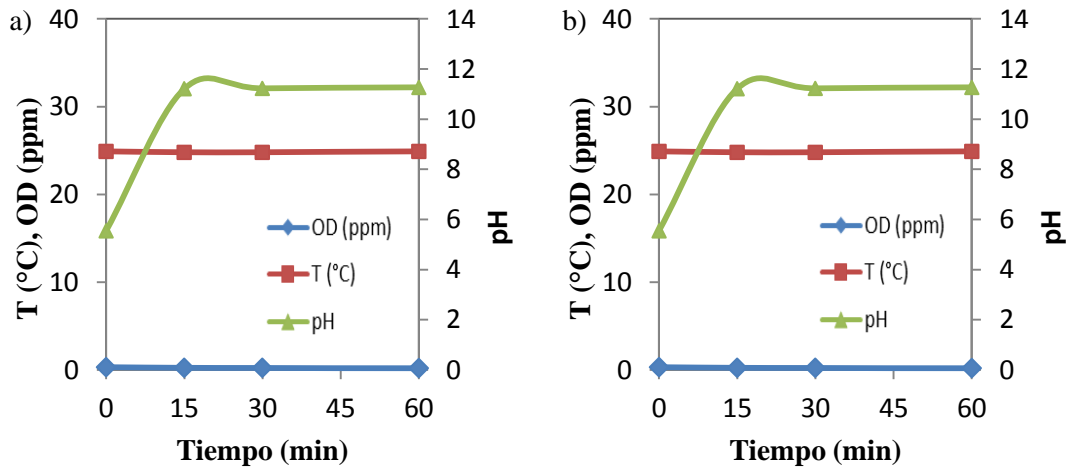


Figura 3.8. Variación de T, OD y pH en función del tiempo durante los experimentos de remoción de U(VI) en medio anóxico con a) NSTAR-CMC@QS y b) CMC@QS.

Durante los experimentos se controlaron la temperatura y el OD desde el inicio. Sin embargo, se observó que al agregar tanto los NCs de NSTAR-CMC@QS como los soportes de QS (CMC@QS), el pH de la solución aumentó desde 5,5 hasta 11,6, debido a la matriz de QS.

Para evitar variaciones bruscas de pH durante el desarrollo de los experimentos y para comparar con el comportamiento cinético de las NSTAR libres, se optó por fijar el pH inicial en 11 para los siguientes experimentos.

3.4.2.2 FeNPs

3.4.2.2.1 Medio anóxico

En la Figura 3.9 pueden observarse los perfiles cinéticos del rendimiento de remoción de U(VI) (%R U(VI)) para NSTAR-CMC@QS, CMC@QS y NSTAR libres.

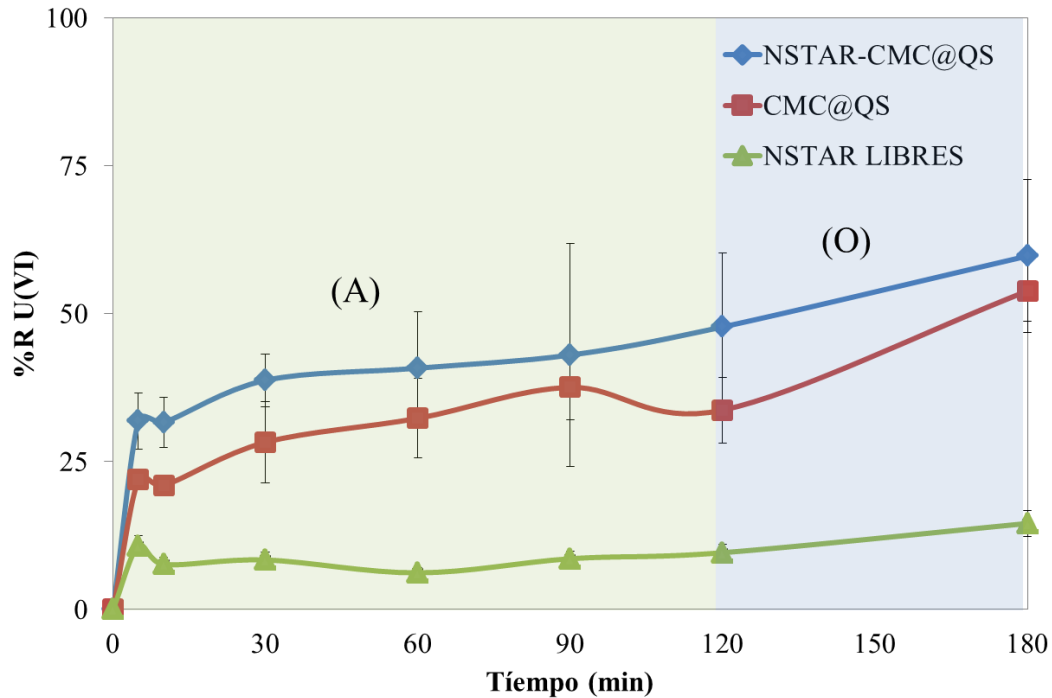


Figura 3.9. Perfiles cinéticos de remoción de U(VI) en 180 min para NSTAR-CMC@QS, CMC@QS y NSTAR LIBRES en medio anóxico (A) hasta los 120 min y medio óxico (O), posteriormente. A las barras de error de NSTAR libres se asignó un error del 15%, tomando el promedio de la SD de los experimentos con los NCs.

En todos los casos se observa un rápido aumento de la remoción de U(VI) que se estabiliza alrededor de los 60 min. Con los NCs de NSTAR-CMC@QS se obtuvo un porcentaje de remoción (%R) del 47,8% a los 120 min (condiciones anóxicas), mientras que a los 180 min (condiciones óxicas) el %R fue del 59,8%. Con los soportes de CMC@QS se obtuvieron resultados similares pero levemente inferiores: un %R promedio del 37,5% a los 120 min (condiciones anóxicas), y de 53,9% al cabo de 60 min adicionales bajo burbujeo de O₂. Con las NSTAR libres, en cambio se obtuvo un menor rendimiento: un %R del 8,6% a los 120 min (condiciones anóxicas), mientras que a los 180 min (condiciones óxicas) el %R fue del 14,5%.

3.4.2.2.1.1 Influencia del pH y la carga de NSTAR en el rendimiento de remoción de U(VI)

En la Figura 3.10 pueden observarse el rendimiento de remoción de U(VI) para NCs de NSTAR-CMC@QS con 10 y 40% de NPs, a pH 5,5 y 11. Se incluyen también los resultados obtenidos CMC@QS (0%) y NSTAR libres (100%).

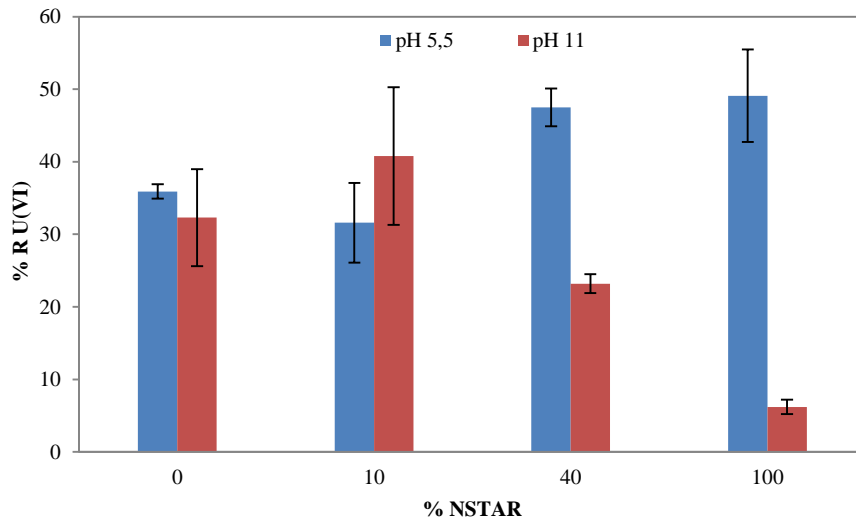


Figura 3.10. %R de U(VI) comparados entre los NCs de NSTAR al 0, 10, 40, y 100 % a pH 5,5 y 11 en medio anóxico.

En todos los experimentos se utilizó la misma RM Fe:U, excepto con CMC@QS donde se utilizó la misma masa total de esferas que para los experimentos con los NCs. Los NCs de CMC@QS fueron igualmente eficientes para la remoción de U(VI) a pH 5,5 y 11, registrando valores de %R U(VI) 35,9 % y 32,3%, respectivamente. Mientras %R U(VI) a pH 5,5 aumenta con la carga de NSTAR, a pH 11 se registra el comportamiento inverso. A pH 5,5 con 10% de NSTAR el %R fue de 31,6%, similar al obtenido por los soportes sin NSTAR. Sin embargo, al incrementarse la carga de NSTAR, el %R aumenta significativamente: 47,5% con 40% de NSTAR y 49,1% con las NPs libres. A pH 11 con 10% de NSTAR se obtuvo un %R del 40,8 %, pero con 40 % de NSTAR el %R fue inferior, de 23,2%. Con NSTAR a pH 11 el %R fue de tan sólo 6,2%.

3.4.2.2.1.2 U(total) y Fe(total)

En la Figura 3.11 se muestran los perfiles de concentración en condiciones anóxicas de U(total) y Fe(total) de la remoción de U(VI) con NSTAR-CMC@QS.

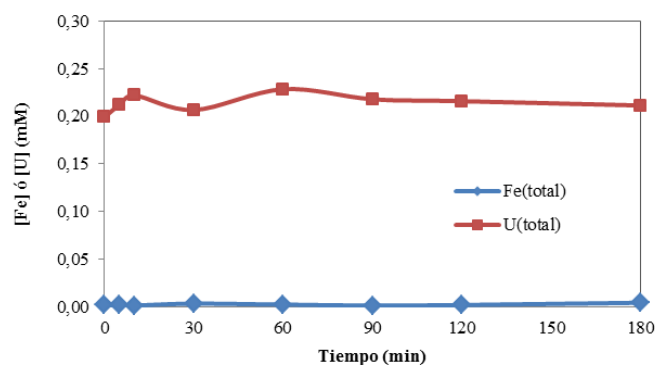


Figura 3.11. Perfiles concentración de U(total) y Fe(total) en condiciones anóxicas durante la remoción de U(VI) para NSTAR-CMC@QS.

En la Figura 3.11 puede observarse que la concentración de Fe(total) a lo largo de todo el experimento con NSTAR-CMC@QS se mantiene prácticamente nula. La concentración de U(total), en cambio, se mantiene elevada con ambos materiales en torno a la concentración inicial de U establecida para los experimentos de remoción (0,25 mM).

3.4.2.2.2 Medio óxico

En la Figura 3.12 pueden observarse los perfiles cinéticos de remoción de U(VI) en 120 min para NSTAR-CMC@QS, CMC@QS y NSTAR LIBRES en condiciones óxicas.

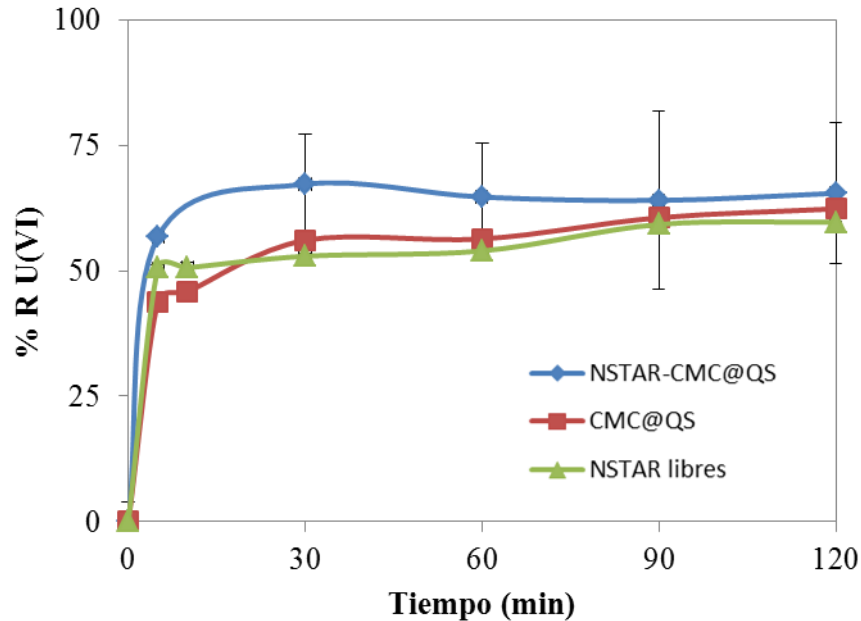


Figura 3.12. Perfiles cinéticos de remoción de U(VI) para NSTAR-CMC@QS, CMC@QS y NSTAR LIBRES en medio anóxico hasta los 120 min.

Como puede observarse en la Figura 3.12, en condiciones óxicas se obtuvo en todos los casos un %R de U(VI) en torno al 60% al cabo de 120 min: 65,5% NSTAR-CMC@QS, se obtuvo el mayor %R en condiciones óxicas (59,7% con CMC@QS y 59,7% para NSTAR libres en 120 min). Durante los experimentos se pudieron controlar todas las variables desde el inicio (Figura 3.12 b)). El OD se mantuvo en 38,8 ppm en promedio a lo largo de todo el experimento mediante burbujeo de O₂ como se observa en el gráfico insertado en la Figura 3.12. El comportamiento de los tres agentes de remoción estudiados es consistente con el observado en los experimentos donde se cambió la atmósfera del reactor de anóxica a óxica (sección 3.4.2.2.1). El burbujeo de O₂ resultó beneficioso para la remoción de U(VI).

3.4.2.3 FeONPs

3.4.2.3.1 Medio óxico y anóxico

En la Figura 3.13 pueden observarse el rendimiento de remoción de U(VI) para los NCs de nMgh-CMC@QS y las nMgh libres en medio óxico (O) y anóxico (A), al cabo de 60 min.

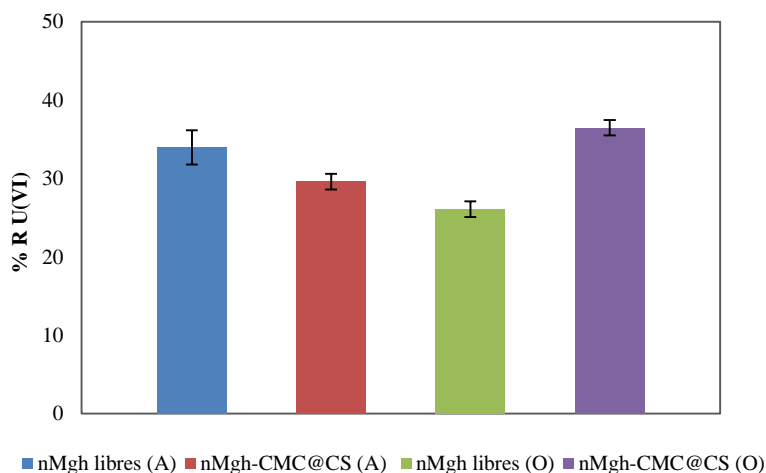


Figura 3.13. %R de U(VI) comparando NCs de nMgh-CMC@QS en medio óxico y anóxico.

Como puede observarse en la Figura 3.13 se obtuvieron porcentajes de remoción similares entre los NCs de nMgh-CMC@QS y las nMgh libres en medio anóxico (29,6% para nMgh-CMC@QS y 34% para nMgh libres), como así también en medio óxico (36,5% para nMgh-CMC@QS y 26,1% para nMgh libres).

3.5 Discusión

3.5.1 Robustez de las técnicas analíticas

3.5.1.1 PAR

La técnica de determinación de U(VI) por PAR utilizada en esta Tesis fue adaptada de la propuesta por *Florence y col.*¹⁰: 1 mL de solución de U(VI), 1 mL de solución buffer de trietanolamina 1 M y 0,4 mL de solución de reactivo PAR 0,2% m/v en un matraz de 10 mL. En dicho trabajo se determinó que el pH óptimo de trabajo con el reactivo PAR es de 8, cuando la especie predominante del reactivo colorimétrico posee doble carga negativa¹². Por esta razón, los autores sugirieron el uso de trietanolamina 1 M como buffer. Sin embargo, para los experimentos realizados en este trabajo, el pH de la solución de U(VI) modificó sensiblemente el valor de absorbancia del complejo U(VI)-PAR. De acuerdo con la Figura 3.4, el máximo de absorbancia se alcanzó cuando la solución de U(VI) constaba de un pH 5,5, aun cuando se utilizó el reactivo TEA como buffer. Adicionalmente, se observó una disminución de la absorbancia a 530 nm al aumentar el pH de la solución de U(VI). Este hallazgo resulta relevante para la correcta aplicación de la técnica analítica de determinación de U(VI) elegida. En esta Tesis se optó por una corrección empírica de los valores de las pendientes para poder avanzar con la obtención de resultados, pero se considera importante complementar el ajuste de la técnica en búsqueda de la cantidad óptima de TEA necesaria para ajustar eficientemente el pH.

Por su parte, el QS presenta en su estructura los grupos funcionales -NH₂, -CONH- y -OH, que podrían ligar al U(VI)¹³. Sin embargo, se determinó que la presencia de la de QS en el medio de reacción con U(VI) en las condiciones experimentales ensayadas en esta Tesis no reviste una interferencia en la determinación de U(VI).

3.5.1.2 TXRF

Los perfiles cinéticos de U(total) para NSTAR-CMC@QS mostraron que la concentración de U(total) se mantuvo sin variación durante los experimentos de remoción. De acuerdo con

este resultado, el U(VI) reducido a U(IV) podría mantenerse en solución por formación de complejos solubles con moléculas de QS disuelto o en suspensión por precipitación de UO_2 que no es separado de la solución durante la extracción de la muestra. Estos resultados no pudieron ser explorados con mayor profundidad durante el desarrollo de la Tesis.

Por otra parte, también se determinó por TXRF la presencia de Fe(total) al finalizar los experimentos de remoción con los NCs, y la concentración de Fe en cada punto a lo largo del experimento fue no detectable. En este caso las medidas resultan confiables ya que el Fe es insoluble por encima de pH 4,5¹⁴. Este resultado indica que las FeNPs quedan retenidas en la estructura de los NCs durante la remoción y evita tener que aplicar un tratamiento posterior para eliminar el Fe introducido al medio acuoso como ocurre con las nanopartículas libres.

3.5.2 Procesos de remoción de U(VI) con NCs

El proceso de remoción de U(VI) con NSTAR inmobilizadas en QS se conforma de varias etapas que pueden esquematizarse en la Figura 3.14.

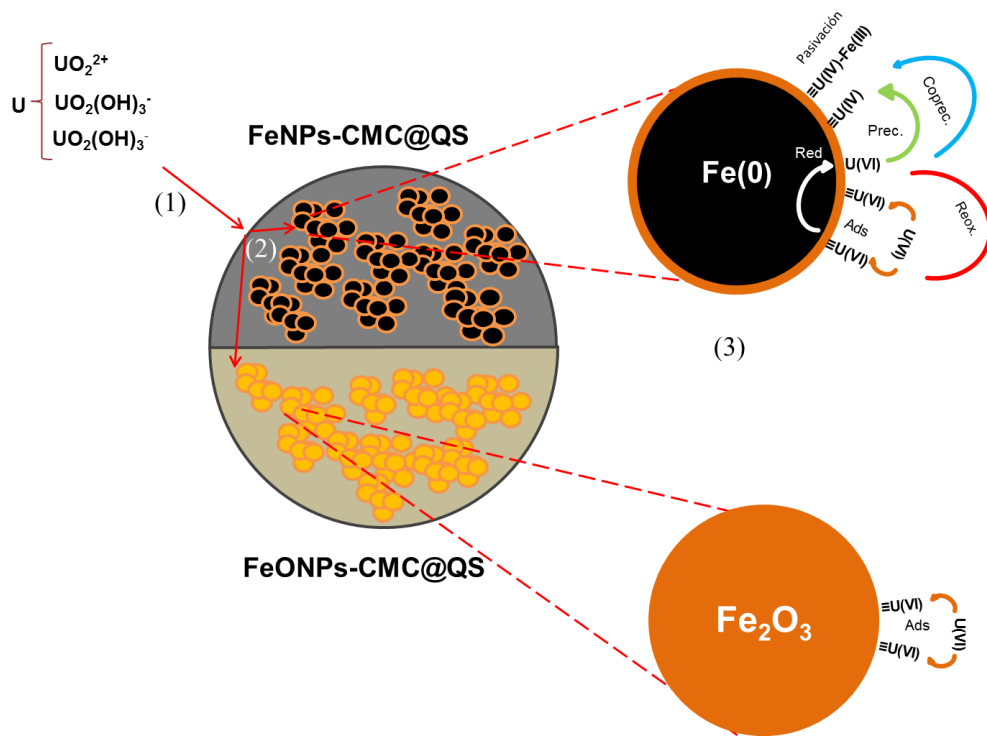


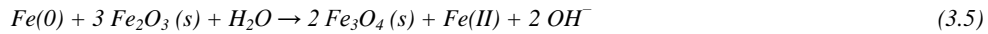
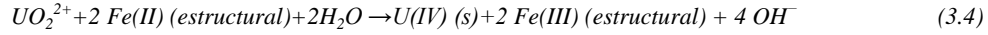
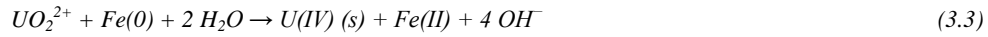
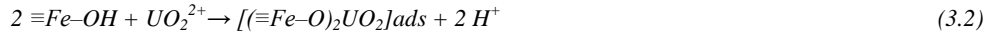
Figura 3.14. Esquema del proceso de remoción de U(VI) con NCs. La etapas numeradas corresponden a: (1) la adsorción de U por parte de la matriz del soporte polimérico (QS), (2) la difusión de U en el interior de los NCs y (3) la adsorción del U en contacto con las NPs.

En la Figura 3.14 se esquematizan las etapas involucradas el proceso de remoción. Se deben diferenciar tres pasos procesos principales:

- (1) adsorción de U(VI) en la matriz del soporte polimérico,
- (2) difusión de U(VI) hacia el interior de los NCs y
- (3) adsorción del U(VI) con las FeNPs o FeONPs.

Luego de la etapa (3) pueden darse otros mecanismos de remoción por parte de las FeNPs que involucran la reducción, adsorción y co-precipitación de U(IV) durante la formación de

hidróxidos de Fe(III) por contacto con la solución acuosa^{4,15}. *Li y col.*¹⁶¹⁷, por su parte, plantean un mecanismo complejo basado en una recopilación bibliográfica de distintas referencias sobre remoción de U(VI) con materiales de hierro. Estos autores suponen que las reacciones químicas que ocurren durante el tratamiento en atmósfera anóxica son las siguientes:



En primer lugar, se propone la precipitación reductiva del U(VI) sobre la superficie de hierro. De acuerdo con la reacción (3.2), la capa de óxidos de las FeNPs contiene grupos hidroxilo, los que son capaces de adsorber UO_2^{2+} a través del intercambio de protones. Los iones U(VI) adsorbidos serán reducidos al precipitado U(IV) escasamente soluble por los núcleos de Fe(0) (reacción (3.3)). En general, los productos de corrosión de hierro predominantes se han identificado como Fe_3O_4 y $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, revelando que los iones Fe(II) estructurales pueden reducir U(VI) a U(IV) promoviendo la reacción (3.4). Adicionalmente, la reacción (3.5) representa el proceso que transfiere electrones del núcleo de Fe(0) al óxido de Fe(III) superficial, permitiendo la regeneración de iones Fe(II). Como resultado de estas reacciones, el pH de la solución aumenta, permitiendo una precipitación total del Fe(II) liberado como $\text{Fe}(\text{OH})_2$.¹⁷

En el caso de las FeONPs, el principal proceso de remoción de U(VI) es la adsorción, al igual que con óxidos superficiales en las FeNPs (reacción (3.2)). Los óxidos modifican su carga superficial de acuerdo al pH (ver Figura 3.15) y de acuerdo a esto puede adsorber especies de carga opuesta de uranio.⁶

Los procesos señalados en las ecuaciones 3.3-3.7 responden a especies principalmente presentes en medio neutro o levemente ácido, pero la distribución de especie del U(VI), de los grupos funcionales del QS y de los grupos superficiales de las FeONPs y FeNPs cambia con el pH. En la Figura 3.15 se esquematiza la distribución de especies superficiales de QS, FeNPs y nMgh y del U(VI) disuelto en función del pH. El esquema se realizó teniendo en cuenta el diagrama de Pourbaix del U^{18,19}, los pKa del QS y el CMC²⁰ y los puntos isoeléctricos de las FeNPs²¹ y las nMgh^{21,22}. En el caso del CMC y del QS los valores de pKa dependen del entorno químico de los grupos ácidos o alcalinos. En el caso del QS, el factor más influyente en el valor del pKa es el grado de acetilación, siendo ampliamente aceptado un rango de pKa entre 6 y 7, con un 95% de desprotonación de aminas a pH 8²⁰. En el caso del CMC, el pKa es función del número de grupos -COOH por monómero, el grado de disociación (determinado por el pH del medio) y la fuerza iónica²³. Se tomó como referencia el trabajo de trabajo de Linh y col.²⁴, en el que se muestra que el pKa es de 4,5 pero el grado de disociación total se alcanza a pH 6.

La adsorción de U(VI) sobre la superficie de las esferas de QS o de las NPs se verá favorecida cuando las especies químicas expuestas al agua de cada sólido sean de carga opuesta a la del ion de U(VI) predominante en solución.

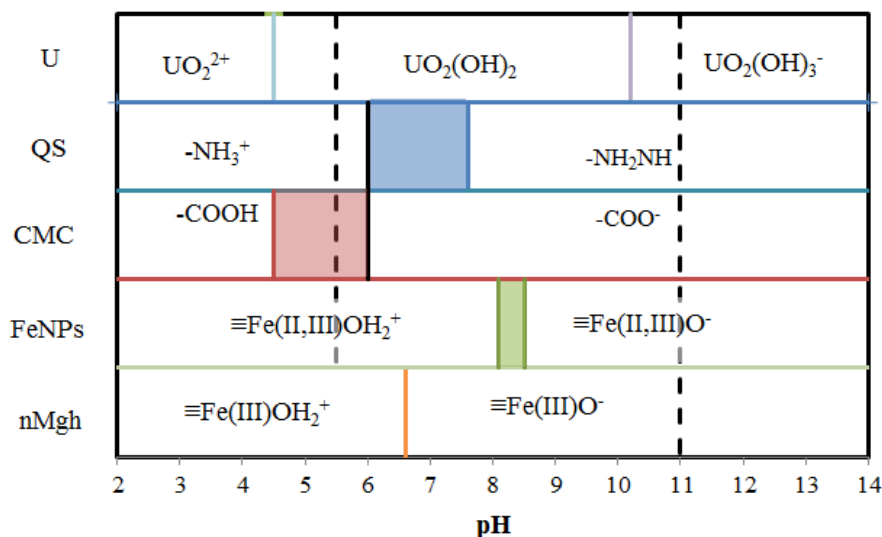


Figura 3.15. Esquema de especies de U(VI) y especies superficiales del QS, FeNPs y nMgh conforme varía el pH. Las líneas punteadas corresponden a los pHs a los cuales se realizaron los experimentos de remoción de U(VI) en este trabajo (pH 5,5 y 11).

De acuerdo con los resultados de la Figura 3.10 las esferas de CMC@QS demostraron tener un desempeño estadísticamente equivalente para remover U(VI) a pH 5,5 y pH 11 (35,9% a pH 5,5 y 32,6% a pH 11). Este comportamiento se encuadra en una similitud de distribución de carga entre adsorbato y adsorbente: a pH 5,5, $UO_2(OH)_2$ es la especie preponderante de U(VI) y el QS mantiene protonadas a las aminas; a pH 11, el U(VI), formando la especie $UO_2(OH)_3^-$, se presenta con carga neta negativa mientras que las aminas del QS se encuentra completamente desprotonadas, despojando de carga neta al polímero. Si bien es esperable que al desprotonarse los grupos ácidos de la CMC las esferas de CMC@QS adquieran una carga neta negativa su magnitud depende de la proporción de CMC/QS²⁴. En las esferas de CMC@QS sintetizadas en esta Tesis el componente mayoritario es el QS (QS/CMC = 0,8 en masa) por lo que se presupone que el efecto de carga del CMC puede ser limitado para dar cuenta de la reactividad de dichos NCs.

Para las FeNPs y nMgh el efecto de cargas es diferente. El punto isoeléctrico de las FeNPs se encuentra entre pH 8,1 y pH 8,5²¹ y el de la nMgh es de 6,6^{21,25}. A pH 5,5 las FeNPs y FeONPs se encuentran con carga superficial positiva y el U(VI) se encuentra como especie neutra, favoreciendo la remoción. A pH 11, las FeNPs se encuentran con carga negativa al igual que el U(VI), por lo que la capacidad de remoción se ve disminuida. Esta distribución de especies superficiales y acuosas entre de adsorbato y adsorbente, respectivamente, permite explicar la mayor eficiencia de remoción de U(VI) en condiciones ácidas con NSTAR y nMgh.

3.5.3 Remoción de U(VI) con NPs inmovilizadas en QS

El uso de NCs basados en FeNPs para la remoción de U(VI) que se describe en bibliografía presenta dos tipos de mecanismos generales: una es la reducción directa de U(VI) a U(IV) al reaccionar con FeNPs en la superficie CS-Fe; y la segunda es la adsorción quelante: la unión de iones uranilo con grupos donores de electrones adyacentes, tales como los grupos que contienen O (grupos hidroxilo) y los grupos que contienen N (grupos amina).⁹

Una forma de analizar si la eficiencia de remoción de U(VI) ($E_R^{U(VI)}$ en mg de U(VI)/g material, ec (3.8)) obtenida con los NCs es coherente con la esperada por la composición lineal

de los efectos de cada componente, es comparando los valores de $E_R^{U(VI)}$ medidos para cada NC con el promedio pesado por la composición másica de QS y NPs según se detalla en la ec.(3.9)

$${}^{AR}E_R^{U(VI)} = \frac{\%RU(VI) \times [U(VI)]_0 \times M_U \times V_R}{100 \times m_s^{AR}} \quad (3.7)$$

$${}^{NC}E_R^{U(VI)} = \frac{{}^{NSTAR \text{ ó } nMgh}E_R^{U(VI)} \times m_{NC}^{NSTAR \text{ ó } nMgh} + {}^{QS}E_R^{U(VI)} \times m_{NC}^{QS}}{m_{NC}} \quad (3.8)$$

Donde $\%RU(VI)$ es el porcentaje de remoción de U(VI) para un dado material, $[U(VI)]_0$ es la concentración molar inicial de U(VI), M_U es la masa molar de U en $g L^{-1}$, V_R el volumen de reacción en L y m_s^{AR} es la masa seca del agente de remoción utilizado. En la ec. (3.7) ${}^{AR}E_R^{U(VI)}$ es la eficiencia de remoción de U(VI) para los NCs, las esferas de QS, o las NPs libres y con m se reconoce la masa de los nanocompuesto y la masa de cada componente en cada NC.

En la Figura 3.16 se grafican las eficiencias de remoción medidas y calculadas para todos los NCs probados, en todas las condiciones experimentales ensayadas.

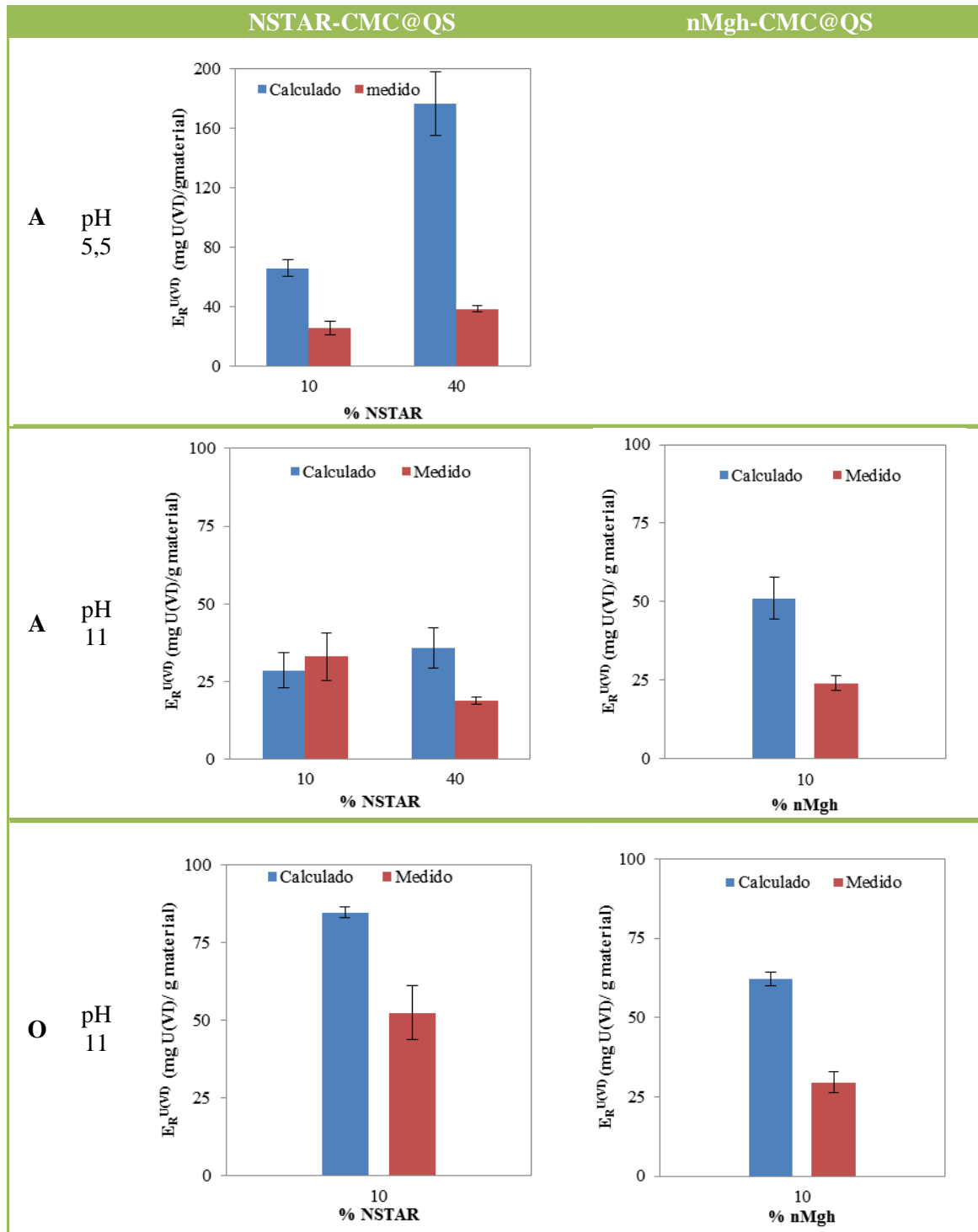


Figura 3.16. Valores medidos vs. calculados de %R U(VI) con NCs de NSTAR-CMC@QS-10, NSTAR-CMC@QS-40, nMgh-CMC@QS en medio óxico (O) y anóxico (A), a pH 5,5 y pH 11, según se indica en la figura.

En todos los casos se observa una $E_R^{U(VI)}$ igual o menor a la estimada por medio de la ec. (3.8). Este resultado era esperable: la superficie reactiva de las NPs se involucra en interacciones con el medio de soporte que dificultan el acceso de los reactivos o limita su reactividad intrínseca²⁶. Las NPs utilizadas en esta Tesis para la remoción de U(VI) fueron previamente estabilizadas con CMC, que, como se vio en el capítulo 2, se une a las mismas formando complejos bidentados entre los grupos $-COO^-$ del polímero y especies de Fe(II ó III) en superficie.

En medio anóxico, sólo las esferas de NSTAR-CMC@QS-40 a pH 5,5 mostraron un desempeño de superior a las de CMC@QS en la remoción de U(VI): $(38,4 \pm 2,0)$ y $(29,0 \pm 1,0)$ mg de U(VI)/g material. Este resultado es parte del balance de efectos positivos y negativos sobre la eficiencia de las NSTAR generados por la inmovilización y la aceleración de la reducción a U(IV), respectivamente.

El OD disuelto, contrariamente a lo esperado,⁵ tuvo un efecto beneficioso en el tratamiento mejorando el desempeño que los NCs mostraron en anoxicidad. Los procesos involucrados en este comportamiento no son claros y no es posible derivarlos con la fuerza necesaria a partir de los resultados obtenidos en este trabajo, pero su estudio en profundidad reviste un particular interés dado que el tratamiento U(VI) con FeNPs en presencia de pequeñas cantidades de OD ha sido reportado como no conveniente técnicamente por la espontánea reoxidación y/o redisolución del U(VI).⁴

3.5.4 Eficiencia de remoción con los materiales propuestos

En la Figura 3.17 se presentan la eficiencia de remoción de U(VI) con los agentes de remoción utilizados en esta Tesis (en mg U(VI)/g de material), comparadas con resultados presentes en bibliografía.^{6,17,27,28}

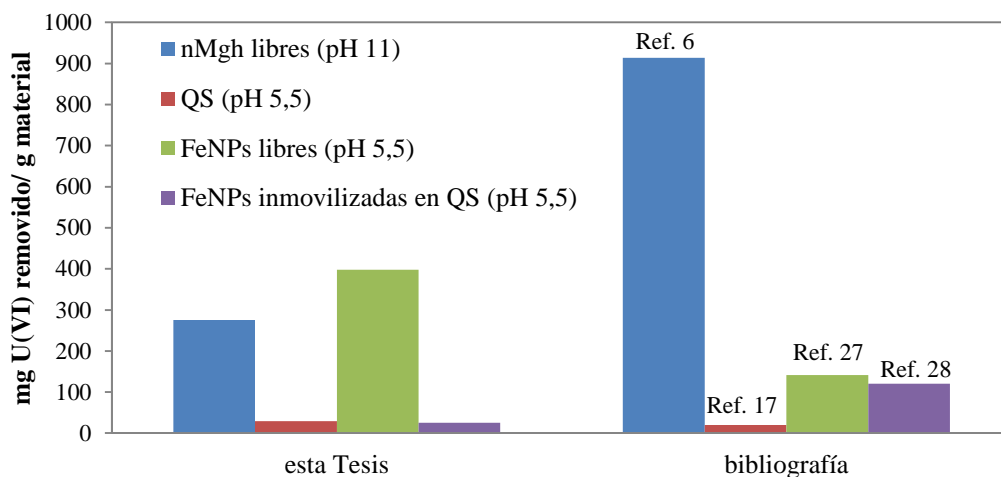


Figura 3.17. Eficiencias de remoción de U(VI) obtenidas en los experimentos comparadas con bibliografía.

De acuerdo con la Figura 3.17 el rendimiento de remoción es superior para las FeNPs libres y las esferas de QS, mientras que el desempeño de las FeONPs libres y las FeNPs inmovilizadas fue menor. Finalmente, las esferas de CMC@QS fueron comparadas con esferas de QS-TPP del trabajo de Sureshkumar y col.²⁷, en que nuestros resultados son levemente superiores. No fue posible comparar el rendimiento con los NCs de nMgh ya que, a nuestro saber y entender, este nanocompuesto no registra precedente en la literatura específica.

3.6 Conclusiones

Tanto los NCs basados en hierro cerivalente como los de nanomaghemita han demostrado ser agentes eficientes para la remoción de U(VI) aunque con eficiencias de remoción inferiores a las reportadas en bibliografía en las condiciones en las que fueron realizados los experimentos. Se pudo comprobar que la técnica espectrofotométrica PAR es fuertemente dependiente del pH, pero no así de la presencia de QS. El análisis de las condiciones iniciales demostró que los

materiales basados en QS aumentan el pH de la solución modelo contaminante de U(VI). El QS demostró intervenir de forma positiva en la remoción de U(VI), permitiendo remover al contaminante principalmente por adsorción. Cuando se comparó el efecto de la carga de FeNPs en los NCs a distintos pH se pudo establecer que QS sería el principal agente de remoción en condiciones básicas, mientras que en condiciones levemente ácidas se acentúa el efecto de las nanopartículas en la remoción de U(VI). Al cabo de los experimentos de remoción no se registró Fe disuelto, por lo que se evitaría una etapa posterior de tratamiento para su eliminación, como ocurre con las FeNPs en medio ácido. Con los NCs de nMgh-CMC@QS se encontraron eficiencias de remoción similares a las obtenidas con nMgh libres. Se pudo determinar que los NCs basados en FeNPs y FeONPs presentan efectos inferiores en cuanto a remoción de U(VI) producto del uso combinado de nanopartículas y el QS, asumiéndose una disminución en la reactividad de las NPs al encontrarse limitada su superficie reactiva por coordinación con los grupos -COO^- del CMC. A su vez, se pudo comprobar que el efecto del O_2 , contrariamente a lo esperado, tuvo un efecto beneficioso en la remoción de U(VI) con NCs.

3.7 Referencias

- 1 V. N. Salomone, *Estudios mecanísticos y cinéticos en el tratamiento de uranio (VI) en solución acuosa por procesos fotoquímicos (tesis doctoral)*, 2013.
- 2 V. Nahuel Montesinos, *Desarrollo de tecnologías de nanoremediación para la remoción de metales y metaloides en agua mediante nanopartículas basadas en hierro inmovilizadas en soportes poliméricos*, 2018.
- 3 D. M. O'Carroll, B. E. Sleep, M. M. Krol, H. K. Boparai y C. M. Kocur, *Advances in Water Resources*, 2013, **51**, 104–122.
- 4 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 (tesis de maestría)*, 2016.
- 5 O. Riba, T. B. Scott, K. V. Ragnarsdottir y G. C. Allen, 2008, **72**, 4047–4057.
- 6 A. Etale, H. Tutu y D. C. Drake, *Applied Water Science*, 2014, **6**, 187–197.
- 7 T. Liu, Z.-L. Wang, L. Zhao y X. Yang, *Chemical Engineering Journal*, 2012, **189–190**, 196–202.
- 8 R. A. A. Muzzarelli, *Carbohydrate Polymers*, 1985, **5**, 85–89.
- 9 L. Zhou, H. Zou, Y. Wang, Z. Liu, Z. Le, G. Huang, T. Luo y A. A. Adesina, *Journal of Radioanalytical y Nuclear Chemistry*, 2017, **311**, 779–787.
- 10 T. Florence y Y. Farrar, *Anal. Chem.*, 1963, **35**, 1613–1616.
- 11 S. B. Aziz, S. Hussein, A. M. Hussein y S. R. Saeed, *International Journal of Metals*, 2013, **2013**, 1–6.
- 12 J. Ghasemi, S. Ahmadi, M. Kubista y A. Forootan, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2003, **48**, 1178–1182.
- 13 N. Horzum, M. M. Demir, M. Nairat y T. Shahwan, *RSC Advances*, 2013, **3**, 7828.
- 14 T. B. Scott, I. C. Popescu, R. A. Crane y C. Noubactep, *Journal of Hazardous Materials*, 2011, **186**, 280–287.

- 15 D. M. Singer, S. M. Chatman, E. S. Ilton, K. M. Rosso, J. F. Banfield y G. A. Waychunas, *Environmental Science & Technology*, 2012, **46**, 3821–3830.
- 16 P. S. Jassal, V. P. Raut y N. Any, *Proceedings of the Indian National Science Academy*, 2010, **76**, 1–6.
- 17 Z. J. Li, L. Wang, L. Y. Yuan, C. L. Xiao, L. Mei, L. R. Zheng, J. Zhang, J. H. Yang, Y. L. Zhao, Z. T. Zhu, Z. F. Chai y W. Q. Shi, *Journal of Hazardous Materials*, 2015, **290**, 26–33.
- 18 N. Takeno, *Atlas of Eh-pH diagrams Intercomparison of thermodynamic databases*, 2005.
- 19 E. Rosenberg, G. Pinson, R. Tsosie, H. Tutu y E. Cukrowska, *Johnson Matthey Technology Review*, 2016, **60**, 59–77.
- 20 P. Xu, G. Bajaj, T. Shugg, W. G. Van Alstine y Y. Yeo, *Biomacromolecules*, 2010, **11**, 2352–2358.
- 21 Y. P. Sun, X. Li, J. Cao, W. Zhang y H. P. Wang, *Advances in colloid y interface science*, 2006, **120**, 47–56.
- 22 L. Schwertmann, U. Carlson, *Iron Oxides in the Laboratory*, 1992, vol. 56.
- 23 A. Metodiev, *Cellulose Fundamental Aspects*, InTech, 2013.
- 24 Linh T. Cuba-Chiem, Le Huynh, John Ralston y David A. Beattie, *Langmuir*, 2008, **24**, 8036–8044.
- 25 R. M. Cornell y U. Schwertmann, *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences y uses: second ed.*, 2003, vol. 39.
- 26 B. I. Kharisov, H. V. Rasika Dias, O. V. Kharissova, V. Manuel Jiménez-Pérez, B. Olvera Pérez y B. Muñoz Flores, *RSC Advances*, 2012, **2**, 9325–9358.
- 27 M. K. Sureshkumar, D. Das, M. B. Mallia y P. C. Gupta, *Journal of Hazardous Materials*, 2010, **184**, 65–72.
- 28 L. Zhou, H. Zou, Y. Wang, Z. Liu y Z. Le, *Journal of Radioanalytical y Nuclear Chemistry*.

Capítulo 4

Conclusiones generales

En esta Tesis se realizaron estudios relacionados con la síntesis, caracterización y uso de nanocompuestos basados en FeNPs y FeONPs inmovilizadas en quitosano y estabilizadas en carboximetilcelulosa para la remoción de U(VI) en agua.

En primer lugar, se realizó la síntesis de esferas de QS mediante coagulación del polímero acetilado en una solución acuosa de NaOH, siguiendo procedimientos de síntesis detallados en bibliografía y probando alternativas como el agregado de glutaraldehído, entrecruzante utilizado para aumentar la resistencia mecánica de los soportes. Posteriormente se sintetizaron NCs basados en FeNPs y FeONPs. Las FeNPs utilizadas fueron nanopartículas comerciales provistas por Nanoiron s.r.o. (NSTAR y N25), mientras que las FeONPs fueron NPs de maghemita (nanomaghemita) sintetizadas con anterioridad en el grupo. Las NPs se incorporaron durante la acetilación del polímero y se estudió la incorporación de un paso previo de estabilización de las mismas con carboximetilcelulosa (CMC). Seguido a la síntesis, los materiales fueron caracterizados con el objeto de obtener una completa descripción de su estructura. La proporción de Fe(0) en las FeNPs fue medida por determinación de Fe total disuelto y el H₂ desplazado al cabo de la digestión en medio ácido de una masa conocida de cada producto. A su vez, los NCs sintetizados fueron caracterizados por SEM-EDS, DRX y FTIR. Finalmente, se probó su reactividad por medio de experimentos de remoción de Cr(VI).

Los NCs fueron probados en la remoción de U(VI) comparando su eficacia con soportes de QS y NPs libres. Estos experimentos permitieron establecer diferencias en los mecanismos de remoción y su dependencia con respecto a diferentes parámetros operativos tales como la relación molar entre la cantidad de hierro agregado y la concentración inicial de U(VI), el pH al cual se realizaron los experimentos y la concentración de oxígeno disuelto en el medio acuoso.

4.1 Síntesis y caracterización de nanocompuestos de quitosano y nanopartículas basadas en hierro

El porcentaje de Fe(0) calculado a partir de las mediciones de laboratorio para ambas FeNPs utilizadas (NSTAR y N25) fue igual o superior al informado por el fabricante. Teniendo en cuenta estos resultados, las FeNPs fueron utilizadas para la síntesis de los NCs.

El agregado de glutaraldehído como entrecruzante a las esferas de QS, siguiendo la ruta de síntesis presentada por Kousalya y col.¹ involucrando 48 h de reticulación, volvió a las esferas más rígidas pero, a la vez, más quebradizas, aumentando innecesariamente el tiempo de síntesis. Esto condujo a descartar el uso del entrecruzante en la síntesis de esferas de QS.

Todas las esferas sintetizadas presentaron un alto contenido de agua, es decir, se mantuvo la estructura de hidrogel del QS donde las cadenas del polímero forman una compleja red que mantiene retenidos tanto al agua como a las nanopartículas. Esta red hidrofílica presupone una

ventaja para el tratamiento de contaminantes en solución acuosa ya que, en principio, no restringiría el acceso de los contaminantes hacia el interior de las esferas y hacia la superficie de las FeNPs o FeONPs.

El uso del estabilizante CMC tomó relevancia de dos maneras diferentes durante la síntesis de los NCs. En primer lugar mejoró la dispersión de las nanopartículas en el soporte polimérico de QS y, en segundo lugar pero no de menor importancia, evitó la oxidación del Fe(0) en los NCs basados en FeNPs. Durante la optimización de la síntesis de los NCs con FeNPs se observó que los mismos, una vez goteados en la solución coagulante, cambiaron su coloración a un tono rojizo, atribuible a la oxidación de las FeNPs. Posteriormente, cuando se probó el agregado del CMC, se observó una clara diferencia: los estabilizados con CMC mantuvieron una coloración similar a las NSTAR puras en suspensión acuosa, sugiriendo que la presencia de CMC previene la oxidación de las NSTAR. Por medio de SEM-EDS se demostró que los NCs sintetizados constaban de esferas milimétricas con agregados micrométricos de NPs aleatoriamente distribuidos. En los casos estudiados, se observó un claro aumento de la dispersión de dichos agregados en presencia de CMC. El análisis por DRX de las muestras no estabilizadas con FeNPs evidenció la presencia de α -Fe junto con picos característicos de fases oxidadas de magnetita y/o maghemita no completamente identificadas, mientras que en las que contenían CMC se evidenció la presencia de α -Fe como fase dominante. La extensión de dominio cristalino calculada para todas las NPs en los NCs fue coincidente con la calculada para las NPs libres. De esta etapa, se pudo establecer que los NCs de NSTAR-CMC@QS y nMgh-CMC@QS fueron los que presentaron las mejores cualidades en cuanto a estabilidad mecánica y dispersión de nanopartículas para ser utilizados en los posteriores experimentos de remoción de U(VI).

El análisis por FTIR de la adsorción de QS y CMC sobre NSTAR y nMgh mostró la interacción entre ambos polímeros y la superficie de las nanopartículas. Se encontró un fuerte anclaje superficial de ambas nanopartículas y ambos polímeros, evidenciado por los corrimientos de las bandas correspondientes a grupos funcionales nitrogenados y oxigenados del QS y CMC. En el caso del QS, se registró una interacción superficial a través de grupos $-\text{OH}$ y NH_2 similar a la encontrada para el complejo QS-Fe(II)², mientras que el CMC formaría un complejo bidentado con las nanopartículas a través de la interacción con los grupos $-\text{COO}^-$.³

Respecto a los experimentos de reactividad, el mayor porcentaje de remoción de Cr(VI) se obtuvo empleando NSTAR en suspensión acuosa a pH 3. Estos resultados replicaron los resultados obtenidos con anterioridad en el grupo^{4,5}. Por otra parte, el valor obtenido para la remoción de Cr(VI) empleando NSTAR-CMC@QS es similar a los resultados obtenidos por otros autores en sistemas similares^{6,7,8}. De acuerdo a esto, se pudo concluir que los NCs sintetizados son eficientes para la remoción de Cr(VI), tomando precauciones en cuanto a las condiciones de pH utilizadas para evitar su ruptura. Este contaminante es ampliamente tratado dentro del grupo y por otros autores, por lo que la efectividad de su remoción por los NCs sintetizados fue determinante a la hora de ser probados para su objetivo principal, la remoción de U(VI).

4.2 Remoción de U(VI) por medio de FeNPs y FeONPs inmovilizadas en quitosano

Los experimentos de remoción de U(VI) se realizaron haciendo uso de tres setups diferentes. Un hallazgo importante fue el hecho de que los NCs y los soportes de QS, una vez en contacto con la solución de U(VI), aumentaron el pH de la solución desde 5,5 hasta 11. Esto condujo a tener que adaptar los experimentos cinéticos a estas condiciones. Posteriormente, se realizaron experimentos a pH controlado, para poder evaluar la eficiencia de los NCs a pH 5,5 y 11, ya que en bibliografía se describe que las mejores condiciones de remoción de U(VI) con FeNPs se obtienen a pH 5,5.⁹

La técnica de determinación de U(VI) por PAR utilizada en esta Tesis fue adaptada de la propuesta por Florence y col.¹⁰ que concluye que la absorbancia máxima del complejo se observa a pH 8. Sin embargo, para los experimentos realizados en este trabajo, el máximo de absorbancia se alcanzó cuando la solución de U(VI) constaba de un pH 5,5, aun cuando se utilizó el reactivo TEA como buffer. Adicionalmente, se pudo determinar que la absorbancia a 530 nm disminuye a medida que el pH de la solución de U(VI) aumenta. Esto presenta una dificultad en cuanto al uso de la técnica, ya que el éxito en la determinación de U(VI) dependerá del conocimiento del pH de trabajo de los experimentos que permita hacer curvas de calibración adecuadas. Por otra parte, se determinó que la presencia de QS en el medio de reacción con U(VI) no redundaba en una interferencia en la determinación de U(VI) por PAR.

Los perfiles cinéticos de U(total) para NSTAR-CMC@QS, medidos una vez finalizados los experimentos de remoción de U(VI), mostraron que la concentración final de U(total) permanece sin variación comparada con la concentración inicial a la cual se realizaron los experimentos (59 ppm o 0,25 mM). De acuerdo con este resultado, el U(VI) reducido a U(IV) podría mantenerse en solución por formación de complejos solubles con moléculas de QS disueltas o en suspensión por precipitación de UO₂ que no es separado de la solución durante la toma de muestra. Estos resultados no pudieron ser explorados con mayor profundidad durante el desarrollo de la Tesis.

Por otra parte, también se determinó por TXRF la presencia de Fe(total) al finalizar los experimentos de remoción con los NCs, y se encontró que la concentración de Fe en cada punto a lo largo de cada ensayo fue nula o inferior al límite de detección de la técnica. En este caso, las medidas resultan confiables ya que el Fe es insoluble por encima de pH 4,5¹¹. Este resultado indica que las FeNPs quedan retenidas en la estructura de los NCs durante la remoción y evita tener que aplicar un tratamiento posterior para eliminar el Fe introducido al medio acuoso como ocurre con las nanopartículas libres.

El proceso de remoción con NCs implica mecanismos complejos. Las FeNPs por su parte pueden remover al U(VI) mediante reducción, adsorción o co-precipitación¹², mientras que las FeONPs basan su remoción en la adsorción del actínido¹³. A su vez, como pudo comprobarse por FTIR, las nanopartículas presentan un importante anclaje con la matriz polimérica de QS y el estabilizante (CMC), por lo que la remoción de U(VI) queda supeditada a las reacciones correspondientes con los NCs. El uso de NCs basados en FeNPs para la remoción de U(VI) que se describe en bibliografía presenta dos tipos de mecanismos generales: una es la reducción

directa de U(VI) a U(IV) al reaccionar con FeNPs en la superficie QS-Fe; y la segunda es la adsorción quelante: la unión de iones uranilo con grupos donadores de electrones adyacentes, tales como los grupos que contienen O (grupos hidroxilo) y los grupos que contienen N (grupos amina) a complejos¹⁴. Se propone que para que exista una remoción, la especie de U presente debe ser adsorbida por la matriz polimérica, difundir hacia la superficie de las nanopartículas y luego, mediante algún mecanismo de los ya mencionados, poder ser removida en medio acuoso.

Los resultados de remoción de U(VI) por medio de los NCs sintetizados fueron interpretados en términos de la variación de carga superficial de los materiales puros (QS, FeNPs y FeONPs) con respecto a las especies de U a distintos pHs. Se pudo establecer que la remoción con esferas de quitosano no es sensible al pH en el rango estudiado. Con las nanopartículas el resultado fue distinto: las nanopartículas de acuerdo a su punto isoeléctrico, se encuentran favorecidas para remover U(VI) a pH 5,5, donde se obtuvieron mejores rendimientos de remoción.

De acuerdo con los resultados obtenidos para todas las condiciones se pudo establecer que la formación de NCs disminuye la eficiencia de remoción de U(VI) de las nanopartículas, mientras que el efecto del QS como agente adsorbente permanece prácticamente constante en todas las condiciones analizadas. Esto presenta una desventaja en cuanto al uso de los NCs frente a las NPs libres, demostrando que hay una pérdida de reactividad cuando son inmovilizadas en QS. A pesar de este resultado negativo, la presencia de oxígeno mejoró de manera significativa la eficiencia de remoción de U(VI) de los NCs. Esto reviste una ventaja para el uso de esta tecnología, aunque se requieren de estudios complementarios que permitan determinar con mayor precisión el mecanismo principal de remoción.

Las eficiencias de remoción de U(VI) de los NCs fueron inferiores comparadas con bibliografía, mientras que para las FeNPs y el QS superaron a los trabajos de referencia, con tendencias en cuanto a eficiencias similares y obteniéndose rendimientos superiores con las FeNPs libres.^{12,13,15,16}

4.3 Referencias

- 1 G. N. Kousalya, M. Rajiv Gandhi and S. Meenakshi, *Int. J. Biol. Macromol.*, 2010, **47**, 308–315.
- 2 S. C. Bhatia and N. Ravi, *Biomacromolecules*, 2000, **1**, 413–417.
- 3 F. He, D. Zhao, J. Liu and C. B. Roberts, 2007, **5**, 70–72.
- 4 V. Nahuel Montesinos, N. Quici, E. Beatriz Halac, A. G. Leyva, G. Custo, S. Bengio, G. Zampieri and M. I. Litter, *Chem. Eng. J.*, 2014, **244**, 569–575.
- 5 N. Quici, M. Meichtry and V. N. Montesinos, in *Iron Nanomaterials for Water and Soil Treatment*, eds. L. Marta I, N. Quici and J. M. Meichtry, Pan Stanford Publishing, 2018.
- 6 T. Liu, L. Zhao, D. Sun and X. Tan, *J. Hazard. Mater.*, 2010, **184**, 724–730.

- 7 T. Liu, Z.-L. Wang, L. Zhao and X. Yang, *Chem. Eng. J.*, 2012, **189-190**, 196–202.
- 8 T. Liu, X. Yang, Z. L. Wang and X. Yan, *Water Res.*, 2013, **47**, 6691–6700.
- 9 J. Crespi, *Síntesis , caracterización y evaluación de la reactividad de nanopartículas de hierro cerivalente u óxidos de hierro nanoparticulados para el tratamiento de uranio hexavalente en agua (tesis de maestría)*, 2016.
- 10 T. . Florence and Y. Farrar, *Anal. Chem.*, 1963, **35**, 1613–1616.
- 11 T. B. Scott, I. C. Popescu, R. A. Crane and C. Noubactep, *J. Hazard. Mater.*, 2011, **186**, 280–287.
- 12 Z. J. Li, L. Wang, L. Y. Yuan, C. L. Xiao, L. Mei, L. R. Zheng, J. Zhang, J. H. Yang, Y. L. Zhao, Z. T. Zhu, Z. F. Chai and W. Q. Shi, *J. Hazard. Mater.*, 2015, **290**, 26–33.
- 13 A. Etale, H. Tutu and D. C. Drake, *Appl. Water Sci.*, 2014, **6**, 187–197.
- 14 L. Zhou, H. Zou, Y. Wang, Z. Liu, Z. Le, G. Huang, T. Luo and A. A. Adesina, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2017, **311**, 779–787.
- 15 M. K. Sureshkumar, D. Das, M. B. Mallia and P. C. Gupta, *J. Hazard. Mater.*, 2010, **184**, 65–72.
- 16 L. Zhou, H. Zou, Y. Wang, Z. Liu and Z. Le, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*

Lista de Figuras

Figura 1.1. Diagrama de Frost para el U: potencial de reducción (nE°) vs. número de oxidación (n). Adaptado de Shriver Atkins.	1
Figura 1.2. Diagrama de Pourbaix del uranio para $[U(\text{total})] = 10 \mu\text{M}$ a 25°C . Las líneas punteadas indican la zona de estabilidad del agua	2
Figura 1.3. Esquema de las interacciones de las FeNPs con otros metales. Adaptado de Iron Nanomaterials for Water and Soil Treatment.....	6
Figura 1.4. Esquema de las interacciones de las nMgh con otros metales. Adaptado de Iron Nanomaterials for Water and Soil Treatment.....	7
Figura 1.5. Etapas generales de extracción e incorporación de QS en matrices poliméricas. Adaptado de Sabu Thomas.....	9
Figura 1.6. Estructura de la quitina y el quitosano. Adaptada de Liquid Crystal Systems from Fibrillar Polysaccharides	9
Figura 1.7. Estructura de la carboximetilcelulosa de sodio (CMC).	11
Figura 1.8. Señales que se originan en una muestra por la interacción con un haz de electrones de alta energía.	13
Figura 1.9. Esquema del volumen de interacción en el cual se dispersan los electrones del haz primario al incidir sobre la muestra.....	13
Figura 1.10. Condición de Bragg para la difracción.	15
Figura 1.11. Modos de vibración más comunes en una molécula: a) stretch simétrico, b) stretch asimétrico, c) bend scissoring, d) bend or rocking, simétrico en el plano, e) bend or wagging simétrico bajo el plano y f) bend or twisting simétrico bajo el plano. + y - indican movimientos hacia afuera y en el plano de la página. Adaptado de Spectroscopic Methods for Nanomaterials Characterization	17
Figura 1.12. Accesorios para la medición del espectro IR por reflectancia total atenuada (ATR). a) multi- bounce y b) single- bounce.....	18
Figura 1.13. Molécula del 4-(2-piridylazo) resorcinol (PAR).....	19
Figura 1.14. Producción de fluorescencia de rayos X.....	20
Figura 1.15. Arreglo geométrico del TXRF	21

Figura 1.16. Principio de funcionamiento del sensor de OD por fluorescencia (fuente: página web Ocean Optics).....	22
Figura 1.17. Variación de amplitud e intensidad de la señal fluorescente en presencia de OD.....	22
Figura 2.1. Procedimiento experimental de síntesis de soportes y NCs.....	30
Figura 2.2. Proceso de acetilación: a) molécula de QS, b) molécula de QSA.	31
Figura 2.3. Dispositivo empleado para determinar el contenido de Fe(0) en las nanopartículas por desplazamiento de H ₂ . Imagen adaptada de la referencia	33
Figura 2.4. Esferas de QS obtenidas por la ruta de síntesis (3) antes (izquierda) y después (derecha) del tratamiento con glutaraldehído.....	36
Figura 2.5. Análisis por SEM de los NCs sintetizados: a) NSTAR@QS, b) NSTAR-CMC@QS, c) N25-CMC@QS y d) nMgh-CMC@QS.....	38
Figura 2.6. Imágenes obtenidas por SEM de electrones secundarios (ES), electrones retrodifundidos (ER) y la distribución de C, Fe y O para las muestras: NSTAR@QS, NSTAR-CMC@QS, N25-CMC@QS y nMgh-CMC@QS.....	39
Figura 2.7. Difractogramas de: a) N25-CMC@QS NSTAR@QS, NSTAR-CMC@QS, y NSTAR libres b) nMgh-CMC@QS y nMgh libres. Los picos identificados como *, +, □, & y # corresponden a QS, α-Fe, magnetita, maghemita y un sustrato no identificado, respectivamente. ..	40
Figura 2.8. Espectros FTIR de QS, QS en film de NSTAR (QS-NSTAR) y QS en film de nMgh (QS-nMgh).	42
Figura 2.9. Espectros FTIR de CMC, CMC-NSTAR y CMC- nMgh.....	43
Figura 2.10. a) %R Cr(VI) en función al pH y b) Concentración final de Fe(total) en función al pH. Condiciones experimentales: [Cr(VI)] ₀ = 65 μM, 1,6 g de NSTAR-CMC@QS.....	44
Figura 2.11. Dependencia del %R Cr(VI) con el % de NSTAR en CMC@QS, NSTAR-CMC@QS-10 y NSTAR-CMC@QS-40. Condiciones iniciales: [Cr(VI)] ₀ = 65 μM, 1,6 g de NCs, pH 5,5.....	45
Figura 2.12. Representación esquemática del complejo Fe-quitosano propuesta por Bhatia y col.....	47
Figura 3.1. Setup 1 utilizado para la obtención de curvas de remoción de U(VI) en función del tiempo. 1: Ingreso de gas de burbujeo (N ₂ u O ₂), 2: sensor de temperatura, 3: sensor de OD, 4: salida de gases, 5: tapa de Teflón®, 6: reactor cilíndrico de vidrio Pyrex® encamisado, 7: agitador magnético, 8: recirculación de H ₂ O a 25 °C.....	55

Figura 3.2. Setup 2 para remoción de U(VI) a pH controlado. 1: Ingreso de N ₂ , 2: septum para inyección de solución de U(VI) y 3: matraz de 50 mL.....	56
Figura 3.3. Esquema del setup 3 para la remoción de U(VI) con nMgh libres y nMgh-CMC@QS. a) Vista superior de los tubos sobre el agitador orbital y b) vista lateral de los tubos sobre el agitador orbital.	56
Figura 3.4. Variación de la absorbancia característica de U(VI-PAR) a 530 nm en función del pH de la muestra de U(VI).	58
Figura 3.5. Curvas de calibración de U(VI)+PAR obtenidas: a) pH 5,5 y b) pH 11.....	58
Figura 3.6. Espectro de absorción UV-Vis para el agua de guardado de los soportes de QS.	59
Figura 3.7. Influencia de la presencia de QS disuelto en la absorbancia del complejo U(VI)-PAR a 530 nm. Para cada par de barras, la barra de la izquierda corresponde al resultado obtenido a pH 5,5 y la de la derecha a pH 11.	59
Figura 3.8. Variación de T, OD y pH en función del tiempo durante los experimentos de remoción de U(VI) en medio anóxico con a) NSTAR-CMC@QS y b) CMC@QS.	60
Figura 3.9. Perfiles cinéticos de remoción de U(VI) en 180 min para NSTAR-CMC@QS, CMC@QS y NSTAR LIBRES en medio anóxico (A) hasta los 120 min y medio óxico (O), posteriormente. Figura insertada: evolución temporal de T y OD. A las barras de error de NSTAR libres se asignó un error del 15%, tomando el promedio de la SD de los experimentos con los NCs.	61
Figura 3.10. %R de U(VI) comparados entre los NCs de NSTAR al 0, 10, 40, y 100 % a pH 5,5 y 1 en medio anóxico.	62
Figura 3.11. Perfiles concentración de U(total) y Fe(total) en condiciones anóxicas durante la remoción de U(VI) para NSTAR-CMC@QS.	62
Figura 3.12. Perfiles cinéticos de remoción de U(VI) para NSTAR-CMC@QS, CMC@QS y NSTAR LIBRES en medio anóxico hasta los 120 min. Figura insertada: evolución temporal de T y OD.	63
Figura 3.13. %R de U(VI) comparando NCs de nMgh-CMC@QS en medio óxico y anóxico.....	64
Figura 3.14. Esquema del proceso de remoción de U(VI) con NCs. Las etapas numeradas corresponden a: (1) la adsorción de U por parte de la matriz del soporte polimérico (QS), (2) la difusión de U en el interior de los NCs y (3) la adsorción del U en contacto con las NPs.	65
Figura 3.15. Esquema de especies de U(VI) y especies superficiales del QS, FeNPs y nMgh conforme varía el pH. Las líneas punteadas corresponden a los pHs a los cuales se realizaron los experimentos de remoción de U(VI) en este trabajo (pH 5,5 y 11).	67
Figura 3.16. Valores medidos vs. calculados de %R U(VI) con NCs de NSTAR-CMC@QS-10, NSTAR-CMC@QS-40. nMgh-CMC@QS en medio óxico (O) y anóxico (A), a pH 5,5 y pH 11, según se indica en la figura.	69

Figura 3.19. Eficiencias de remoción de U(VI) obtenidas en los experimentos comparadas con bibliografía.....70

Lista de Tablas

Tabla 1.1. Potencial de reducción estándar respecto del electrodo estándar de hidrógeno (EEH) para especies de hierro en medio ácido y contaminantes de interés.....	5
Tabla 2.1. Rutas de síntesis para FeNPs@QS y FeONPs@QS.....	28
Tabla 2.2. Principales características de las FeNPs y FeONPs utilizadas en la síntesis de NCs.....	30
Tabla 2.3. Pruebas de síntesis realizadas para obtener esferas de QS.....	32
Tabla 2.4. Valores esperados y obtenidos de la cuantificación de Fe (0).	36
Tabla 2.5. NCs sintetizados.....	37
Tabla 2.6. Determinación del porcentaje de agua inicial en los soportes.....	41
Tabla 2.7. Tamaño de cristalita calculado en los soportes sintetizados.	41
Tabla 2.8. Picos característicos del quitosano en QS, QS-NSTAR y QS-nMgh. Entre paréntesis se indica la vibración involucrada. NR indica no reconocido, ν = estiramiento, δ : flexión.....	42
Tabla 2.9. Picos característicos de la CMC en CMC, CMC-NSTAR y CMC-nMgh. Entre paréntesis se indica la vibración involucrada, ν = estiramiento, ν_s = estiramiento simétrico, ν_{as} = estiramiento asimétrico..	44
Tabla 2.10. Modos de complejación metal (M) carboxilato	47
Tabla 3.1. Condiciones experimentales en la remoción de U(VI)	54
Tabla 3.2. Pruebas realizadas de la técnica PAR a distintos pHs.....	57

Lista de abreviaturas

ACQS, agua en el que se conservan las esferas de CMC@QS.

ATR, reflectancia total atenuada

CMC, carboximetilcelulosa.

CMC-0, máxima dilución de CMC en IR

CMC@QS, soportes puros de CMC y QS.

Cr(VI), cromo hexavalente.

Cr(III), cromo trivalente.

DFZ, difenilcarbazida.

DRX, difracción de rayos x.

ER, electrones retrodifundidos.

ES, electrones secundarios.

FeNPs, nanopartículas de hierro cerovalente.

FeONPs, nanopartículas de óxidos de hierro.

FTIR, Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier.

Fe(total), hierro total.

NCs, nanocompuestos.

NPs, nanopartículas.

NSTAR, Nanofer Star.

N25, Nanofer 25.

NSTAR@QS, NSTAR inmovilizadas en QS.

NSTAR-CMC@QS, NSTAR estabilizadas en CMC e inmovilizadas en QS.

N25-CMC@QS, N25 estabilizadas en CMC e inmovilizadas en QS.

nMgh-CMC@QS, nMgh estabilizadas en CMC e inmovilizadas en QS.

OD, oxígeno disuelto.

PAR, 4-(2-piridylazo) resorcinol.

QS, quitosano.

QS-0, máxima dilución de QS en IR.

SEM-EDS, microscopia electrónica de barrido con microanálisis dispersivo de energía.

TEA, trietanolamina.

TXRF, fluorescencia de rayos X por reflexión total.

U(IV), uranio tetravalente.

U(total), uranio total.

U(VI), uranio hexavalente.

%R, porcentaje de remoción.

Presentaciones a congresos

“INMOVILIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE HIERRO EN SOPORTES POLIMÉRICOS PARA REMOCIÓN DE Cr(VI) EN AGUA”. **I. D. Rychluk**, V.N. Montesinos, M. Parnis, M. Toledo, N. Quici y M. I. Litter, SAM CONAMET 2018 (XVIII Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales), San Carlos de Bariloche, Argentina, 1 al 5 de octubre de 2018.

“INMOVILIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE HIERRO EN SOPORTES POLIMÉRICOS PARA REMOCIÓN DE U(VI) EN AGUA”. **I. D. Rychluk**; L. García Rodenas, V.N. Montesinos, N. Quici, AATN 2018 (XV Reunión anual de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear), CABA, Argentina, 5 al 6 de diciembre de 2018.

“INMOVILIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE HIERRO CEROVALENTE PARA REMEDIACIÓN AMBIENTAL”, V.N. Montesinos, I. Scizenko, M. Parnis, M. Toledo, **I. D. Rychluk** y N. Quici. Segundas Jornadas de Tecnologías Químicas UTN Medrano, Buenos Aires, Argentina, 3 y 4 de diciembre de 2018.

“INMOVILIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE HIERRO CEROVALENTE EN QUITOSANO PARA REMOCIÓN DE U(VI) EN AGUA”. **I. D. Rychluk**, V.N. Montesinos y N. Quici. SAM CONAMET 2018 (XXI Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica), San Miguel de Tucumán, Argentina, 14 al 17 de abril de 2019.

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:

FITS 2013 no. 0001 (ANPCyT-FONARSEC)

“Nanotecnologías para remediación de sitios contaminados”

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

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

Monto: \$ 14.996.291. Período: 2015 – 2018

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

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

PICT 2015 - 0208. ANPCyT,

“Tratamiento de contaminantes especiales en agua por nanopartículas basadas en hierro y su combinación con sonólisis (procesos sonoFenton sólido)”.

Titular: Marta I. Litter.

Lugar de realización: CAC-CNEA

Monto: \$630.000. Período: 2016-2019.

Grupo de investigación: Marta Irene Litter, Hugo Destailats, Natalia Quici, Martín Meichtry, Alejandro Senn, Graciela Custo, Víctor Nahuel Montesinos, María Luciana Rita Cerchietti, Vittorio Luca.

Grupo colaborador: Félix Gregorio Requejo, Guillermo Enrique Zampieri, Ana Gabriela Leyva, Emilia Beatriz Halac.

PIO 2014-2015 13320130100022CO (CONICET-YPF)

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

Titular: Edgardo Rubén Donati

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

Monto: \$ 550.000. Período: 2014 – 2015

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

PICT-2014-3460

“Tratamiento de contaminantes inorgánicos (Cr(VI), Hg(II), U(VI), Pb(II), As y nitrato) mediante sonólisis”

Lugar de realización: CAC-CNEA

Titular: J.M. Meichtry.

Monto: \$100.000. Período: 2015-2017. Sigue vigente.

Grupo de Investigación: Marta Irene Litter, Graciela Susana Custo, Paola Alejandra Babay, Mariela Soledad Espinosa, Natalia Quici, Alejandro Marcelo Senn, Víctor Nahuel Montesinos, Deisy Carolina Pabón Reyes, Diana Judith Rodríguez.

PIP –11220120100157 (CONICET)

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

Titular: Natalia Quici, cotitular: Jorge Martín Meichtry

Institución donde se realiza: CAC-CNEA

Monto: \$225.000. Período: 2013 – 2015

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

PIP-CONICET 11220110100467

“Procesos de transferencia de carga inducidos por efecto de la radiación visible sobre materiales híbridos basados en óxidos semiconductores”,

Titular: E. San Román.

Monto: \$ 180.000. A repartir entre tres grupos. Período: 2012-2014. Sigue vigente.

Grupo de investigación: Víctor Nahuel Montesinos, Jorge Martín Meichtry, Ivanna Karina Levy, Vanesa Natalia Salomone, Yesica Dolores Di Iorio, Marta Adelina Brusa, Matías Ezequiel Aguirre, María Alejandra Grela, Marta Irene Litter