Biblioteca Digital
F C E N - U B A

BIBLIOTECA CENTRAL LUIS F LELOIR
BIBLIOTECA CENTRAL LELOIR
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES UBA

Tesis Doctoral

Estudios mecanísticos y cinéticos en el tratamiento de uranio (VI) en solución acuosa por procesos fotoquímicos

Salomone, Vanesa Natalia

2014

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:
Salomone, Vanesa Natalia. (2014). Estudios mecanísticos y cinéticos en el tratamiento de uranio (VI) en solución acuosa por procesos fotoquímicos. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

Cita tipo Chicago:
Salomone, Vanesa Natalia. "Estudios mecanísticos y cinéticos en el tratamiento de uranio (VI) en solución acuosa por procesos fotoquímicos". Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 2014.

EXACTAS UBA
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

UBA
Universidad de Buenos Aires

Dirección: Biblioteca Central Dr. Luis F. Leloir, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires. Intendente Güiraldes 2160 - C1428EGA - Tel. (++54 +11) 4789-9293

Contacto: digital@bl.fcen.uba.ar

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física

Estudios mecanísticos y cinéticos en el tratamiento de uranio (VI) en solución acuosa por procesos fotoquímicos

Tesis presentada para optar al título de Doctor de la Universidad de Buenos Aires en el área de Química Inorgánica, Química Analítica y Química Física

Vanesa Natalia Salomone

Directora de tesis: Dra. Marta I. Litter

Consejera de Estudios: Dra. Lelia Dicelio

Lugar de trabajo: Comisión Nacional de Energía Atómica, Centro Atómico Constituyentes, Gerencia Química.

Buenos Aires, 2014

Dedicado a mis viejos,
por ser mi guía, mi apoyo y mi ejemplo de trabajo y esfuerzo

Agradecimientos

Empecé a escribir los agradecimientos una noche en la que no podía dormir, algo extraño para mi… así que decidí encender la computadora y aprovechar el tiempo en algo relacionado con la tesis (como el resto de mi tiempo en estos días) hasta que el sueño venga…

Pensando en las personas a quienes debo y quiero agradecerles, me di cuenta que mucha gente colaboró con este trabajo, algunos lo hicieron de manera voluntaria y otros sin saberlo, así que espero, de alguna manera, poder nombrarlos a todos y darles las gracias por haber hecho posible este ansiado logro personal.

Desde el punto de vista profesional, en primer lugar, quiero a agradecer a la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad de Buenos Aires, donde realicé tanto mi carrera de grado como de posgrado de manera gratuita, y a todos los docentes que fueron ejemplo de vocación y amor a la ciencia.

Quiero agradecer a mi directora de Tesis, la Dra. Marta Litter, quién me dio la oportunidad de realizar el doctorado en su grupo de investigación y dedicó muchas horas (de su trabajo y su descanso) a la corrección y elaboración de esta Tesis. Sin dudas, es un ejemplo de disciplina y trabajo.

También a la Comisión de Energía Atómica, en particular al Centro Atómico Constituyentes, y a todas la personas que me permitieron desarrollar mi trabajo e hicieron lo cotidiano más sencillo y grato, desde el Gerente Jorge Álvarez, Darío Gómez, pasando por las secretarias de la Gerencia de Química, especialmente Graciela, hasta los chicos de seguridad y limpieza: Diego, Miguel, César y Marina.

No puedo olvidarme, ni dejar de mencionar a las personas de CNEA que colaboraron directamente con la Tesis, como Gabriela Leyva de DRX, Graciela Custo y Marta Ortiz de TXRF, Guillermo Schinelli del IC y Guillermo Zampieri del XPS del CAB y muchos otros que siempre estuvieron bien dispuestos a escuchar mis consultas.

Quiero agradecer especialmente, a todos los chicos de la ofi: kari, Nahu, Nati, Martín, Ale, Diana y Caro quienes durante todo este tiempo me brindaron su amistad, su conocimiento (químico, gastronómico y de espectáculos) y me acompañaron en cada momento y me alentaron siempre. No quiero olvidarme de otras personas que también han compartido muchos buenos momentos: Euge, Luciana, Susi, Iael, Ale Pastinante, Bertha, Gina, Yamila, Elsa, Pedro Paniquiño y Emmanuel.

Por supuesto quiero agradecer a las instituciones que financiaron el doctorado y lo hicieron posible, a la Agencia de Promoción Científica y Tecnológica, CONICET y CNEA, además de otros que financiaron viajes y cursos.

En los agradecimientos personales es el momento de reconocer y dar las gracias a las personas mas importantes de mi vida, a quienes les debo todo lo que soy y gracias a que me quieren y me aceptan como soy, con mis defectos y virtudes, soy una persona libre… sin cada uno de ellos yo no estaría en este lugar.

Primero a mis viejos, que me apoyaron siempre, en todo lo que me propuse hacer, y me dieron confianza. Son ejemplo, para mi hermano y para mí, de humildad, responsabilidad, honestidad y trabajo, nos enseñaron a ser buenas personas, a respetar al prójimo y a darle valor a las cosas importantes, los amigos y la familia.

A mi hermano, que siempre me tuvo mucha paciencia, a Car y a mi sobri Aldana, que llegó a nuestras vidas para revolucionarla completamente y volvernos locos de amor.

A mis tíos Yoya y Pedro y mis primos Mir, Vane, Pablo por estar cerca y siempre ayudar con todo lo que necesité.

Al resto de la familia, por lo buenos momentos compartidos y por interesarse siempre en mis avances.

A mis amigos, a mis luces brillando en la oscuridad, la familia que elegí:

A mis brujitas… las 5 hermanas que la vida me regaló y a sus hijos a quienes amo profundamente e iluminan mi vida: Fran, Cata, Galo y Valen. Gracias por estar siempre, no tengo palabras para describir lo que significan para mi y lo bien que me hacen. Agradezco a la vida que sean parte de la mía.

A mis amigas de la facu, Caro, Ana y Marian, a sus familias que nos aguantaron tantos findes estudiando y a sus hijos Benu y Anita. Me alegro de seguir contando con ustedes. También a toda la banda de exáctidos con quienes compartimos incontables horas en nuestra mesa de la biblio: Javi, Jime, Trini, Juaju, Vir, Mario, Diego, Fer, Analía, Gonzalo, Martín, Nico, Emilia, Nati…

Al BOD, por 20 años más de amistad y muchas otras superjuntas: Guille, Maxi, Dani, Her, Barby, Mariana, Ale, el Chino, Zoraya, Caro, Ale, Ariel y Melisa.

A mis amigos de la vida: Martinchin, Nico, Marce y Moni y a sus familias.

Por último, a todas esas personas que son parte de mi historia, que me quisieron y quise y que aunque hoy no están cerca, en el tiempo que compartimos me ayudaron y me brindaron su apoyo.

Índice

Agradecimientos……...v
Índice de contenidos…….....vii
Resumen……...xi
Summary…….....xiii

Capitulo 1: Introducción teórica
1.1. Contaminación de aguas. Tecnologías convencionales de remediación. Tecnologías avanzadas de descontaminación de aguas.....……..1
1.1.1. Contaminación de aguas....……..…1
1.1.2. Tecnologías convencionales de remediación de aguas.……...2
1.1.3. Tecnologías Avanzadas de Oxidación (TAOs) ...……..3
1.2. Fotocatálisis Heterogénea....……....5
1.2.1. Principios básicos.....……..…….5
1.2.2. Aplicaciones de la fotocatálisis heterogénea al tratamiento de iones metálicos tóxicos……...…….…….9
1.3. Uranio....……...….12
1.3.1. Introducción al uranio: formas químicas y fuentes....……...…….12
1.3.2. Estados de oxidación del uranio en agua....……...……15
1.3.2.1. Uranio hexavalente...……...……..15
1.3.2.2. Uranio pentavalente....……..….18
1.3.2.3. Uranio tetravalente……...…….20
1.3.2.4. Uranio trivalente....……..……..21
1.3.3. Aplicaciones y aspectos tóxicos del uranio……...……22
1.3.4. Métodos para determinación cuantitativa de uranio (VI)....……...…...24
1.3.5. Métodos convencionales de remoción de uranio (VI) de aguas....…...…….25
1.3.6. Fotoquímica del uranio (VI) ...……...……...26
1.3.7. Antecedentes de la remoción de uranio por fotocatálisis heterogénea….....31
1.3.8. Reacciones fotoquímicas que pueden ocurrir en especies presentes en los sistemas fotoquímicos estudiados en esta Tesis. Contraiones de la sal de uranio y agentes de acidificación……..33
1.3.8.1. Fotoquímica del nitrato……..……....34
1.3.8.2. Posibles reacciones del perclorato bajo iluminación……..…...35

1.4. Objetivos de esta Tesis……..36
1.5. Bibliografía…….....36

Capitulo 2: Fotólisis de uranio hexavalente en presencia de donores orgánicos …57
2.1. Resumen……...…….57
2.2. Introducción……...…...59
2.3. Desarrollo experimental……...…….60
2.3.1. Materiales y reactivos……...…….60
2.3.2. Preparación de las soluciones de uranio……...…….60
2.3.3. Dispositivo de irradiación……..61
2.3.4. Experimentos de irradiación……...…...63
2.3.5. Determinaciones analíticas……...……64
2.3.6. Análisis estadístico……...….66
2.4. Resultados……...……..67
2.4.1. Espectros de las especies de uranio……..….67
2.4.2. Transformación fotoquímica del ion uranilo en presencia de 2-propanol....70
2.4.2.1. Perfiles cinéticos de decaimiento de uranio (VI) en solución..…....70
2.4.2.2. Análisis de los componentes de cada sistema fotoquímico..…….77
2.4.2.3. Efecto de la concentración de U(VI) en la transformación fotoquímica del ion uranilo en presencia de 2-propanol……...89
2.4.3. Transformación fotoquímica del ion uranilo en presencia de ácido fórmico…….91
2.5. Discusión……...…94
2.6. Conclusiones……105
2.7. Bibliografía……..……106

Capitulo 3: Tratamiento de U (VI) por Fotocatálisis Heterogénea bajo irradiación UV y UV-Vis en presencia de 2-propanol …….115
3.1. Resumen……...…...115
3.2. Introducción……118
3.3. Desarrollo experimental…….....120
3.3.1. Materiales y reactivos……...……...120
3.3.2. Preparación de las soluciones y suspensiones de uranio hexavalente…....120
3.3.3. Dispositivo de irradiación……....120
3.3.4. Experimentos de irradiación……....122
3.3.5. Determinaciones analíticas y ajustes cinéticos……...….124

3.4. Resultados……...125
3.4.1. Remoción fotocatalítica de U(VI) en solución acuosa……..……..125
3.4.1.1. Experimentos en el Sistema de irradiación I……...125
3.4.1.2. Experimentos en el Sistema de irradiación II…….……127
3.4.1.3. Comparación de resultados…….…136
3.4.1.4. Experimentos con concentraciones mayores de uranio (VI)……...145
3.5. Discusión…….149
3.6. Conclusiones……157
3.7. Bibliografía……..159

Capitulo 4: Tratamiento de U (VI) por Fotocatálisis Heterogénea bajo irradiación UV y UV-Vis en presencia de ácido fórmico ……...…..163
4.1. Resumen…….....163
4.2. Introducción……165
4.3. Desarrollo experimental……...……...165
4.3.1. Materiales y reactivos……..165
4.3.2. Dispositivo de irradiación……...….166
4.3.3. Experimentos de irradiación……...…….167
4.3.4. Determinaciones analíticas y ajustes cinéticos…..……...……...168
4.4. Resultados……...169
4.4.1. Remoción de U(VI) en solución acuosa por FH con TiO_2 Degussa P-25...169
4.4.1.1. Experimentos en el Sistema de irradiación I……..….169
4.4.1.2. Experimentos en el Sistema de irradiación II...……...171
4.4.1.3. Comparación de resultados……...…175
4.4.2. Experimentos con TiO_2 nanoparticulado…….179
4.4.2.1. Experimentos de transformación fotoquímica de uranio (VI) en presencia de AF a pH < 2……..…….….179
4.4.2.2. Experimentos de fotocatálisis heterogénea de uranio (VI) en presencia de AF a pH < 2…….……..….181
4.4.2.3. Comparación de los resultados de la transformación fotoquímica y FH de uranio en presencia de AF…….……...187
4.4. Discusión……...……..188
4.5. Conclusiones……....194
4.6. Bibliografía……..194

Capitulo 5: Conclusiones generales ……..197

Lista de Figuras……..207
Lista de Tablas……..…..217
Lista de Abreviaturas……...219
Lista de publicaciones……...221

Resumen

Se estudió la eliminación del U(VI) mediante dos procesos fotoquímicos. Se analizó la transformación fotoquímica del U(VI) bajo irradiación UV-vis sin catalizador (TF) (Cap. 2) y con TiO_2 (FHR) en distintas condiciones experimentales (Cap. 3 y 4). El objetivo de la tesis fue analizar el rol de distintas variables relevantes en procesos fotoquímicos, dilucidar mecanismos de reacción y determinar parámetros cinéticos involucrados en la remoción de U(VI) de solución acuosa, para generar herramientas que permitan controlar los procesos involucrados en aplicaciones como tratamiento de aguas naturales o de desecho.

En el Cap. 2 se evaluó la eficiencia de la TF en la remoción de U(VI) (0,25 mM), pH 3, bajo atmósfera de N_2 y en presencia de 2-propanol (2-PrOH) y ácido fórmico (AF) como agentes reductores. Se estudiaron los efectos del contraión de la sal de uranio utilizada (nitrato, acetato, y perclorato), y del rango de longitud de onda empleada (lámpara de inmersión de Hg de media presión con reactor de cuarzo ($230 < \lambda/nm < 450$) o de vidrio ($\lambda > 300$ nm). En ausencia de donores, no hubo variación en la concentración de U(VI), excepto en los experimentos con acetato de uranilo, donde la remoción llegó al 16%; el espectro de la solución al final de la reacción mostró la presencia de U(V). Se obtuvieron altos valores de transformación con 2-PrOH y AF. La remoción de U(VI) y la velocidad inicial de reacción fueron mayores con el reactor de cuarzo, atribuible a la mayor intensidad de luz incidente en la solución. El menor rendimiento se obtuvo con acetato, debido a la formación de un complejo de U(IV)-acetato hidrolizable y fácilmente reoxidable en contacto con O_2. La mayor eficiencia se obtuvo con nitrato de uranilo, 2-PrOH 1 M y reactor de cuarzo, obteniéndose una disminución en la concentración de U(VI) superior al 95% en 15 min de reacción. En este caso, se generó un depósito gris oscuro muy estable, cuyo análisis por DRX indicó que se trataba de un óxido mixto de U(VI)-U(IV), hecho que confirma la reducción del U(VI). En presencia de AF 1 M, si bien se produce la reducción de U(VI), la especie resultante es un complejo de U(IV)-formiato, soluble en agua, que fue detectado espectrofotométricamente. El sistema fotoquímico más eficiente es el que usa 2-PrOH.

En el Cap. 3, se evaluó la eficiencia de la FHR en la remoción de U(VI) (0,25 y 1,25 mM) a pH 3 en presencia de 2-PrOH a distintas concentraciones empleando dos

sistemas de irradiación (S), uno de ellos denominado SI (lámpara de alta presión de Xe provista de un filtro BG12 $300 < \lambda < 500$, $\lambda_{máx.} = 400$ nm) y el otro el mismo usado en la TF (SII). Los mejores resultados se obtuvieron con el SII y reactor de cuarzo, lo cual indicó que los procesos son favorecidos por un mayor número de fotones. La eficiencia de remoción con U(VI) 0,25 mM sin donor fue baja, alcanzándose el 20% en 30 min. La presencia de 2-PrOH es necesaria para que ocurra una mayor remoción de U(VI). La máxima eliminación (80%) se obtuvo con la mayor concentración de 2-PrOH (10 M), en 10 min de reacción. El mayor rendimiento fotocatalítico se obtuvo con nitrato o perclorato de uranilo, tanto en ausencia como en presencia de 2-PrOH (1 ó 10 M). Se comprobó, al igual que en ausencia de TiO_2 (Cap. 2), que el acetato afecta negativamente la eliminación de U(VI), ya que el U reducido queda en solución y no puede ser recuperado. El análisis por DRX confirma la deposición de óxidos de U(IV) de estequiometria variable según las condiciones, demostrando que el proceso fotocatalítico ocurre por reducción del U(VI) y precipitación. El análisis por XPS de los sólidos también confirmó la presencia de U(IV) sobre el TiO_2. Por otra parte, la transformación fue más eficiente partiendo de U(VI) 1,25 mM, llegando a valores cercanos al 100%. Sin embargo, en estas condiciones, la contribución de la TF de U(VI) fue muy significativa.

Por último, en el Cap. 4, se evaluó la eficiencia de la FHR de 0,25 mM U(VI), pH 3 y AF empleando los sistemas de irradiación antes mencionados. Se obtuvieron altos valores de remoción para todas las concentraciones de AF ensayadas, obteniéndose 80% con AF 0,01 M en 10 min de reacción. Se comprobó que altas concentraciones de AF resultan contraproducentes debido a que favorecen la reoxidación del uranio reducido (Cap. 2).

Se concluye que es más apropiado el uso de la FH frente a la transformación fotoquímica homogénea como método de remoción de uranio de aguas, debido a que, en presencia del catalizador, se facilita la recuperación del uranio reducido por su deposición sobre el TiO_2, lo que hace más estable los depósitos generados y menos dificultosa su separación de la fase líquida.

Palabras clave: transformación fotoquímica, fotocatálisis heterógenea, U(VI), U(IV), U(III).

Summary

The removal of U(VI) was study by two photochemical processes. We analyzed the photochemical transformation of U(VI) under UV-vis irradiation without catalyst (PT) (Chapter 2) and with TiO_2 (RHP) in different experimental conditions (Chapter 3 and 4). The aim of the thesis was to analyze the role of relevant variables photochemical processes, elucidate reaction mechanisms and determine kinetic parameters involved in the removal of U(VI) from aqueous solution to generate tools to control the processes involved in applications such as natural water treatment or waste.

In the Chapter 2 was evaluated PT efficiency in removal of U(VI) (0.25 mM), pH 3, under N_2 atmosphere and in the presence of 2-propanol (2-PrOH) and formic acid (FA) as reducing agent. The effects of salt counterion used uranium (nitrate, acetate and perchlorate), and the wavelength range used (Hg immersion lamp medium pressure quartz reactor (230 <λ / nm <450) or glass (> λ 300 nm.). In the absence of donor, there was no variation in the concentration of U(VI) except in experiments with uranyl acetate, where removal reached 16%, the spectrum of the solution the end of the reaction showed the presence of U(V). High values were obtained from transformation with 2-PrOH and FA. Removal of U(VI) and the initial reaction rate was higher with the quartz reactor attributable to the greater intensity of light incident on the solution. The lower yields were obtained with acetate due to complex formation of U(IV)-acetate easily hydrolyzable and reoxidizable in contact with O_2. The highest efficiency was obtained with uranyl nitrate, 2-PrOH 1 M and quartz reactor, resulting in a decrease in the concentration of U(VI) greater than 95% at 15 min reaction. In this case, we generated a very stable dark gray deposit whose XRD analysis indicated that it was a mixed oxide of U(VI)-U(IV), which confirms the reduction of U(VI). In the presence of FA 1 M, although the U(VI) reduction occurs, the resulting species is a complex of U(IV)-formate, soluble in water, which was detected spectrophotometrically. Photochemical system with 2-PrOH was more efficient.

In the Chapter 3, we assessed the efficiency of the RHP in the removal of U(VI) (0.25 and 1.25 mM) at pH 3 in the presence of 2-PrOH in different concentrations using two irradiation systems (S), one of they called SI (high pressure lamp equipped with a filter Xe BG12 300 <λ <500, λ max. = 400 nm) and the other the same used in the PT (SII). The best results were obtained with SII and quartz reactor, which indicated that

the processes are favored by a large number of photons. The removal efficiency with U(VI) 0.25 mM without donor was low, reaching 20% in 30 min. The presence of 2-PrOH is necessary for the occurrence of a important removal of U(VI). Maximum removal (80 %) was obtained with the highest concentration of 2-PrOH (10 M) , in 10 min of reaction. The highest yield was obtained with photocatalytic perchlorate or uranyl nitrate, both in the absence and presence of 2-PrOH (1 or 10 M). It was found, as in the absence of TiO_2 (Chapter 2), acetate presence adversely affects the removal of U(VI), due the reduced U remains in solution and can not be recovered. XRD analysis confirmed the deposition of oxides of U(IV) of variable stoichiometry depending on conditions, demonstrating that the photocatalytic process occurs by reduction of U(VI) and precipitation. The XPS analysis of the solids also confirmed the presence of U(IV) on the TiO_2 . Moreover, the conversion was more efficient starting of U(VI) 1.25 mM, reaching values close to 100 %. However, in these conditions, the contribution of the PT of U(VI) was very significant.

Finally, in Chapter 4, we assessed the efficiency of RHP with U(VI) 0.25 mM, pH 3 and FA using the irradiation systems aforementioned. High values were obtained for all removal FA concentrations tested, yielding 80% with AF 0.01 M in 10 min of reaction. It was found that high concentrations of FA are counterproductive because they favor the reduced uranium reoxidation (Chapter 2).

We conclude that it is more appropriate to use the HP versus homogeneous photochemical transformation as a method of removing uranium from water, because, in the presence of the catalyst, it facilitates the recovery of depleted uranium for its deposition on the TiO_2, it becomes more stable generated deposits and less difficult separation from the liquid phase.

Keywords: photochemical transformation, heterogeneous photocatalysis, U(VI), U(IV), U(III).

Capítulo 1

Introducción Teórica

1.1. Contaminación de aguas. Tecnologías convencionales de remediación. Tecnologías avanzadas de descontaminación de aguas

1.1.1. Contaminación de aguas

El agua es un componente indispensable para el desarrollo de la vida y juega un rol esencial en el correcto funcionamiento de los ecosistemas terrestres. La calidad de las fuentes de agua, como ríos, aguas subterráneas, lagos y demás reservorios, se deteriora día a día debido a la presencia de compuestos tóxicos muy peligrosos que ponen en riesgo la vida de los organismos que en ellos viven o que de ellos se abastecen.

La contaminación es una alteración negativa del medio ambiente ocasionada generalmente por la actividad humana. Puede ser generada de forma directa (por liberación de especies contaminantes en las descargas de efluentes industriales) o indirecta (impacto causado por la introducción de especies exóticas). Entre las fuentes de contaminación antropogénica se destacan la minería, la agricultura y la ganadería [1-3].

En la literatura se han reportado más de 700 contaminantes orgánicos e inorgánicos en cuerpos de agua, muchos de los cuales son peligrosos debido a su alta toxicidad, a su naturaleza carcinógena [4,5] y a que no son biodegradables, por lo que persisten en el ambiente por largos períodos de tiempo, aumentando el daño que pueden causar. Entre los contaminantes orgánicos se destacan: pesticidas, hidrocarburos aromáticos polinucleares (PAHs), bifenoles policlorados (PCBs), fenoles, etc., y, entre los inorgánicos, sobresalen el arsénico e iones metálicos como el cadmio, el platino, el mercurio y el uranio, entre otros [6-11].

En la actualidad, existe un mayor conocimiento acerca de los niveles existentes de metales tóxicos en el ambiente en general y en las aguas en particular. La legislación se ha vuelto más estricta y ha llevado a las industrias a buscar métodos más eficientes en el control de la propia contaminación al mismo tiempo que los niveles permitidos se reducen. Por otro lado, tratando de ajustarse a estas demandas cada vez más rigurosas, los científicos se enfrentan al desafío de mejorar el rendimiento de procesos de remediación ya existentes y/o desarrollar métodos nuevos. El desarrollo e investigación de procesos y técnicas para la eliminación y/o recuperación de contaminantes de aguas se ha vuelto indispensable [12].

1.1.2. Tecnologías convencionales de remediación de aguas

Las principales fuentes de agua para bebida incluyen aguas subterráneas, ríos, lagos y otros reservorios naturales y artificiales, etc. Los tipos de contaminantes presentes en ellas pueden ser muy variados dependiendo de si se trata de contaminación biológica, química o física [13-18]. Para el tratamiento de aguas, primero debe conocerse su origen, ya sea éste natural, doméstico o industrial, su calidad y su posterior uso o destino, para luego proponer un plan de acción. Los métodos de remediación biológica, química o física son los más usados en el tratamiento de aguas. Los tratamientos biológicos se basan en la degradación de compuestos orgánicos y transformación de compuestos inorgánicos por reacciones mediadas por seres vivos, como bacterias, hongos y plantas. Existen numerosos trabajos sobre biodegradación por bacterias y hongos de contaminantes tales como colorantes, PAHs, etc., presentes en aguas y suelos [19-22]. Entre los tratamientos químicos se destacan: coagulación, oxidación/reducción y adsorción sobre sustratos orgánicos e inorgánicos, etc. La adsorción es la técnica más frecuentemente estudiada y adoptada por la industria para eliminar compuestos químicos orgánicos e inorgánicos así como también microorganismos, y el carbón activado es el adsorbente más empleado [23-26]. Los tratamientos físicos incluyen incineración y venteado (*air-sparging/air-stripping*), entre otros [27,28]. La incineración es muy usada para

el tratamiento de diferentes contaminantes como metales pesados, ácidos y aguas de desecho, pero su principal problema está en la formación de gases, generalmente tóxicos, que son emitidos a la atmósfera durante el proceso [29-31]. Existen otros tratamientos químicos tales como oxidación térmica, cloración, uso de permanganato de potasio, etc.), que también se utilizan frecuentemente [2].

La mayoría de los métodos convencionales mencionados no son eficientes para compuestos recalcitrantes o para metales tóxicos, requieren largos períodos de tiempo, son costosos, necesitan equipamiento especial o utilizan gran cantidad de insumos químicos y originan residuos que luego deben disponerse o tratarse. Existe, además, una necesidad creciente de explorar nuevas tecnologías capaces de remover contaminantes metálicos a nivel de trazas y evitar o minimizar su acumulación [32]. Los tratamientos biológicos y químicos convencionales resultan inadecuados, además, en ciertas ocasiones, para alcanzar el grado de pureza requerido de acuerdo al uso final que tenga el efluente después del tratamiento. Tal es el caso de contaminantes no biodegradables (en especial metales pesados), que suelen encontrarse en los cuerpos de agua y son capaces de persistir en el ambiente durante largos períodos de tiempo [33].

Los procesos catalíticos que utilizan luz para la oxidación/reducción tanto de contaminantes orgánicos como inorgánicos han sido ampliamente estudiados para su uso en la remediación de aguas [34-41]. Entre estas técnicas se destacan las Tecnologías Avanzadas de Oxidación, las cuales presentan numerosas ventajas por su simplicidad y eficiencia.

1.1.3. Tecnologías Avanzadas de Oxidación (TAOs)

Los estudios básicos y aplicados de las llamadas Tecnologías o Procesos Avanzados de Oxidación (TAOs, PAOs) han crecido mucho en las últimas décadas, aunque todavía no han sido implementados a gran escala, sobre todo en los países de economías emergentes como los de América Latina. En estos países, la aplicación de métodos de tratamiento de bajo costo es de suma urgencia, debido a la lamentable situación actual de los cuerpos de agua.

La mayoría de las TAOs puede aplicarse a la remediación y destoxificación de aguas especiales, generalmente a pequeña o mediana escala. Los métodos pueden usarse solos o combinados entre ellos [42,43] o con métodos convencionales, aumentando notablemente la eficiencia final [44,45], y pueden ser aplicados también a contaminantes presentes en aire y suelos. Permiten incluso la desinfección por inactivación y destrucción de bacterias y virus, mostrando mejor eficiencia que los tratamientos convencionales [46]. Las TAOs [47-51] se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura

química de los contaminantes. El concepto fue inicialmente establecido por Glaze y colaboradores [48,52,53] quienes definieron las TAOs como procesos que involucran la generación y uso de especies transitorias poderosas, principalmente el radical hidroxilo ($HO^{\bullet}$). Este radical puede ser generado por medios fotoquímicos (incluida la luz solar) o por otras formas de energía, y posee baja selectividad por lo que es altamente efectivo en la oxidación de materia orgánica. Algunas TAOs, como la fotocatálisis heterogénea (FH), la radiólisis y otras, posibilitan reacciones químicas reductoras que permiten realizar transformaciones en ciertos contaminantes no susceptibles de ser oxidados, como iones metálicos o compuestos halogenados.

La Tabla 1.1 muestra un listado de las TAOs, clasificadas en procesos no fotoquímicos y procesos fotoquímicos.

Tabla 1.1. Tecnologías Avanzadas de Oxidación. Adaptado de la referencia [54].

Procesos no fotoquímicos	***Procesos fotoquímicos***
Ozonización en medio alcalino (O_3/OH^-)	Oxidación en agua sub y supercrítica
Ozonización con H_2O_2 (O_3/H_2O_2)	Transformación fotoquímica
Procesos Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2) y relacionados	Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV)
Oxidación electroquímica	UV/H_2O_2
Radiólisis y tratamiento con haces de electrones	UV/O_3
Plasma no térmico	Foto-Fenton y relacionadas
Descarga electrohidráulica - Ultrasonido	Fotocatálisis Heterogénea

Las TAOs presentan numerosas ventajas sobre los métodos usuales:

- Cambian de fase al contaminante y además lo transforman químicamente.
- Generalmente se consigue la mineralización total del contaminante orgánico.
- Reducen la concentración de compuestos residuales formados en pretratamientos.
- No suelen generar residuos que luego requieran un proceso de tratamiento y/o disposición.
- Son muy útiles para contaminantes refractarios que resisten otros tipos de tratamiento.
- Sirven para eliminar contaminantes presentes en muy baja concentración (ppb).
- Mejoran las propiedades organolépticas del agua tratada.
- En muchos casos, consumen menos energía que otros métodos.
- Eliminan efectos sobre la salud de desinfectantes y oxidantes residuales como el cloro.

Las TAOs son especialmente útiles como pretratamiento antes de un tratamiento biológico para eliminar contaminantes resistentes a la biodegradación o como proceso de postratamiento para efectuar un pulido de las aguas antes de la descarga a los cuerpos receptores [55,56].

Los procesos no fotoquímicos no serán de particular interés en esta Tesis, ya que el trabajo está centrado en procesos que involucran la utilización de luz.

1.2. Fotocatálisis Heterogénea

1.2.1. Principios básicos

En la FH, se irradia un semiconductor suspendido en agua con luz de energía igual o mayor que su ancho de banda (E_g, *bandgap*, en inglés). El más usado es el dióxido de titanio (TiO_2), aunque han sido también ensayados otros compuestos como ZnO, CeO_2, SnO_2, WO_3 y CdS [57,58]. Para el TiO_2 en su forma anatasa, el E_g es de 3,2 eV y la irradiación lleva a la formación de un hueco cargado positivamente en la banda de valencia (h_{BV}^+) y un electrón en la banda de conducción (e_{BC}^-) (ecuación (1.1)). Estas especies pueden recombinarse rápidamente (ecuación (1.2)) o migrar a la superficie donde pueden reaccionar con especies donoras (D) o aceptoras (A) presentes en el medio acuoso, generando especialmente radicales $HO^\bullet$ (ecuaciones (1.3) – (1.11) y Figura 1.1).

$$TiO_2 + h\nu\ (UV\text{-}A,B,C) \rightarrow e_{BC}^- + h_{BV}^+ \quad (1.1)$$

$$e_{BC}^- + h_{BV}^+ \rightarrow \text{recombinación} \quad (1.2)$$

Reacciones oxidativas

$$h_{BV}^+ + D_{ads} \rightarrow D_{ads}^{\bullet+} \qquad D\text{: donor } (MO, M^{n+}) \quad (1.3)$$

$$h_{BV}^+ + \text{compuestos orgánicos (D)} \rightarrow \text{intermediarios} \rightarrow CO_2 + H_2O \quad (1.4)$$

$$h_{BV}^+ + HO^- (H_2O) \rightarrow HO^\bullet (+ H^+) \quad (1.5)$$

$$HO^\bullet + D_{ads} \rightarrow D_{ox} \quad (1.6)$$

Reacciones reductivas

$$e_{BC}^- + A \rightarrow A^{\bullet-} \qquad A\text{: aceptor } (O_2, M^{n+}) \quad (1.7)$$

$$e_{BC}^- + O_2 \rightarrow O_2^{\bullet-} \quad (1.8)$$

$$2\ O_2^{\bullet-} + 2\ H_2O \rightarrow H_2O_2 + 2\ HO^- + O_2 \quad (1.9)$$

$$e_{BC}^- + H_2O_2 \rightarrow HO^\bullet + HO^- \quad (1.10)$$

$$O_2^{\bullet-} + H_2O_2 \rightarrow HO^\bullet \quad (1.11)$$

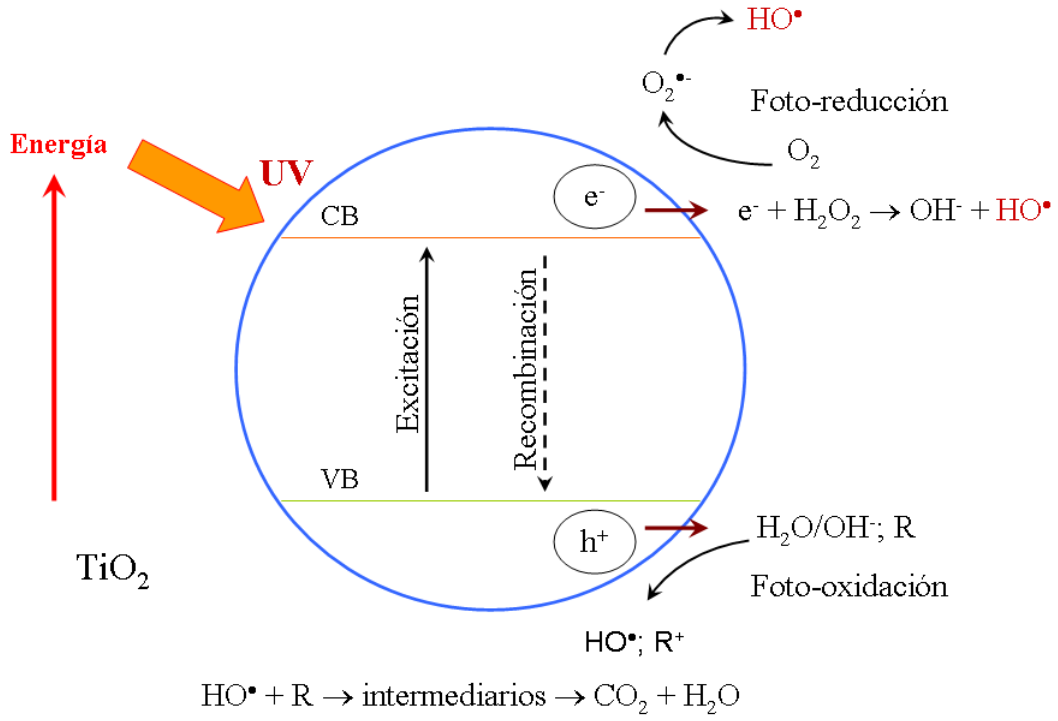


Figura 1.1. Diagrama simplificado de un proceso fotocatalítico en una partícula de TiO_2 iluminada.

En un fotocatalizador eficaz, los procesos interfaciales de transferencia que involucran al e_{BC}^- y al h_{BV}^+ deben competir eficientemente con los procesos de desactivación que implican la recombinación de los mismos. Este proceso es el factor negativo más importante que restringe el uso de la FH en el tratamiento de contaminantes, ya que reduce la probabilidad de reacción de los pares e^-/h^+ con las especies químicas en la solución, causando la pérdida de energía y disminución de la eficiencia del proceso. En ausencia de aceptores o donores de electrones adecuados, la recombinación es el paso predominante y limita la eficiencia del proceso [59].

La adición de donores o aceptores de electrones externos a la suspensión mejora notablemente la degradación fotocatalítica tanto reductiva como oxidativa debido a que: (1) evita la recombinación del par h^+/e^-, (2) aumenta la concentración de $HO^\bullet$ y la velocidad de oxidación de los compuestos intermediarios y (3) genera más radicales y otras especies reactivas que favorecen también la eliminación los compuestos [60-65]. Esto se verá más detalladamente en los Capítulos 3 y 4.

Las especies D y A pueden estar o no adsorbidas al TiO_2, pero para que pueda tener lugar la transferencia de carga deben estar muy próximos a la interfaz [66]. En la superficie

del semiconductor, los h^+ pueden oxidar directamente a especies D como ciertos contaminantes orgánicos (ecuaciones (1.3) y 1.4)) o indirectamente a través de los $HO^\bullet$ (ecuación (1.6)) formados luego del ataque del h^+ al H_2O o al HO^- adsorbidos sobre la superficie del fotocatalizador (ecuación (1.5)). Durante la oxidación por los h^+, la presencia de O_2 puede evitar la recombinación del par h^+/e^-, pero si estas reacciones no avanzan simultáneamente, puede ocurrir una acumulación de e^- en la banda de conducción, causando un aumento en la tasa de recombinación, por lo que es necesario prevenir esto para no disminuir la eficiencia de la reacción oxidativa [67,68].

Por otro lado, los e^- fotogenerados pueden reducir a especies aceptoras como metales y metaloides si éstas tienen un potencial rédox más positivo que el potencial de los e_{BC}^- (ecuación (1.7)); si la suspensión está oxigenada, pueden reducir al O_2 adsorbido sobre el fotocatalizador para formar radicales $O_2^{\bullet-}$ y $HO^\bullet$, que también atacan al contaminante (ecuaciones (1.8) – (1.11)).

Los procesos de FH oxidativa se basan en la acción de h^+ o radicales $HO^\bullet$ sobre la especie química a ser tratada. El $HO^\bullet$ posee propiedades adecuadas para oxidar virtualmente a todos los compuestos orgánicos tales como aromáticos clorados, anilina, nitrofenoles y reacciona 10^6-10^{12} veces más rápido que oxidantes alternativos como el O_3 [69]. A su vez, los intermediarios resultantes reaccionan con los radicales $HO^\bullet$ para dar CO_2 y H_2O como productos finales (ecuación (1.4)).

La recombinación del par h^+/e^- es uno de los principales inconvenientes en la aplicación de la FH con TiO_2 que causa la pérdida de energía y disminución de la eficiencia del proceso. En ausencia de aceptores o donores de electrones adecuados, la recombinación es el paso predominante y limita el rendimiento cuántico.

La FH empleando distintos catalizadores bajo irradiación UV ha demostrado ser un proceso muy eficiente y promisorio en la degradación de contaminantes orgánicos difíciles de ser tratados por métodos convencionales, produciendo sustancias menos tóxicas y/o biodegradables, tanto empleando luz UV como luz visible, incluyendo el empleo de la luz solar [70-74].

En la FH, el TiO_2 es el semiconductor más extensamente estudiado y empleado tanto para tratamiento de aguas y gases, debido a sus numerosas ventajas tales como su alta actividad, sus convenientes propiedades físicas y químicas, su bajo costo y su amplia disponibilidad y es el que se empleó en los experimentos de esta Tesis. Puede ser utilizado soportado o en suspensión como partículas o nanopartículas. La forma comercial más usada en fotocatálisis heterogénea es la provista por la firma alemana Degussa (actualmente Evonik)

bajo el nombre Degussa P-25 (P-25). El P-25 consiste en una mezcla de fases en una misma partícula, conteniendo entre 70-80% de anatasa y 30-20% de rutilo [75,76]; su área superficial es cercana a los 50 $m^2\ g^{-1}$, habiéndose reportado un tamaño de partícula entre 8 y 38 nm, aunque se han informado también valores superiores a 50 nm [75-78]. En solución acuosa, P-25 forma agregados con tamaños comprendidos entre los 100 y 700 nm de diámetro. El P-25 es uno de los fotocatalizadores comerciales con mayor actividad fotocatalítica, lo que se ha asociado a la coexistencia de las dos fases cristalinas distintas en una misma partícula, lo que favorecería la separación de los portadores de carga. Aspectos sobre otras formas cristalinas del TiO_2 particulado y sus propiedades fotocatalíticas se pueden encontrar en las referencias [60-65,79-83].

No nos extenderemos aquí sobre otros factores que influyen sobre la actividad fotocatalítica, los que se pueden encontrar en las referencias [84-100]. Sin embargo, un aspecto muy importante es el pH de la solución, que juega un papel fundamental en la adsorción y reacción fotocatalítica de los contaminantes. El punto de carga cero (pcc)[1] reportado para TiO_2 (Degussa P-25) es ~6,25 [101]. Bajo condiciones ácidas y alcalinas respectivamente, la superficie del semiconductor puede estar protonada o desprotonada como se muestra en las siguientes ecuaciones [102,103]:

$$pH < pcc \qquad TiOH + H^+ \rightarrow TiOH_2^+ \qquad (1.12)$$

$$pH > pcc \qquad TiOH + OH^- \rightarrow TiO_2^- + H_2O \qquad (1.13)$$

El pH no modifica el valor de E_g del TiO_2, pero afecta al valor del potencial del e_{BC}^- (E_{BC}), el cual disminuye aproximadamente 59 mV por unidad de pH, de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$E_{BC}\ (pH) = E_{BC}\ (pH0) - 0{,}059\ pH \qquad (1.14)$$

Al mantenerse constante el valor de E_g, resulta entonces evidente que el valor del potencial del h_{BV}^+ (E_{BV}) también se modifica en forma equivalente a E_{BC}. Por supuesto, el pH afecta también el potencial rédox de algunas hemirreacciones. Por lo tanto, la fuerza impulsora de las reacciones rédox en fase heterogénea puede variarse en algunos casos por modificación del pH [104,105].

[1] Se define como ¨punto de carga cero¨ como el valor de pH al cual un sólido no tiene carga superficial neta. Por debajo de ese pH, la partícula estará cargada positivamente y, por sobre ese valor, la carga superficial del óxido será negativa.

Los procesos fotocatalíticos oxidativos han sido ampliamente estudiados y se ha comprobado su gran eficiencia en la eliminación de numerosos compuestos, no así los procesos reductivos, en los que esta Tesis tiene particular interés.

Por otra parte, las suspensiones coloidales de TiO_2 nanoparticulado son transparentes, lo que permite seguir espectrofotométricamente la evolución de las especies en solución. Se han reportado también otras ventajas de estos materiales como el aumento del *bandgap* con la disminución del tamaño de partícula [106] y un aumento de la eficiencia del proceso fotocatalítico debido a que presentan una mayor superficie expuesta a la solución [107]. Las nanopartículas de TiO_2 empleadas fueron sintetizadas en el laboratorio como trabajo de esta tesis como se detallará en el Capítulo 4.

1.2.2. Aplicaciones de la fotocatálisis heterogénea al tratamiento de iones metálicos tóxicos

La remoción de iones metálicos tóxicos de aguas naturales o artificiales no es tecnológicamente sencilla, ya sea por la resistencia de las especies al tratamiento, la necesidad de alcanzar valores muy bajos en la remoción y por su elevado costo. La transformación de metales es una de las aplicaciones más útiles de la FH, en vista de los aspectos económicos y ambientales involucrados [108-111]. Los iones metálicos pueden ser convertidos a su forma metálica, y depositados sobre la superficie del semiconductor, o ser reducidos u oxidados a especies menos solubles o de menor toxicidad. Al final del proceso, la especie metálica puede ser extraída y/ o recuperada de la suspensión por procedimientos mecánicos y químicos simples como filtración, centrifugación o disolución en mezclas ácidas.

En la remoción fotocatalítica de iones metálicos se pueden proponer cuatro mecanismos diferentes: (a) la reducción directa por los e_{BC}^-, (b) la reducción indirecta por intermediarios formados por la oxidación de donores de electrones por los h^+ o $HO^\bullet$, (c) la remoción oxidativa por los h^+ o (d) por los $HO^\bullet$ (Figura 1.2).

A pH 0, E_{BC} y E_{BV} del P-25 se encuentran respectivamente a -0,3 y +2,9 V vs. ENH[2], y estas posiciones definen el rango de las ecuaciones anódicas y catódicas termodinámicamente permitidas. La diferencia de energía entre los niveles del semiconductor determina qué reacciones pueden suceder de acuerdo a los potenciales rédox de las especies presentes cerca de la superficie [54,112]. En la literatura existen numerosas referencias a la

[2] Todos los potenciales indicados en esta Tesis son valores estándar vs. ENH, excepto que se indique.

remoción fotocatalítica del Cr, Hg, Ag, Pt, Pd, Au, Cu y U, que siguen el mecanismo de reducción directa o indirecta [108,111]. También se encuentra detallada la remoción oxidativa de metales como el Ni, Pb, Mn y Cd [113]. Algunas publicaciones describen, también, ejemplos de aplicación en aguas reales, incluyendo el tratamiento de mezclas [111]. Se encontró, en general, que la masa y naturaleza del catalizador y la presencia o no de O_2 disuelto afectan notablemente la velocidad de transformación de los iones metálicos en agua [114].

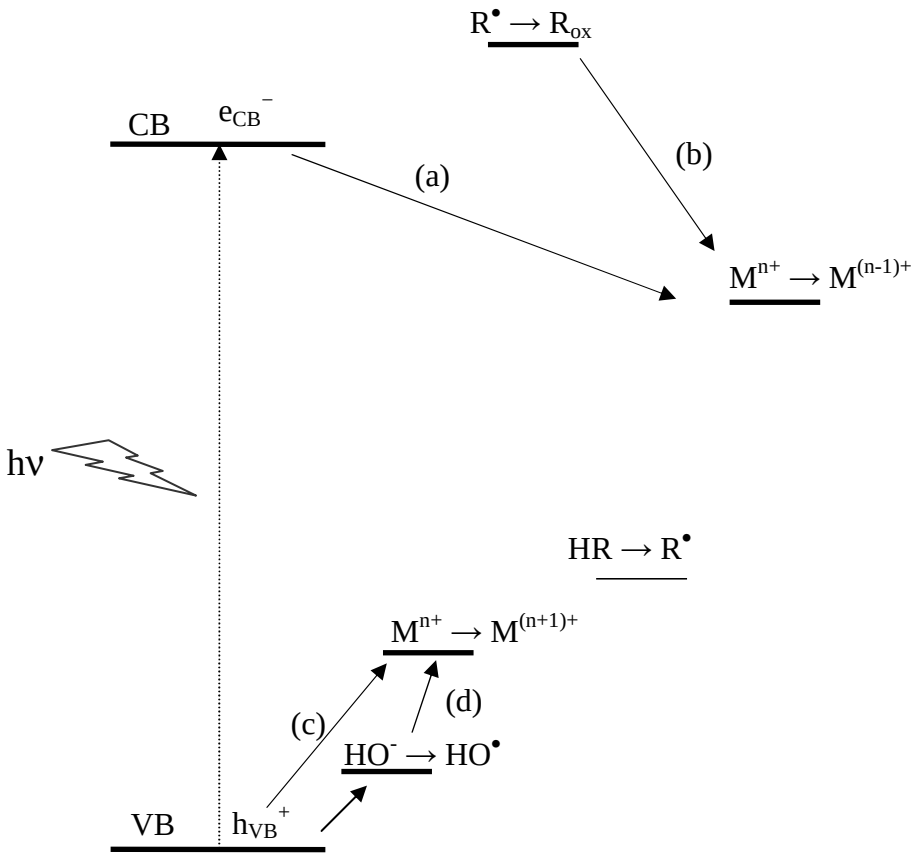


Figura. 1.2. Diagrama esquemático de la transformación fotocatalítica heterogénea de iones metálicos sobre TiO_2 y los tres mecanismos posibles: (a) reducción directa, (b) reducción indirecta y (c) oxidación por h^+ o por $HO^\bullet$. El diagrama de niveles de energía es meramente cualitativo.

La posibilidad de la reacción depende de los potenciales rédox relativos de los pares de los iones metálicos respecto de la BC y la BV. Esto se esquematiza en la Figura 1.3.

Los metales mencionados pueden separarse en dos grupos según su reactividad con respecto al TiO_2: aquéllos como Cu^{2+}, Ag^+, Hg^{2+}, Cr^{6+} y Au^{3+}, que presentan una fuerte tendencia para la reducción fotocatalítica, y otros como Mn^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Tl^+, Ni^{2+} y Pb^{2+}, cuya tendencia a aceptar electrones fotogenerados a partir del catalizador es nula o muy baja.

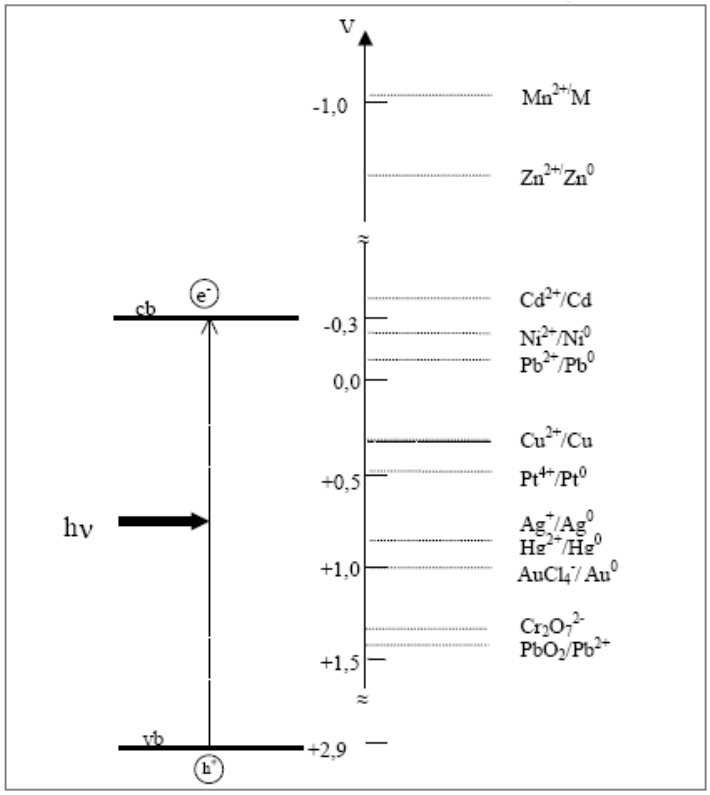


Figura 1.3. Posiciones de los potenciales rédox vs. ENH de los diferentes pares metálicos (1 M) con relación a los niveles de energía de las bandas de conducción y valencia del TiO_2 P-25 a pH 0.

En el esquema se muestran reacciones multielectrónicas para el pasaje de una forma a otra. Sin embargo, en las condiciones ordinarias de trabajo de una FH es decir, bajo irradiación no intensa, las reacciones fotocatalíticas proceden por procesos monoelectrónicos [111], y las reacciones multielectrónicas son raras teniendo en cuenta la frecuencia de la absorción de fotones. En el caso de la reducción de Cr(VI) a Cr(III), la ocurrencia de reacciones monoelectrónicas se confirmó por la detección de Cr(V) por resonancia paramagnética electrónica (RPE) como intermediario de reacción [115].

La presencia de especies atrapadoras de huecos, tales como ácidos oligocarboxílicos o alcoholes como ácido fórmico y 2-propanol, aumenta notablemente la eficiencia del proceso fotocatalítico en el caso de la remoción de metales y otras especies. Esto se debe a que la presencia de donores orgánicos evita la recombinación del par hueco/electrón al reaccionar mucho más eficientemente que el agua con los h_{VB}^+ (reacción 1.5, proceso muy lento) o al reaccionar con $HO^\bullet$ y, además, se forman radicales reductores muy poderosos que favorecen las reacciones anódicas (ecuaciones (1.15) y (1.16)).

$$RR´CHOH + h_{VB}^+ \{HO^\bullet\} \rightarrow RR´^\bullet COH + H^+ \{H_2O\} \qquad (1.15)$$

$$RCOOH + h_{VB}^{+} \{HO^{\bullet}\} \rightarrow RCOO^{\bullet} + H^{+} \{H_2O\} \quad (1.16)$$

En particular, se ha estudiado la fotocatálisis heterogénea con TiO_2 en suspensión acuosa del ácido fórmico y su anión [116]. Se sabe que estas especies reaccionan muy rápidamente en solución acuosa con $HO^{\bullet}$ (en ausencia de TiO_2) con velocidades de reacción en el rango $1{,}0 \times 10^8$ - $3{,}2 \times 10^9$ M^{-1} s^{-1} [117] y es posible que la velocidad de reacción sea similar en el sistema heterogéneo, de acuerdo a lo indicado por Dey y col. [116].

$$HCOOH/HCOO^{-} + (h^{+})\ HO^{\bullet} \rightarrow {}^{\bullet}COOH/{}^{\bullet}COO^{-} + H_2O \quad (1.15)$$

La posterior oxidación de los radicales formados en la ecuación (1.15) genera CO_2. La presencia de altas concentraciones de $HCOOH/HCOO^{-}$ hace al sistema extremadamente reductor por la rápida desactivación de los $h^{+}/HO^{\bullet}$, lo que luego permite a los e^{-} reaccionar con solutos presentes en el sistema (es decir, inhibe la recombinación). El $HCOO^{-}$ tiene una velocidad de reacción baja y no reacciona significativamente con los e^{-}. Por otra parte, los radicales ${}^{\bullet}COOH/{}^{\bullet}COO^{-}$ formados son altamente reductores (E^0 ${}^{\bullet}COOH/COO$, H^{+} = -1,9 V) y también contribuyen fuertemente a la reacción reductiva [118].

El 2-propanol presenta un máximo de absorción a 260 nm y por lo tanto solamente puede ser excitado con luz de longitud de onda corta. Por otra parte, a partir de la reacción con los huecos o los radicales $HO^{\bullet}$ se forma un radical reductor por abstracción de H (la constante de velocidad de velocidad con el 2-PrOH es $1{,}9 \times 10^9$ M^{-1} s^{-1} [117]), con un alto potencial negativo de reducción ($E^0 = (CH_3)_2CO/(CH_3)_2{}^{\bullet}COH$ = -1,62 V [118], que favorece las reacciones de reducción en la suspensión.

$$(CH_3)_2CHOH + h_{VB}^{+} \{HO^{\bullet}\} \rightarrow (CH_3)_2{}^{\bullet}COH + H^{+} \{H_2O\} \quad (1.16)$$

$$(CH_3)_2{}^{\bullet}COH \rightarrow (CH_3)_2CO + e_{CB}^{-} + H^{+} \quad (1.17)$$

1.3. Uranio

1.3.1. Introducción al uranio: formas químicas y fuentes

El uranio natural es una mezcla de tres isótopos ^{238}U (99.276%), ^{235}U (0.718%) y ^{234}U (0.004%) y fue descubierto por el químico Martin Heinrich Klaproth en Berlín en 1789 en una muestra de pechblenda (UO_2). El uranio se presenta en varios estados de oxidación (+3, +4,

+5 y +6). En la Figura 1.4 se muestran los potenciales de reducción estándar para los distintos estados de oxidación que puede presentar el uranio.

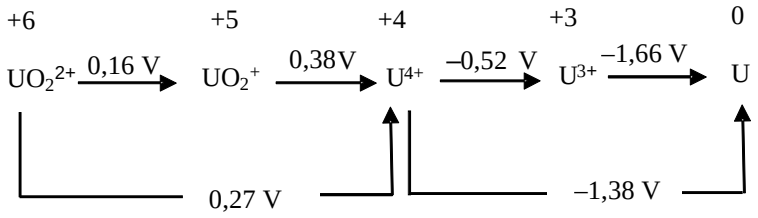


Figura 1.4. Diagrama de Latimer. Potenciales para las distintas especies de uranio vs. NHE [119].

El uranio elemental es un metal pesado, dúctil, débilmente radiactivo, muy electropositivo, levemente paramagnético y que muestra baja conductividad eléctrica. Como otros elementos radioactivos, tiene tiempos de vida media muy largos, por lo que está ampliamente distribuido y es posible encontrarlo en pequeñas cantidades en casi cualquier suelo, cuerpo de agua o roca, pero existen pocos depósitos explotables. 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 g cm^{-3} y es 65% mayor que la del plomo [120].

Los óxidos de uranio son fuentes de uranio y existen distintas formas con relación al estado de oxidación del uranio en ellos. La uraninita (mayoritariamente dióxido de uranio, UO_2) tiene numerosas ventajas como combustible nuclear, posee un alto punto de fusión (2828 ± 20) °C, resistencia a la corrosión y estabilidad radiativa. Las características físico-químicas como la densidad, el área superficial, la estructura del poro, tamaño del cristal, proporción de O/U, etc., dependen principalmente del modo de preparación [121]. En condiciones óxicas, el UO_2 es muy inestable, y se oxida rápidamente en aire, por esta razón es difícil de preparar y almacenar. La tasa de oxidación del UO_2 puro es muy dependiente del tamaño de partícula [122] y también de la presión atmosférica y la temperatura [123]. Entre los productos de oxidación se encuentran los óxidos mixtos de U(IV) y (U(VI): U_4O_9, U_3O_7, U_3O_8 y óxidos intermedios, del tipo UO_{2+x}, donde x toma un valor entre 0 y 0,25 (Tabla 1.3); incluso puede llegar a formarse UO_3 (un óxido de uranio (VI)) [122]. Todos los óxidos mencionados pueden ser caracterizados, determinados y diferenciados por espectroscopia infrarroja (IR), por espectrofotometría fotoelectrónica de rayos X (XPS) o espectroscopia RAMAN [122,124,125] (Tabla 1.3).

Tabla 1.2. Datos de los óxidos de uranio para el rango de composición $UO_{2,00} \rightarrow UO_{2,67}$. Extraído de la referencia [122].

Fase	O/U	Forma
UO_2	2,00	Cúbica
α-U_4O_9	2,25	Cúbica
β-U_4O_9	2,25	Romboide
γ-U_4O_9	2,25	-
$U_{16}O_{37}$	2,31	Tetragonal
α-U_3O_7	2,30	Tetragonal
β-U_3O_7	2,34	Tetragonal
γ-U_3O_7	2,31	Tetragonal
U_8O_{19}	2,39	Monoclínica
α-U_2O_5	2,50	Hexagonal
β-U_2O_5	2,50	Hexagonal
α-U_2O_5	2,50	Monoclínica
U_8O_{21}	2,62	Ortogonal
α-U_3O_8	2,67	Ortogonal
β-U_3O_8	2,67	Ortogonal

Tanto el U_3O_8 como el UO_2, tienen baja solubilidad en agua bajo condiciones reductoras, siendo relativamente estables en un amplio rango de condiciones ambientales [126]. El UO_2 bajo condiciones oxidantes se disuelve para dar UO_2^{2+}. El O_2 reacciona con el U(IV) superficial del óxido para dar U(VI), provocando la formación de una capa oxidada en la superficie del óxido. La solubilidad de los óxidos de uranio (VI) es mucho más elevada que la de los de uranio (IV), la presencia de fases oxidadas en la superficie del óxido debería conllevar a un aumento en la velocidad de disolución [127]. El pH también influye en el mecanismo de disolución de los óxidos de uranio. Así, a un pH suficientemente ácido, la formación de complejos entre el U(VI) y los protones induce la disolución de la capa oxidada, produciéndose un aumento de la velocidad de disolución al disminuir el pH, mientras que, a pH básicos, la disolución de la capa oxidada estará promovida por los hidróxidos o los carbonatos presentes en el sistema [128].

Los óxidos U_3O_8 y UO_2 son mucho más estables que el uranio metálico en condiciones ambientales ya que éste está sujeto a una oxidación superficial para dar UO_2 y, eventualmente, UO_2^{2+}, como muestran las ecuaciones (1.18)-(1.22) [129].

$$U(s) + O_2(g) \rightarrow UO_2(s) \qquad (1.18)$$

$$U(s) + 2\ H_2O \leftrightarrows UO_2(s) + 3\ H_2(g) \quad (1.19)$$

$$UO_2(s) + ½\ O_2(g) + 2\ H_2O \leftrightarrow UO_3{\cdot}2H_2O(s) \quad (1.20)$$

$$UO_3{\cdot}2H_2O(s) + 2\ H^+ \leftrightarrows UO_2^{2+}(ac) + 2\ H_2O \quad (1.21)$$

$$UO_2(s) + 2\ H^+ + ½\ O_2(g) \leftrightarrows UO_2^{2+}(ac) + H_2O \quad (1.22)$$

1.3.3. Estados de oxidación del uranio en agua

La Figura 1.5 muestra el diagrama de Pourbaix, donde se pueden visualizar las diferentes especies del uranio en función del pH y el potencial eléctrico. Como puede verse, por debajo de pH 5 y en condiciones oxidantes, el uranio estará presente principalmente como UO_2^{2+}; 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.

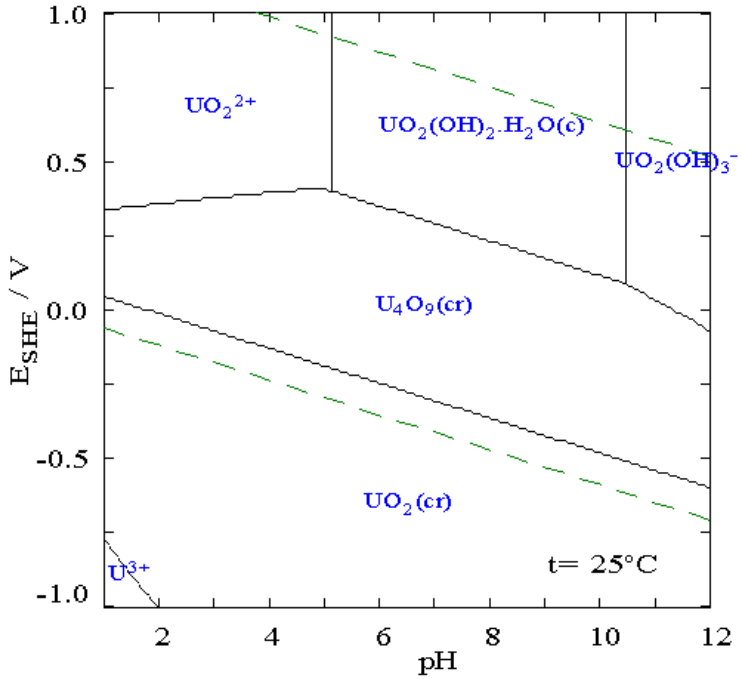


Figura 1.5. Diagrama de Pourbaix del uranio. Extraído de la referencia [130].

1.3.3.1. Uranio hexavalente

El uranio hexavalente es el estado de oxidación con el que se forman las especies químicas más importantes del uranio. El alto valor de la relación carga/radio para este estado de oxidación justifica que no exista el catión U^{6+} libre; por lo tanto, se lo encuentra en la naturaleza principalmente como ion uranilo, UO_2^{2+}. Por su alta estabilidad, 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

UO_2^{2+} forma 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 [131-133].

Todas estas posibilidades de complejación convierten al uranio en un elemento relativamente móvil, capaz de transportarse y estar biodisponible. Por ello, para inmovilizarlo y removerlo, el uranio (VI) debe ser reducido y precipitado como U(IV), lo cual es posible sólo bajo condiciones anaeróbicas.

El UO_2^{2+} como ion libre tiene un rango de estabilidad limitado; es la especie más estable a pH 2,5. La hidrólisis de UO_2^{2+} comienza alrededor de pH 3. En todos los medios que han sido estudiados (NaCl, $NaClO_4$, KNO_3), $UO_2(OH)^+$ es la primera especie que se produce, y el dímero $(UO_2)_2(OH)_2^{2+}$ se vuelve rápidamente el principal producto de hidrólisis. Existe evidencia de la presencia de $(UO_2)_3(OH)_4^{2+}$ sólo en soluciones de NaCl. Por otra parte, la fase sólida termodinámicamente estable de uranio (VI) es $UO_3.2H_2O$ [126].

La Figura 1.6 muestra los espectros Raman para dos de las especies de uranio (VI) en solución acuosa más comúnmente encontradas. A valores de pH mayores a 3 comienzan a aparecer en el espectro los productos de la hidrólisis del UO_2^{2+} [134].

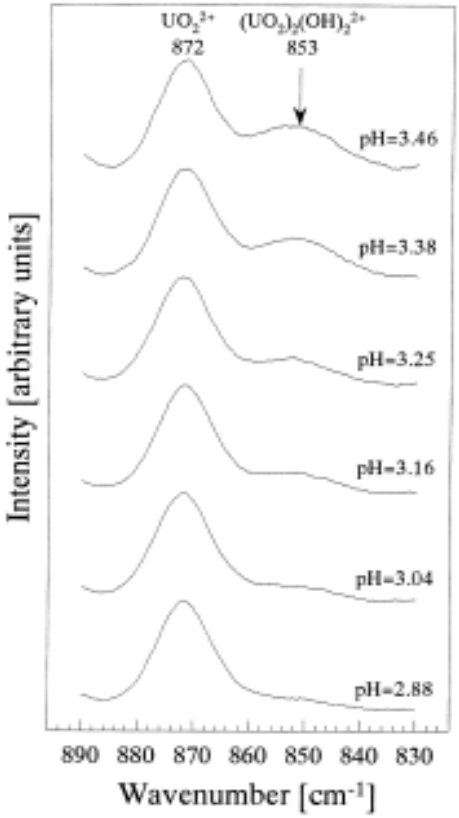


Figura 1.6. Espectro Raman de soluciones de U(VI) a distintos pH. La señal a 853 cm^{-1} corresponde a la forma hidrolizada. Extraído de la referencia [134].

El hidróxido, $UO_2(OH)_2$, se forma a un pH óptimo de 3,8 y permanece en estado coloidal hasta valores de pH cercanos a 7. Tiene carácter anfótero y, al aumentar el pH, forma uranatos y poliuranatos diversos como UO_4^{2-}, UO_7^{2-} y $U_3O_{10}^{2-}$. Existen otras formas catiónicas como $H_2U_2O_6^{2+}$, $H_3U_2O_5^{3+}$, cuya concentración puede ser importante a valores de pH cercanos a 4. La distribución de especies de U(VI) a distintos valores de pH se muestra en la Figura 1.7 [135].

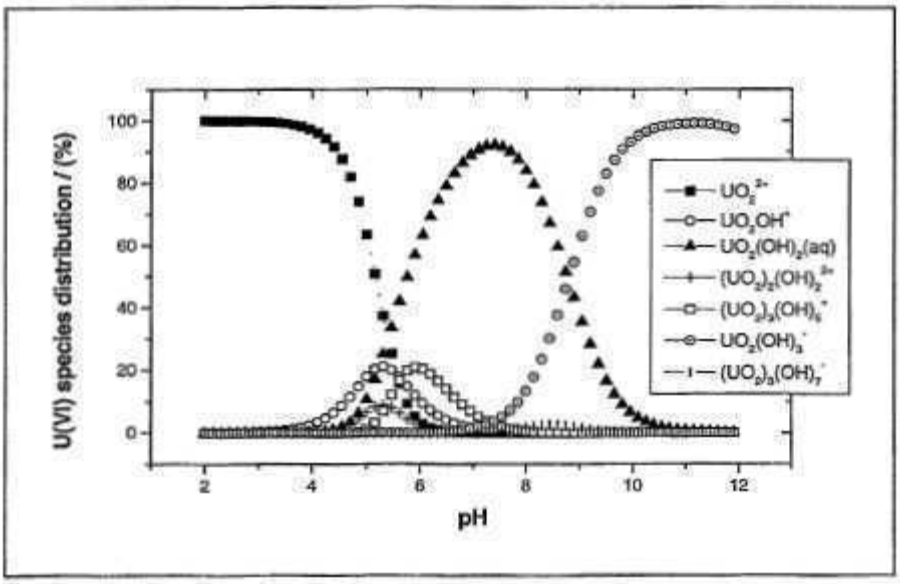


Figura 1.7. Distribución de las especies de U(VI) en solución acuosa según el pH en ausencia de CO_2. $[UO_2^{+2}] = 1 \times 10^{-5}$ M a fuerza iónica I 0,1 M $NaClO_4$. Extraído de la referencia [135].

La especiación es función de la concentración. En soluciones con concentraciones de uranio menores que 10^{-4} M, la primera especie producto de la hidrólisis es $UO_2(OH)^+$, mientras que para concentraciones de uranio mayores, la especie que predomina es dimérica $(UO_2)_2(OH)_2^{2+}$ [136]

El espectro de absorción del U(VI) ha sido ampliamente reportado [137-141]. En la Figura 1.8 se muestra el espectro reportado por Burrows y Kemp [141] preparado a partir de la sal de perclorato de uranilo. El U(VI) presenta señales débiles pero características en la región del espectro entre 300 y 500 nm. El ion uranilo presenta un máximo de absorción a 420 nm y no se distinguen bandas a longitudes de onda superiores a 500 nm [142].

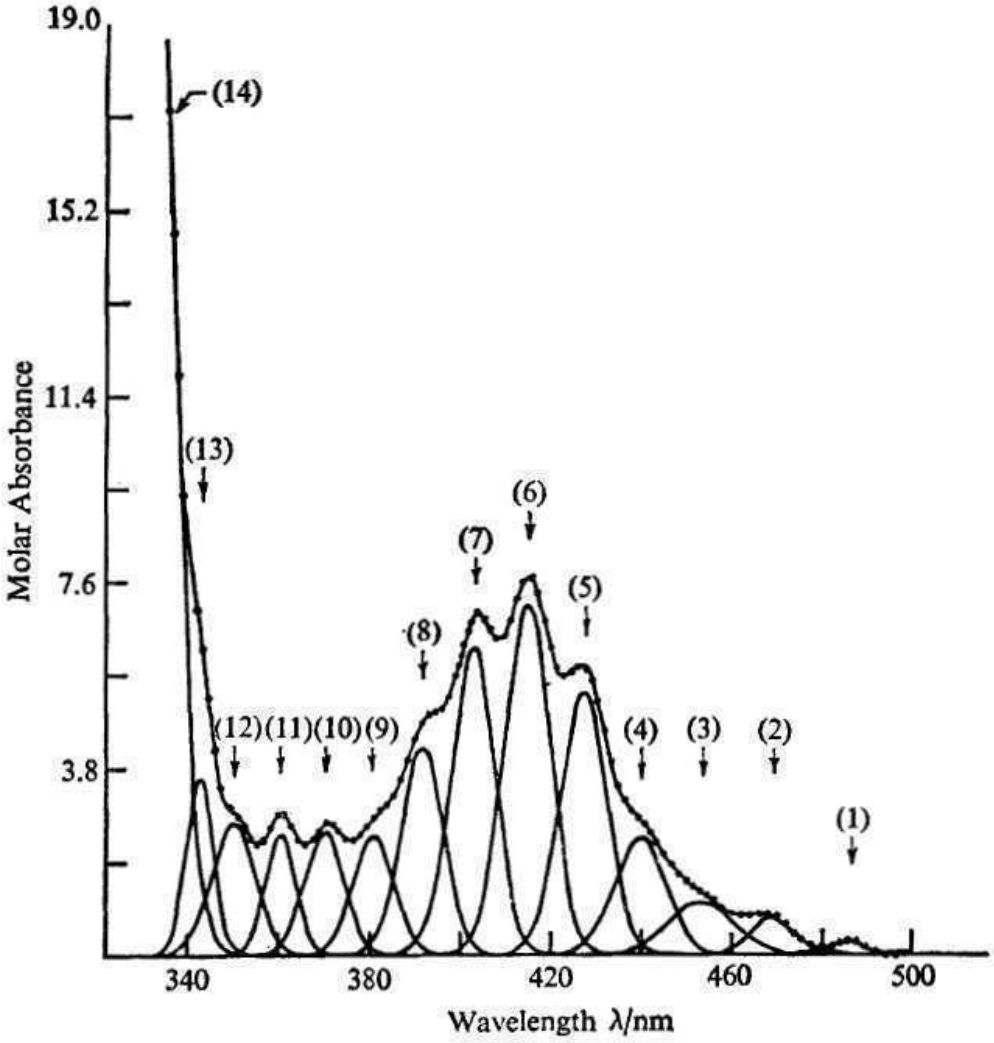


Figura 1.8. Espectro de absorción del perclorato de uranilo en solución acuosa de $HClO_4$. Los círculos llenos representan el espectro de $UO_2(ClO_4)_2$ obtenido experimentalmente (9,15 mM, $[HClO_4]$ = 1,4 mM); las líneas llenas uniendo los círculos representan el espectro calculado; las curvas observadas (componentes del espectro calculado) representan las 14 bandas de absorción del uranilo [141].

1.3.3.2. Uranio pentavalente

La literatura disponible sobre U(V) es escasa en comparación con la existente para los otros estados de oxidación, aunque la química del uranio pentavalente tiene importantes implicancias ambientales, ya que ha sido identificado como un intermediario clave en la reducción del UO_2^{2+} (altamente soluble) a compuestos de U(IV) mediada por bacterias o minerales [143,144].

Se pueden obtener soluciones estables de UO_2^+ a partir de la disolución de pentacloruro de uranio anhidro en agua [145]. El UO_2^+ también puede ser producido fotoquímicamente por irradiación con luz UV de una solución de uranio (VI) y un alcohol; el mecanismo involucra la abstracción de un átomo de H del alcohol por el estado excitado de U(VI), para formar un radical α-hidroxialquilo [146] (ver sección 1.3.6).

Las especies de U(V) más abundantes y estables son los oxo-aniones, tales como UO_2^+, UO^{3+}, UO_8^-, UO_4^{8-}, $U_2O_6^{2-}$ y, en menor medida, UO_8^{7-} y $U_2O_7^{4-}$. [147]. El U(V) tiene un rango muy limitado de estabilidad y muestra una fuerte tendencia a la dismutación a U(VI) y U(IV) (ecuación (1.23)), además de ser fácilmente oxidable a U(VI) en atmósfera de O_2 [147] (ecuaciones (1.24) y (1.25).

$$2\ UO_2^+ + 4\ H^+ \rightarrow U^{4+} + UO_2^{2+} + 2\ H_2O \qquad (1.23)$$

$$U(IV) + O_2 \rightarrow U(V) \qquad (1.24)$$

$$U(V) + O_2 \rightarrow U(VI) \qquad (1.25)$$

La dismutación del UO_2^+ es suficientemente lenta en medios acuosos en el rango de pH de 2 a 3, aunque por un período corto de tiempo, lo que dificulta caracterizarlo espectrofotométricamente [148-150]. El único complejo estable de U(V) conocido es uno con carbonato formado en solución acuosa a pH mayor a 11 [149].

Se encontró que la velocidad de dismutación disminuía con el aumento de la concentración de UO_2^{2+}, por lo que altas concentraciones iniciales de uranio (VI) pueden aumentar la estabilidad del U(V). Este efecto fue atribuido a la formación de un complejo binuclear U(VI)-U(V) ($U_2O_4^{3+}$) (ecuación (1.26)); como después mencionaremos, este complejo presenta una banda de absorción característica a 737 nm [146,151].

$$U(V) + U(VI) \leftrightarrows U(V)\text{-}U(VI) \qquad (1.26)$$

$$U(V)\text{-}U(VI) + U(V) \rightarrow U(IV) + 2U(VI) \qquad (1.27)$$

El espectro de absorción electrónica del uranio (V) es altamente dependiente de la naturaleza del medio, y se han reportado diferentes señales correspondientes a esta especie [152152]. Algunos autores indican que es difícil detectar U(V) en medios ácidos dada su rápida dismutación a U(IV) y U(VI) (ecuación 1.23) [153]. Sin embargo, el U(V) pudo ser detectado por su absorción a 626 nm en solventes no acuosos, como es el caso de los complejos de uranilo con trietil- y trimetilfosfatos disueltos en los correspondientes alquilfosfatos [154], o a 618 nm en acetona en presencia de ácido trimetilacético [152]. Las

bandas de absorción características de U(V) en ácido clorhídrico 9 M se informan a 595, 630, 670, 770 y 815 nm [152]. También se han informado señales de UO_2^+ a 738 y 940 nm en un medio acuoso con perclorato [155]. En otro trabajo, donde se obtuvo U(V) estable por el método fotoquímico en un medio acuoso de perclorato, se reportó para UO_2^+ una banda con máximo a 255 nm [146]. Esta banda coincide con la reportada por Steudtner y col. [149] quienes, además, informan picos en la región visible y del infrarrojo cercano, aproximadamente a 770, 960 y 1500 nm.

El único óxido puro de uranio pentavalente reportado es U_2O_5, preparado a partir de la descomposición térmica del UO_2Cl_2 a 900 °C y que puede ser oxidado por el aire a temperatura ambiente a U_3O_8 y U_4O_9. Las propiedades magnéticas del óxido sugieren la presencia de UO_2^+ ($UO_2^+O_{0,5}^{2-}$). Otros óxidos mixtos con algún contenido de U(V) son el U_3O_8, U_5O_{13} y U_4O_9 [147].

1.3.3.3. Uranio tetravalente

El uranio tetravalente es la especie reducida más estable del uranio y forma hidróxidos, fluoruros hidratados y fosfatos de baja solubilidad [120]; por lo que reducir el U(VI) a U(IV) puede considerarse una estrategia de descontaminación [156]. De todas maneras, las especies de uranio reducidas se oxidan rápidamente a U(VI) en presencia de O_2 y la oxidación del U(IV) acuoso en presencia de diferentes agentes oxidantes se describe en numerosos trabajos. En la mayoría de los casos, se ha observado que el aumento en la acidez del medio decrece la velocidad de oxidación, lo cual puede ser explicado por la hidrólisis parcial del uranio tetravalente según las ecuaciones (1.28) – (1.30) [156,157]:

$$U^{4+} + 2\ H_2O \leftrightarrows UOH^{3+} + H^+ \quad (1.28)$$

$$UOH^{3+} + O_2 \leftrightarrows U(O_2)OH^{3+} \quad (1.29)$$

$$U(O_2)OH^{3+} + UOH^{3+} \leftrightarrows 2\ UO_2^{2+} + 2\ H^+ \quad (1.30)$$

La hidrólisis de U^{4+} comienza a valores de pH menores que 1 y, con el aumento del mismo, aparecen distintas especies, desde UOH^{3+} hasta $U(OH)_4$ (precipita a pH próximo a 5), que en medios muy alcalinos se disuelve a $U(OH)_5^-$ [126]. El ion uranilo cataliza la reacción de oxidación, ya que la velocidad de reacción es mayor si la oxidación ocurre en una mezcla que contiene la sal de uranilo. En contraste con esto, en un medio con perclorato, el ion uranilo formado inhibe la reacción. La velocidad de la reacción de oxidación es inversamente proporcional a la concentración del ácido [157].

La Figura 1.9 muestra el espectro del U(IV) tomado de la referencia [158], donde se observa picos característicos de este estado de oxidación entre 350 y 1100 nm, con máximos a 430, 500, 550, 650, 850 y 1090 nm. Estas señales coinciden con las reportadas en otros trabajos [155]. El uranio (IV) absorbe débilmente a 420 nm [159], lo que lo diferencia del U(VI) en solución acuosa.

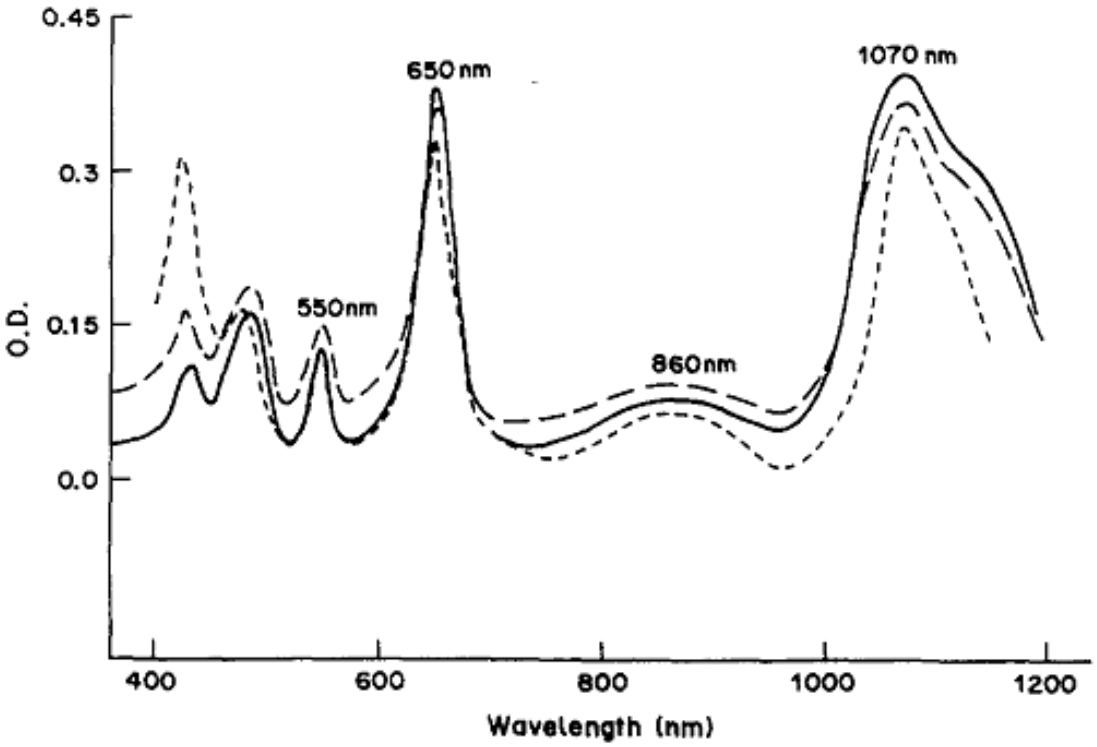


Figura 1.9. Espectro del U(IV) preparado a partir de una solución de sulfato de uranilo 5 × 10^{-3} M en una solución 0,4 M H_2SO_4 controlado por (- - -) electrólisis, (----) reducción con zinc y (·····) radiólisis. Extraído de la referencia [158]

La especie de U(IV) sólida termodinámicamente estable es UO_2. De los óxidos de uranio (IV) se ya hablado en la sección 1.3.1.

1.3.3.4. Uranio trivalente

El catión de U^{3+} (hipouranoso) es de color rosa púrpura y es muy reductor. Hay evidencias de que puede reducir al I_2 y al Br_2 [160]. Es muy inestable en solución acuosa ya que reduce al H_2O con consecuente formación de U^{4+} y H_2; también lentamente reduce al ClO_4^- [161]. Sólo tiene existencia en medios ácidos y, a valores de pH próximos a 6, dismuta en $U(OH)_4$ y U(0), oxidándose luego fácilmente a U^{6+} o a U^{4+}, respectivamente. En presencia de aire, la oxidación de +3 a +4 es muy rápida [126].

El espectro del U(III) en solución, tomado de la referencia [161], se muestra en la Figura 1.10. Allí pueden verse las numerosas señales características en la región del espectro entre los 200 y los 1400 nm, en concordancia con lo informado en la referencia [162]. Se ha reportado también que el medio no afecta significativamente la forma del espectro [161].

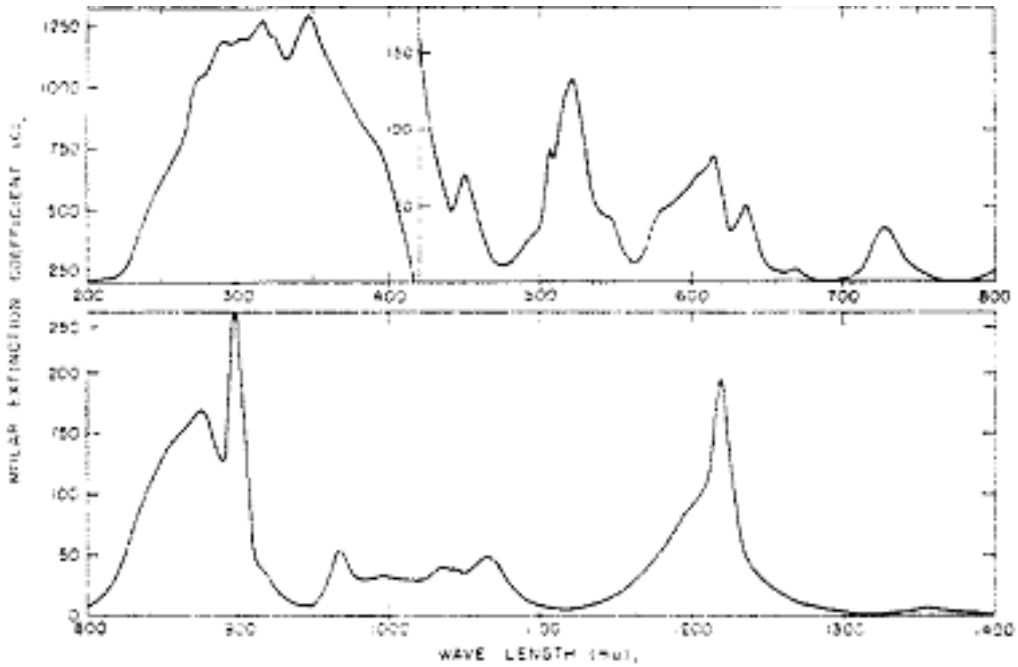


Figura 1.10. Espectro de absorción de U(III) en 1 M de $DClO_4$. Extraído de la referencia [161][3].

La única especie insoluble conocida con ese grado de oxidación que se conoce es un hidróxido $U(OH)_3$ de color pardo (hidróxido hipouranoso), que aparece a pH alcalino.

1.3.2. Aplicaciones y aspectos tóxicos del uranio

En la actualidad, el uso principal del uranio está asociado a la industria nuclear donde el dióxido de uranio (UO_2) se emplea en reactores nucleares como combustible para producir energía, pero anteriormente, los óxidos de uranio, tenían poca importancia comercial, y sólo se usaban en pocas cantidades para colorear vidrios y cerámicas. Comparativamente, un kg de uranio puede producir 20×10^{12} julios de energía, equivalente a 1500 toneladas de carbón. La mayor notoriedad del uranio se debe, seguramente, a su uso en las armas nucleares, una de las pocas fuentes de contaminación atmosférica de uranio [163].

[3] La figura fue extraída de un trabajo muy antiguo y, si bien no es del todo nítida, fue, de todas maneras, incorporada a esta tesis dado su valor, ya que muestra claramente la forma del espectro y las señales correspondientes a U^{3+}.

Entre las fuentes principales de contaminación por uranio aparecen la lixiviación de depósitos mineros, residuos de colas de molienda, emisiones de la industria nuclear, de la combustión de carbón u otros combustibles y fertilizantes. Su baja radioactividad permite la existencia de esta concentración ínfima sin peligros para el ambiente ni la población humana en el sentido radiológico. El impacto ambiental y el riesgo a la salud relacionados a las colas de molienda pueden ocurrir por dos procesos principales: el primero es la contaminación superficial de aguas y suelos por erosión y dispersión eólica del material radiactivo y contaminación atmosférica por emisión del radón. El otro proceso es la contaminación de aguas subterráneas debido al arrastre y a las pérdidas de metales peligrosos y radiactivos, como Cd, Cu, Pb y, por supuesto, U. La movilidad del uranio en suelos y su transporte vertical hacia aguas subterráneas depende principalmente de las propiedades del suelo (pH, potencial rédox, composición, porosidad, tamaño de partícula y cantidad de agua disponible). La retención del uranio en el suelo es el resultado de varios procesos como adsorción, quimisorción, intercambio iónico o la combinación de ellos. La velocidad de adsorción es mayor si es alto el contenido de arcilla y hierro en el suelo. Por eso, normalmente el uranio no llega a alcanzar las aguas subterráneas [120].

El uranio está ampliamente distribuido en la corteza terrestre y su concentración promedio en ella es de 2 mg kg^{-1}. Los niveles naturales registrados en plantas y animales son típicamente más bajos y se encuentran en el rango de 0,01 - 0,042 mg kg^{-1}, aunque es posible encontrar concentraciones mayores en algunos animales debido a su acumulación por exposición prolongada [164]. Los niveles de uranio natural en aguas de bebida en Argentina fueron reportados en el rango entre 0,03 – 50 µg L^{-1} [165]. Los niveles promedio en agua destinada a consumo humano reportados por la Organización Mundial de la Salud (OMS) [166,167] son generalmente menores a 1 µg L^{-1}, aunque se han encontrado concentraciones superiores a 700 µg L^{-1}. Según la Agencia de Protección Ambiental de US (USEPA), el límite permisible de uranio en agua de bebida es 30 µg L^{-1} [168], aunque la OMS lo ha regulado a sólo 15 µg L^{-1} [166,167].

Existen, también, normativas nacionales que regulan las concentraciones máximas permitidas de las especies químicas en agua. En nuestro país, el decreto nacional 831/93, reglamentario de la Ley 24.051 de residuos peligrosos indica los siguientes valores tolerados de U en agua para distintos usos, los valores se muestran en la Tabla 1.4:

Tabla 1.3. Valores permitidos de uranio en solución para aguas con distintos usos.

Uso del agua	Valor máximo permitido
Consumo humano	10 µg L^{-1}

Actividades agropecuarias, agua de riego	10 μg L^{-1}
Actividades agropecuarias, agua bebida ganado	200 μg L^{-1}
Protección de la vida acuática, agua dulce superficial	20 μg L^{-1}
Protección de la vida acuática, agua salada superficial	500 μg L^{-1}

La población general puede estar expuesta a bajos niveles de uranio por inhalación o a través de la dieta o del consumo de agua contaminada [169]. En humanos, alrededor del 25% del uranio ingerido se acumula en los huesos, aproximadamente el 60% es excretado en la orina y el porcentaje remanente o queda unido a proteínas del plasma o se solubiliza con el riesgo potencial de causar daño renal [164].

El uranio natural tiene baja radioactividad, y no tiene efectos adversos a menos de que se incorpore al 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. El complejo uranio-bicarbonato es de particular importancia, dado que facilita el transporte de uranio desde los lugares de contaminación hasta tejidos y órganos, dirigiéndose principalmente hacia el hígado y el bazo antes de su redistribución a los sistemas renal y esquelético. El 60% del uranio administrado por vía intravenosa es excretado por la orina en 3 días, siendo la fase mineral del hueso el lugar principal de retención. Cada uno de los iones uranilo se une a dos iones fosfato en la superficie de los cristales óseos, liberando simultáneamente dos iones de calcio. Su elevada toxicidad ocasiona nefritis y cáncer de huesos. El daño renal es el síntoma más común, siendo los compuestos más solubles de uranio de U(VI) los que más daño hacen por ser los más fácilmente absorbidos. También se observan efectos tóxicos en hígado, en el sistema nervioso central, y en sangre. Se han reportado efectos en la reproducción y en el desarrollo embrionario [169,170]. En el caso de partículas inhaladas y exposición crónica al uranio, el riesgo de cáncer aumenta ligeramente por la capacidad de emisión de partículas alfa, pero principalmente por los subproductos radioactivos producidos en el decaimiento del uranio. Se ha llegado a la conclusión de que la principal causa de cáncer en la minería de uranio es el gas de ^{222}Ra. Se ha establecido un límite de inhalación de uranio de 0,05 mg m^{-3} [171] y un límite de ingestión de 0,6 μg kg^{-1} d^{-1} [172].

1.3.4. Métodos para determinación cuantitativa de uranio (VI)

Los niveles máximos de uranio permitidos son notablemente bajos, por lo que su determinación requiere alta sensibilidad y selectividad debido a la fuerte asociación de este elemento con otros presentes en el medio.

Existen numerosos métodos de diferente complejidad para la determinación de uranio, tales como espectrometría de emisión por plasma de acoplamiento inductivo o espectrometría de masa-plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS) [173,174], análisis por activación neutrónica (NAA) [175,176], espectrometría de rayos alfa y gama [177], cromatografía iónica [178] y electroanálisis usando electrones iónicos selectivos. La aplicación de los métodos mencionados utiliza equipamiento costoso y, en algunos casos, se requieren pasos preliminares de preparación de las muestras.

Se utilizan también técnicas más simples y económicas como las voltamétricas, que permiten incluso monitorear al uranio *in situ* [179] o espectrofotométricas como las que emplean Rodamina B [180], Br-PADAP [181], verde de malaquita [182], diBr-PADAP [183] y 4-(2-piridilazo)resorcinol (PAR). El PAR ha sido ampliamente usado como reactivo analítico para determinaciones espectrofotométricas sensibles de uranio [184-188]. Los estudios del complejo uranio-PAR revelaron que el sistema coloreado involucra una relación 1:1 [164].

1.3.5. Métodos convencionales de remoción de uranio(VI) de aguas

Existen numerosas técnicas aplicadas a la concentración y eliminación de uranio de aguas y suelos. La mayoría de ellos se basan en la retención del uranio y algunos pocos implican su transformación a especies menos solubles. Las más usuales son coprecipitación, extracción líquido – líquido, membranas líquidas, intercambio iónico, adsorción, etc.

La adsorción es una de las opciones más abordadas [12]. La mayoría de estos procesos se basan en el uso de carbón activado, aunque también se encuentran reportados trabajos empleando arcilla [189,190] y otros materiales [191-194]. El carbón activado puede usarse para adsorber uranio de soluciones acuosas a través de grupos funcionales oxigenados en la superficie [195-197]. La adsorción de uranio sobre carbón activado fue estudiada por diversos autores [198,199]. Por otra parte, otros materiales como óxidos, hidróxidos y oxihidróxidos de hierro adsorben y tienen una gran capacidad de captura de uranio [200,201], incluido el empleo de un adsorbente magnético [202].

Otro método reportado para la remoción de U es la biorremediación de aguas y suelos que usan diferentes organismos, principalmente bacterias [203-207], algas [208], hongos [209] y plantas [210] y puede ser aplicada incluso *in situ* [211-214]. En general, la biorrmediación es reductiva y los microorganismos pueden alterar la estabilidad y movilidad de los actínidos en aguas de desecho radioactivas y en ambientes naturales de modo que el uranio puede ser reducido y precipitado [211-214]. Los primeros microorganismos

descubiertos capaces de catalizar la reducción de U(VI) fueron *Geobacter metallireducens* y *Shewanella putrefaciens*, ambas conocidas como bacterias reductoras de hierro [211]. El producto de la reducción del uranio es el UO_2 que, como se mencionó en la sección 1.3.1, es insoluble en agua bajo condiciones reductoras [213-215]. En la mayoría de los casos, si bien se obtienen altas eficiencias de remoción, los tiempos de tratamientos biológicos son muy largos, en el orden de días/semanas.

Se ha reportado también que algunos animales tales como crustáceos [216] o peces [217,218] toman U del medio y lo acumulan, generando en algunos casos problemas tanto a nivel individual, poblacional y/o de la cadena trófica.

Se debe remarcar que el proceso de eliminación de uranio (VI) por un método determinado será confiable si existe reducción a U(IV) y precipitación y si la velocidad de disolución es lo suficientemente lenta para asegurar que el precipitado será estable en un período largo de tiempo. De todas maneras es bien conocido que la uraninita puede ser reoxidada a U(VI) fácilmente bajo condiciones óxicas, lo que aumenta enormemente su solubilidad y movilidad en el ambiente [219,220].

1.3.6. Fotoquímica del uranio (VI)

El ion uranilo absorbe luz UV-vis en el rango 350-500 nm para dar lugar a la formación de una especie excitada (ecuación (1.31)):

$$UO_2^{2+} + h\nu \rightarrow UO_2^{2+*} \qquad (1.31)$$

El ion uranilo excitado muestra una importante luminiscencia en la región entre 470 y 620 nm (ecuación (1.32)), cuyo espectro es muy dependiente del medio (tipo de ácido y su acidez) [221-223]. Esta emisión puede ser *quencheada* por alcoholes, ácidos carboxílicos, aminoácidos e iones metálicos (S). El posible mecanismo de desactivación involucra abstracción de H intermolecular, transferencia de energía y transferencia electrónica intra- o intermolecular (ecuación (1.33)) con la consecuente formación de UO_2^{+}. Debe tenerse en cuenta que la especie excitada UO_2^{2+*} es un fuerte oxidante, $E^0(UO_2^{2+*} / UO_2^{+}) = 2{,}6$ V, y puede oxidar fácilmente un gran variedad de sustratos (S) [224]. Si S tiene un átomo de H, entonces lo perderá en la forma de un protón, en el paso mostrado en la ecuación (1.33) para dar un radical libre neutro ($S^{\bullet}$). La especie excitada puede desactivarse también liberando calor (ecuación (1.34)).

$$UO_2^{2+*} \rightarrow UO_2^{2+} + h\nu_L \qquad (1.32)$$

$$UO_2^{2+*} + S \rightarrow UO_2^{+} + S^{\bullet+} \quad (1.33)$$

$$UO_2^{2+*} \rightarrow UO_2^{2+} + \text{calor} \quad (1.34)$$

Como se mencionó anteriormente, el uranio (V) dismuta rápidamente para dar U(IV) y UO_2^{2+} de acuerdo a la ecuación (1.22), aunque también puede ser reoxidado a U(VI) por el radical libre (ecuación (1.35)) o por O_2 si estuviera presente [221], tal como se mencionó en la sección 1.3.3.2.

$$UO_2^{+} + S^{\bullet+} \rightarrow UO_2^{2+} + S \quad (1.35)$$

Entonces, mientras que el U(IV) es la forma reducida de uranio normalmente reportada como producto de la fotólisis, esto no implica necesariamente que ese es el único producto debido a que se ha comprobado la formación de U(V) como intermediario [225].

En ausencia de compuestos orgánicos, después de la absorción de la luz, el estado excitado del uranilo decae o reacciona con una molécula de agua (ecuaciones (1.36) y (1.37)), con formación de U(V) y del radical $HO^{\bullet}$. El radical $HO^{\bullet}$ puede reoxidar al U(V) a U(VI) a través de la ecuación (1.38), provocando un cortocircuito en la reacción sin transformación fotoquímica total [223,226,227].

$$[UO_2^{2+}]^{*} + H_2O \leftrightarrows [UO_2^{2+} \cdots OH^{-}] + H^{+} \quad (1.36)$$

$$[UO_2^{2+} \cdots OH^{-}] \rightarrow UO_2^{+} + HO^{\bullet} \quad (1.37)$$

$$UO_2^{+} + HO^{\bullet} \rightarrow UO_2^{2+} + OH^{-} \quad (1.38)$$

Se ha reportado en numerosos trabajos la fotosensibilidad de una amplia variedad de compuestos orgánicos e inorgánicos y moléculas hacia el ion uranilo. En una solución conteniendo U(VI) en solución bajo irradiación y en presencia de sensibilizadores, ocurren dos tipos distintos de mecanismos que se diferencian por la formación (o no) de U(IV) como producto y por el tipo de producto orgánico final. En ambos casos, el primer paso corresponde a la reacción de la ecuación (1.31); en el siguiente paso, el U(V) puede ser reoxidado a U(VI) por los radicales libres generados (ecuación (1.35)) o transformarse en U(IV), como se muestra en las ecuaciones (1.39) y (1.40).

$$RCO_2^{\bullet} + U(V) \rightarrow R_{ox} + CO_2 + U(IV) \quad (1.39)$$

$$RCO_2^{\bullet} + U(VI) \rightarrow R_{ox} + CO_2 + U(V) \quad (1.40)$$

Como puede verse entonces, por irradiación directa de una solución de uranilo en presencia de ácidos carboxílicos o alcoholes, tales como ácido fórmico, 2-propanol o ácido acético, podría obtenerse uranio (IV). Por ello, se puede proponer la transformación fotoquímica como un tratamiento posible de eliminación de uranio (VI) de aguas.

Se ha reportado que el ácido fórmico puede ser fotooxidado en presencia de U(VI) con un alto rendimiento cuántico para dar mayoritariamente CO_2 y U(IV). Aunque un estudio anterior proponía CO como producto secundario [228], este compuesto no fue registrado por Brits y col., quienes proponen la ecuación (1.41) [229].

$$UO_2^{2+} + 3H^+ + HCOO^- \rightarrow U^{4+} + CO_2 + H_2O \qquad (1.41)$$

El HCOOH muestra una absorción por debajo de los 270 nm, con un máximo a 235 nm, mientras que el formiato ($HCOO^-$) absorbe por debajo de los 240 nm, con un pico a 220 nm [116], por lo cual sería posible la fotólisis de estas especies bajo irradiación con longitudes de onda cortas. A 254 nm, el ácido fórmico en solución acuosa se descompone en CO e H_2 [230]. Sin embargo, en presencia de uranilo y del ácido, puede ocurrir la formación de un complejo formiato-uranilo (2:1) identificado como $UO_2(HCOO)_2.H_2O$ o (1:1), según lo indicado por distintos autores como Brits y col. [229]. Existen distintas posturas respecto de si en la fotólisis interviene el complejo o si ocurre únicamente vía la excitación del ion uranilo, aunque, en ambos casos, se produce U(V) como intermediario para dar finalmente U(IV) [229]. El mecanismo de descomposición fotoquímica del ácido fórmico/ion formiato en presencia de ion uranilo bajo irradiación a 253 nm propuesto por Brits y col. es el siguiente [229]:

$$HCOOH + UO_2^{2+} \xrightarrow{h\nu} UO_2^{2+} + CO_2 + H_2 \qquad (1.42)$$

$$HCOO^- + UO_2^{2+} \xrightarrow{h\nu} UO_2^{+} + HCOO^{\bullet} \qquad (1.43)$$

$$UO_2(HCOO)_2 \xrightarrow{h\nu} UO_2^{+} + HCOO^{\bullet} + HCOO^- \qquad (1.44)$$

$$HCOO^{\bullet} \rightarrow CO_2 + H^{\bullet} \qquad (1.45)$$

$$UO_2^{+} + H^{\bullet} \rightarrow UO_2H^+ \qquad (1.46)$$

Brits y col. indican también reacciones alternativas:

$$UO_2(HCOO)_2 \xrightarrow{h\nu} UO_2 + 2HCOO^{\bullet} \qquad (1.47)$$

$$UO_2^{+} + HCOO^{\bullet} \rightarrow UO_2H^+ + CO_2 \qquad (1.48)$$

$$UO_2^{+} + HCOO^- \xrightarrow{h\nu} UO_2 + HCOO^{\bullet} \qquad (1.49)$$

$$HCOO^{\bullet} + HCOO^{\bullet} \rightarrow 2CO_2 + H_2 \quad (1.50)$$

$$HCOO^{\bullet} + HCOO^{\bullet} \rightarrow HCOOH + CO_2 \quad (1.51)$$

A través de los mecanismos propuestos se forma U(IV) como UO_2H^+ mediante las reacciones (1.46) y (1.48), y como UO_2 a través de las reacciones (1.47) y (1.49).

Brits y col. observaron además que durante la irradiación de soluciones de uranilo a pH 3,5 en presencia de bajas concentraciones de formiato ($[HCOO^-]:[UO_2^{2+}] \leq 5:1$) se obtenía un precipitado cuyo análisis indicó que se trataba principalmente de U(IV). La masa del precipitado decreció con el aumento de la relación $[HCOO^-]/[UO_2^{2+}]$ y con altas concentraciones de $HCOO^-$ no se registró la formación de ningún sólido durante la irradiación a pH 3,5. Sin embargo, el espectro de la solución en esas condiciones mostró la presencia de especies U(IV)-formiato en solución [229]. El espectro de absorción de U(IV) en presencia de formiato en comparación al de U(IV) solo muestra, en lugar de un único pico a 650 nm, dos señales a 652 y 662 nm que se hacen más intensas con el aumento de la relación $[HCOO^-]$ / $[UO_2^{2+}]$. Esto indicaría que pueden existir en solución distintos complejos de U(IV)-formiato.

Por otra parte, también se describe una eficiente reacción del estado excitado del uranilo (UO_2^{2+*}) con 2-PrOH, a través de la formación de un complejo de encuentro (ecuación (1.52) [137,155,231-,235] seguido de la descomposición del complejo excitado por *quenching* físico y químico (ecuaciones (1.53) y (1.54)) [137]. El *quenching* químico lleva a la formación de un radical α-hidroxilo $(CH_3)_2{}^{\bullet}COH$ a partir del alcohol por abstracción de H de la unión α-CH; como esta especie tiene un potencial estándar de reducción monoelectrónico entre -1,8 y -1,39 V [236], es capaz de reducir al UO_2^{2+} a UO_2^+ [237], U(V) a U(IV) e incluso U(IV) a U(III). El radical $(CH_3)_2C^{\bullet}OH$ es capaz de reducir al UO_2^{2+} para dar acetona según la ecuación (1.55) [156].

$$[UO_2^{2+}]^* + (CH_3)_2CHOH \rightarrow [UO_2^{2+} \cdots (CH_3)_2CHOH]^* \quad (1.52)$$

$$[UO_2^{2+} \cdots (CH_3)_2CHOH]^* \rightarrow UO_2^{2+} + (CH_3)_2CHOH \text{ (}quenching\text{ físico)} \quad (1.53)$$

$$[UO_2^{2+} \cdots (CH_3)_2CHOH]^* \rightarrow UO_2^{+} + (CH_3)_2{}^{\bullet}COH + H^+ \text{ (}quenching\text{ químico)} \quad (1.54)$$

$$(CH_3)_2{}^{\bullet}COH + UO_2^{2+} \rightarrow UO_2^{+} + (CH_3)_2CO + H^+ \quad (1.55)$$

$$(CH_3)_2CHOH + HO^{\bullet} \rightarrow (CH_3)_2{}^{\bullet}COH + H_2O \rightarrow (CH_3)_2CO \quad (1.56)$$

Por último, se mencionará el caso de la transformación fotoquímica del uranilo en presencia de ácido acético o acetato en un sistema conteniendo ion uranilo. El ion acetato presenta un máximo de absorbancia a 205 nm [238], por lo que la irradiación con luz longitud de onda mayores no provoca su descomposición. Como se mencionó al comienzo de esta

sección (ecuación (1.33)), el ácido acético, así como otros ácidos carboxílicos, puede ser fotooxidado en presencia del ion uranilo excitado [141]. En particular, el acetato forma fuertes complejos con uranilo a temperatura ambiente, tanto en solución acuosa como en fase sólida. Por ello, debajo de pH 4, la hidrólisis de la sal de acetato de uranilo es mínima debido a la formación de estos complejos, de los cuales se ha demostrado la existencia de al menos 3: $UO_2(Ac)^+$, $UO_2(Ac)_2$ (Figura 1.11) y $UO_2(Ac)_3^-$ [239].

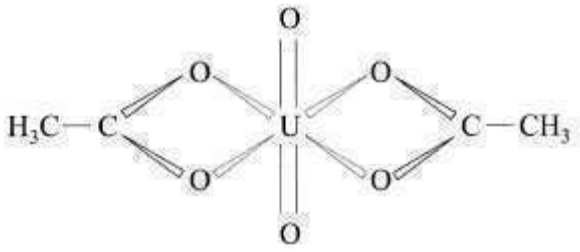


Figura 1.11. Estructura del complejo bidentado $UO_2(Ac)_2$, extraída de la referencia [239].

En la Figura 1.12, se observa la distribución de las especies de uranio en solución en presencia de acetato en función del pH. Alrededor de valores de pH cercanos a 3, la especie predominante no es el UO_2^{2+} libre, sino $UO_2(Ac)_3^-$ [239].

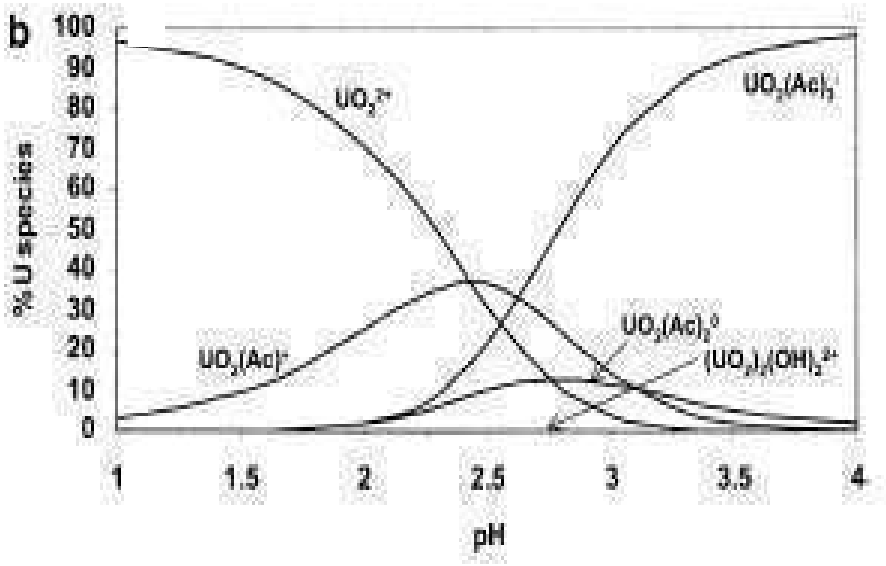


Figura 1.12. Especiación del uranio en función del pH para una solución de acetato de uranilo a 25 °C (0,05 m U; 1 m de acetato). Extraída de la referencia [239].

La transformación fotoquímica del UO_2^{2+} a pH ácido en presencia de ácido acético involucra la formación de un complejo, el cual es también una especie fotorreactiva. Se ha propuesto que la absorción de luz provoca una descarboxilación oxidativa (ecuación (1.57))

en soluciones diluidas de acetato, o la abstracción de H (ecuación (1.58)) con altas concentraciones de acetato, con formación de U(V) en ambos casos [141]:

$$U(VI)\text{-}CH_3CO_2H + h\nu \rightarrow U(V).CH_3^{\bullet} + CO_2 + H^+ \quad (1.57)$$

$$U(VI)\text{-}CH_3CO_2H + h\nu \rightarrow U(V) + {}^{\bullet}CH_2CO_2H + H^+ \quad (1.58)$$

El radical ${}^{\bullet}CH_2CO_2H$ formado en la ecuación (1.58) podría reoxidar a las especies reducidas de uranio para dar ácido acético ($E^0({}^{\bullet}CH_2CO_2H,H^+/CH_3CO_2H)$ = 1,8 V [240]) sin que ocurra, en ese caso, reducción neta de U(VI). Por otra parte, la reducción de U(VI) por $CH_3^{\bullet}$ no es posible ($E^0(CH_3^+/CH_3^{\bullet})$ = 1,5 V [241]).

1.3.7. Antecedentes de la remoción de uranio por fotocatálisis heterogénea

La remoción de uranio por fotocatálisis heterogénea ha sido investigada por algunos autores, pero los resultados no son todavía concluyentes y se describen a continuación.

Los primeros trabajos sobre FH del ion uranilo fueron realizados por Amadelli y col. [242] quienes estudiaron la fotodeposición de óxidos de uranio sobre TiO_2 Degussa P-25 partiendo de soluciones de $UO_2(NO_3)_2$ a pH 2,5 en presencia de AF y 2-PrOH como donores de electrones. En primer lugar, los autores realizaron un importante estudio sobre la adsorción de U(VI) sobre TiO_2 en distintas condiciones. Cuando evaluaron la adsorción en ausencia de compuestos reductores a pH 2,5, no observaron variación en la concentración de uranio (VI) en la oscuridad, lo cual es consistente con el hecho de que a valores de pH ácidos no está favorecido el proceso de adsorción entre la superficie positiva del TiO_2 (ver sección 1.2.1, ecuación (1.12)) y el UO_2^{2+}. Los autores observaron también que, en iguales condiciones, la adsorción de especies de uranio (VI) sobre el TiO_2 aumentaba con el pH hasta alcanzar un máximo a valores entre 6 y 7; esto es consistente con el hecho de que, cuando el pH aumenta hacia el pcc, las especies de uranio, cargadas positivamente, pueden interactuar favorablemente con la superficie del semiconductor (ecuación (1.13)). Otro factor al que los autores atribuían la dependencia de la adsorción con el pH es la hidrólisis del UO_2^{2+}. Con el aumento del pH, el ion uranilo sufre hidrólisis para dar primero $(UO_2)_2(OH)_2^{2+}$ y después $(UO_2)_3(OH)^{5+}$ (como se indicó en la sección 1.3.3.1). Dado que las especies triméricas se encuentran menos solvatadas, son entonces más fácilmente adsorbidas que UO_2^{2+} libre. Por otra parte, observaron que a pH 6 en presencia de 2-PrOH la adsorción de uranilo sobre el TiO_2 es levemente mayor que la observada en ausencia del alcohol. Los autores observaron un

aumento todavía más importante en presencia de formiato y acetato, que atribuyeron a la formación de complejos de las especies orgánicas con UO_2^{2+} en solución. Esto ocurre especialmente con acetato, con el cual forma fuertes complejos, tal como se ha indicado en la sección 1.3.6 [141,126,239]. Además, Amadelli y col. demostraron que existe una correlación lineal entre la cantidad de uranio adsorbido y los pK_a de algunos ácidos carboxílicos. Por otra parte, bajo iluminación (empleando una lámpara de mercurio de media presión, Hanau Q400, 150 W, provista de filtros de corte no especificados) y en presencia de un donor, los autores encontraron que la superficie del TiO_2 se volvía gris oscura, determinando que había ocurrido la deposición de un óxido de uranio reducido con una estequiometría muy cercana a la de U_3O_8. Encontraron también que, en aire, este óxido sufría reoxidación a U(VI), quedando sobre la superficie del TiO_2 como UO_3.

Por su parte, Cerrillos y Ollis [243] estudiaron la reducción fotocatalítica de uranilo partiendo del nitrato en presencia de ácido etilendiaminotetraacético (EDTA). En concordancia con lo reportado por Amadelli y col. [242], encontraron que la adsorción del uranio sobre el TiO_2 en oscuridad en ausencia de EDTA era poco importante a valores bajos de pH, aumentando hasta alcanzar un máximo entre 7-8. Además, observaron que la adición de EDTA a pH 6 reducía la adsorción, lo cual explican por la competencia entre el compuesto orgánico y el UO_2^{2+} por los sitios de la superficie del óxido. Cuando los experimentos se realizaron empleando una lámpara de baja presión de mercurio ($\lambda_{máx}$ = 254 nm) y en ausencia de O_2 disuelto a diferentes valores de pH (2 a 10), la concentración de U(VI) (libre y complejado) decreció, indicando un proceso reductivo. La constante cinética de decaimiento de U(VI) disminuyó al aumentar el pH, contrariamente a lo observado para la adsorción en la oscuridad, siendo máxima a pH 2 y mínima a pH 10. Esto representa un interesante resultado porque, a pH ácidos, donde la adsorción es poco significativa, la fotorreducción es un proceso muy importante. Los resultados de estos autores permitieron comprobar que, a pH ácido y en presencia de O_2, los procesos oxidativos se encuentran más favorecidos. Esto indicaría que, en esas condiciones, las especies de U(IV) no se encuentran mayormente adsorbidas sobre la superficie del catalizador, sino que están en solución, lo que favorecería su oxidación. Esto contrasta con lo observado a valores de pH mayores, donde la reoxidación no fue significativa, lo cual se explica por la mayor adsorción de las especies de U(IV) sobre el TiO_2, que hace menos probable la reoxidación.

En un trabajo posterior, Chen y col. [244] estudiaron nuevamente la irradiación de suspensiones acuosas de nitrato de uranilo en presencia de TiO_2 ($320 \leq \lambda \leq 400$ nm) y EDTA, a pH 2,7 bajo atmósfera anóxica; consecuentemente con otros trabajos [242,243], encontraron

que la adsorción de U(VI) sobre TiO_2 no era importante en la oscuridad y que tampoco era significativa la reacción fotoquímica en presencia de EDTA y ausencia de TiO_2. Sin embargo, en presencia del fotocatalizador bajo atmósfera inerte, el uranilo fue reducido y depositado sobre el TiO_2 en forma de un precipitado de color gris (53% en 6 h); en presencia de aire, ocurrió la reoxidación total del uranio reducido. Los autores concluyeron, entonces, que el O_2 disuelto actuaría como un mejor atrapador de los e^- que el U(VI) o como un fuerte oxidante.

Eliet y Bidoglio [245] investigaron la reducción de U(VI) a U(IV) en suspensiones de TiO_2 (pH 4,5 – 7) empleando fluorescencia inducida por láser resulta en el tiempo (TRLIF, por sus siglas en inglés). La irradiación con láser se usó tanto para proporcionar la energía necesaria para la fotogeneración de transportadores de carga como para monitorear la concentración de U(VI) a través de emisión de fluorescencia. El producto final obtenido fue un óxido de estructura intermedia entre UO_2 y UO_3, probablemente U_3O_8, como habían encontrado Amadelli y col. [242].

Bonato y col. [246] realizaron reacciones poniendo en contacto durante 24 h una solución de acetato de uranilo (10 mg L^{-1}, pH 5,1) cupones de Ti recubiertos con nanotubos de anatasa sintetizados por los autores, tanto en la oscuridad como bajo irradiación UV (360 nm). El análisis de los espectros XPS de los cupones después del tratamiento indicó la presencia de U(VI) y de U(IV), con predominancia de esta última especie. Las muestras no expuestas a la luz registraron una menor proporción de uranio reducido ([U(IV)] = 75%) que las que habían sido irradiadas ([U(IV)] = 89%). Los autores postulan que, en la oscuridad, el uranio adsorbido sobre la superficie hidratada de la anatasa reacciona con las fases no estequiométricas hidratadas e hidroxiladas de la superficie de TiO_2, sufriendo en primer lugar adsorción seguida de reducción química para formar sólidos de fórmula UO_{2+x}; esto fue confirmado por la drástica desaparición de la señal de los grupos OH (región O1s) en los espectros de XPS con respecto a los de los cupones sin tratamiento. Los autores proponen que, bajo irradiación, la reducción es aumentada por la reducción directa de U(VI) a U(IV) producida por los e_{BC}^-. Aunque los autores no lo indican, es posible que la excelente remoción en ausencia de luz pueda deberse a la particular estructura de los nanotubos de anatasa.

1.3.8. Reacciones fotoquímicas que pueden ocurrir en especies presentes en los sistemas fotoquímicos estudiados en esta Tesis. Contraiones de la sal de uranio y agentes de acidificación

Como veremos después, las soluciones de uranio utilizadas en esta Tesis se prepararon a partir de sales con diferentes contraiones (nitrato, acetato o perclorato de uranilo) y, en algunos experimentos, se usaron agentes acidificantes como ácido nítrico, ácido acético o ácido perclórico. Por lo tanto, en la mezcla a ser tratada se encuentran iones como nitrato, acetato o perclorato. Dado que estas especies pueden sufrir cambios al ser irradiados con luz, ya sea por reacción directa o por reacción con especies reactivas generadas durante la irradiación, se espera una gran influencia de estos procesos sobre la eficiencia y/o la naturaleza de los productos de reacción fotoquímica y fotocatalítica de los sistemas acuosos de uranio. Por otra parte, la estabilidad de las especies de U reducidas durante la transformación fotoquímica es también muy dependiente del medio, el pH y la presencia de especies inorgánicas (nitrato, perclorato) y orgánicas (ácidos carboxílicos). Por todo lo anterior, es necesario tener en claro los procesos que estos iones presentes en el sistema fotoquímico pueden sufrir bajo luz, y tener en cuenta estas variables y sus efectos para optimizar la transformación, precipitación y recuperación del uranio. A continuación, veremos brevemente el comportamiento fotoquímico de los mismos.

1.3.8.1. Fotoquímica del nitrato

Una de las sales de uranio más utilizadas en los trabajos fotoquímicos y de FH de uranio ha sido el nitrato de uranilo ($UO_2(NO_3)_2.6H_2O$). Sin embargo, el efecto de la presencia del anión nitrato en las transformaciones fotoquímicas de U(VI) ha sido poco estudiado y comprendido. Además, dado que la sal no es soluble en agua, las soluciones se preparan disolviendo nitrato de uranilo en una solución de ácido nítrico (1%), por lo cual la concentración de nitrato en la solución a ser tratada es importante.

Tanto el nitrato como el nitrito presentan una absorción máxima en el rango de absorción UV cercano y corto [247-249], y sus reacciones fotoquímicas se encuentran muy bien descriptas en la literatura [247,248,250,251]. La fotólisis del nitrato bajo irradiación UV ($\lambda > 200$ nm) produce $NO_2^{\bullet}$, NO_2^-, $HO^{\bullet}$ y $ONOO^-$ (ecuaciones (1.59)-(1.65)), mientras que la fotólisis del nitrito produce $NO^{\bullet}$ y $HO^{\bullet}$ (ecuación (1.66)). En ausencia de otros sustratos, $NO_2^{\bullet}$ dimeriza a N_2O_4 y luego dismuta a NO_3^- y NO_2^-. NO_2^- y $NO^{\bullet}$ reaccionan rápidamente con $HO^{\bullet}$ [250] ($k = 1 \times 10^{10}$ M^{-1} s^{-1} [247]). El nitrato no es un buen atrapador de radicales $HO^{\bullet}$ [250,251]. En cambio, el nitrito actúa como un eficiente atrapador de $HO^{\bullet}$ para dar el radical nitrito ($NO_2^{\bullet}$) ($E^0(NO_2^{\bullet}/NO_2^-) = 1{,}03$ V), como se puede ver en la ecuación (1.67), con un efecto más pronunciado en el caso de altas concentraciones de nitrato debido a la mayor

acumulación de nitrito en esas condiciones [252-254]. En ausencia de otros sustratos, el $NO_2^{\bullet}$ producido a partir del nitrato reacciona con $NO^{\bullet}$ generado a partir del nitrito dando N_2O_3, el cual se descompone para regenerar NO_2^- (ecuación (1.68)) [247,250]. Todas las especies producidas son oxidantes. Por ello, cuando se emplea luz por debajo de los 350 nm, el efecto de su formación podría tener un gran efecto sobre la fotoquímica de las soluciones de uranio.

$$NO_3^- + luz \rightarrow NO_3^{-*} \begin{cases} \rightarrow & NO_2^- + O(^3P) \quad (1.59) \\ \rightarrow & NO_2^{\bullet} + O^{\bullet -} \quad (1.60) \end{cases}$$

$$O^{\bullet -} + H_2O \rightarrow HO^{\bullet} + OH^- \quad (1.61)$$

$$[NO_3^-]^* \rightarrow H^+ + OONO^- \leftrightarrows HOONO \quad (1.62)$$

$$HOONO \rightarrow HO^{\bullet} + NO_2^{\bullet} \quad (1.63)$$

$$HOONO \rightarrow NO_3^- + H^+ \quad (1.64)$$

$$NO_2^{\bullet} + H_2O \rightarrow NO_2^- + NO_3^{\bullet -} + 2H^+ \quad (1.65)$$

$$NO_2^- + h\nu \rightarrow [NO_2^-]^* \rightarrow NO^{\bullet} + HO^{\bullet} + HO^- \quad (1.66)$$

$$HO^{\bullet} + NO_2^- \rightarrow OH^- + {}^{\bullet}NO_2 \quad (1.67)$$

$$NO^{\bullet} + {}^{\bullet}NO_2 \rightarrow N_2O_3 \rightarrow 2\ NO_2^- + 2H^+ \quad (1.68)$$

Los trabajos sobre la fotólisis del nitrato bajo irradiación UVV ($\lambda < 200$ nm) en presencia de compuestos orgánicos como metanol o fenol muestran, en primer lugar, que la descomposición total del nitrato ocurre sólo en atmósfera libre de O_2, con formación de nitrito como intermediario, aunque en baja concentración, siendo ésta siempre inferior al 10% de la concentración de nitrato. La eliminación de nitrato también puede llevar a la formación de amonio, el cual puede ser reoxidado parcialmente a nitrato luego de tiempos de irradiación prolongados. En ausencia de compuestos orgánicos, no se observa formación de NH_4^+ sino la generación de compuestos gaseosos nitrogenados, como N_2O y N_2 [255,256].

En presencia de 2-propanol en el medio, este alcohol reacciona con el radical $HO^{\bullet}$ generado a partir de las fotólisis de nitrato y nitrito (ecuaciones (1.61) y (1.65)) para dar finalmente acetona como producto principal (ecuación (1.56)) [254].

Por último, es necesario señalar también que tanto el nitrito como el nitrato son tóxicos para los seres vivos, por lo cual son contaminantes regulados por la legislación. El nitrito es 10 veces más tóxico que el nitrato y, por ello el nivel máximo permitido por la OMS para agua de bebida es menor (0,5 mg L^{-1} y 50 mg L^{-1}, respectivamente) [257].

1.3.8.2. Posibles reacciones del perclorato bajo iluminación

El perclorato de uranilo es otra de las sales de uranio empleada en los experimentos de esta Tesis. Dado que el anión perclorato absorbe a 184 nm [258], solamente se han observado transformaciones fotoquímicas de este anión bajo luz UVV, reportándose que la excitación del ClO_4^- en solución acuosa bajo luz de 185 nm produce ClO_3^- y $O(^3P)$ con un rendimiento cuántico de 1, como se observa en las siguientes ecuaciones [258]:

$$ClO_4^- + h\nu \rightarrow (ClO_4^-)^* \quad (1.71)$$

$$(ClO_4^-)^* \rightarrow ClO_3^- + O(^3P) \quad (1.72)$$

$$[ClO_3^-, O(^3P)] \rightarrow [ClO_2^-, O_2] \quad (1.73)$$

$$ClO_3^- + h\nu \rightarrow [ClO^-, O_2] \quad (1.74)$$

$$ClO_2^- + h\nu \rightarrow [Cl^-, O_2] \quad (1.75)$$

1.4. Objetivos de esta Tesis

En los siguientes capítulos de esta Tesis se evaluará tanto la transformación fotoquímica (capítulo 2) como la fotocatálisis heterogénea (capítulos 3 y 4) del ion uranilo en diferentes condiciones con el objetivo de tender a la aplicación de estas metodologías para la remoción de uranio de soluciones acuosas. La elucidación de los mecanismos que ocurren en cada caso, y el análisis correcto de las variables de reacción serán el aporte que permita la optimización de cada metodología y caso de aplicación.

1.5. Bibliografía

[1] L.B. Franklin, Wastewater engineering: Treatment, disposal and reuse (McGraw Hill, New York, 1991).

[2] R.L. Droste, Theory and practice of water and wastewater treatment (John Wiley & Sons, New York, 1997).

[3] D.Z. John, Handbook of drinking water quality: Standards and controls (Van Nostrand Reinhold, New York, 1990).

[4] I Ali y H.Y. Aboul-Enein, Chiral pollutants: Distribution, toxicity and analysis by chromatography and capillary electrophoresis (John Wiley & Sons, Chichester, UK, 2004).

[5] I. Ali y H.Y. Aboul-Enein, Instrumental methods in metal ions speciation: Chromatography, capillary electrophoresis and electrochemistry (Taylor & Francis, New York, 2006).

[6] E.E.C. Drinking Water Directive (Official Journal N229/11, Directive 80/778/EEC) (1988).

[7] G. Vettorazzi, International regulatory aspects for pesticide chemicals. Vol. 1 p. 141 (CRC, Boca Raton, USA, 1979).

[8] Toxic Substance Control Act (US EPA III) (1984) 344–348.

{9] J.W. Moore y S. Ramamoorthy, Heavy metals in natural waters: Applied monitoring and impact assessment (Springer, New York, 1984).

[10] J. Dich, S.H. Zahm, A. Hanberg y H.O. Adami, Pesticides and cancer. A review. Cancer Causes Control. 8 (1997).420–443

[11] D. Brusick, Genotoxicity of phenolic antioxidants. Toxicol. Indust. Health. 9 (1993) 223–230.

[12] I. Ali y V.K. Gupta, Advances in water treatment by adsorption technology. Nature Protocols. 1 (6) (2006) 2661-2667.

[13] K.C. Saha, Review of arsenicosis in West Bengal, India – a clinical perspective. Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. 33 (2) (2003) 127–163.

[14] O.A.H. Jones, N. Voulvoulis, J.N. Leste. Human pharmaceuticals in wastewater treatment processes, Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. 35 (4) (2005) 401–427.

[15] V.T. Bhat, A conceptual overview on sustainable technologies for the defluoridation of drinking water. Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. 38 (6) (2008) 401–470.

[16] X. Huang, M. Sillanpää, B. Duo y E.T. Gjessing, Water quality in Tibetan Palteau: metal contents of four selected rivers. Environ. Pollut. 156 (2) (2008) 270–277.

[17] C.M. Ferguson, K. Charles y D.A. Deere, Quantification of microbial sources in drinking-water catchments. Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. 39 (1) (2009) 1–40.

[18] Y. Zhang, N. Love y M. Edwards, Nitrification in drinking water systems. Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. 39 (3) (2009) 153–208.

[19] L.F. Bautista, R. Sanz, M. C. Molina, N. González y D. Sánchez, Effect of diffrent non-ionic surfactants on the biodegradation of PAHs by diverse aerobic bacteria. Int. Biodeterioration & Biodegradation. 63 (2009) 313-922.

[20] N. Casas, T. Parella, T. Vincent, G. Caminal y M. Sarrá, Metabolites from the biodegradation of triphenylmethane dyes by Trametes versicolor or laccase. Chemosphere. 75 (2009) 1344-1349.

[21] M. L. Nievas, M.G. Commendatore, J. L. Esteves y V. Bucalá, Effect of pH modification on bilge waste biodegradation by native microbial community. Int. Biodeterioration & Biodegradation. 56 (2005) 151-157.

[22] V. L. Gemini, A. Gallego, V. M. De Oliveira, C. E. Gómez, G. P. Mafio y S. E. Korol, Biodegradation and detoxification of p-nitrophenol by Rhodoccus wratislaviensis. Int. Biodeterioration & Biodegradation. 55 (2005) 105-108.

[23] A. Dabrowski, Adsorption-from theory to practice. Adv. Colloid Interface Sci. 93 (1–3) (2001) 135–224.

[24] Q. Jiuhui, Research progress of novel adsorption processes in water purification: a review. J. Environ. Sci. 20 (1) (2008) 1–13.

[25] S.J.T. Pollard, F.E. Thompson y G.L. Mcconnachie, Microporous carbons from moringa oleiferahusks for water purification in less developed countries. Water Res. 29 (1) (1995) 337–347.

[26] G. Reschke y D. Gelbin, Application of adsorption for water-purification – a literature-review. Chem. Technol. 34 (3) (1982) 114–120.

[27] R. Burkhard, A. Deletic y A. Craig, Techniques for water and wastewater management: a review of techniques and their integration in planning. Urban Water J. 2 (2000) 197–221.

[28] D.M. Hamby. Site remediation techniques supporting environmental restoration activities – a review. Sci. Total Environ. 191 (3) (1996) 203–224.

[29] M. J. Gordon, S. Gaur, S. Kelkar y R. M. Baldwin, Low temperature incineration of mixed easte using bulk metal oxide catalysts. Catalysis Today. 28 (1996) 305-317.

[30] M. Wey, W. Ou, Z. Liu, H. Tseng, W. Yang y B. Chiang. Pollutans in incineration flue gas. J. Hazardous Materials. B82 (2001) 247-262.

[31] H. Zhang, P. He y L. Shao. Fate heavy metals during municipal solid waste incineration in Shanghau. J. Hazard. Mat. 156 (2008) 365-373.

[32] A. Arques, A.M. Amat, A. Garcia-Ripoll y R. Vicente, Detoxification and/or increase of the biodegradability of aqueous solutions of dimethoate by means of solar photocatalysis. J. Hazard. Mat. 146 (2007) 447-452.

[33] "Water Treatment Handbook, Degrémont", 6ta Edición. Editorial Lavoisier Publishing, Paris (1991).

[34] A. Vidal, Developments in solar photocatalysis for water purification. Chemosphere 36 (12) (1998) 2593–2606.

[35] J. Grimm, D. Bessarabov y R. Sanderson, Review of electro-assisted methods for water purification. Desalination 115 (3) (1998) 285–294.

[36] A.J. Lecloux, Chemical, biological and physical constrains in catalytic reduction processes for purification of drinking water. Catal. Today 53 (1) (1999) 23–34.

[37] K. Pirkanniemi y M. Sillanpää, Heterogeneous water phase catalysis as an environmental application: a review. Chemosphere 48 (10) (2002) 1047–1060.

[38] A. Pintar, Catalytic processes for the purification of drinking water and industrial effluents, Catal. Today. 77 (4) (2003) 451–465.

[39] Y.H. Weng, K.C. Li, L.H. Chaung-Hsieh y C.P. Huang, Removal of humic substances (HS) from water by electro-microfiltration (EMF). Water Res. 40 (9) (2006) 1783–1794.

[40] Y. Oren, Capacitive deionization (CDI) for desalination and water treatmentpast, present and future (a review). Desalination 228 (1–3) (2008) 10–29.

[41] L. Dapeng y Q. Jiuhui, The progress of catalytic technologies in water purification: a review. J. Environ. Sci. 21 (6) (2009) 713–719.

[42] N. Quici, M. E. Morgada, G. Piperata, P. Babay, R. T. Guettar y M. I. Litter, Oxalic acid destruction at high concentration by combined heterogeneous photocatalysis and photo-Fenton processes. Catal. Today. 101 (2005) 253-260.

[43] L. Pietro-Rodríguez, I. Oller, N. Kalmerth, A. Aguera, E.M. Rodríguez y S. Malato, Application of solar AOPs and ozonation for elimination of micropollutants in municipal wastewater treatment plant effluents. Water Research 47 (2013) 1521-1528.

[44] K.P. Yu y G.W.M. Lee, Decomposition of gas-phase toluene by the combination of ozone and photocatalutic oxidation process (TiO_2/UV, TiO_2/UV/O_3 and UV/O_3). Applied Catalysis B: Environ. 75 (2007) 29-38.

[45] V.Augugliaro, M. Litter, L. Palmisano y J. Soria, The combination of heterogeneous photocatalysis with chemical and physical operations: A tool for improving the photoprocess performance. J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev. 7 (2006) 127-144.

[46] N. B. Öncü, Y. Z. Menceloğlu, y I. A. Balcıoğlu, Comparison of the Effectiveness of Chlorine, Ozone, and Photocatalytic Disinfection in Reducing the Risk of Antibiotic Resistance Pollution. J. Adv. Oxid. Technol.14 (2) (2011) 193-203.

[47] O. Legrini, E. Oliveros y A.M. Braun, Photochemical processes for water treatment. Chem. Rev. 93 (1993) 671-698.

[48] C.P. Huang, Ch. Dong y Z. Tang. Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment, Waste Management, 13 (1993) 361-377.

[49] US/EPA Handbook of Advanced Photochemical Oxidation Processes, EPA/625/R-98/004 (1998).

[50] The AOT Handbook, Calgon Carbon Oxidation Technologies, Ontario (1996).

[51] J.R. Bolton y S.R. Cater, "Aquatic and Surface Photochemistry", G.R. Helz, R.G. Zepp y D.G. Crosby Editores. Lewis, Boca Raton, FL, EEUU (1994) 467-490.

[52] W.H. Glaze, Drinking water treatment with ozone. Environ. Sci. Technol. 21 (1987) 224-230.

[53] W.H. Glaze, J.W. Kang y D.H. Chapin, The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and UV radiation. Ozone Sci. & Technol. 9 (1987) 335-352.

[54] X. Domènech, W.F. Jardim y M.I. Litter, "Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes". Texto colectivo elaborado por la Red CYTED VIII-G. M.A. Blesa y B. Sánchez Cabrero (Editores), Ediciones CIEMAT, Madrid, España (2004).

[55] J.P. Scott y D.F. Ollis, Integration of chemical and biological processes for water treatment: Review and recommendations. Environ. Progress.14 (1995) 88-103.

[56] R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola y R. Marotta, Advanced oxidation processes (AOP) for wáter purification and recovery. Catalysis Today. 53 (1999) 51-59.

[57] C. Lin, C. Wu y Z. Onn, Degradation of 4-chlorophenol in TiO_2, WO_3, SnO_2, TiO_2/WO_3 and TiO_2/SnO_2 systems. J. Hazard. Mat. 154 (2008) 1033-1039.

[58] B. Swarnalat y Y. Anjaneyulu, Studies on the heterogeneous photocatalytic oxidation of 2,6-dinitrophenol in aqueous TiO_2 suspension. J. Molec. Catal. A: Chem. 223 (2004) 161-165.

[59] J.M. Herrmann, M.N. Mozzanega y P. Pichat, Oxidation of oxalic acid in aqueous suspensions of semiconductors illuminated with UV or visible light. J. Photochem. 22 (1983) 333.

[60] H.K. Singh, M. Saquib, M. Haque y M. Muneer, Heterogeneous photocatalysed degradation of 4-chlorophenoxyacetic acid in aqueous suspensions. J. Hazard. Mat. 142 (2007) 374-380.

[61] R. Erquez y P. Pichat, Different net effect of TiO_2 sintering temperature on the photocatalytic removal rates of 4-chlorophenol, 4-chlorobenzoic acid and dichloroacetic acid in water. J. Environ. Sci. Health Part A. 41 (2006) 955-966.

[62] H.K. Singh, M. Muneer, y D. Bahnemann, Photocatalysed degradation of a herbicide derivative, bromacil, in aqueous suspensions of titanium dioxide. Photochem. Photobiol. Sci. 2 (2003) 151-156.

[63] H.K. Singh, M. Saquib, M. Haque, M. Muneera y D. Bahnemann, Titanium dioxide mediated photocatalysed degradation of phenoxyacetic acid and 2,4,5- trichlorophenoxyacetic acid, in aqueous suspensions. J. Molec. Catal. A: Chem. 264 (2007) 66-72.

[64] M.A. Rahman y M. Muneer, Heterogeneous photocatalytic degradation of picloram,

dicamba, and floumeturon in aqueous suspensions of titanium dioxide. J. Environ. Sci. Health. 40 (2005) 247-267.

[65] M. Qamar y M. Muneer, Comparative photocatalytic study of two selected pesticide derivatives, indole-3-acetic acid and indole-3-butyric acid in aqueous suspensions of titanium dioxide. J. Hazard. Mat. B. 120 (2005) 219-227.

[66] N. Serpone, E. Pelizzetti y H. Hidaka, Heterogeneous photocatalysis–issues, questions, some answers, and some successs, Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, Photochem. Photoelectrochem. Conv. Storage of Solar Energy. Z. W. Tian, Y. Cao (Editores), Ed. International Academic Publishers, Beijing, China. (1993), 33–73.

[67] J.M. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. Catal. Today. 53 (1999) 115-129.

[68] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi y D. Bahnemann, Environmental applications of semiconductor photocatalysis. Chem. Review. 95 (1995) 69-96.

[69] E. J. Rosenfeldt, K.G. Linden, S. Canonica y U. Guntena, Comparison of the efficiency of $^{\bullet}OH$ radical formation during ozonation and the advanced oxidation processes O_3/H_2O_2 and UV/H_2O_2. Water Research. 40 (2006) 3695-3704.

[70] A. Garcia, A.M. Amat, A. Arques, R. Sanchis, W. Gernjak, M.I. Maldonado, L. Oller y S. Malato, Detoxification of aqueous solution of herbicide “Sevnol” by solar photocatalysis. Environ. Chem. Let. 3 (2006) 169-172.

[71] A. Garcia, A. Arques, R. Vicente, A. Domenech y A.M. Amat, Treatment of aqueous solutions containing four commercial pesticides by means of TiO_2 solar photocatalysis. J. Solar Energy Engin. 130 (2008) 1011-1015.

[72] J.J. Vora, S.K. Chauhan, K.C. Parmar, S.B. Vasava, S. Sharma y L.S. Bhutadiya, Kinetic study of application of ZnO as a photocatalyst in heterogeneous medium. J. Chem. 6 (2) (2009) 531-536.

[73] R. Goslich, R. Dillert y D. Bahnemann, Solar water treatment principles and reactors. Water Sci. Technol. 35 (4) (1997) 137-148.

[74] G.M. Restrepo, L.A. Rios, J.M. Marin, J.F. Montoya y J.A. Velazquez, Evaluación del tratamiento fotocatalítico de aguas residuales industriales empleando energía solar. Dyna. 155 (2008) 145-153.

[75] A. Mills y S. Le Hunte, An overview of semiconductor photocatalysis. J. Photochem. Photobiol., A 108 (1997) 1.

[76] U.I. Gaya y A.H. Abdullah, Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. J. Photochem. Photobiol. C. 9 (2008) 1–12.

77[] R.J. Candal, J. Rodríguez, G. Colón, S. Gelover, E. Vigil Santos, A. Jimenez González y M.A. Blesa. Materiales para Fotocatálisis y Electrofotócatálisis, Cap. 7, Eliminación de contaminantes por fotocatálisis heterogénea. Texto colectivo elaborado por la Red CYTED VIII-G (2004), 79–101. M. A. Blesa y B. Sánchez Cabrero (Editores), Ed. CIEMAT, Madrid, España.

[78] D. Furlong, D. Wells y W. Sasse, Colloidal Semiconductors in Systems for the Sacrificial Photolysis of Water: Sensitization of TiO_2 by Adsorption of Ruthenium Complexes, J. Phys. Chem. 90 (1986) 1107–1115.

[79] H.K. Singh y M. Muneer, Photodegradation of a herbicide derivative, 2, 4-dichlorophenoxy acetic acid in aqueous suspensions of titanium dioxide. Research on Chem. Interm. 30 (3) (2004) 317-329.

[80] M. Qamar y M. Muneer. Comparative photocatalytic study of two selected pesticide derivatives, indole-3-acetic acid and indole-3-butyric acid in aqueous suspensions of titanium dioxide. J. Hazard. Mat. B. 120 (2005) 219-227.

[81] L. Wei, C. Shifu, Z. Wei y Z. Sujuan, Titanium dioxide mediated photocatalytic degradation of methamidophos in aqueous phase. J. Hazard. Mat. 164 (2009) 154-160.

[82] T. Sugimoto, X. Zhou y A. Muramatsu. Synthesis of uniform anatase TiO_2 nanoparticles by gel-sol method. Formation process and size control. J. Colloid Inter. Sci. 259 (2003) 43-52.

[83] W. Bahnemann, M. Muneer y M.M. Haque. Titanium dioxide-mediated photocatalysed degradation of few selected organic pollutants in aqueous suspensions, Catal. Today. 124 (2007) 133-148.

[84] S. Kato, Y. Hirano, M. Iwata, T. Sano, K. Takeuchi y S. Matsuzawa, Photocatalytic degradation of gaseous sulphur compounds by silver-deposited titanium dioxide. App. Catal. B: Environ. 57 (2005) 109-115.

[85] P.S. Mukherjee y A.K. Ray, Major challenges in the design of a large scale photocatalytic reactor for water treatment. Chem. Engineering Techno. 22 (1999) 253.

[86] A. Adesina, Industrial exploitation of photocatalysis: progress, perspectives and prospects. Catal. Surv.Asia. 8 (4) (2004) 265-273.

[87] I.K. Konstantinou y T.A. Albanis, Photocatalytic transformation of pesticides in aqueous titanium dioxide suspensions using artificial and solar light: intermediates and degradation pathways. Appl. Catal. B: Environ. 42 (2003) 319-335.

[88] E. Moctezuma, E. Leyva, G. Palestino y H.D. Lasa, Photocatalytic degradation of methyl parathion: reaction pathways and intermediate reaction products. J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 186 (2007) 71-84.

[89] P. Ji, J. Zhang, F. Chen y M. Anpo, Study of adsorption and degradation of acid orange 7 on the surface of CeO_2 under visible light irradiation. Appl. Catal. B: Environ. 85 (2009) 148-154.

[90] C.F. Lin, C.H. Wu y Z.N. Onn. Degradation of 4-chlorophenol in TiO_2, WO_3, SnO_2, TiO_2/WO_3 and TiO_2/SnO_2 systems. J. Hazard. Mat. 154 (2008) 1033-1039.

[91] B. Swarnalatha y Y. Anjaneyulu, Studies on the heterogeneous photocatalytic oxidation of 2,6-dinitrophenol in aqueous TiO_2 suspension. J. Molec. Catal. A: Chem. 223 (2004) 161-165.

[92] H. Lachheb, A. Houas y J.M. Herrmann, Photocatalytic degradation of polynitrophenols on various commercial suspended or deposited titania catalyst using artificial and solar light. International Journal of Photoenergy Article ID 497895. Doi: 1155/2008/497895 (2008).

[93] A.E. Cassano y O.M. Alfano, Reaction engineering of suspended solid heterogenous photocatalytic reactors. Catal. Today. 58 (2000) 167-197.

[94] V. Pareek, S. Chong, M. Tade y A. Adesina, Light intensity distribution in heterogeneous photocatalytic reactors. Asia-Pacific. J. Chem. Engin. 3 (2008) 171-201.

[95] D.F. Ollis, E. Pelizzetti y N. Serpone, Photocatalyzed destruction of water contaminants. Enviro. Sci. Technol. 25 (9) (1991) 1522-1529.

[96] R. Terzian y N. Serpone, Heterogeneous photocatalysed oxidation of creosote components; mineralization of xylenols by illuminated TiO_2 in oxygenated aqueous media. J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 89 (1991) 163-175.

[97] Y. Parent, D. Blake, B.K. Magrini, C. Lyons, C. Turchi, A. Watt, E. Wolfrum y M. Prairie, Solar photocatalytic process for the purification of water: state of development and barriers to commercialization. Solar Energy. 56 (1996) 429-437.

[98] K.P. Dutta y A.K. Ray. Experimental investigation of Taylor vortex photocatalytic reactor for water purification, Chem. Engin. Sci. 59 (2004) 5249-5259.

[99] J. Gimenez, D. Curco y M.A. Queral, Photocatalytic treatment of phenol and 2,4-dichlorophenol in a solar plant in the way to scaling-up. Catal. Today. 54 (1999) 229–243.

[100] J.P. Percherancier, R. Chapelon y J. Pouyet, Semiconductor-sensitized photodegradation of pesticides in water: the case of carbetamide. J. Photochem. Photobiol. A. 87 (1995) 261–266.

[101] X. Zhu, C. Yuan, Y. Bao, J. Yang y Y. Wu, Photocatalytic degradation of pesticide pyridaben on TiO_2 particles. J. Molec. Catal. Chem. 229 (2005) 95-105.

[102] C. Shifu y C. Gengyu, Photocatalytic degradation of pesticides using floating photocatalyst TiO_2 - SiO_2 beads by sunlight. Solar Energy. 79 (2005) 1-9.

[103] R. W. Mathews, Photooxidation of organic material in aqueous suspensions of titanium dioxide. Water Research 20 (5) (1986) 569-578.

[104] A. Fujishima, X. Zhang y D.A. Tryk, TiO_2 photocatalysis and related surface phenomena. Surf. Sci. Reports. 63 (2008) 515–582.

[105] M. Radecka, M. Rekas, A. Trenczek-Zajac y K. Zakrzewska, Importance of the band gap energy and flat band potential for application of modified TiO_2 photoanodes in water photolysis, J. Power Sources. 181 (2008) 46–55.

[106] L. Zhang, H.H. Mohamed, R. Dillert y D. Bahnemann, Kinetics and mechanisms of charge transfer processes in photocatalytic systems: A review. J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev. (2012) http: //dx.doi.org /10.1016.

[107] Y. Di Iorio, E. San Román, M.I.Litter y M.A. Grela, Photoinduced reactivity if strongly coupled TiO_2 ligands under visible irradiation: An examination of an alizarin red TiO_2 nanoparticulate system. J. Phys. Chem. C. 112 (2008) 16532-16538.

[108] M.I. Litter, Heterogeneous photocatalysis Transition metal ions in photocatalytic systems. Appl. Catal. B: Environ. 23 (1999) 89-114.

[109] X. Domènech, M. I. Litter, H. D. Mansilla, Remoción de Contaminantes Metálicos, Cap. 6, Eliminación de contaminantes por fotocatálisis heterogénea. Texto colectivo elaborado por la Red CYTED VIII-G (2004), 79–101. M. A. Blesa y B. Sánchez Cabrero (Editores). Ed. CIEMAT, Madrid, España.

[110] Boxall, C., Le Gurun, G., Taylor, R.J., and Xiao, S. "The Handbook of Environmental Chemistry", Springer Berlin/Heidelberg, Chemistry and Materials Science, Volume 2M, Environmental Photochemistry Part II, ISBN: 3-540-00269-3, (2005) 451–481.

[111] M. I. Litter, Treatment of chromium, mercury, lead, uranium and arsenic in water by heterogeneous photocatalysis, Photocatalytic Technologies, H. De Lasa, B. Serrano (Editores.), Adv. Chem. Eng. 36 (2009), 37–67.

[112] S. T. Martin, H. Herrmann y M. R. Hoffmann, Time-resolved Microwave Conductivity. Part 2. Quantum-sized TiO_2 and the Effect of Adsorbates and Light on Charge-carrier Dynamics, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 90 (1994) 3323–3330.

[113] L. Murruni, G. Leyva y M.I. Litter, Photocatalytic removal of Pb(II) over TiO_2 and Pt-TiO_2 powders. Catal. Today. 129 (2007) 127-135.

[114] M.I. Litter y N. Quici, "New advances of heterogeneous photocatalysis for treatment of toxic metals and arsenic" John Wiley and Sons, Book ISBN: 9781118496978- ¨Nanomaterials for Environmental Protection¨. Editors: Boris I. Kharisov, Oxana V. Kharissova (Autonomous University of Nuevo León, Monterrey, Mexico), Rasika H.V. días (University of Texas at Arlington, USA).

[115] J.M. Meichtry, M. Brusa, G. Mailhot, M.A. Grela y M.I. Litter, Heterogeneous photocatalysis of Cr(VI) in the presence of citric acid over TiO_2 particles: Relevance of Cr(V)-citrate complexes. Appl. Catal. B: Environ. 71 (2007) 101-107.

[116] G.R. Dey, K.N.R. Nair y K.K. Pushpa, Photolysis studies on HCOOH and $HCOO^-$ in presence of TiO_2 photocatalyst as suspension in aqueous medium. J. Nat. Gas Chem. 18 (2009) 50-54.

[117] G.V. Buxton, C.L. Greenstock, W.P. Helman, A.B. Ross, Critical Review of Rate Constants for Reactions of Hydrated Electrons, Hydrogen Atoms and Hydroxyl Radicals in Aqueous Solution, J. Phys. Chem. Ref. Data 17 (1988) 513–886.

[118] H.A. Schwartz y R.W. Dodson. Reduction potentials of CO_2^- and the alcohol radicals. J. Phys Chem. 93 (1989) 409-414.

[119] L. Martinot y J. Fuger, The actinides, in: Standard potentials in aqueous solution (Bard, A.J., Parsons, R., Jordan, J., eds.), New York: Marcel Dekker, 1985, pp. 631–674.

[120] L. Závodská, E. Kosorínova, L. Scerbáková y J. Lesný. Environ. Chem. Uranium. HU ISSN 1418-7108: HEJ Manuscript:ENV-081221-A.

[121] A.S. Abdel-Halim, Physico-Chemical Characteristics of Uranium Oxide Microspheres Produced by Internal Gelation. Isotopenpraxis. 26 (11) (1990) 524-529.

[122] G.C. Allen, J.A. Crofts y A.J. Griffiths, Infrared spectroscopy of the uranium/oxygen system. J. Nucl. Mat. 62 (1976) 273-281.

[123] I. Casas, M. Borrell, L. Sánchez, J de Pablo, J. Gimenez y F. Clarens, Determination of UO_2(s) dissolution rates in a hydrogen peroxide medium as a function of pressure and temperature. J. Nucl. Mat. 375 (2008) 151-156.

[124] G.C. Allen, P.M. Tucker y J.W.Tyler, Oxidation of uranium dioxide at 298 K studied by using X-ray Photoelectron Spectroscopy. J. Phys. Chem. 86 (1992) 224-228.

[125] G.C. Allen, I. S. Butler y N. Anh Tuan, Characterization of uranium oxides by micro-RAMAN Spectroscopy. J. Nucl. Mat. 144 (1987) 17-19.

[126] M.F. Burriel. Química Analítica Cualitativa. Ed Paraninfo, Madrid (1992) 609-618.

[127] J.A. Serrano. “Caracterización y Lixiviación de Combustibles Nucleares Irradiados y de sus Análogos Químicos”. Tesis Doctoral, 2000, Universidad Complutense de Madrid, pp.

300.

[128] M.E. Torrero, E., Baraj, J. De Pablo, J. Gimenez, I. Casas. "Kinetics of corrosion and Dissolution of Uranium Dioxide as a Function of pH". International Journal of Kinetics.29 (1997) 261-267.

[129] W. Dong, G. Xie, T.R. Miller, M.P. Franklin, T.P. Oxenberg, E.J. Bouwer, W.P. Ball y R.U. Halden, Sorption and bioreduction of hexavalent uranium at a military facility by the Chesapeake Bay. Environ. Pollution. 142 (2006) 132-142.

[130] I. Puigdomenech. Chemical Equilibrium Database and Plotting Software. KTH Royal Institute of Technology, 2004.

[131] J. Riggle y R. Wanduszka, The stability of uranium (VI) complexes of humates and fulvates in biphasic systems. Annals Environ. Sci. 2 (2008) 1-6.

[132] J.D. Kubicki, G.P. Halada, P. Jha y B.L. Phillips, Quantum mechanical calculation of aqueous uranium complexes: carbonate, phosphate, organic and biomolecular species. Chemistry Central Journal 3-10 (2009) doi:10.1186/1752-153X-3-10.

[133] A. Sandino y J. Bruno, The solubility of $(UO_2)_3(PO_4)_2$-$4H_2O$ and the formation of U(VI) phosphate complexes: Their influence in uranium speciation in natural waters. Geochim. Cosmochim Acta. 56 (1992) 4135-4145.

[134] T. Fujii, K. Fujiwara, H. Yamana y H. Moriyama, Raman spectroscopic determination of formation constant of uranyl hydrolysis species $(UO2)_2(OH)_2^{2+}$. J. Alleoys compounds 323-324 (2001) 859-863.

[135] S. Pompe, M. Bubner, K. Schmeide, K. H. Heise, G. Bemhard y H. Nitsche, Influence of humic acids on the migration behavior of radioactive and non radioactive substances under conditions close to nature. Forschungszentrum Rossendorf. Wissenschaftlich – Technische Berichte. FZR-290. (2000) 1-107.

[136] G.E. Brown, V.E. Henrich, W.H. Casey, D.L. Clark, C. Eggleston, A. Felmy, D.W. Goodman, M. Gratzel, G. Maciel, M.I. McCanthy, K.H. Nealson, D.A. Sverjensky, M.F. Toney y J.M. Zachara, Metal Oxide surfaces and their interactions with aqueous solutions and microbial organisms. Chem. Rev. 99 (1999) 77-174.

[137] J.T Bell y R.E. Biggers, The absorption spectrum of the uranyl ion in perchlorate media. Part I. Mathematical Resolution of the overlapping band structure and studies of the environmental effects. J. Molec. Spect. 18 (1965) 247-275.

[138] J.T. Bell y R.E. Biggers, The absorption spectrum of the uranyl ion in perchlorate media. Part II. The effects of hydrolysis on the resolved spectral bands. J. Molec. Spect. 22 (1967) 262-271.

[139] J.T. Bell y S.R. Buxton, Photoreduction of uranyl ion with laser light and etanol-I. Quantum yields and medium effects. J. Inorg. Nucl. Chem. 36 (1975) 1575-1579.

[140] H.D. Burrows y J.D. Pedrosa de Jesus, A flash photolytic study of the photo-oxidation of some inorganic anions by the uranyl ion. J. Photochem. 5 (1976) 265-275.

[141] H. D. Burrows, T. J. Kemp, The Photochemistry of the Uranyl Ion, Chem. Soc. Rev. 3 (1974) 139–165.

[142] J. Wheeler y J.K. Thomas, Photochemistry of the uranyl ion in colloidal silica solution. J. Phys. Chem. 88 (1984) 750-754.

[143] V. Vetere, P. Maldiva y M. Mazzanti, Modulation of the unparied spin location in pentavalent uranyl complexes. C. R. Chimie. 13 (2010) 876-883.

[144] S.S. Sandhu, M.S. Sidhu y R.J. Singh, Study of the photoreduction of uranyl ions by triphenylphosphine, triphenylarsine, tri-p-tolylphosphine and tri-p-tolylarsine in acetone. J. Photochem. 39 (1987) 229-237.

[145] K.A. Kraus and F. Nelson, Chemistry of aqueous uranium (V) solutions. II. Reaction of uranium pentachloride with water. Thermodynamic stability of UO_2^+. Potential of U(IV)/(V), U(IV)/U(VI) and U(V)/(VI) couples. J. Am. Chem. Soc. 71 (1949) 2517- 2522.

[146] K.R. Howes, A. Bakac y J.H. Espenson, Electron-Transfer Reactions of Uranium(V): Kimetics of Uranium(V)-Uranium(VI) self-exchange reaction. Inorg. Chem. 27 (1988) 791-794.

[147] J. Selbin y J. D. Ortego, The chemistry of uranium (V). Chem. Rev. 69 (1969) 657-671.

[148] P.L. Arnold, J.N. Love y D. Patel, Pentavalent uranyl complexes. Coordination Chem. Rev. 253 (2009) 1973-1978.

[149] R. Steudtner, T. Arnold, K. Gronman, G. Geipel y V. Brendler, Luminescence spectrum of uranyl(V) in 2-Propanol perchlorate solution. Inorg. Chem. Comm. 9 (2006) 939-941.

[150] S.M. Fonseca, H.D. Burrows, M.G. Miguel, M. Sarakha y M. Bolte, Photooxidation of cellulose acetate amd cellobiose by the uranyl ion. Photochem. Photobiol. Sci. 3 (2004) 317-321.

[151] A. Ekstrom, Kinetics and Mechanism of Disproportionation of uranium (V). Inorganic Chemistry. 13 (9) (1974) 2237-2241.

[152] S.S. Sandhu, M.S. Sidhu y R.J. Singh, Photochemical reduction of uranyl ion with trimethylphosphite and triethylphosphite. J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 46 (1989) 213-219.

[153] S.S. Sandhu, K.B. Kohli y A.S. Brar, Photochemical reduction of uranyl ion with dialkyl sulfides. Inorg. Chem. 23 (1984) 3609-3612.

[154] G. Cauzzo, G. Gennari, G. Giacometti y G.C. Agostini y A. Gambaro, On the photoreduction of uranyl complexes with alkyphosphates in nonaqueous media. Inorg. Chim. Acta. 62 (1979) 45-52.

[155] J.T. Bell, H.A. Friedman y M.R. Billing, Spectrophotometric studies of dioxouranium (V) in aqueous media-I. The perchlorate medium. J. Inorg. Nucl. Chem. 36 (1974) 2563-2567.

[156] A.J. Elliot, S. Padamshi y J. Pika, Free-radical redox reactions of uranium ions in sulphuric acid solutions. Can. J. Chem. 64 (1986) 314-320.

[157] K. Juznic y S. Fedina, On the kinetics of oxidation of uranium (IV) in sulphuric acid by molecular oxygen. J. Inorg. Nucl. Chem. 36 (1974) 2609-2610.

[158] S.N. Guha, P.N.Moorthy y K.M.Rao, Radiation induced redox reactions in the U(VI)-U(IV) system in aqueous H_2SO_4 solutions. Radiat. Phys. Chem. 29 (1987) 425-428.

[159] S. S. Sandhu, R. J. Singh y S. K. Chawla, Uranium (V) as an intermediate in the photochemical reduction of the uranyl ion with dicyclohexylsulphide. J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 52 (1990) 65-68.

[160] A. Adegite, H. Egboh, J. Folorunso y R. Olieh, Kinetics and mechanism of the oxidation of uranium (III) by aqueous acídica solutions of iodine and bromine. J.C.S Dalton. (1977) 833- 837.

[161] D. Cohen y W.T. Carnall, Absorption spectra of uranium (III) and uranium (IV) in $DClO_4$ solution. 64 (1960) 1933-1936.

[162] J. Drozozynski, Absorption spectra of uranium (+3) in solution. J. Inorg. Nucl. Chem. 40 (1978) 319-323.

[163] H.C. Plaza, La industria del Uranio en Argentina. Publicado en "Seguridad Radiológica" 22 (2003) 16-21.

[164] S.A. Abbasi. Atomic absorption spectrometric and spectrophotometric trace analysis of uranium in environmental samples with furylacrylohydroxamic acid and n-p-methoxy phenyl-2- 4-(2-pyridylazo) resorcinol. Intern. J. Environ. Chem. 36 (1989) 163-172.

[165] A.M. Bomben y M.A. Palacios, Natural radionuclides in drinking water in Argentina. Presented in 10th International Congress of the International Radiation Protection Association – IRPA, Hiroshima, Japan, (2000) 14-19.

[166] WHO (2003) Uranium in drinking-water. Background document for preparation of WHO Guidelines for drinking-water quality. Geneva, World Health Organization (WHO/SDE/WSH/03.04/118).

[167] Guidelines for drinking - water quality. First addendum to third edition. Vol 1. Recommendations.3rd edition. World Health Organization. ISBN 92 4 154696 4.

[168] M. Anke, O. Seeber, R. Muller, U. Schafer y J. Zerull, Uranium transfer in the food chain from soils to plants, animals and man. Chemie der Erde. 69 (2009) S2, 75-90.

[169] J.L. Domingo, Reproductive and developmental toxicity of natural and depleted uranium: a review. Reprod. Toxicol. 15 (2001) 603-609.

[170] E.S. Craft, A.W. Abu-Qare, M.M. Flaherty, M.C. Garofolo, H.L. Rincavage y M.B. Abou-Donia, Depleted and natural uranium: chemistry and toxicological effects. J. Toxicol. Environ. Health, Part B. 7 (2004) 297-317.

[171] http://www.osha.gov/pls/oshaweb/owadisp.show

[172] http://www.wise-uranium.org/utox.html

[173] J. H. Aldstadt, J. M. Kuo, L. L. Smith y M. D. Erickson, Determination of uranium by flow injection inductively coupled plasma mass spectrometry. Anal. Chim. Acta. 319 (1996) 135-143.

[174] M. Betti, L. Aldave de las Heras y G. Tamborini, Mass Spectrometric Determination of transuranium elements. Appl. Spect. Rev. 41 (2006) 491-514.

[175] H.A. Van Der Sloot, R. Masee y H.A. Das, Determination of uranium in sea and surface waters by neutron activarion analysis after adsorption on charcoal. J. Radioanal. Chem. 25 (1975) 99-105.

[176] P. Vukotic, D. Cvjeticania, R.B. Vukanovic y A.H. Kukoc, Determination of gallium and uranium in aluminium by Neutron Activation Analysis. Isot. Environ. Health Studies. 13 (1977) 259 – 260.

[177] C. Agarwal, P.C. Kalsi, A. Mhatre y A. Goswami, Determination of uranium in aqueous attenuating samples using gamma–ray spectrometry. Appl. Rad. Isot. 65 (2007) 1386 – 1388.

[178] A.W. Al-Shawi y R. Dahl, Determination of thorium and uranium in nitrophospate fertilizar solution by ion chromatography. J. Chromat. A. 706 (1995) 175 – 181.

[179] S. Abbasi, A. Sohrabi, A. Naghipour, M.B. Gholivand y F. Ahmadi, Determination of Ultra Trace Amounts of Uranium (VI) by Adsorptive Stripping Voltammetry Using L-3-(3, 4-dihydroxy phenyl) Alanine as a Selective Complexing Agent. Anal. Lett. 41 (2008) 1128–1143.

[180] H.H.P. Moeken y W.A.H. Van Neste, Absorptiometric determination of microgramo amounts of uranium with Rhodamine B. Anal. Chim. Acta. 37 (1967) 480-483.

[181] D.A. Johnson y T.M. Florence, Spectrophotometric determination of uranium (VI) with 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-diethylaminophenol. Anal. Chim. Acta. 53 (1971) 73-79.

[182] S.C. Dubey y M.N. Nadkarni, Extractive spectrophotometric determination of uranium with malachite green. Talanta. 24 (1977) 266-267.

[183] S.C. Hung, C.L. Qu y S.S. Wu, Spectrophotometric determination of uranium (VI) with 2-(3,5-dibromo-2-pyridylazo)-5-diethylaminophenol in the presence of anionic surfactante. Talanta. 29 (1982) 629-631.

[184] A. Ghosh, K.S. Patel y R.K. Mishra, Extracion spectrophotometric determination of uranium(VI) with PAR and N-octylacetamide. Radioanl. Nucl. Chem. 152 (1) (1991) 243-249.

[185] K. Grudpan, P. Sooksamiti, S. Laiwraungrath, Determination of uranium in tin tailings using 4-(2-pyridylazo)resorcinol by flow-injection analysis. Anal. Chim. Acta. 314 (1995) 51-55.

[186] T.M. Florence y Y. Farrar, Spectrophotometric determination of uranium with 4-(2-pyridylazo)resorcinol. Anal. Chem. 35 (1963) 1613-1616.

[187] L. Sommer, V.M. Ivanov y H. Novotná, The reaction of uranyl ions with 4-(2-pyridylazo) resorcinol. Talanta. 14 (1967) 329-343.

[188] M.N. Abbas, A.M. Homoda y G.A.E. Mostafa, First derivative spectrophotometric determination of uranium (VI) and vanadium (V) in natural and saline waters and some synthetic matrices using PAR and cetylpyridinum chloride. Anal. Chim. Acta. 436 (2001) 223-231.

[189] A. Al-Shybani, S. Al-Khorwaiter, F. Abou Al-Nour y E. Hallaba, Decontaminación studies of radioative uranium and thorium wastes by natural clays. Isot. Environ. Health Studies. 19 (1982) 72-76.

[190] T.S. Anirudhan, C.D. Bringle y S. Rijith, Removal of uranium (VI) from aqueous solutions and nuclear industry effluents using humic acid-immobilized zirconium-pillared clay. Journal of Environmental radioactivity. 101 (2010) 267-276.

[191] M.G. Almazan-Torres, R. Drot, F. Mercier-Bion, H. Catalette, C. Den Auwer y E. Simoni, Surface complexation modeling of uranium(VI) sorbed onto zirconium oxophosphate versus temperatura: Thermodynamic and structural approaches. J. Colloid Interf. Sci. 323 (2008) 42-51.

[192] T.S. Anirudhan, L. Divya y P.S. Suchithra, Removal and recovery of uranium (VI) by adsorption onto a lignocellulosic-based polymeric adsorbent containing amidoxime chelating functional group. Toxicol. & Environ. Chem. 91 (7) (2009) 1237-1252.

[193] T. Arnold, T. Zorn, G. Bernhard y H. Nitsche, Sorption of uranium (VI) onto phyllite. Chem. Geol. 151 (1998) 129-141.

[194] L.M. Camacho, S. Deng y R.R. Parra, Uranium renoval from groundwater by natural clinoptilolite zeolite: Effects pH and initial feed concentration. J. Hazard. Mat. 175 (2010)

393-398.

[195] K. Kadirvelu, M. Kavipriya, C. Karthika, N. Vennilamani y S. Pattabhi, Mercury (II) adsorption by activated carbon made from sago waste. Carbon. 42 (2004) 745-752.

[196] M.A. Lillo-Ródenas, A.J. Fletcher, K.M. Thomas, D. Carzola-Amorós y A. Linares-Solano, Competitive adsorption of a benzene-toluene mixture on activated carbons at low concentration. Carbon. 44 (2006) 1455-1463.

[197] M. Moncilovic, M. Purenovic, A. Bojic, A. Zarubica y M. Randejovic. Removal of lead (II) ions from aqueous solutions by adsorption onto pine cone activated carbon, Desalination. 276 (2011) 53-59.

[198] E. Taskaev y D. Apostolov, On Uranium Adsorption on Activated Carbon. J. Radioanal. Nucl. Chem**.** 45 (1978) 65-71.

[199] M. Saleem, M. Afzal, R. Qadeer y J. Hanif. Selective Adsorption of Uranium on Activated Charcoal from Electrolytic Aqueous Solutions. Separation Sci.Technol. 27 (2) (1992) 239-253.

[200] C.K.D. His y D. Langmuir. Adsorption of uranyl onto ferric oxyhydroxides: application of the surface complexation site-binding model. Geochim. Cosmochim. Acta. 49 (1985) 1931–1941.

[201] T. Sato, T. Murakami, N. Yanase, H. Isobe, T. Payne y P. L. Airey, Iron nodules scavenging uranium from groundwater. Environ. Sci. Technol. 31 (1997) 2854–2858.

[202] R.D. Ambashta y M. Sillanpaa, Water purification using magnetic assistance: A review. J. Hazard. Mat.180 (2010) 38-49.

[203] B. Bernier-Latmani, H. Veeramani, E.D. Vecchia, P. Junier, J.S. Lezama-Pacheco, E.I. Suvorova, J.O. Sharp, N.S. Wigginton y J.R. Bargar, Non uraninite products of microbial U(VI) reduction. Environ. Sci. Technol. 44 (2010) 9456-9462.

[204] S. Chabalala y E. M.N. Chirwa, Uranium (VI) reduction and renoval by high performing purified anaerobic cultures from mine soil. Chemosphere. 78 (2010) 52-55.

[205] J. Choi, J. Young lee y J. Yang, Biosorption of heavy metals and uranium by starfish and Pseudomonas putida. J. Hazard. Mat. 161 (2009) 157-162.

[206] S. Choudhary y P. Sar, Uranium biomineralization by a metal resistant Pseudomonas aeruginosa strain isolated from contaminated mine waste. J. Hazard. Mat. 186 (2011) 336-343.

[207] S. Chabalala y E.M.N. Chirwa, Removal of uranium(VI) under aerobic and anaerobic conditions using an indigenous mine consortium. Minerals Engineering. 23 (2010) 526-531.

[208] A. Cecal, V. Rudic, A. Gulea, I. Palamaru, D. Humelnicu, M. Goanta y V.V. Salaru,

Recuperation of uranyl ions from effluents by means of microbiological collectors. Waste Manag. 17, 1 (1997) 97-99.

[209] P. Baldrian, Interactions of heavy metals with white-rot fungi. Enzyme and Microbial Technology. 32 (2003) 78-91.

[210] F.P. Carvalho, J.M. Oliveira y M. Malta, Radionucleides in plants growing on sludge and water from uranium mine water treatment. Ecol. Engin. 37 (2011) 1058-1063.

[211] D.T. Lovley y E.J.P. Phillips, Bioremediation of uranium contamination wuth enzymatic uranium reduction. Environ. Sci. Technol. 26 (1992) 2228-2234.

[212] Y.A. Gorby y D.R. Lovley, Enzymatic uranium precipitation. Eviron Sci Technol. 6 (1992) 205-207.

[213] A.J. Francis, Biotransformation of uranium and other actinides in radioactive wastes. J. of Alloys and Compounds. 271-273 (1998) 78-84.

[214] A.J. Francis y C.J. Dodge, Remediation on soils and wastes contaminated with uranium and toxic metals. Environ. Sci. Technol. 32 (1998) 3993-3998.

[215] A. Abdelouas, U.W. Lutzeb, W. Gonga, E.H. Nuttallb, B.A. Strietelmeier y B.J. Travisd, Biological reduction of uranium in groundwater and subsurface soil. The Science of the Total Environment. 250 (2000) 21-35.

[216] L.C. Alves, U. Borgmann y D.G. Dixon, Kinetics of uranium uptake in soft wáter and the effect of body size, bioaccumulation and toxicity to Hyalella azteca. Environ. Pollution. 157 (2009) 2239-2247.

[217] S. Barillet, C. Adam-Guillermin, O. Palluel, J.M. Porcher y A. Devaux, Uranium bioaccumulation and biological disorders induced in zebrafish (Danio rerio) after a depleted uranium waterborne exposure. Environ. Pollution. 159 (2011) 495-502.

[218] K.L. Cheng, A.C. Hogan, D.L. Parry, S.J. Markich, A.J. Harford y R.A. Dam, Uranium toxicity and speciation during chronic exposure to the tropical freshwater fish, Mogurnda mogurnda. Chemosphere. 79 (2010) 547-554.

[219] H. Isobe, T. Murakami y R.C. Ewing, Alteration of uranium minerals in the Koongarra deposit. J. Nucl. Mater. 190 (1992) 174–187.

[220] R.J. Finch, R.C. Ewing, The corrosion of uraninite under oxidizing conditions. J. Nucl. Mater. 190 (1992) 133–156.

[221] D. Greatorex, R.J. Hill, T.J. Kemp y T.J. Stone, Electron spin resonance stidues of photo-oxidation by metal ions in rigid media at low temperatures. Part 4. Survey of photo-pxidation by uranyl ion. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 68 (1) (1972) 2059–2076.

[222] R. Billing, G.V. Zakharova, L.S. Atabekyan y H. Henning, Luminescence quenching of

*$[UO_2F_4]^{2-}$ in aqueous solution by anions. J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 59 (1991) 163-174.

[223] M. Moriyasu, Y. Yukoyama y S. Ikeda, Quenching of uranyl luminescence by water molecule. J. Inorg. Nucl. Chem. 39 (1977) 2211-2214.

[224] M. Dakovic, M. Mojovic y G. Bacic, EPR study of the production of OH radicals in aqueous Solutions of uranium irradiated by ultravioleta Light. J. Serb. Chem. Soc. 74, 6 (2009) 651-661.

[225] L.J. Heidt y K.A. Moon, Evidence for pentavalent uranium as an intermediate in the reaction in water between photoactivated uranyl ions and sucrose and closely realted substances, and quantum yialds for these reactions. Reaction of photoactivated uranyl ions eith sucrose in water. 5 (1953) 5803-5809.

[226] S.J. Formosinho, H.D. Burrows, M.G. Miguel, M.E. D.G. Azenha, I.M. Saraiva, A. C.D. N. Ribeiro, I.V. Khudyakov, R.G. Gasanov, M. Bolte, M. Sarakha, Deactivation processes of the lowest excited state of $[UO_2(H_2O)_5]^{2+}$ in aqueous solution, Photobiol. Sci. 2 (2003) 569–575.

[227] Y. Katsumura, H. Abe, T. Yotsuyanagi, K. Ishigure, Photochemical reactions of uranyl ion in nitric acid - quantum yields of photoemission and photoreduction with ethanol. J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 50 (1989) 183–197.

[228] G.E. Heckler, A.E. Taylor, C. Jensen, D. Percival, R. Jensen y P. Fung, Uranyl sensitized photodescomposition of organic acid in solution. J. Phys.Chem. 67 (1) (1963) 1-6.

[229] A.G. Brits, R.Van Eldik y J.A. Van Den Berg, The photolysis of the uranyl formic acid/formate system in acidic aqueous solution. Inorg. Chim. Acta. 30 (1978) 17-22.

[230] G.E. Adams y E.J. Hart, Radiolysis and photolysis of aqueous formic acid. Carbon monoxide formation. J. Am. Chem. Soc. 84 (1962) 3994-3999.

[231] K. Venkatarao y M. San tappa, Photo-pxidation of isopropanol by Uranyl Perchlorate in Aqueous Acid Medium. Indian J. Chem. 5 (1967) 304-306.

[232] H. Jingxin, Z.H. Xianye, D. Yunfu, Z. Zhihong, X. Honggui, Studies of the photochemical reduction of uranyl nitrate in aqueous solution, J. Less-Common Metals, 122 (1986) 287 – 294.

[233] R. Matsushima, Mechanism of Quenching of the Uranyl Fluorescence by Organic Compounds, J. Am. Chem. Soc. 94 (1972), 6010–6016.

[234] S.L. Suib, J.F. Tanguay, M.L. Occellil, Comparison of the Photochemical and Photophysical Properties of Clays, Pillared Clays, and Zeolites J. Am. Chem. Soc., 108 (1986) 6972–6977.

[235] M.D. Marcantonatos, The Exciplex Formation between Uranyl Species Further Evidenced by Quenching Data Luminescence, Inorg. Chim. Acta, 24 (1977) L37–L39.

[236] P. Wardmann, Reduction potentials of one-electron couples involving free radicals in aqueous solutions. J. Phys. Chem. Ref. Data, 18 (1989) 1637–1755.

[237] A.J. Elliot, S. Padamshi, J. Pika, Free-radical redox reactions of uranium ions in sulphuric acid solutions. Can. J. Chem. 64 (1986) 314–320.

[238] C. Petersen. Ph.D. Dissertation. Solute-Solvent interactions in photoreactions. Studied by ultraviolet and infrared transient absorption spectroscopy. Department of Chemistry. University of Aarhus. August 2007.

[239] E.H. Bailey, J.F.W. Mosselmans y P.F. Schofield, Uranyl acetate speciation in aqueous solutions- An XAS study between 25°C and 250°C. Geochimica et. Cosmoschimica Acta, 68 (8) (2004) 1711-1722.

[240] D. Yu, A. Rauk y D.A. Armstrong, Radicals and ions of formic and acetic acids: an ab initio study of the structures and gas and solution phase thermochemistry, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 (1994), 2207–2215.

[241] P. Toffel y A. Henglein, Polarogram of the Free Hydrogen Atom and of some Simple Organic Radicals. Faraday Discuss. Chem. Soc. 63 (1977) 124–133.

[242] R. Amadelli, A. Maldotti, S. Sostero y V. Carassiti, Photodeposition of uranium oxides onto TiO_2 from aqueous uranyl solutions. J. Chem. Soc. Faraday Trans. 87 (19) (1991) 3267-3273.

[243] C. Cerrillos y D.F. Ollis, Photocatalytic reduction and removal of uranium from a uranium-EDTA solution. J. Adv. Oxid. Technol. 3 (2) (1998) 167-173.

[244] J. Chen, D.F. Ollis, W.H. Rulkens y H. Bruning. Photocatalyzed deposition and concentration of soluble uranium (VI) from TiO_2 suspensions, Colloids and Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects. 151 (1999) 339-349.

[245] V. Eliet y G. Bidoglio, Kinetics of the Laser Induced Photoreduction of U(VI) in aqueous suspensions of TiO_2 particles. Environ. Sci. Technol. 32 (1998) 3155-3161.

[246] M. Bonato, G.C. Allen y T.B. Scott, Reduction of U(VI) to U(IV) on the surface of TiO_2 anatase nanotubes. Micro & Nano Letters. 3 (2) (2008) 57–61.

[247] J. Mack y J.R. Bolton, Photochemistry of nitrite and nitrate in aqueous solution: a review. J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 128 (1999) 1-13.

[248] G. Mark, H. Korth, H. Schuchmann y C. Von Sonntag, The photochemistry of aqueous nitrate ion revisited. J. of photochemistry and photobiology A: Chemistry. 101 (1996) 89-103.

[249] Y. Zuo y Y. Deng, The near UV absorption constants for nitrite ion in aqueous solutions. Chemosphere. 36 (1) (1998) 181-188.

[250] M.G. González, A.M. Braun, VUV photolysis of aqueous Solutions of nitrate and nitrite. Res. Chem. Intermed., 21 (1995) 837–859.

[251] M.G. González, E. Oliveros, M. Wörner y A.M. Braun, Vacuum-ultraviolet photolysis of aqueous reaction systems. J. Photochem. Photobiol. C: Rev. 5 (2004) 225–246.

[252] R.G. Zepp, Nitrate-induced photooxidation of trace organic chemicals in water. Environ. Sci. Technol. 21 (1987) 443-450.

[253] D. Vione, S. Khanra, S Cucu Man, P. Reddy Maddigapu, R. Das, C. Arsene, R. Olariu, V. Maurino y C. Minero. Inhibition vs. enhancement of the nitrate-induced phototransformation of organic substrates by the $^{\bullet}OH$ scavengers bicarbonate and carbonate. Water Research 43 (2009) 4718-4728.

[254] D. Vione, V. Maurino, C. Minero y E. Pelizzetti. Photonitration upon UV irradiation of nitrite in aqueous solution I: Effect of oxygen and 2-Propanol. Chemosphere. 45 (2001) 893-902.

[255] M.C. Gonzalez y A.M, Braun. Vacuum UV photolysis of aqueous solutions of nitrate. Effect of organic matter I. Phenol. J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 93 (1996) 7-19.

[256] M.C. Gonzalez y A.M. Braun Vacuum UV photolysis of aqueous solutions of nitrate. Effect of organic matter II. Methanol. J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 95 (1996) 67-72.

[257] Guidelines for Drinking-Water Quality, 1996. Second ed. World Health Organization, Geneva, 313-323.

[258] R. Sh. Khaliullin, A.I. Volynkina y S. Yu. Lyrstchikov, Study of the Photolysis Products in Crystalline Perchlorates $MClO_4$ (M = K, Rb, Cs and NH_4). Poster session.

Capítulo 2

Transformación fotoquímica de uranio hexavalente en presencia de agentes reductores orgánicos

2.1 Resumen

Se analizó la eficiencia de la reducción fotoquímica en la remoción del ion uranilo (UO_2^{2+}) a bajas concentraciones y pH ácido (0,25 mM, pH 3), bajo atmósfera inerte (ausencia de O_2) y en presencia de diferentes concentraciones de 2-propanol (2-PrOH) y ácido fórmico (AF) como agentes reductores (donores de electrones). Se evaluaron también los efectos del contraión de la sal de uranio utilizada y de la presencia de otros aniones en el medio de reacción (nitrato, acetato, acetato + nitrato y perclorato), así como del rango de longitud de onda de irradiación utilizada. Como fuente de irradiación se empleó una lámpara de inmersión de Hg de media presión ($\lambda_{máx}$ = 365 nm) dentro de un fotorreactor termostatizado de cuarzo (espectro de emisión completo de la lámpara de Hg) o de vidrio ($\lambda \geq 300$ nm aproximadamente).

En ausencia de donores orgánicos, no se observó una variación significativa en la concentración de U(VI) durante la reacción, excepto en los experimentos realizados partiendo de acetato de uranilo, donde el porcentaje de transformación fue casi del 20%; el espectro de la solución al final de la reacción mostró la formación de U(V).

Sin embargo, en presencia de 2-PrOH y AF se obtuvieron altos porcentajes de transformación. En todos los casos, tanto el porcentaje de remoción total de U(VI) como la velocidad inicial de reacción fueron mayores cuando se utilizó el fotorreactor de cuarzo. El mayor porcentaje de remoción de U(VI) se obtuvo en los experimentos a partir de nitrato de uranilo en presencia de 2-PrOH (1 M) y empleando el fotorreactor de cuarzo, alcanzándose una disminución en la concentración del U(VI) superior al 90% después de 15 min de irradiación. El menor rendimiento en presencia del alcohol, el sistema con acetato fue el menos reactivos, observándose valores de remoción de 32 y 26% en 120 min para cuarzo y vidrio, respectivamente; esta menor eficiencia se asoció a la formación de un complejo de U(IV)-acetato altamente hidrolizable y fácilmente reoxidable en contacto con aire. En el sistema del uranio, en presencia de donor bajo irradiación, el nitrato y el acetato fueron consumidos durante la reacción, causando importantes efectos sobre la conversión; mientras que el perclorato resultó ser inerte. El uranio fue removido de la solución como un residuo sólido en el caso del nitrato (como un óxido de U(IV) y del perclorato (como un óxido de U(VI)), mientras que en el caso del acetato el uranio permanece en solución. Diferentes mecanismos fueron propuestos para cada caso. La importancia del nitrato como un agente reductor de las especies de uranio no ha sido reportada anteriormente. El uso de nitrato de uranilo bajo irradiación UV-Vis parece ser la manera más recomendable de remover uranio de una solución acuosa en la forma de un precipitado estable.

En el caso de las reacciones a partir de perclorato de uranilo en presencia de AF (1 M) se produce efectivamente la reducción de uranio (VI), pero la especie resultante es un complejo de U(IV)-formiato que es soluble en agua y que se evidencia al realizar el espectro de la solución al final de la reacción.

Los resultados demuestran que el sistema fotoquímico más eficiente de los estudiados es el que usa 2-PrOH con el fotorreactor de cuarzo; el uso del nitrato de uranilo permite obtener mayor remoción en comparación con otras sales de U(VI).

Los resultados de este Capítulo arrojaron nuevas evidencias sobre la transformación fotoquímica de U(VI) y fueron usados en el posterior estudio de las reacciones fotocatalíticas en presencia de TiO_2 que se describen en los tres capítulos posteriores.

2.2. Introducción

Como se ha visto en el Cap. 1, uno de los procedimientos más utilizados para la remoción del U(VI) de soluciones acuosas es su reducción a U(IV), especie menos soluble, que puede ser precipitada y luego extraída y/o recuperada. Dado que el uranio hexavalente presenta bandas de absorción en el UV y en el visible, su irradiación con luz de longitud de onda adecuada puede producir su transformación fotoquímica. Por lo tanto, como se indicó en el Cap. 1, es posible proponer la reducción del ion uranilo bajo irradiación UV-vis como alternativa sencilla para el tratamiento de aguas conteniendo uranio.

La fotoquímica del ion uranilo fue descripta en detalle en el Capítulo 1 (sección 1.3.6). Como allí se menciona, el U(VI) puede ser empleado para sensibilizar la fotooxidación de varios compuestos orgánicos e inorgánicos, como alcoholes o ácidos carboxílicos, con su consecuente reducción. La velocidad de fotodescomposición del compuesto orgánico es proporcional a la concentración de ambas especies, el uranio y el compuesto orgánico y a la intensidad de irradiación [1]. La formación de UO_2^+ y U^{4+} durante el curso de la reacción indica la posibilidad de la ocurrencia de transferencia electrónica desde el compuesto orgánico al ion uranilo [2-6].

La remoción del uranio de las soluciones acuosas es muy dependiente del medio en el que está presente: el pH y la presencia de especies inorgánicas (nitrato, nitrito, perclorato) y orgánicas (ácidos carboxílicos) pueden afectar el rendimiento de la reacción y/o la estabilidad de las especies de U reducidas, por lo que tener en cuenta estas variables y sus efectos es fundamental para lograr una eficiente transformación, precipitación y recuperación del uranio. Las reacciones fotoquímicas del uranilo fueron ampliamente estudias con diferentes propósitos ambientales [7-12], incluso ha sido discutida la posible aplicación de la fotorreducción del U(IV) en el tratamiento del combustible de desecho [8]. La reducción directa del uranilo a baja temperatura representa, entonces una alternativa simple y atractiva para disminuir los residuos nucleares. Sin embargo, en los trabajos sobre fotoquímica de uranio en solución acuosa, la influencia del contraión de la sal utilizada (como el nitrato, acetato o perclorato) sobre la reducción del metal y otros procesos que ocurren durante la reacción, como la oxidación o descomposición de algunos de ellos, han sido escasamente estudiados [13]. Los diferentes iones presentes en el medio de reacción pueden sufrir cambios al ser irradiados, ya sea por reacción directa de los mismos con la luz [14,15] o por reacción con especies reactivas generadas durante el tratamiento fotoquímico; por lo tanto, el tipo de ion y el rango de la longitud de onda de irradiación empleada determinan distintas eficiencias de remoción de U(VI) y/o productos de reacción. Por lo que, es necesario analizar profundamente las reacciones fotoquímicas de las

distintas sales de U(VI) bajo diferentes condiciones de irradiación sin TiO_2, en ausencia y presencia de 2-PrOH y AF. Este sistema ha recibido escasa atención en las últimas décadas.

En este capítulo, se describirán los resultados de las posibles transformaciones fotoquímicas del uranilo en diferentes condiciones experimentales, y sus efectos sobre la remoción de U(VI) de soluciones acuosas, analizando el efecto de distintos contraiones del uranilo o iones presentes en el medio, tales como nitrato, acetato y perclorato. Las reacciones se realizaron en atmósfera totalmente anóxica, tanto en ausencia como en presencia de donores orgánicos como el 2-propanol (2-PrOH) y el ácido fórmico (AF). También se analizó el efecto del rango de la longitud de onda de irradiación sobre la eficiencia de la reacción. Los resultados sirven como base para el análisis de las reacciones fotocatalíticas en presencia de TiO_2 que se describirán en los capítulos 3 y 4.

2.3. Desarrollo experimental

2.3.1. Materiales y reactivos

Las sales de uranio empleadas fueron acetato de uranilo ($UO_2(CH_3COO)_2.2H_2O$, Fluka) y nitrato de uranilo ($UO_2(NO_3)_2.6H_2O$, Lopal). El perclorato de uranilo se preparó siguiendo el procedimiento descrito en [16]. Brevemente, se mezclaron en un vaso de precipitados 5 g de nitrato de uranilo sólido con 20 mL de $HClO_4$(c) (12 M); una vez disuelta completamente la sal, la mezcla fue calentada bajo campana hasta evaporación total del ácido. Este procedimiento se repitió dos veces más hasta la desaparición total del nitrato, el cual fue medido según la técnica que se explicará en detalle en la sección 2.3.5, para asegurar su completa eliminación [17]. Todos los reactivos mencionados así como el resto de las sustancias utilizadas fueron de calidad analítica. El 2-PrOH utilizado fue Biopack y el AF fue Carlo Erba, ambos empleados tal como fueron provistos. El agua fue purificada con un equipo Millipore Milli-Q (resistividad = 18 MΩ·cm).

2.3.2. Preparación de las soluciones de uranio

Se prepararon diferentes soluciones concentradas de uranio a partir de distintas sales. La solución concentrada de nitrato de uranilo (1000 mg U L^{-1} ≡ 4,2 mM) se preparó disolviendo la sal en una solución 1% de ácido nítrico (a partir de aquí llamada condición N). De la misma forma, se preparó una solución concentrada de acetato de uranilo en ácido nítrico (1000 mg U L^{-1} ≡ 4,2 mM) disolviendo la sal en una solución 1% de HNO_3 (condición AN). Otra solución de acetato de uranilo

disuelta en ácido acético se preparó disolviendo la sal en una solución 1% de ácido acético (condición A). Por último, se preparó una solución concentrada de perclorato de uranilo disolviendo la sal en agua (14286 mg U L^{-1} ≡ 60 mM, condición P).

A partir de cada una de estas soluciones concentradas, se prepararon soluciones 0,25 mM (≡ 59 mg U L^{-1}) o 1,25 mM (≡ 298 mg U L^{-1}), con las cuales se realizaron los experimentos fotoquímicos. Cuando los experimentos se realizaron en presencia de 2-PrOH o AF, se agregó un volumen del compuesto puro correspondiente a la concentración final requerida en la solución y luego se ajustó el pH a 3.

Para ajustar el pH, se utilizó una solución de NaOH 2 M en el caso de los experimentos con sales de nitrato o acetato de uranilo, $HClO_4$(c) para los realizados partiendo de perclorato de uranilo, y solución de ácido acético concentrado para los experimentos realizados con acetato de uranilo en ausencia de donor.

Para obtener los espectros patrón de las especies de uranio (U(VI), U(IV) y U(III)) se puso en contacto 10 mL de una solución de uranio (VI) concentrada (1000 mg L^{-1}) con 1 g del reductor de Jones por 0, 30 y 60 min, respectivamente. El reductor de Jones se preparó como se describe en [18], mezclando 0,1 g de HgCl, 5 mL de agua Milli-Q, 30 μL HNO_3 y 5 g de Zn metálico.

2.3.3. Dispositivo de irradiación

Los experimentos de irradiación se realizaron utilizando un fotorreactor comercial de inmersión (Photochemical Reactors Ltd.) (Figuras 2.1 y 2.2) provisto de una lámpara de mercurio de media presión (125 W, 230 < λ/nm < 450, λ_{max} = 365 nm); además de su emisión máxima, esta lámpara presenta emisiones de menor intensidad a 245, 254, 265, 280, 302, 313, 408, 436 y 546 nm (Figura 2.3). La lámpara está rodeada por una camisa de circulación de agua que actúa como filtro IR y que también permite controlar la temperatura del sistema por su conexión a un termostato. Esta camisa puede ser de cuarzo (fotorreactor Q) o de vidrio de borosilicato (fotorreactor G); en este último caso, la camisa de vidrio funcionó como filtro, impidiendo el paso de longitudes de onda menores a 300 nm, aproximadamente, para evitar la excitación de las especies que absorben por debajo de esa longitud de onda (ver línea roja de la Figura 2.3). El perfil de absorbancia del vidrio usado en la camisa fue obtenido realizando un espectro de una pieza de vidrio de las mismas

características que el de la camisa. El flujo fotónico incidente[1] por unidad de volumen ($q^0_{n,p}/V$) en la solución irradiada, medido por actinometría con ferrioxalato de potasio [19], fue de 121 μeinstein s^{-1} L^{-1} cuando se empleó el fotorreactor de cuarzo y de 44 μeinstein s^{-1} L^{-1} en el reactor de vidrio. Todos los experimentos se realizaron a temperatura constante (25 ºC) y bajo atmósfera anóxica controlada.

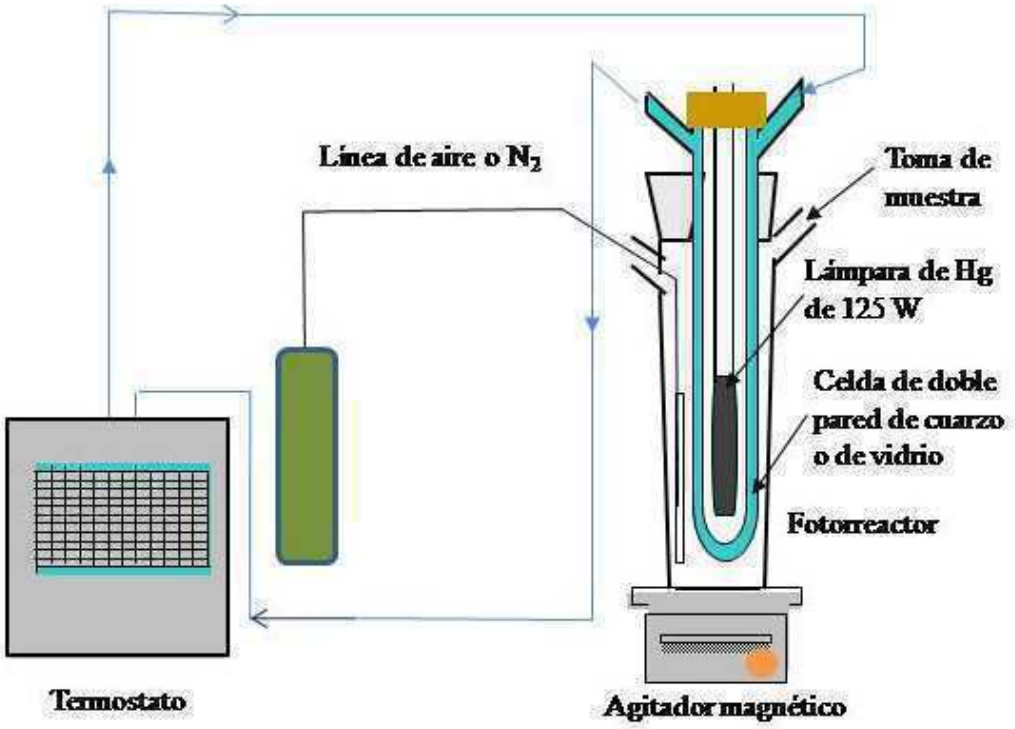
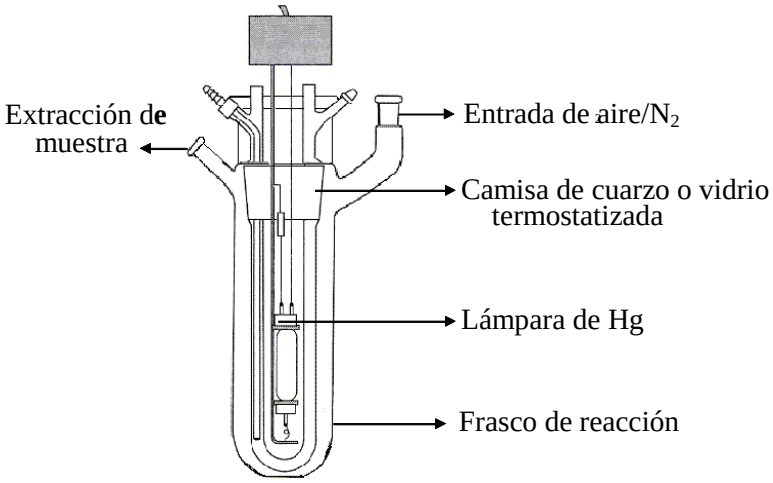


Figura 2.1. Esquema del dispositivo de irradiación utilizado en los experimentos fotoquímicos.



[1] En esta Tesis se usará el flujo fotónico **incidente** para independizarse de problemas de absorción incompleta de luz o de dispersión en el caso de formarse partículas en el sistema durante la irradiación o en el caso de sistemas heterogéneos como las suspensiones de TiO_2, como se verá en los capítulos 3, 4 y 5.

Figura 2.2. Esquema detallado del fotorreactor comercial de inmersión con la lámpara de Hg de media presión utilizada en los experimentos fotoquímicos.

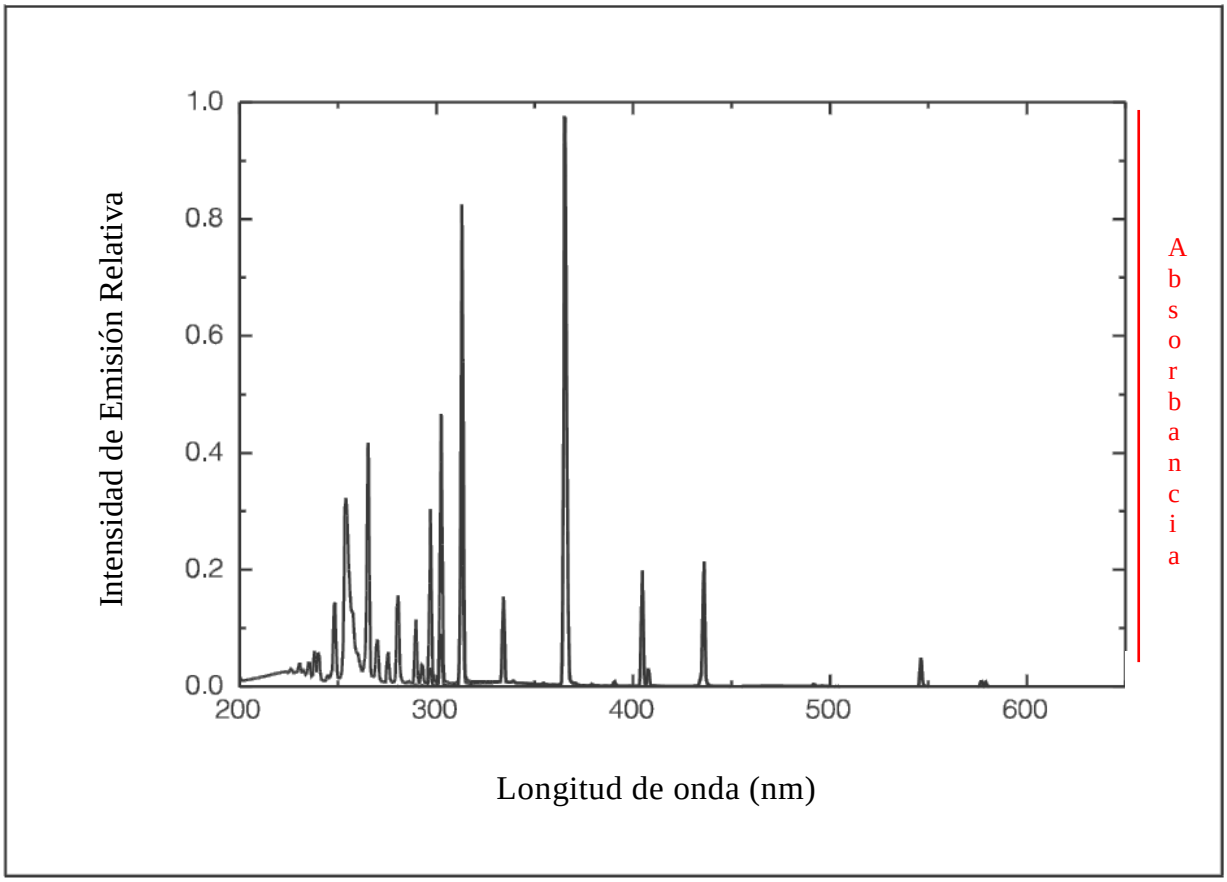


Figura 2.3. Espectro de emisión de la lámpara de media presión de mercurio utilizada en el fotorreactor de inmersión comercial. La línea roja corresponde a la filtración de la emisión de la lámpara por el empleo del fotorreactor de vidrio

2.3.4. Experimentos de irradiación

Las soluciones de uranio (200 mL) fueron irradiadas bajo atmósfera anóxica; para ello, se burbujeó N_2 directamente en la solución (flujo: 0.5 L min^{-1}), comenzando el burbujeo 30 min antes del inicio de la irradiación y manteniéndolo durante todo el tiempo que duró el experimento. Periódicamente, se tomaron alícuotas de 250 µL, las cuales se filtraron utilizando membranas de acetato de celulosa Millipore (0,2 µm) para el análisis posterior de las mismas.

En algunos experimentos, al filtrar la solución al final de la reacción, se observaron depósitos sobre la superficie del filtro, los cuales fueron cuidadosamente conservados bajo atmósfera inerte (en desecador al vacío) para su posterior análisis por técnicas convenientes.

Todos los experimentos fueron realizados, al menos, por duplicado y los resultados promediados. El error experimental nunca fue mayor al 10%, calculado como la desviación estándar entre las réplicas. No se observaron cambios significativos en el pH al final de las reacciones, con sólo un leve aumento respecto del valor inicial (ΔpH = 0,3).

2.3.5. Determinaciones analíticas

La evolución temporal de la concentración de U(VI) en las soluciones filtradas fue seguida por la técnica espectrofotométrica del 4-(2-piridilazo)-resorcinol (PAR) [20], midiendo la absorbancia del complejo formado entre el U(VI) y el colorante a 530 nm. La técnica consiste en agregar en un matraz de 10 mL un volumen adecuado de muestra conteniendo uranio (VI), 1 mL de una solución *buffer* de trietanolamina 1 M y 0,4 mL de la solución PAR 0,2%; el volumen restante se completa con agua y se realiza la determinación, registrando el valor de absorbancia de la solución a 530 nm. El espectrofotómetro utilizado fue un T80+ PG Instruments Ltd.

Las concentraciones de nitrato, acetato y perclorato se siguieron por cromatografía iónica (IC) empleando un cromatógrafo iónico Dionex ICS-5000, con una columna ION PACK AS19 - Analytical - 4 × 250 mm y una precolumna ION PACK AG19 - Guard - 4 × 50 mm. La temperatura de la columna fue de 30 °C. La detección se realizó por conductividad utilizando un supresor aniónico (ASRS 300 - 4 mm). El eluyente usado fue una solución de KOH con un flujo de 1 mL min^{-1} y el siguiente gradiente de concentración: 10 mM KOH (0-6 min), 80 mM KOH (6-9 min), 80 mM KOH (9-21 min), 10 mM KOH (21,0-21,1 min), 10 mM KOH (21,1-24 min). La temperatura del detector fue 35 ºC y el volumen del *loop* de inyección fue de 100 µL. Para la determinación, se tomaron alícuotas de 500 µL de la solución a distintos tiempos de irradiación, las cuales fueron filtradas y llevadas a un volumen final de 5 mL con agua. Las determinaciones se realizaron dentro de las 48 h de tomadas las muestras. En la Figura 2.4, se muestra uno de los cromatogramas obtenidos para el análisis de distintos aniones.

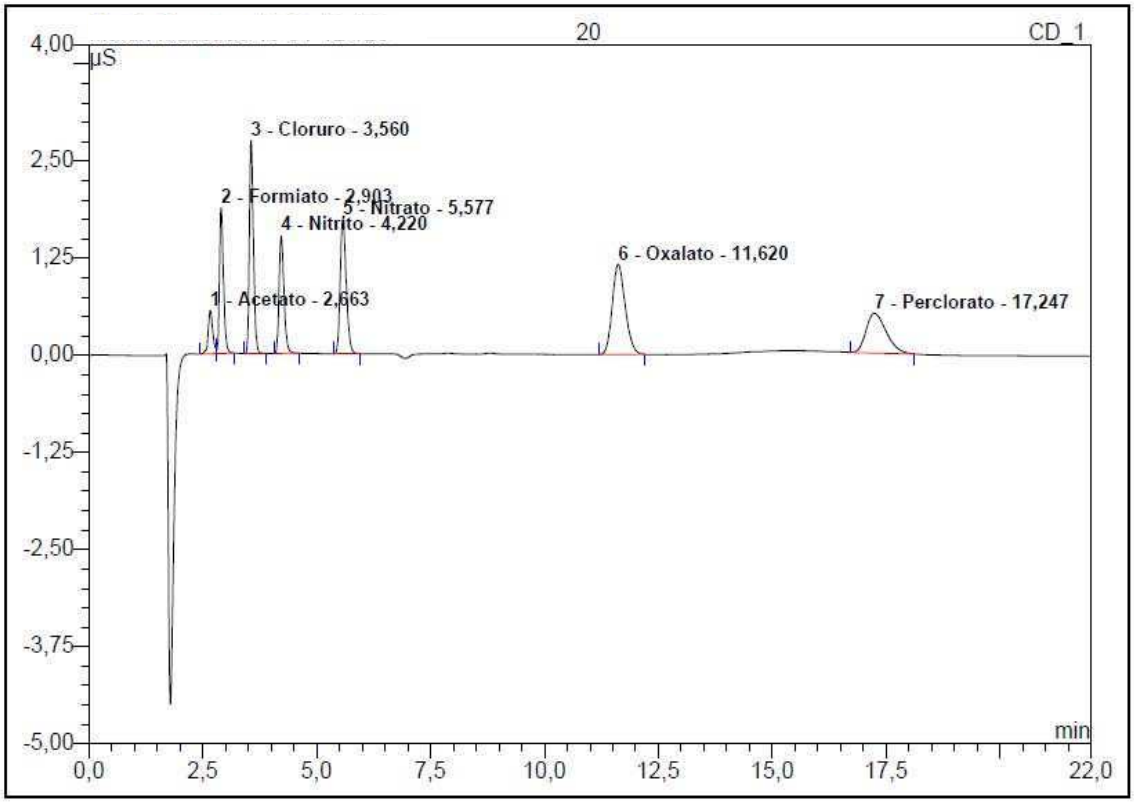


Figura 2.4. Cromatograma IC del patrón utilizado en la curva de calibración (20 mg L^{-1}) para distintos iones.

La determinación de las concentraciones de amonio [21] y de nitrito [22] se realizó mediante métodos colorimétricos. Para la determinación de amonio, se colocaron en tubos de ensayos 1 mL de la muestra, 100 µL de la llamada solución reactiva y 100 µL de la llamada solución oxidante. La solución reactiva se preparó mezclando volúmenes iguales de una solución de fenol licuado (solución acuosa saturada de fenol cuya concentración es 10,1 M) y una de nitroprusiato de sodio 4 g L^{-1}, mientras que la solución oxidante se obtuvo mezclando 4 partes (en volumen) de una solución de citrato alcalino (200 g L^{-1}, preparada a partir de hidróxido de sodio y citrato trisódico dihidrato) con una parte de hipoclorito de sodio (5% p/p). La mezcla final se dejó una hora a temperatura ambiente y se midió la absorbancia a 640 nm. Para la determinación de nitrito, se colocaron en tubos de ensayos 1 mL de la muestra y 40 µL del reactivo para nitrito; este reactivo se prepara mezclando 10 mL de ácido fosfórico (85% p/v), 1 g de sulfanilamida y 0,1 g de diclorhidrato de N-(1-naftil)-etiléndiamina y llevando a 100 mL con agua. Se dejaron las muestras entre 10 min y 2 h a temperatura ambiente y se registró la absorbancia a 543 nm. Debido a la reactividad del nitrito con el oxígeno, la determinación de este compuesto se realizó inmediatamente después de tomada la muestra.

La concentración de nitrato en la solución de perclorato de uranilo concentrada preparada para los experimentos fotoquímicos fue determinada siguiendo el protocolo de la referencia [17]. Para ello, se preparó una columna reductora de 18,5 cm de gránulos de cobre-cadmio que fue lavada con una solución diluida de NH_4Cl-EDTA (60% v/v) y luego activada empleando una solución de KNO_3 (0,25 mg N L^{-1}), a través de la cual se hizo pasar la solución de reacción conteniendo nitrato. Todo el nitrato presente en la muestra fue reducido a nitrito y este anión fue cuantificado inmediatamente después de ser colectado como se mencionó en el párrafo anterior (ver además ref. [22]).

En algunos casos, la evolución temporal de nitrato, perclorato y acetato fue seguida por HPLC, utilizando un equipo CECIL 4200 con detección UV-vis. Se usó una columna aniónica Hamilton PRP X-100, con un *loop* de inyección de 200 µL. El eluyente empleado fue biftalato de potasio (3 mM, pH 4,5 ajustado con una solución concentrada de KOH) con un flujo de 1 mL min^{-1}. Si bien los límites de detección fueron inferiores para IC, no se observaron diferencias significativas entre muestras analizadas por ambas técnicas, por lo que se consideró indistinta la determinación de una u otra forma.

Las medidas actinométricas se realizaron mediante el método del ferrioxalato del potasio. La solución de ferrioxalato de potasio ($K_3Fe(C_2O_4)_3.3H_2O$) 0,005 M se preparó totalmente en la oscuridad y en el momento de utilizarse mezclando partes iguales de una solución 10 mM de sulfato férrico amónico ($NH_4Fe(SO_4)_2.12H_2O$) y de otra 30 mM de oxalato bipotásico ($C_2O_4K_2.H_2O$), ambas preparadas en H_2SO_4 0,1 N. La solución resultante se colocó rápidamente en el fotorreactor (Figura 2.6) y se irradió en las mismas condiciones de trabajo de los experimentos de transformación fotoquímica, extrayendo muestras a distintos tiempos y valorando el Fe^{2+} mediante la formación de un complejo con *o*-fenantrolina a 510 nm [19].

Los depósitos sólidos formados y retenidos en el filtro fueron analizados por difracción de rayos X (DRX) utilizando un difractómetro Philips PW-3710 equipado con una fuente de $Cu_{K\alpha}$, bajo la supervisión de la Dra. Gabriela Leyva, de la Gerencia de Investigación y Aplicaciones (CAC-CNEA).

En algunos experimentos, se realizaron los espectros de las soluciones filtradas antes de irradiar y al final de la reacción para determinar las especies presentes en solución. Para ello, se compararon con los espectros obtenidos empleando el reductor de Jones según se detalló en la sección 2.3.2. En este caso, se utilizó un espectrofotómetro UV-vis Hewlett Packard 8453.

2.3.6. Análisis estadístico

|Se realizó el análisis estadístico de los resultados empleando el programa Origin 7.5. Se utilizó la función ANOVA, con un nivel de significancia de 0,1.

2.4. Resultados

2.4.1. Espectros de las especies de uranio

El espectro de absorción del U(VI) fue obtenido a partir de una solución 1000 mg L^{-1} de U(VI) (AN, preparada como se mencionó en la sección 2.3.2), y se muestra en la Figura 2.5. Se observan los picos característicos del U(VI) en la región entre 300 y 500 nm. El inserto indica que el ion uranilo absorbe fuertemente a 420 nm, sin que se distingan bandas en la región entre 500-1100 nm [23-26].

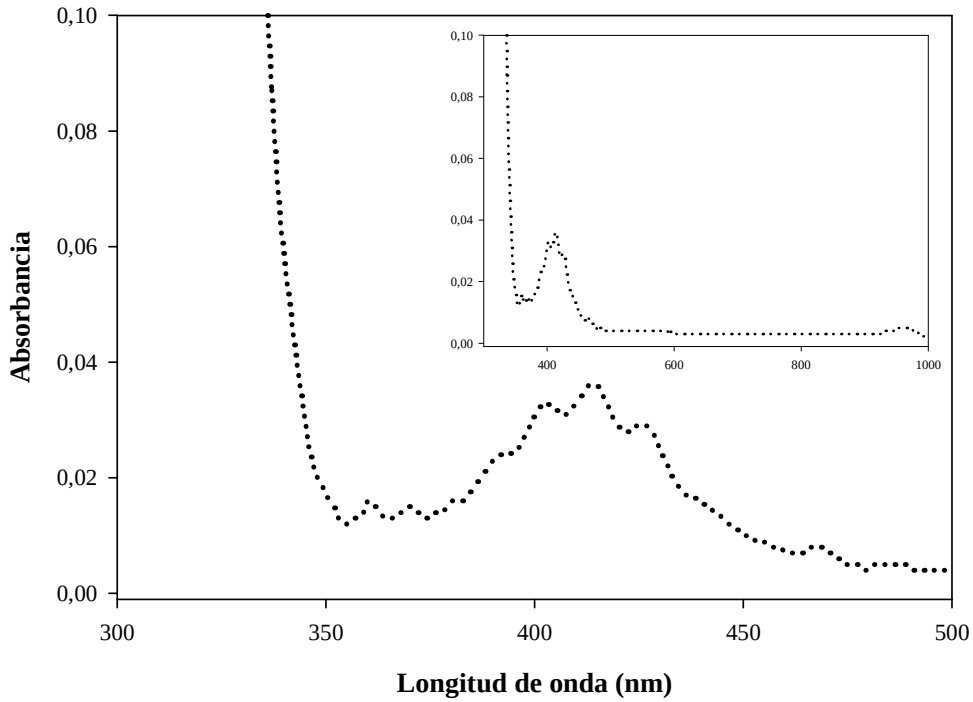


Figura 2.5. Muestra el espectro de una solución de U(VI), 1000 mg L^{-1}, preparada a partir de disolver la sal acetato de uranilo en una solución acuosa de ácido nítrico (1%). Inserto: espectro extendido entre 300 y 1000 nm.

La Figura 2.6 muestra el espectro de U(IV) en solución acuosa obtenido luego de poner en contacto una solución de U(VI) 1000 mg L^{-1} con reductor de Jones durante 30 min como se indica en la sección 2.3.2. En la figura pueden verse los picos característicos de U(IV) entre 350 y 1100 nm.

Los máximos se encuentran a 430, 500, 550, 650, 850 y 1090 nm, señales que coinciden con las reportadas en otros trabajos [27,28]. El uranio (IV) absorbe débilmente a 420 nm, lo que lo diferencia de U(VI) en solución acuosa [29].

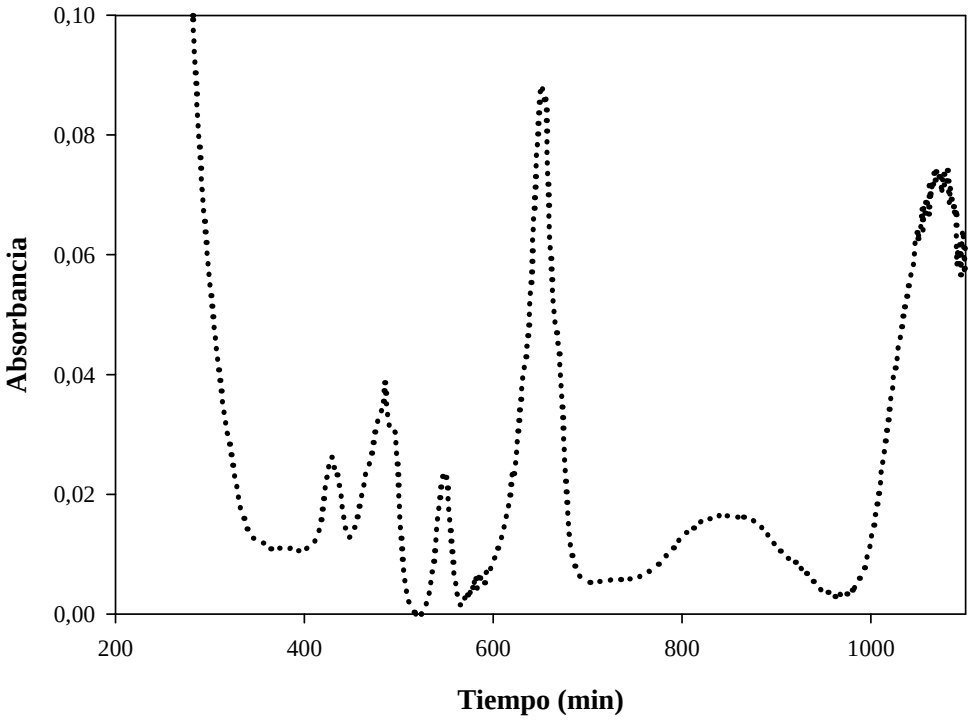


Figura 2.6. Espectro de U(IV) en solución acuosa obtenido a partir de una solución 1000 mg L^{-1} de U(VI) expuesta por 30 min al reductor de Jones.

El espectro de U(III) en solución se muestra en la Figuras 2.7 y 2.8 y fue obtenido a partir de una solución de 1000 mg L^{-1} de U(VI) expuesta al reductor de Jones durante 60 min. En la Figura 2.7, puede verse el espectro completo y las numerosas señales características en la región entre 200 y 1100 nm. Inserta en esta figura puede verse el detalle en la región entre 200 y 450 nm. La Figura 2.8 muestra en mayor detalle la región entre 400 y 1100 nm. El espectro de absorción del U^{3+} ha sido extensamente registrado en solución acuosa, y se ha reportado que el medio no afecta de manera significativa la forma del espectro [30].

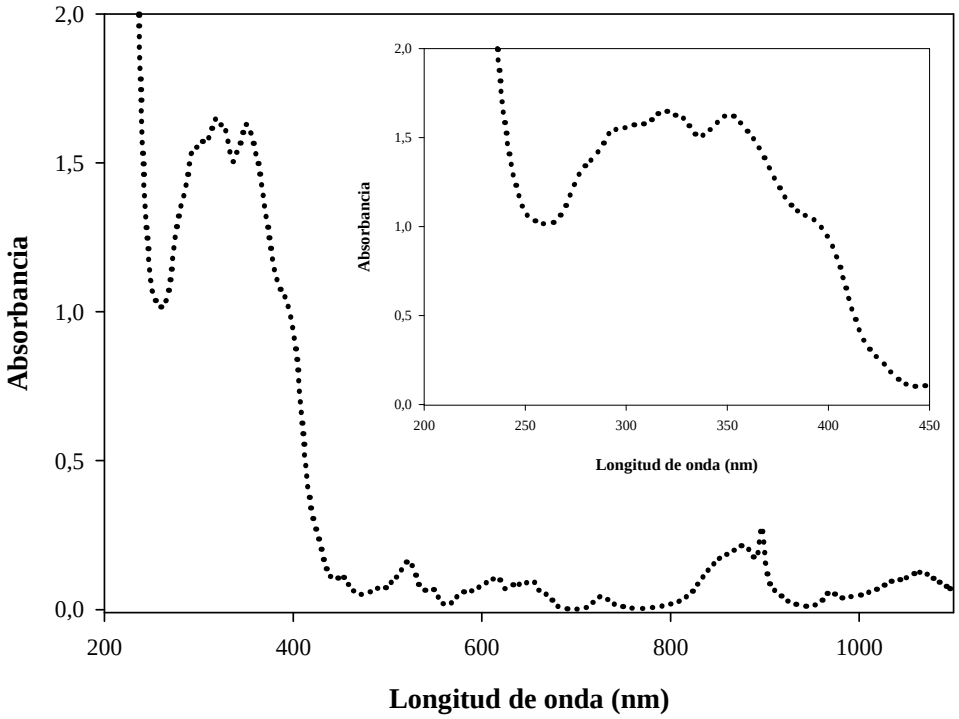


Figura 2.7. Espectro completo de U(III) en solución acuosa obtenido a partir de una solución concentrada de U(VI) (1000 mg L^{-1}) expuesta por 60 min al reductor de Jones.

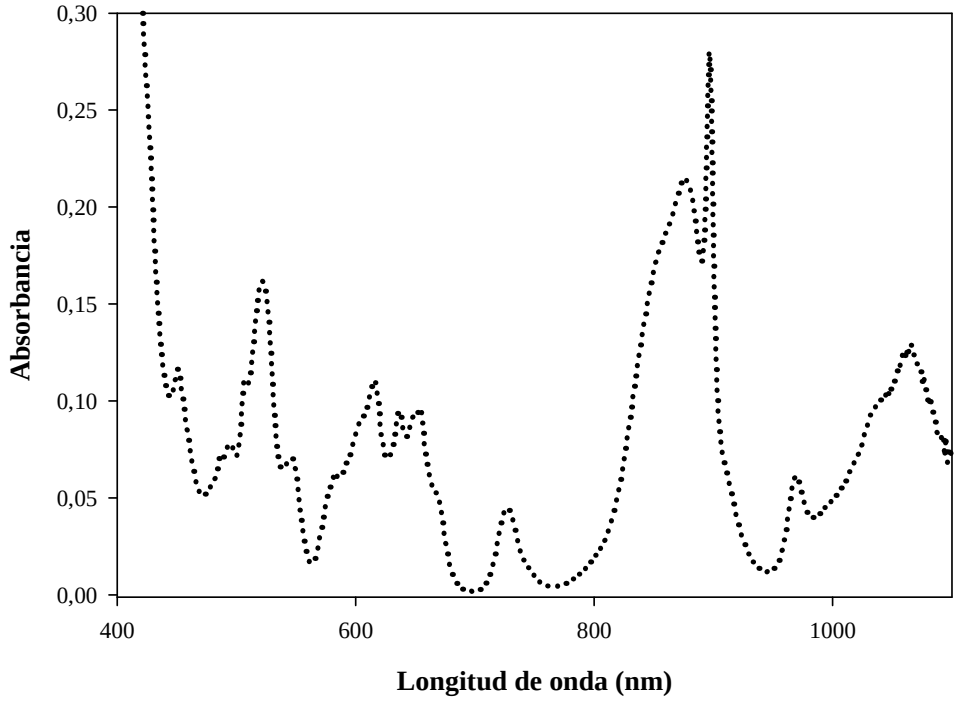


Figura 2.8. Detalle de la región entre 400 y 1100 nm del espectro de U(III) en solución acuosa mostrado en la Figura 2.7.

2.4.2. Transformación fotoquímica del ion uranilo en presencia de 2-propanol

2.4.2.1. Perfiles cinéticos de decaimiento de uranio (VI) en solución

Se realizaron experimentos de irradiación en ausencia y en presencia de 2-PrOH partiendo de diferentes sales de uranio bajo condiciones anaeróbicas y empleando el fotorreactor de cuarzo (condición Q) o de vidrio (condición G). El tiempo de irradiación fue, en todos los experimentos, de 120 min.

- *Experimentos en ausencia de 2-PrOH*

La Figura 2.9 muestra la variación de la concentración de uranio normalizada[2] en solución en función del tiempo para experimentos de irradiación de distintas soluciones de U(VI) en ausencia de 2-PrOH empleando el fotorreactor de cuarzo o el de vidrio.

En los experimentos realizados empleando el fotorreactor de cuarzo, la irradiación no arrojó cambios significativos en la concentración de uranilo en la condición QP, mientras que para la condición QN la remoción fue de aproximadamente 4% en 120 min. Sin embargo, para las condiciones QA y QAN, la remoción de U(VI) fue algo mayor, de alrededor del 9,3% para QAN y superior al 16% para QA.

Los experimentos con el fotorreactor de vidrio en ausencia de 2-PrOH (Figura 2.9) se realizaron solamente a partir de perclorato de uranilo, y los resultados mostraron una remoción de U(VI) despreciable en estas condiciones.

[2] En todos los casos, se expresa la variación de la concentración uranio normalizada para facilitar la comparación entre las distintas condiciones experimentales analizadas y evitar errores debido a pequeñas diferencias en la concentración inicial de las especies involucradas.

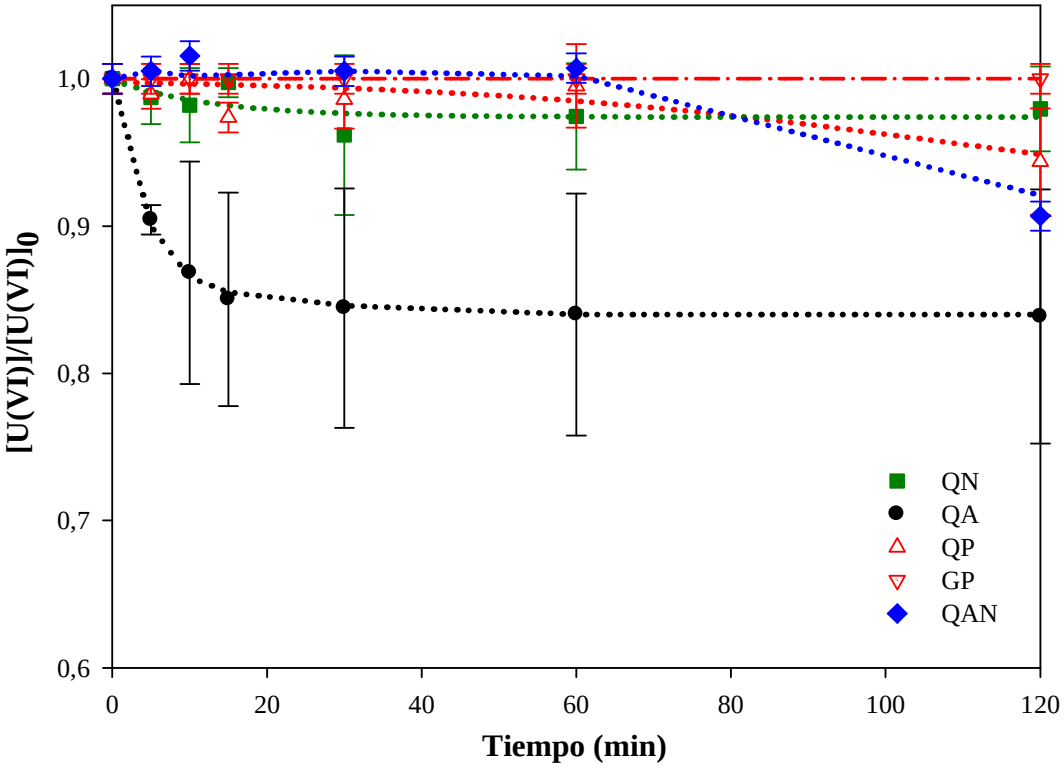


Figura 2.9. Variación temporal de la concentración de U(VI) normalizada en ausencia de donor durante los experimentos fotoquímicos bajo condiciones QN, QAN, QA, QP y GP. Condiciones: $[U(VI)]_0$ = 0,25 mM, [2-PrOH] = 0, pH 3 bajo burbujeo de N_2 (0,5 L min^{-1}), T = 25°C.

Dado que para la condición QA se registró un porcentaje de remoción apreciable en comparación con las otras condiciones, se midió la variación temporal de la concentración de acetato (datos no mostrados), observándose una reducción de aproximadamente 10% en 120 min (de 42 a 38 mM). Debe mencionarse que bajo estas condiciones experimentales (pH 3 y relación molar acetato/U(VI) de 168), más del 80% del uranio total está presente como el complejo $UO_2(CH_3COO)_3^-$ [31-33] formado a partir de uniones bidentadas carboxilo – U(VI) [32], junto con menores cantidades de $UO_2(CH_3COO)_2$, $UO_2CH_3COO^+$ y uranilo libre, ordenados en relevancia decreciente.

El análisis ANOVA de los distintos tratamientos presentados en la Figura 2.9 confirmó que existen diferencias significativas entre QA y el resto de las condiciones experimentadas. No así entre las condiciones QAN, QN, QP y GP que con un nivel de significancia de 0,1 mostraron valores de remoción de U(VI) similares.

También se analizaron los cambios en el espectro UV-vis de la solución tratada en la condición QA, comparándose los espectros inicial y final (Figura 2.10). El espectro inicial mostró la

presencia de U(VI) en solución, con señales en la región 300-500 nm [11,23,24], en concordancia con lo informado en literatura e indicado en el Capítulo 1, sección 1.3.3.1 (Figura 1.8). Por su parte, el espectro final mostró importantes diferencias, con pérdida de las señales de U(VI) y aparición de un pico bien definido y de gran intensidad alrededor de 962 nm [34], junto con dos señales de menor magnitud a 736 y 845 nm. Estas señales pueden asignarse a la presencia de uranio pentavalente en la solución, que, como se ha dicho en el Capítulo 1, sección 1.3.3.2, a pesar de su inestabilidad en solución acuosa, es bastante estable a pH en el rango 2-3 [28,34-37]. La intensidad relativa de la señal a 962 nm, comparada con la de las señales a 736 y 845 nm es mucho mayor que la reportada en la literatura, sugiriendo una especie de particular de U(V); la existencia de diferentes especies de U(V) ha sido previamente reportada [13]. El pico a 737 nm ha sido asignado sin dudas a UO_2^+ [38]; aunque algunos autores mencionan que podría corresponder a un complejo con el uranio hexavalente, U(V)-U(VI) [35], Bell y col. indican que esa afirmación es incorrecta [28]. La señal del U(V) a 255 nm [34,35] no fue detectada en este caso, observándose solamente un leve aumento en la absorbancia en esa región, probablemente debido a la superposición con la importante absorbancia del uranio (VI) en esa región, remanente aún en un 84% en la solución y que absorbe fuertemente en el rango de UV corto [12,39]. El aumento de la absorbancia en la región 300-450 nm ha sido observado previamente en un trabajo de reacciones fotoquímicas de uranilo realizado en solución de acetona y ácido trimetilacético 0,1 M [40,41]; sin embargo, esta absorbancia no fue asignada a ninguna especie de uranio específica. Debe resaltarse que el pico característico a 652 nm tampoco fue observado en este caso. No se observó la formación de un precipitado al final del experimento, indicando que, en estas condiciones, no se forma U(IV) en el sistema.

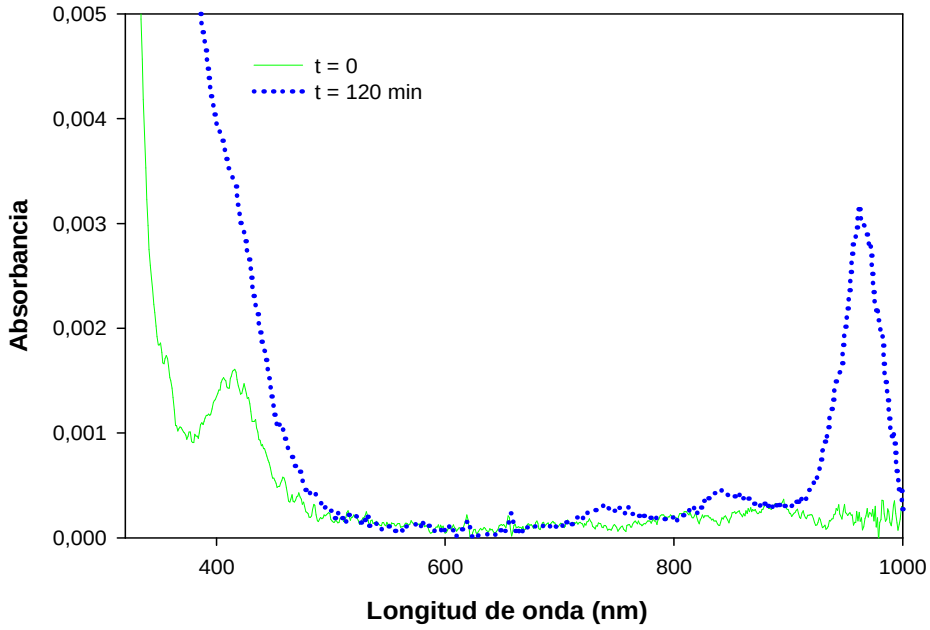


Figura 2.10. Espectros inicial y final de un experimento fotoquímico bajo condiciones QA en ausencia de 2-PrOH. Condiciones: $[U(VI)]_0$ = 0,25 mM, pH = 3.

La Tabla 2.1 resume los resultados de los experimentos realizados empleando el fotorreactor de cuarzo y de vidrio mostrados en la Figura 2.9.

Tabla 2.1. Valores de remoción y concentración de uranio remanente en solución, detección de precipitado y concentración de U(IV) en solución para todas las condiciones experimentales de la Figura 2.9.

Condiciones	% de U(VI) removido	Concentración de U remanente en solución (mM)	Formación de precipitado
QN	4	0,24	No
QA	16	0,21	No
QAN	9	0,23	No
QP	< 3	0,24	No
GP	0	0,25	No

- *Experimentos en presencia de 2-PrOH*

Se realizaron experimentos similares en presencia de 2-PrOH 1 M. Las Figuras 2.11 (a) y (b) muestran los perfiles temporales correspondientes empleando el fotorreactor Q y G, respectivamente.

Dado que la concentración del 2-PrOH es alta, se supone que este compuesto no se consume apreciablemente y se mantiene en exceso durante toda la reacción.

A diferencia de lo observado en ausencia de 2-PrOH, tuvo lugar en este caso un notable y rápido decrecimiento de la concentración inicial de U(VI) con el avance de la reacción para la mayoría de las condiciones estudiadas. Para las condiciones QN y QP, la disminución de la concentración de U(VI) fue especialmente importante en los primeros 15 minutos de irradiación, con velocidades similares de decaimiento, luego de lo cual se observó una desaceleración de la remoción. Para QN, la remoción fue rápida en los primeros minutos de reacción (Figura 2.11 (a)), alcanzándose un 98% de remoción en 60 min, que fue el mejor rendimiento obtenido. Se observó un comportamiento similar para la condición QP, aunque la remoción fue sólo de 50% en 15 min, seguido de un período de decaimiento más lento, alcanzándose el 70% en 120 min.

La menor eficiencia fue registrada para la condición QA. En este caso, se observó un lento y constante decrecimiento durante todo el tiempo de la reacción, llegando sólo al 32% en 120 min; esta remoción fue levemente mayor que la obtenida partiendo de la misma sal en ausencia de 2-PrOH (Figuras 2.10 y 2.11 (a) y (b)).

Por otro lado, la condición QAN presentó un comportamiento diferente al resto de las condiciones estudiadas, con una caída muy rápida en los primeros 15 min de reacción seguida de una desaceleración hasta los 30 min, luego de lo cual se observó un recrecimiento de la concentración de uranio (VI) en solución.

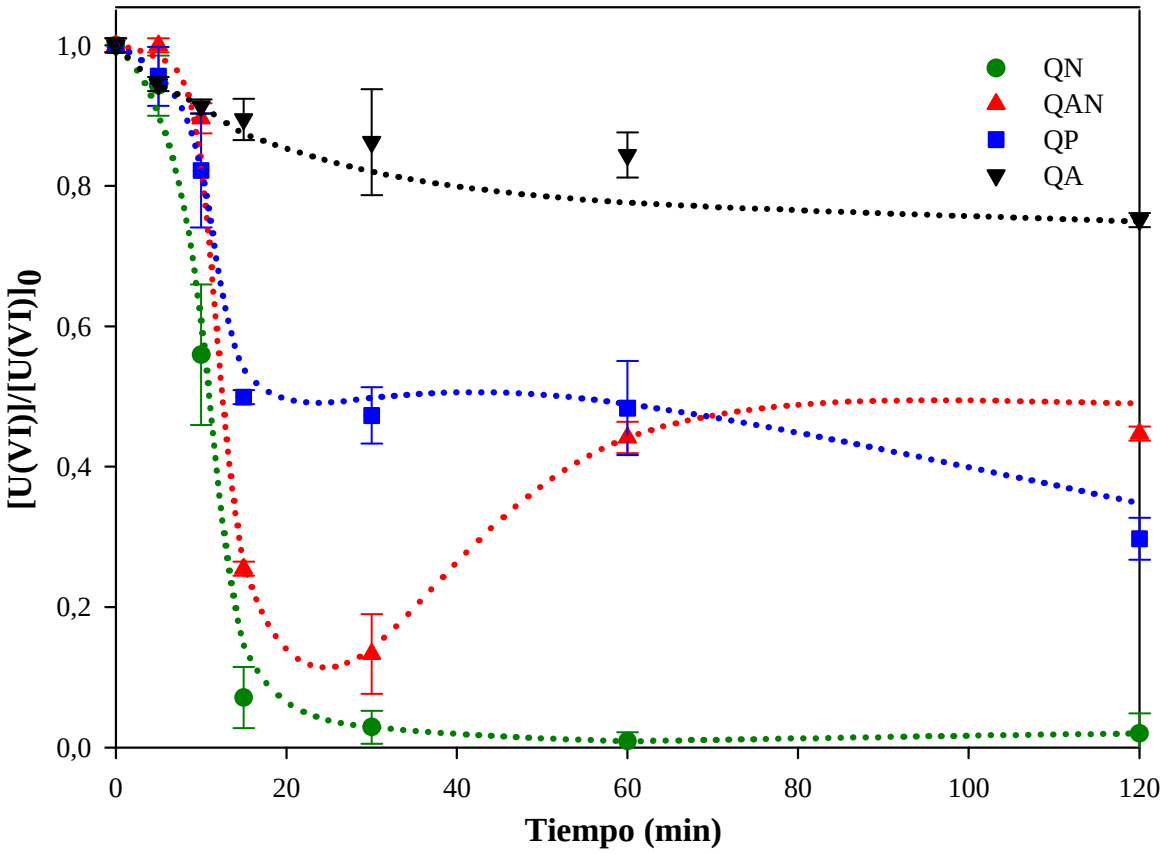
El análisis ANOVA de los resultados a tiempo final indicó que existen diferencias significativas entre los valores de uranio removidos entre las condiciones QA y QN, y entre estas condiciones y QP y QAN. No hay diferencias significativas entre los valores de transformación a los 120 min entre estoas dos últimas condiciones.

Como puede verse en la Figura 2.11 (b), la remoción de uranio fue siempre menor cuando se utilizó el fotorreactor de vidrio en lugar del de cuarzo para todas las condiciones ensayadas bajo las mismas condiciones. Por ejemplo, con nitrato de uranilo, la remoción alcanzada empleando el fotorreactor de vidrio fue del 62%, mientras que con cuarzo se alcanzaron valores cercanos al 100%. Para la condición GP, se logró aproximadamente un 40% de transformación en 120 min en comparación con 70% para la condición QP. Solamente en el caso de los sistemas realizados a partir de acetato de uranilo, no se observaron diferencias significativas entre los resultados, con porcentajes de transformación con vidrio y cuarzo de 26 y 32%, respectivamente. Para el caso de la condición GAN, a diferencia de lo observado empleando el fotorreactor de cuarzo, se observó sólo un leve aumento en la concentración de uranio después del rápido decrecimiento inicial. Los mejores rendimientos empleando el fotorreactor de vidrio se obtuvieron con la condición GN. Los resultados

indicaron que la intensidad y el rango de la longitud de onda de irradiación son factores muy importantes para la transformación fotoquímica.

El análisis estadístico demostró que los resultados de GA y GN son significativamente diferentes a tiempo final.

(a)



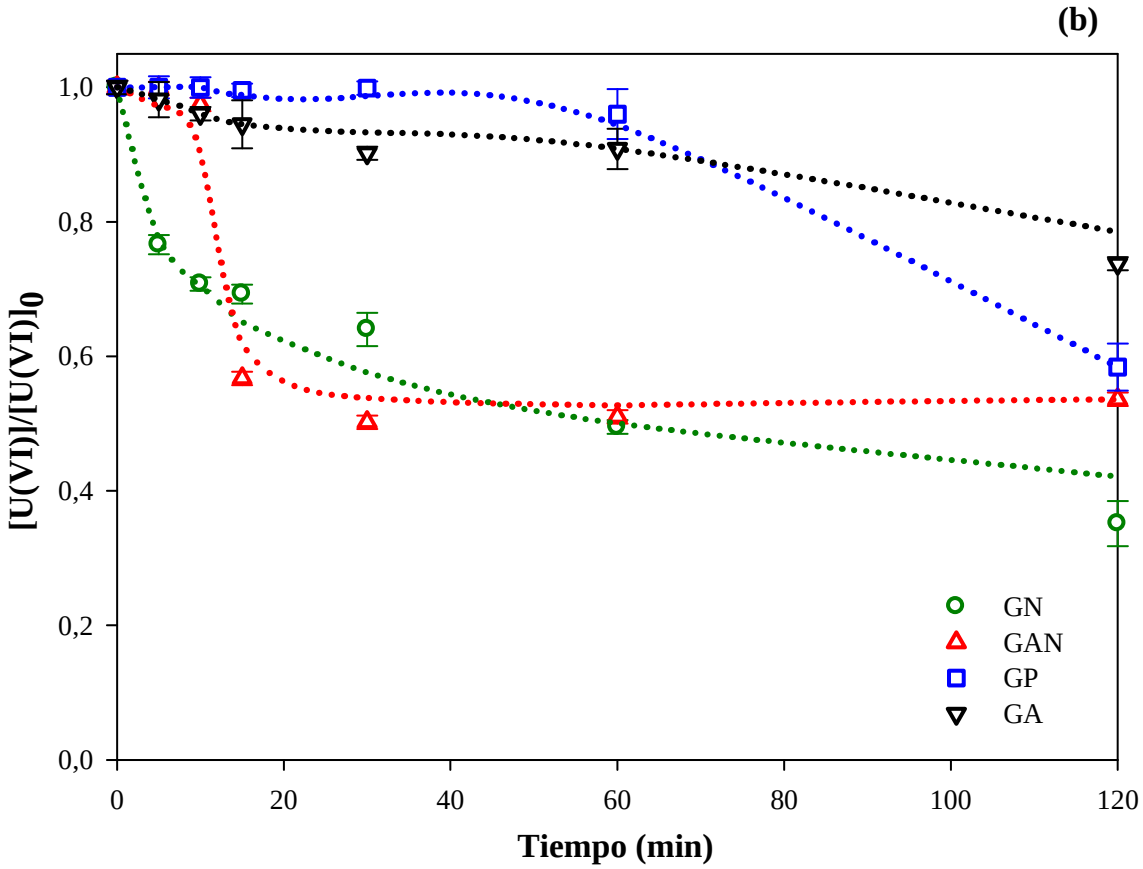


Figura 2.11. Variación temporal de la concentración de U(VI) normalizada en presencia de 2-PrOH durante los experimentos fotoquímicos empleando: (a) fotorreactor de cuarzo: QN, QAN, QP y QA, y (b) fotorreactor de vidrio: GN, GAN, GP y GA . Condiciones: $[U(VI)]_0$ = 0,25 mM, [2-PrOH] = 1 M, pH 3, bajo burbujeo de N_2 (0,5 L min^{-1}).

En la Tabla 2.2, se muestran los porcentajes de remoción de U(VI) a los 120 min y las concentraciones de uranio remanente en la solución para todas las condiciones experimentales estudiadas de la Figura 2.11 (a) y (b), junto con la formación o no de precipitado y la presencia de U(IV) en la solución final, como se verá cada caso particular en la sección 2.4.2.2. Se obtuvieron depósitos en todos los casos, con excepción del sistema acetato-uranilo.

Tabla 2.2. Valores de remoción y concentración de uranio remanente en solución, detección de precipitado y U(IV) en solución para todas las condiciones experimentales de la Figura 2.11.

Condiciones	**% de U(VI) removido**	**Concentración de U remanente en solución (mM)**	**Formación de precipitado**	**U(IV) detectado en solución**

QN	98	0,005	Sí (gris oscuro)	No
GN	62	0,093	Sí (gris claro)	No
QA	32	0,170	No	Sí
GA	26	0,184	No	Sí
QP	70	0,074	Sí (amarillo)	No
GP	41	0,146	Sí (amarillo claro)	No
QAN	55	0,112	No	No
GAN	46	0,134	No	No

2.4.2.2. Análisis de los componentes de cada sistema fotoquímico

Con el objetivo de evaluar el efecto del contraion o de aniones presentes en el medio de reacción, se siguió la variación de la concentración de nitrato, nitrito, amonio, perclorato y acetato, según correspondiera, para la mayoría de las condiciones experimentales en presencia de 2-PrOH y se analizó la composición espectral al principio y al final del experimento.

Experimentos en el fotorreactor de cuarzo

- Condición QN

En la Figura 2.12, se muestra la evolución temporal de la concentración de uranio (VI) y de los iones nitrato y nitrito durante un experimento en la condición QN en las condiciones experimentales de la Figura 2.11. La concentración inicial de nitrato es, por supuesto, mucho mayor que la de uranilo, debido al uso de HNO_3 para disolver la sal en la preparación de la solución concentrada de uranio (ver sección 2.3.2). En estas condiciones de trabajo, las especies principales son el uranilo libre y el nitrato, mientras que el complejo U(VI)-nitrato representa sólo el 0,1% del U(VI) total [31,42].

La evolución del nitrato acompañó a la del uranilo, y ambas especies se agotaron casi completamente en 30 min de reacción, con perfiles de decaimiento similares, indicando que ambas transformaciones están relacionadas. El nitrito fue identificado como producto de la reacción fotoquímica, y se mantuvo siempre en bajas concentraciones, con una lenta evolución, alcanzando su máximo a los 15 min y luego prácticamente sin cambios hasta el final de la reacción. En un trabajo similar [38], en el que se estudió la reacción fotoquímica del ion uranilo en presencia de bajas concentraciones de HNO_3 (< 2 M), se observó la formación de ácido nitroso en muy bajas concentraciones, coincidentemente con los resultados obtenidos en el presente trabajo.

Aunque el amonio podría ser también un posible producto de la transformación fotoquímica de nitrato (ver discusión), esta especie no fue detectada en ningún momento durante el curso del experimento. Dado que el balance de nitrógeno (BN):

$$BN = [NO_3^-]_0 - ([NO_3^-]_t + [NO_2^-]_t + [NH_4^+]_t) \quad (2.1)$$

no era nulo, se concluyó que durante la reacción se generan grandes cantidades de productos nitrogenados que no pudieron ser identificados (PNNI) probablemente por ser gaseosos y no permanecer en solución. La máxima concentración de estos compuestos se registró a los 15 min, cuando el nitrato se había prácticamente agotado. En experimentos realizados en las mismas condiciones (fotorreactor de cuarzo, solución de nitrato 2 mM y 2-PrOH 1 M, pH 3) pero en ausencia de U(VI), no se observó transformación de nitrato al menos durante 120 min de reacción (resultados no mostrados), indicando que, bajo irradiación, las especies de uranilo son las responsables de iniciar la transformación del nitrato.

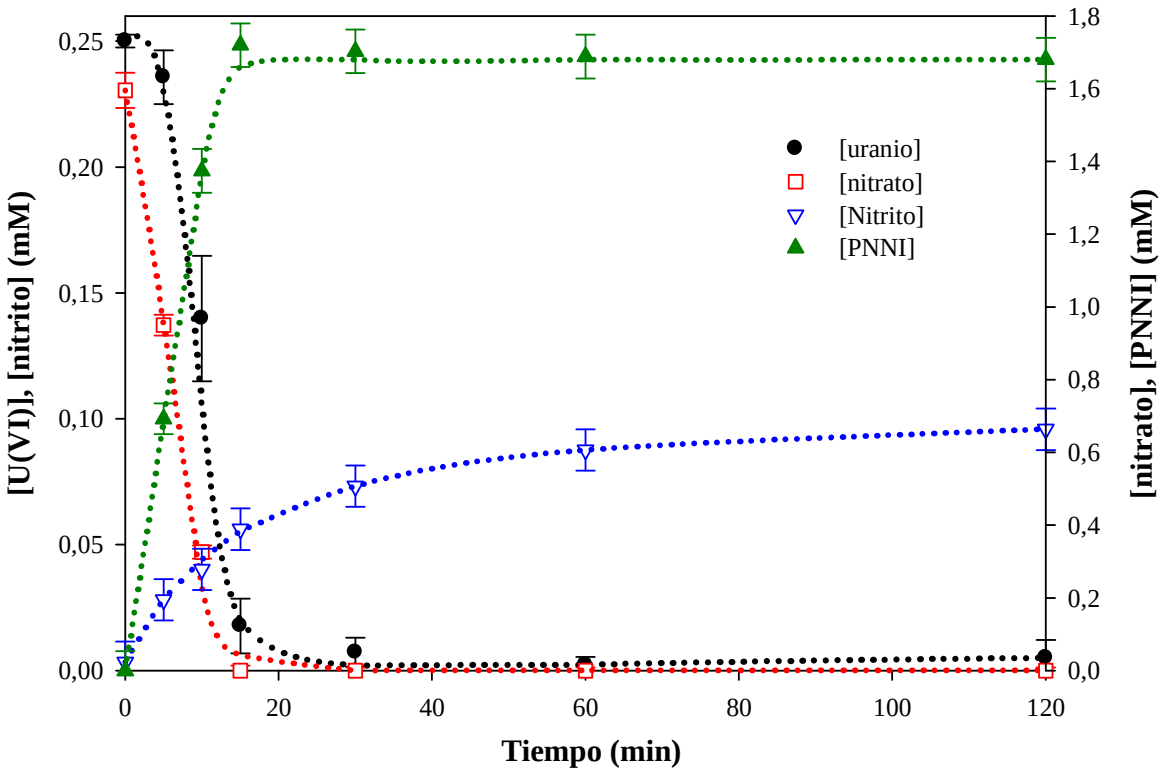


Figura 2.12. Variación temporal de la concentración de uranio (VI), y de los iones nitrato, nitrito y en presencia de 2-PrOH durante los experimentos fotoquímicos bajo las condiciones QN de la Figura 2.11. $[U(VI)]_0$ = 0,25 mM; $[nitrato]_0$ = 1,77 mM. No se observó formación de amonio durante la reacción.

Los espectros inicial y final del experimento en la condición QN se muestran en la Figura 2.13. En el espectro de la muestra inicial, se observan los picos característicos de uranio (VI) en la región 350-500 nm [11,23,24]. En el espectro final, se observa la desaparición completa de esas señales, en concordancia con los resultados de la Figura 2.11 (a), donde se muestra que la concentración de uranio llega prácticamente a cero a los 120 min. En cambio, se identifican señales nuevas, entre ellas una banda con un máximo a 255 nm que se puede asignar a U(V) en solución (ver inserto con detalle ampliado en la Figura 2.13) al igual que el pico a 737 nm y el de gran intensidad alrededor de 845 nm (Capítulo 1, sección 1.3.3.2) [34,38]. El pico a 963 nm, correspondiente a U(V), se observa en ambos espectros, probablemente debido a que se forma una pequeña cantidad de U(V) por exposición de la muestra a la luz ambiente. Luego de la irradiación con la lámpara y al igual que lo observado para la condición QA sin 2-PrOH, el pico a 963 nm es mucho más intenso. La razón por la que, en estas condiciones, se observa un número mayor de señales de U(V) en comparación con las observadas en el espectro final del sistema QA sin donor podría estar relacionada con la presencia de 2-PrOH, que favorecería el rendimiento de fotorreducción del U(VI).

Las señales características de U(IV) (Capítulo 1, sección 1.3.3.3 (Figura 1.9)) no fueron observadas en el espectro final. A diferencia de lo ocurrido en ausencia de 2-PrOH (Figura 2.10), se observó una disminución de la absorbancia en la región entre 300 y 400 nm, vinculada con la disminución de U(VI) en solución y ausencia de otras especies de U.

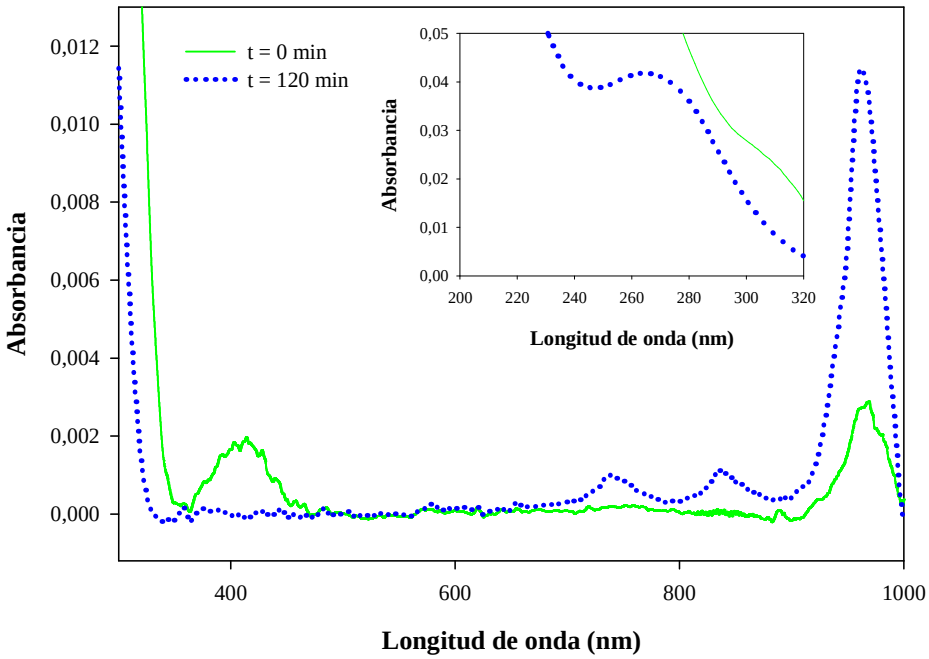
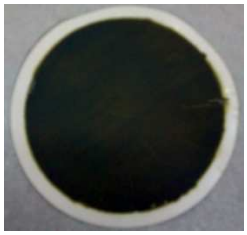


Figura 2.13. Espectros inicial y final de un experimento fotoquímico bajo condiciones QN en presencia de 2-PrOH. Condiciones de la Figura 2.12.

Al término de la irradiación, se filtró todo el volumen del sistema, observándose un depósito gris oscuro sobre el filtro, muy estable, que mantuvo su color en el tiempo, incluso cuando fue expuesto al aire; de todas maneras, fue preservado en vacío hasta el momento de su análisis por DRX para la determinación de su estructura cristalina y posterior identificación. Dados los valores de concentración de U(VI) en la solución final, la formación de este precipitado y su color gris intenso (Tabla 2.1), se puede postular la generación de U(IV), que precipitó en forma de óxido. El difractograma obtenido para esta muestra coincide con un óxido UO_{2+x} (x = 0-0,25) [43,44], donde la cantidad de oxígeno indicada por x puede ser atribuida a la oxidación parcial del UO_2 en aire, un proceso que es bastante rápido en partículas muy pequeñas [45] (Figura 2.18). El resultado sería la formación de un óxido mixto U(IV)-U(VI) en el que los átomos de uranio se encuentran mayoritariamente en el estado tetravalente [44]. En la Figura 2.14 también se muestra una imagen del precipitado analizado.



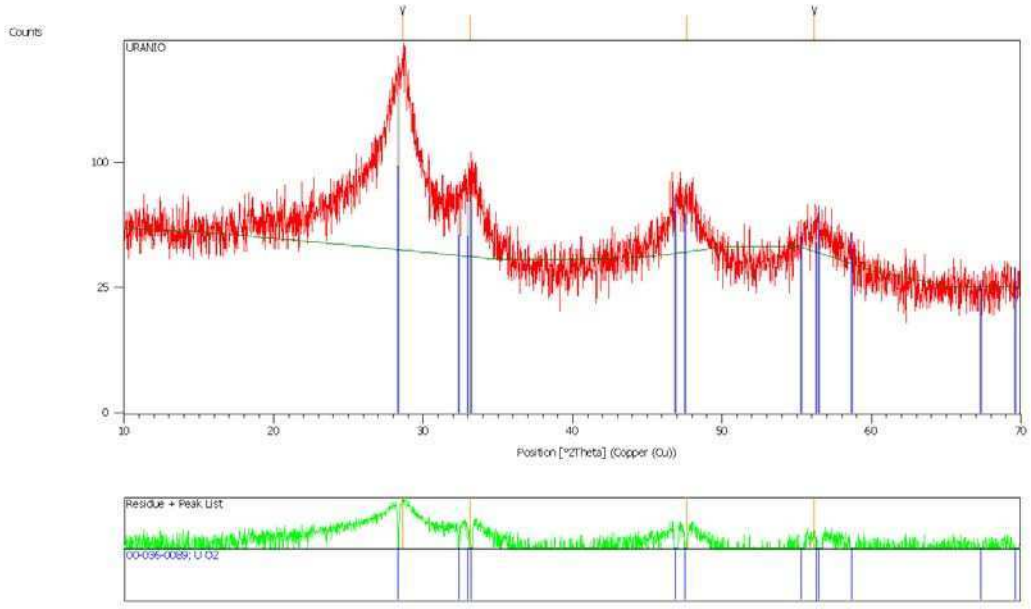


Figura 2.14. Difractograma de DRX obtenido a partir del análisis del precipitado formado al final del experimento fotoquímico bajo las condiciones QN en presencia de 2-PrOH (condiciones de la Figura 2.12).

- *Condición QA*

La Figura 2.15 muestra la variación temporal de la concentración de U(VI) y de acetato correspondientes una reacción fotoquímica en condiciones QA en presencia de 2-PrOH (Figura 2.11). Como puede observarse, mientras la transformación de uranilo (32,2%) fue continua, la concentración de acetato (inicialmente 14,4 mM) mostró inicialmente una rápida degradación en los

primeros 15 min, seguida por un detenimiento, alcanzando el 54,2% de remoción total a los 120 min de reacción ($[acetato]_{final}$ = 6,2 mM).

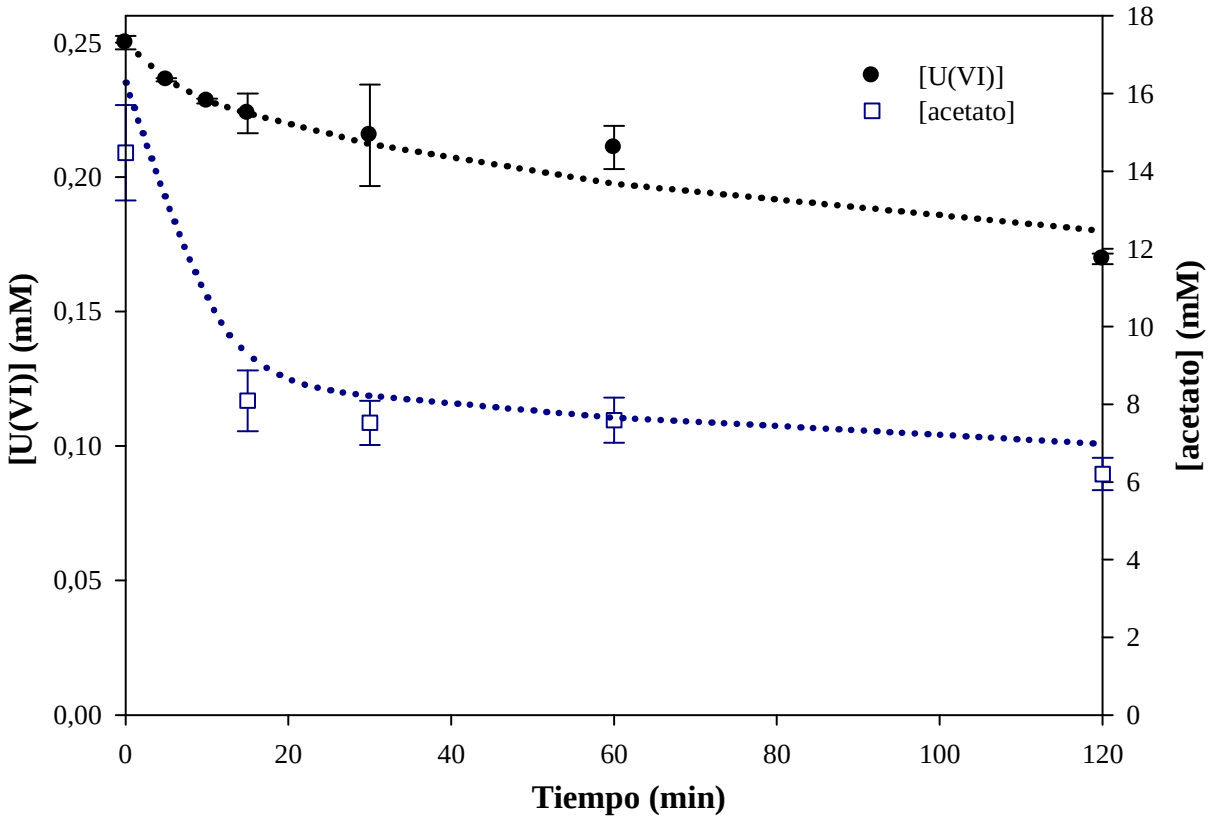


Figura 2.15. Variación temporal de la concentración de U(VI) y acetato en presencia de 2-PrOH durante los experimentos fotoquímicos bajo las condiciones QA en presencia de 2-PrOH de la Figura 2.11. $[U(VI)]_0$ = 0,25 mM; $[acetato]_0$ = 14,4 mM.

En este caso, la relación molar acetato/U(VI) es 48, de modo que el U(VI) estaba presente principalmente como $UO_2(CH_3COO)_3^-$. Los espectros de la solución al inicio y al final del experimento se muestran en la Figura 2.16. El espectro inicial muestra los picos característicos de U(VI) en la región 350-500 nm [11,23,34], que desaparecen en el espectro final, donde se distinguen nuevas señales correspondientes a U(IV); éstas aparecen aproximadamente a 435, 490, 554, 663 y 850 nm, en concordancia con los picos observados en el espectro de U(IV) presentado en la sección 2.4.1 y con los reportados en la literatura para el uranio tetravalente (Capítulo 1, sección 1.3.3.3) [46-48]. Adams y Smith reportaron un espectro similar para el complejo U(IV)-citrato [49].

También puede distinguirse una banda importante a 255 nm, que se observa en el inserto de la Figura 2.16, y un pico a 963 nm, y ambas señales sugieren la presencia de U(V) en solución [34,35,39]; sin embargo, las bandas a 745 y 845 nm no se aprecian claramente debido probablemente

a su baja concentración y a la superposición con la amplia banda del U(IV) a esas longitudes de onda. Al igual que en el experimento QA sin 2-PrOH, se observó un aumento de la absorbancia en la región del espectro entre 280-450 nm. Este aumento es todavía más pronunciado que el observado en la Figura 2.11, debido probablemente a la mayor conversión de U(VI); como se manifestó para esas condiciones experimentales, este aumento no pudo ser asignado a ninguna especie de uranio previamente reportada.

No se observó la formación de residuos sólidos al final de la irradiación (Tabla 2.2) demostrando, junto con los resultados de la Figura 2.16, que el U(IV) producido permanece en solución. Esto podría ser atribuido a la formación de especies U(IV)-acetato solubles; aunque no existen reportes de este complejo en la literatura, han sido sintetizados varios compuestos de acetato de U(IV) [50] que podrían hidrolizarse. Por ejemplo, Singh y col. mencionan la formación de un compuesto de fórmula $U(OAc)_4$, que se hidroliza totalmente en agua [51]. El caso más similar podría ser el del U(IV)-citrato reportado por Adams y Smith [49], quienes indican que la disminución de la constante de estabilidad del complejo puede ser atribuido a la hidrólisis que comienza a pH 1,5 hasta 4,5; a pH 3, el valor es más del 40% menor que a pH 1,5.

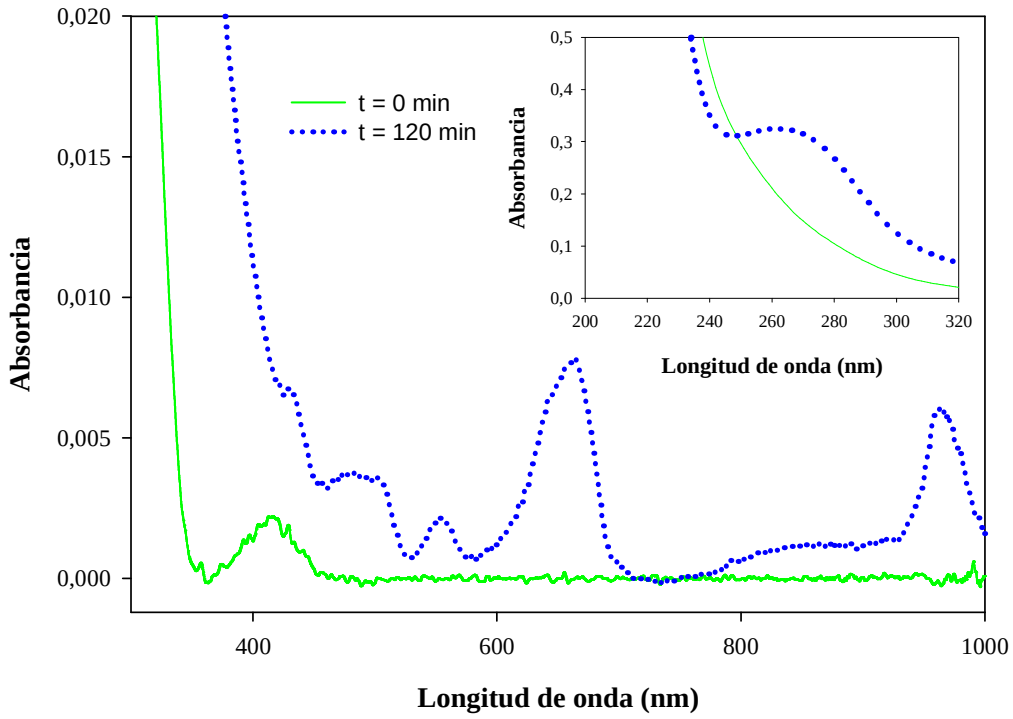


Figura 2.16. Espectro de una muestra inicial y final de un experimento fotoquímico bajo las condiciones QA en presencia de 2-PrOH (condiciones de la Figura 2.15).

- *Condición QAN*

En la Figura 2.17, se muestra la evolución temporal de las especies en solución en un experimento fotoquímico en las condiciones QAN de la Figura 2.11. Se observa una rápida disminución de nitrato, que alcanza valores cercanos a cero a los 30 min de irradiación, en coincidencia con lo que ocurre en la condición QN, donde el nitrato es también eliminado completamente en los primeros minutos. También se observa la formación de nitrito, con un aumento de la concentración hasta un máximo cuando la concentración de nitrato llega a su valor mínimo; luego, el nitrito comienza a disminuir, hasta desaparecer totalmente. Este resultado es diferente al de la condición QN, donde el nitrito aumentaba en forma constante y paulatina hasta el final de la reacción (Figura 2.12). Se observa también la generación importante de amonio, con un aumento de concentración constante a lo largo de la reacción, resultado también diferente al de la condición QN, en la cual el amonio no se formaba. Por su parte, el BN indica que la mayor proporción de los productos de descomposición del nitrato correspondería a nitrito y amonio, este último presente aún al final de la reacción. Los cálculos explican la desaparición de poco más del 50% del nitrato inicial, correspondiendo el resto a PNNI. No fue posible, en este caso, seguir la variación de la concentración de acetato a lo largo de la reacción, dada la baja concentración inicial de este anión en la muestra diluida usada para la medición.

Es interesante analizar la evolución de las concentraciones de U(VI) y de nitrato, que disminuyen rápidamente al comienzo de la reacción, alcanzando valores mínimos a los 30 min (87 y 100% de remoción, respectivamente). Sin embargo, a partir de ese momento, la concentración de uranio en solución comienza a aumentar, indicando reoxidación. Este resultado también difiere de los obtenidos para QN, donde ambas especies desaparecen totalmente a los 15 min (Figura 2.12).

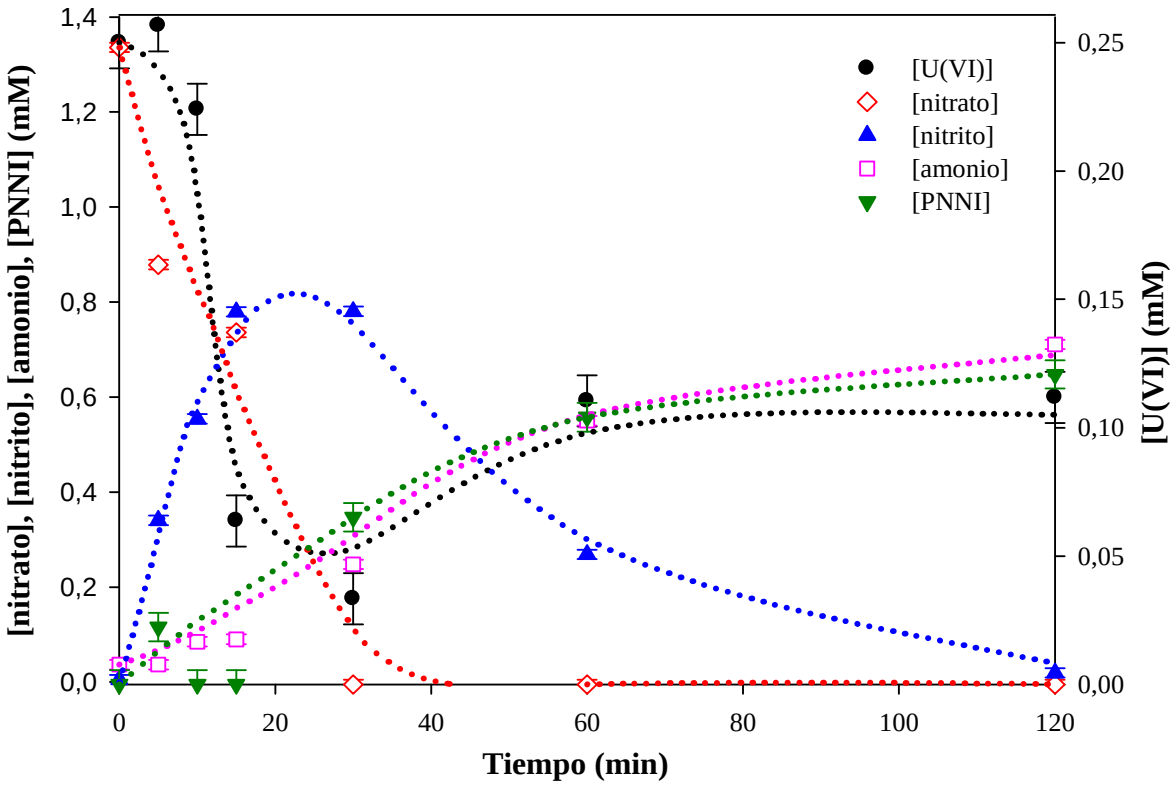


Figura 2.17. Variación temporal de la concentración de U(VI), nitrato, nitrito y amonio en presencia de 2-PrOH durante los experimentos fotoquímicos bajo las condiciones QAN de la Figura 2.11. $[U(VI)]_0$ = 0,25 mM; $[nitrato]_0$ = 1,34 mM.

En el espectro final del experimento, se observa la desaparición de las señales correspondientes a U(VI) presentes en el espectro inicial, sin evidencias de otras especies en solución (no se muestra). En concordancia, al filtrar la mezcla de reacción al término de la irradiación, se observó un precipitado gris sobre el filtro, atribuible dado su color, a óxidos de U(IV).

- *Condición QP*

La variación temporal de la concentración de perclorato y de U(VI) para el experimento QP de la Figura 2.11 se muestra en la Figura 2.18. La concentración inicial de perclorato fue 1,52 mM, también alta debido al ácido perclórico empleado para ajustar el pH. En estas condiciones, no se observó variación en la concentración del contraión ni formación de iones cloruro, clorato u otros productos de degradación de perclorato durante el curso de la reacción, mientras que, como se mencionó en la sección 2.4.2.1, el 50% del U(VI) es eliminado rápidamente en los primeros 15 minutos, seguido por una desaceleración de la reacción. Estos resultados indican que el perclorato es

un anión inerte que no sufre cambios fotoquímicos bajo la irradiación empleada, y su presencia no parece ejercer efecto sobre la remoción de uranio en estas condiciones.

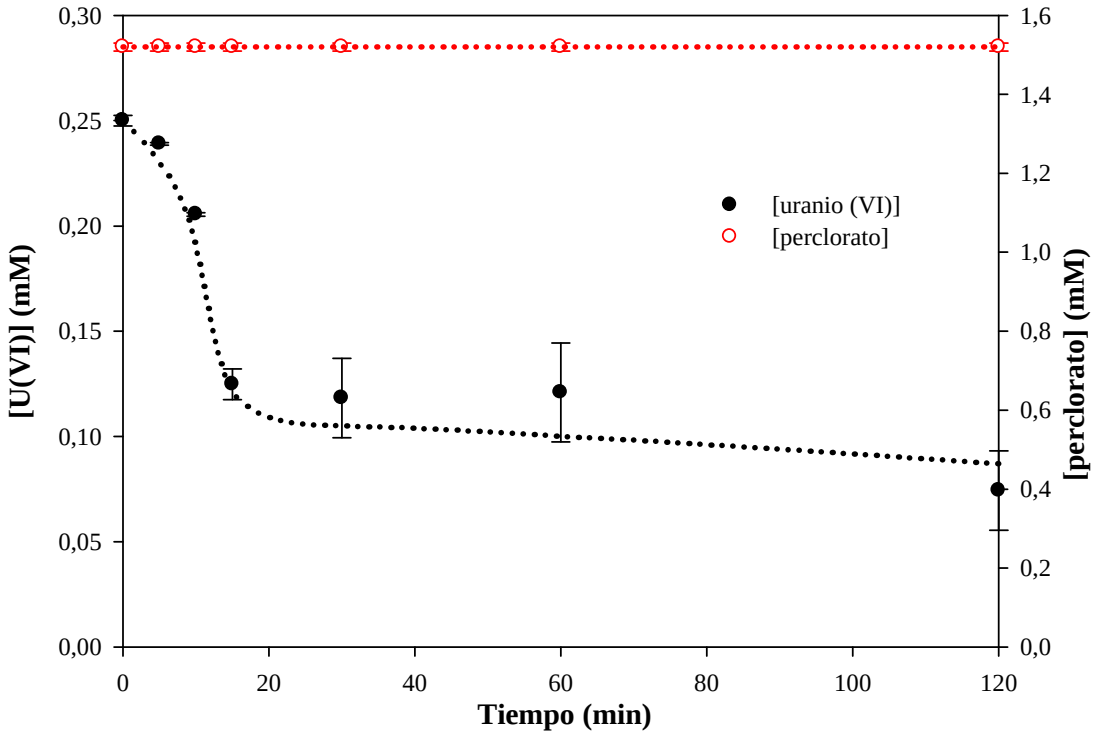


Figura 2.18. Variación temporal de la concentración de U(VI) y perclorato en presencia de 2-PrOH durante los experimentos fotoquímicos bajo las condiciones QP de la Figura 2.11. $[U(VI)]_0$ = 0,25 mM; $[perclorato]_0$ = 1,52 mM.

Los espectros de la solución antes y después de irradiar para esta condición (no se muestran) indican la disminución de las señales correspondientes a U(VI) observadas en el espectro inicial, en concordancia con la elevada remoción obtenida (Figura 2.14), pero no se observan señales correspondientes a otras especies en solución. Por otra parte, luego del filtrado al final de la irradiación, se observó sobre el filtro un precipitado amarillo (Tabla 2.1), que indicaría la formación de un óxido de uranio (VI), probablemente UO_3 [52], por reoxidación del U(IV) formado durante el proceso de filtración en aire (ver sección de discusión).

Reacciones realizadas en el reactor de vidrio

En el caso de los experimentos con el fotorreactor de vidrio, sólo se siguió la variación de la concentración de los aniones para las condiciones GN y GA. No se efectuó esta medición para los experimentos con perclorato de uranilo, dado que no se había observado variación en la

concentración del ion perclorato cuando se realizó la irradiación con el reactor de cuarzo; por ello, no se esperaba que, bajo condiciones lumínicas menos intensas, sufriera alguna modificación.

- *Condición GN*

En la Figura 2.19, se muestra la variación en el tiempo de las concentraciones de uranio, nitrato, nitrito y amonio durante la reacción fotoquímica en el sistema GN en presencia de 2-PrOH, en las condiciones experimentales detalladas en la Figura 2.11. Como puede verse, si bien ocurre transformación de nitrato bajo irradiación a esas longitudes de onda, sólo se descompone el 50% después de 120 min, en contraste con lo ocurrido con el fotorreactor de cuarzo donde la eliminación fue completa en sólo 15 min (Figura 2.12). El nitrito se formó en muy baja concentración y no se detectó amonio, lo que indicaría que la mayor parte del nitrato se convierte en PNNI. La concentración de U(VI) disminuyó sólo en un 62% al final de la reacción en comparación con la remoción casi total (98%) en condiciones QN similares, lo que sugiere que es condición necesaria la eliminación total de nitrato para que se pueda obtener la remoción completa de uranio.

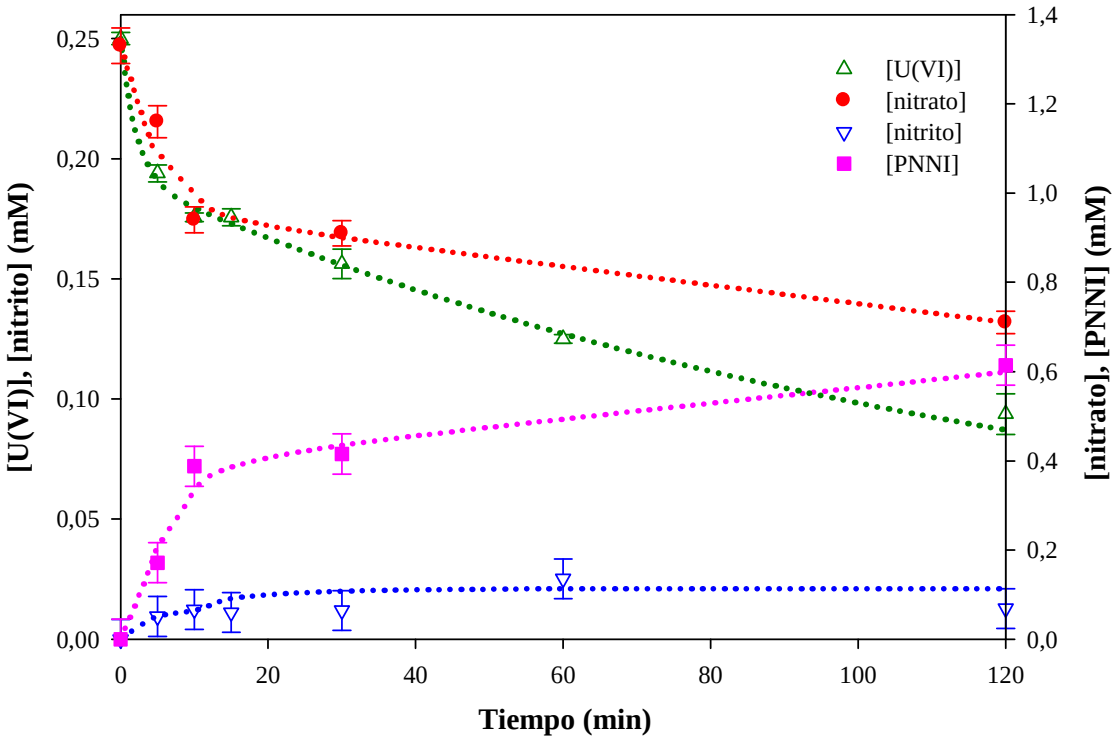


Figura 2.19. Variación temporal de la concentración de U(VI), nitrato y nitrito durante los experimentos fotoquímicos bajo las condiciones GN de la Figura 2.11. $[U(VI)]_0$ = 0,25 mM; $[nitrato]_0$ = 1,33 mM.

Los espectros de la solución filtrada antes y después de la irradiación no fueron muy diferentes (no se muestran), y sólo indicaron la desaparición parcial de la señal de U(VI) en el espectro al final de la reacción, indicando solamente una disminución en la concentración del ion uranilo; no se observaron picos correspondientes a U(V) ó U(IV) en solución.

En comparación con los resultados obtenidos con el fotorreactor de cuarzo, en este caso la eficiencia de remoción fue significativamente menor; esto ocasionó la obtención de un precipitado gris claro sobre la superficie del filtro, en contraste con los resultados para la condición QN, donde se observaba un precipitado gris oscuro que indicaba la presencia de partículas de óxidos de uranio reducido. En condiciones GN, el óxido amorfo de U(IV) obtenido fue, sin embargo, mucho menos oscuro y menos estable, volviéndose amarillo rápidamente cuando fue expuesto al aire, indicando su fácil oxidación en comparación con el obtenido en la condición QN. Estos resultados concuerdan con el menor valor de remoción registrado en la condición GN. Además, en concordancia con los resultados obtenidos a partir de los espectros UV-Vis, que confirman la ausencia de especies de uranio en solución al final de la reacción, estos resultados indicarían que el U(VI) es reducido a U(IV) bajo estas condiciones experimentales y que precipita como un óxido de uranio (IV), de color gris.

- *Condición GA*

La evolución temporal de U(VI) y acetato en solución con el fotorreactor de vidrio en las condiciones de la Figura 2.11 se muestran en la Figura 2.20. La variación temporal de la concentración de acetato indicó una transformación de sólo el 15% en 120 min, un porcentaje significativamente menor al 54% obtenido en condiciones QA (Figura 2.15). Esto contrasta con la cantidad de uranio (VI) removido en estas condiciones. Como ya se vio en la sección 2.4.2.1, se produce una eliminación de U(VI) del 26% en el mismo tiempo de reacción, una eficiencia sólo levemente menor a la obtenida en condiciones QA (32%).

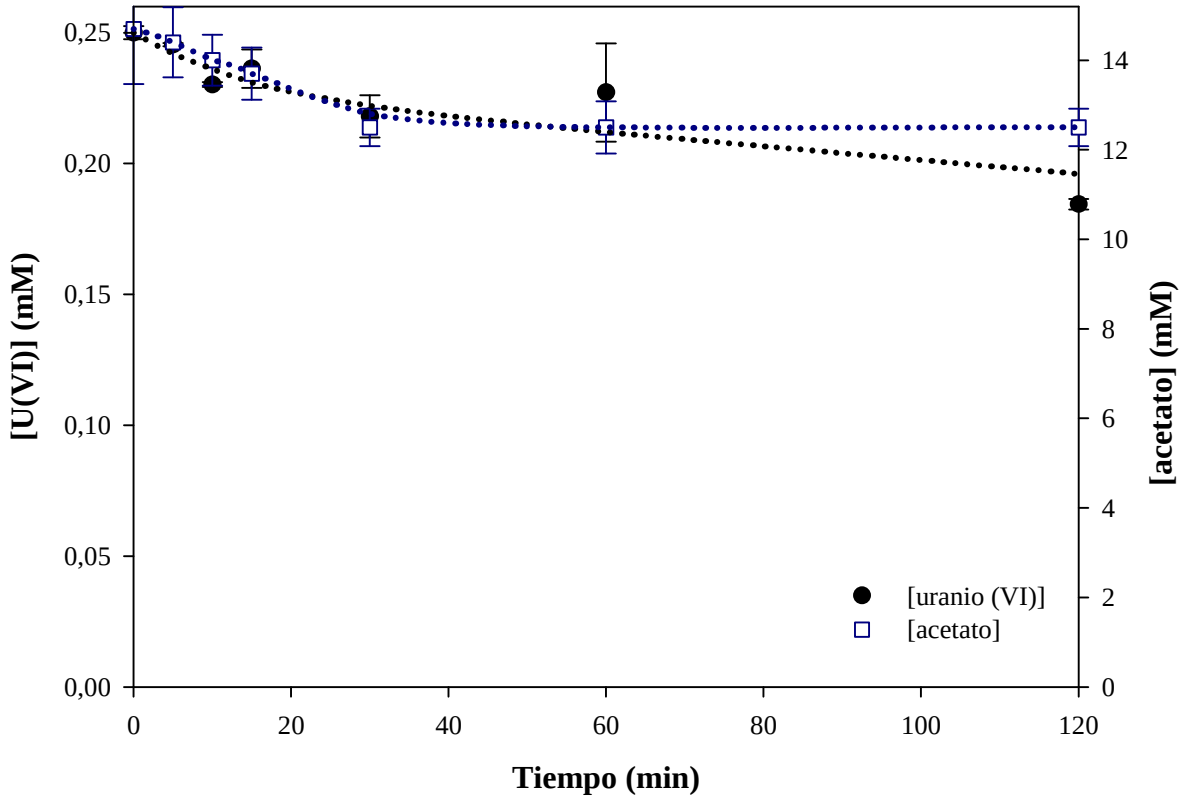


Figura 2.20. Variación temporal de la concentración de U(VI) durante los experimentos fotoquímicos bajo las condiciones GA en presencia de 2-PrOH (condiciones de la Figura 2.11). $[U(VI)]_0$ = 0,25 mM; $[acetato]_0$ = 14,7 mM.

Al final del experimento y luego de filtrar, no se obtuvo ningún residuo sólido sobre el filtro, indicando que el uranio transformado permanece en solución. En el espectro inicial, se observan las señales correspondientes a U(VI) en solución [11,23,34] (no mostrado). En el espectro final, pudieron detectarse señales correspondientes a la presencia de uranio tetravalente (426, 490, 554 y 663 nm) [46], sugiriendo que el uranio se reduce y permanece en solución, resultados similares a los obtenidos para la condición QA en presencia de 2-PrOH (Figura 2.16).

- *Condición GP*

Dado que no se habían observado cambios en la concentración del ion perclorato en condiciones QP, tampoco se esperaba registrar una variación de éste parámetro en condiciones GP; por ello no se siguió su variación temporal en esas condiciones. El espectro final de la muestra (no mostrado) indicó sólo la remoción de U(VI), sin que se detectara U(IV) disuelto; solamente se aisló una pequeña cantidad de un precipitado de color amarillo luego de la filtración (Tabla 2.2).

2.4.2.3. Efecto de la concentración de U(VI) en la transformación fotoquímica del ion uranilo en presencia de 2-propanol

Se realizaron experimentos de transformación fotoquímica en condiciones QAN en presencia de 2-PrOH bajo atmósfera de N_2 pero partiendo de concentraciones mayores de uranilo (1,25 mM). Los resultados se muestran en la Figura 2.21, junto con los resultados obtenidos con menores concentraciones de uranio (0,25 mM) en iguales condiciones.

En comparación con los resultados partiendo de U(VI) 0,25 mM (2-PrOH 1 M), cuando se parte de 1,25 mM (2-PrOH 2,5 M) se observa un cambio importante en la cinética de la reacción, con un gran decaimiento al comienzo y una desaceleración a partir de los 30 min, sin registrarse ningún aumento en la concentración de uranilo con el avance de la reacción luego de ese tiempo, como ocurría en el caso de la menor concentración de U(VI). Es notable también el aumento inicial de la remoción cuando se incrementa la concentración de 2-PrOH a 7,5 M, donde se alcanzan porcentajes de eliminación de uranio superiores al 90% en sólo 30 min, al igual que a la menor concentración de U(VI) pero con la diferencia de que no se observa redisolución de uranio.

El análisis estadístico de los resultados de la Figura 2.21, confirman, con un nivel de significancia de 0,1 que los valores de remoción a los 120 min son significativamente diferentes para los tres casos presentados en la misma.

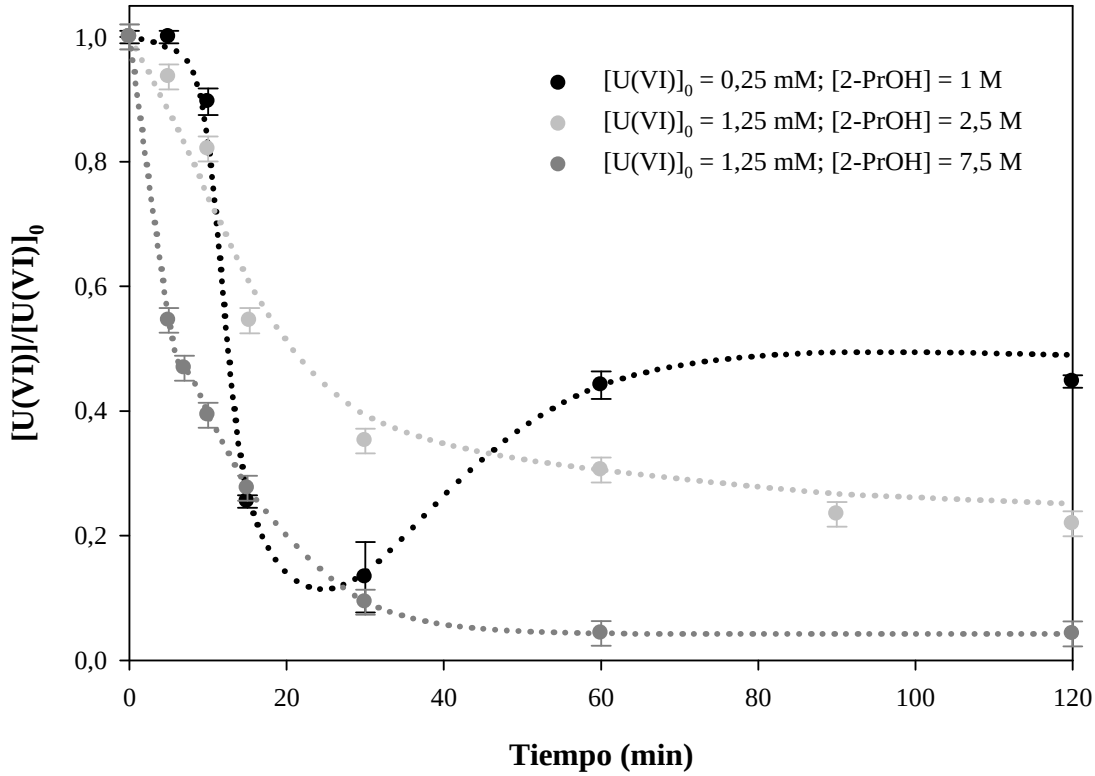


Figura 2.21. Variación temporal de la concentración de U(VI) normalizada en presencia de 2-PrOH durante los experimentos fotoquímicos empleando fotorreactor de cuarzo en condiciones QAN. Condiciones: $[U(VI)]_0$ = 1,25 mM, [2-PrOH] = 2,5 y 7,5 M, pH 3, bajo burbujeo de N_2 (0,5 L min^{-1}).

Se realizaron también experimentos partiendo de perclorato de uranilo (1,25 mM) en el fotorreactor de vidrio, sal elegida para eliminar cualquier efecto de los aniones. Se realizaron experimentos tanto en ausencia como en presencia de 2-PrOH. En la Figura 2.22, se muestran los resultados en comparación con los obtenidos a baja concentración (0,25 mM). En ausencia de 2-PrOH no se observó variación de la concentración de uranio después de 120 min de irradiación en ninguno de los dos casos, indicando que la presencia del alcohol es indispensable para que ocurra la transformación fotoquímica. En presencia de 2-PrOH, se observó un importante decrecimiento de la concentración de uranio (VI) en los primeros 30 min de irradiación, muy superior al registrado con la menor concentración, aun cuando se usó una relación 2-PrOH a UO_2^{2+} inferior ([2-PrOH]/[UO_2^{2+}] = 4000 y [2-PrOH]/[UO_2^{2+}] = 2400, respectivamente para la menor y la mayor concentración de uranilo empleada). Al final de la reacción, se obtuvo 97% de transformación para los experimentos realizados a mayor concentración.

El análisis ANOVA de los resultados presentados en la Figura 2.22, corroboraron la diferencia observada gráficamente, indicando que los porcentajes de remoción son diferentes a los 120 min de reacción.

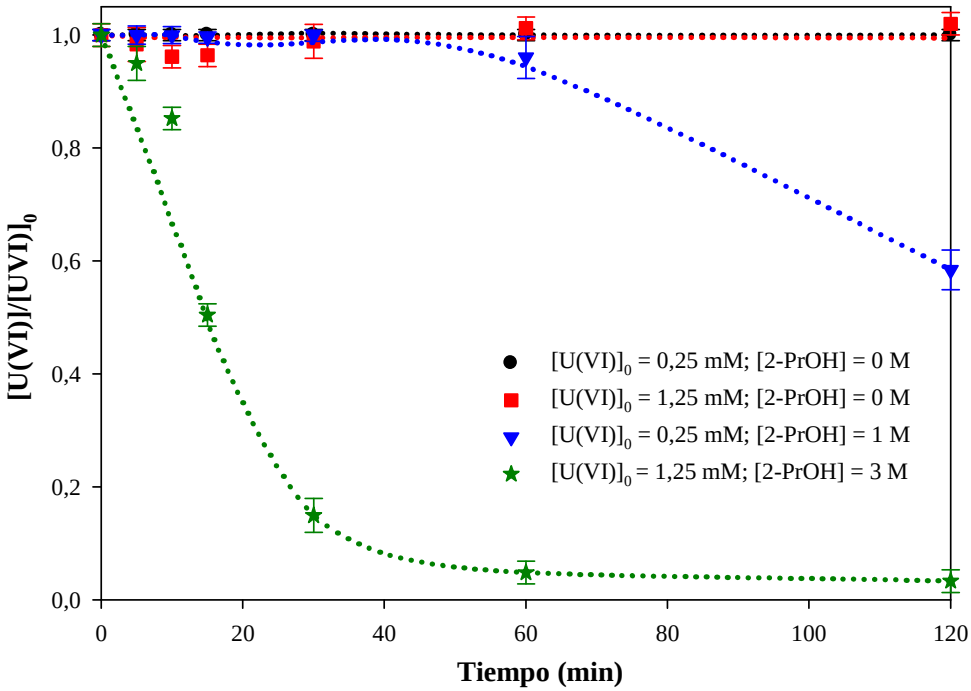


Figura 2.22. Variación temporal de la concentración de U(VI) normalizada en ausencia y presencia de 2-PrOH durante los experimentos fotoquímicos empleando fotorreactor de vidrio en condiciones GP. Condiciones: $[U(VI)]_0$ = 0,25 y 1,25 mM, [2-PrOH] = 0; 1 y 3 M, pH 3, bajo burbujeo de N_2 (0,5 L min^{-1}).

2.4.3. Transformación fotoquímica de U(VI) en presencia de ácido fórmico

De acuerdo con los resultados mostrados en la sección anterior, donde se comprobó que el perclorato era inerte en el sistema fotoquímico de U(VI) en ausencia y presencia de 2-PrOH, los experimentos de remoción de U(VI) con AF se realizaron solamente con la sal de perclorato, para evitar efectos de la presencia de otros aniones. La Figura 2.23 muestra los resultados de los experimentos en presencia y ausencia de AF con ambos fotorreactores (cuarzo, QP y vidrio, GP).

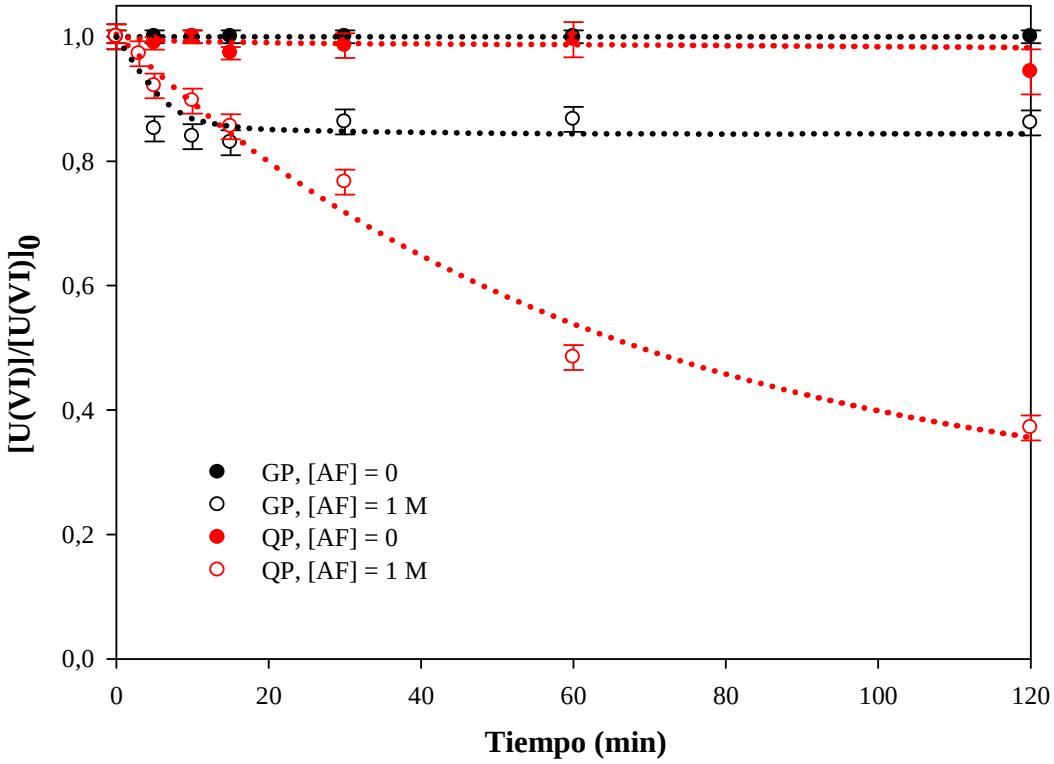


Figura 2.23. Variación temporal de la concentración de U(VI) normalizada en presencia de AF durante los experimentos fotoquímicos bajo condiciones QP y GP. Condiciones: $[U(VI)]_0$ = 0,25 mM, [AF] = 1 M, pH 3, T = 25 ºC, bajo burbujeo de N_2 (0,5 L min^{-1}), $q^0_{n,p}/V$ = 121 µeinstein s^{-1} L^{-1} para el reactor de cuarzo (λ > 230, $\lambda_{máx.}$ = 365 nm) y 44 µeinstein s^{-1} L^{-1} para el reactor de vidrio (λ > 320 nm, $\lambda_{máx.}$ = 365 nm). Se agregaron los resultados de variación de la concentración de U(VI) en ausencia de AF tomados de la Figura 2.9.

Como se indicó en la sección 2.4.2, Figura 2.9, en ausencia de AF no se observó ninguna variación de la concentración de U(VI) (símbolos llenos en la Figura 2.23). En contraste, en presencia de AF 1 M, se observó una apreciable disminución de la concentración de U(VI), más importante cuando se empleó el fotorreactor de cuarzo. Igual que en el caso de 2-PrOH, dado la alta concentración, se supone que el AF tampoco se degradó apreciablemente y se mantuvo en cantidad suficiente durante toda la reacción. La remoción de U(VI) en condiciones QP alcanzó algo más del 60% en 120 min, frente a sólo el 20% en condiciones GP, con un decrecimiento muy importante en los tiempos iniciales, seguido de una desaceleración.

El análisis ANOVA de los datos de la Figura 2.23 confirmo que la remoción obtenida en presencia de AF es significativamente diferente a la registrada en ausencia de donor. De igual

manera, la remoción empleando el reactor de cuarzo es mayor a la obtenida con el fotorreactor de vidrio.

La Figura 2.24 muestra los espectros inicial y final correspondientes al experimento en las condiciones QP de la Figura 2.23. El espectro inicial mostró las señales de U(VI) en la región 300-500 nm [11,23,34], que desaparecen en el espectro final, apareciendo otras nuevas que se pueden asignar a U(IV) en solución, en particular, el pico a 663 nm, de gran intensidad, junto con otros importantes a 435, 490, 554 y 1090 nm. También se observan otras señales mucho menos intensas a 745 y 845 nm, que pueden asociarse también a U(V) [35]. En este caso, no fue posible distinguir la banda a 255 nm, debido probablemente a que el U(V) se habría formado en muy baja concentración, a que la señal estaría enmascarada por la presencia del AF (que absorbe entre 190 y 260 nm, ver Capítulo 1, sección 1.3.6) [53], y por la alta concentración de U(VI) todavía presente en la solución, que absorbe fuertemente en esa zona [11].

En este caso, y a pesar de la importante eficiencia del proceso, no fue posible distinguir un precipitado al final de la reacción debido, como se dirá luego (sección 2.5), a la formación de un complejo soluble de U(IV) y AF.

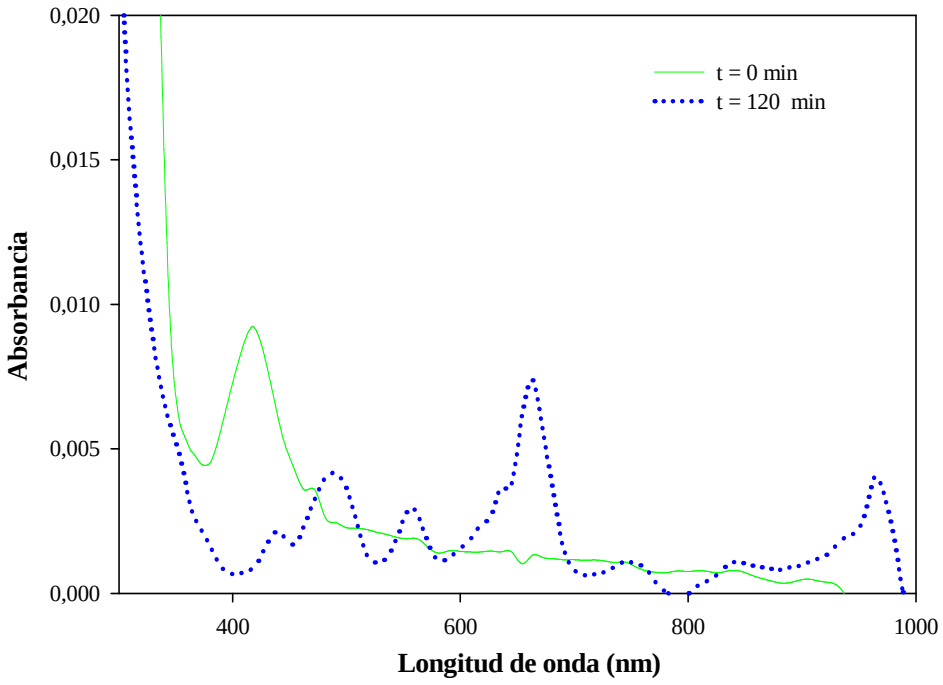


Figura 2.24. Perfiles de absorbancia en función de la longitud de onda de una muestra inicial y final de un experimento fotoquímico bajo las condiciones QP en presencia de AF (condiciones de la Figura 2.23).

En la Tabla 2.3, se resumen los resultados de la remoción de U(VI) obtenidos en los experimentos de la Figura 2.23, comparados con los obtenidos en las mismas condiciones en presencia de 2-PrOH. En la misma tabla, se indica también la formación o no de precipitado al final del proceso y la detección o no U(IV) en solución.

Se observa que la remoción de U(VI) es menor en presencia de AF que con 2-PrOH, y que esta diferencia es más notoria cuando se utiliza el fotorreactor de vidrio, alcanzándose sólo un 14% en presencia de AF frente a 63% con el fotorreactor de cuarzo en iguales condiciones. Se obtuvo solamente un precipitado cuando se trabajó en presencia de 2-PrOH con el reactor de cuarzo, mientras que, como se indicó anteriormente, en presencia de AF y en el mismo sistema de irradiación, el U(IV) permaneció en la solución.

Tabla 2.3. Porcentaje de remoción del ion uranilo y concentración de uranio remanente en solución después de 120 min de irradiación para todas las condiciones experimentales de la Figura 2.21, comparado con los resultados obtenidos en presencia de 2-PrOH en las mismas condiciones experimentales (Figuras 2.23 y 2.11).

Condición	**% de U(VI) removido**	**Formación de precipitado**	**U(IV) detectado en solución**
Q, sin donor	< 3	No	No
G, sin donor	0	No	No
Q, 1 M AF	63	No	Sí
G, 1 M AF	14	No	No
Q, 1 M 2-PrOH	70	Sí (amarillo)	No
G, 1 M 2-PrOH	41	Si (amarillo)	No

2.5. Discusión

En este capítulo, se analizaron varias condiciones experimentales para la transformación fotoquímica del U(VI) partiendo de dos concentraciones iniciales diferentes de uranio (0,25 mM y 1,25 mM) y a pH 3, tanto en ausencia como en presencia de 2-PrOH o AF. Se analizó el efecto de la presencia en la solución del contraión de la sal de uranio (VI) y de otros aniones, así como del rango de longitud de onda de la radiación utilizada.

La fotoquímica del ion uranilo es única con respecto a otros iones inorgánicos, dado que presenta luminiscencia a temperatura ambiente. Aunque el uranilo en su estado fundamental es un

agente oxidante débil, el estado excitado ($[UO_2^{2+}]$*), es un fuerte oxidante (E^0 = +2,6 V [3]) con un tiempo de vida de 6 μs [33], el cual permite que ocurran numerosas reacciones redox [4,11.12,13,33,37,38]. La reducción ocurre a través de pasos monoelectrónicos de U(VI) a U(V), luego a U(IV) e incluso U(III), de acuerdo a los potenciales rédox estándar de las especies de uranio indicadas en la Figura 1.4 (Capítulo 1, sección 1.3.1) [54]. El bajo potencial rédox de la cupla uranilo-U(V) hace que la oxidación térmica sea lenta en condiciones ambientales.

Todos los experimentos fueron realizados bajo atmósfera anóxica (por burbujeo de N_2 constante) ya que como se sabe a partir de las ecuaciones (1.24) y (1.25), la presencia de oxígeno tiene un efecto negativo sobre la transformación fotoquímica del uranilo ya que puede reoxidar a las especies reducidas de uranio. En un trabajo sobre fotoquímica del perclorato de uranilo en presencia de 2-PrOH, los autores encontraron que el O_2 disuelto disminuye notablemente el rendimiento cuántico de producción de U^{4+} debido a que actúa como agente oxidante del U^{4+} fotoproducido provocando su reoxidación a U^{6+} [2].

$$UO_2 + O_2 \rightarrow UO_2^{+} + O_2^{\bullet -} \quad (1.24)$$

$$UO_2^{+} + O_2 \rightarrow UO_2^{2+} + O_2^{\bullet --} \quad (1.25)$$

En trabajos anteriores, se han propuesto diferentes mecanismos para el sistema fotoquímico del uranilo dependiendo de las condiciones experimentales, pero todos ellos proceden vía U(V) (excepto cuando el estado excitado decae por luminiscencia) [13,33,38,39,55]. A continuación, se explicarán los resultados en base a mecanismos de reacción propuestos por nosotros y por otros autores en trabajos previos

Reacciones fotoquímicas en ausencia de agentes reductores

Como se ha descripto en el Capítulo 1, sección 1.3.6, en solución acuosa y ausencia de otros componentes, como los donores de electrones, el ion uranilo luego de la absorción de la luz produce un estado excitado que puede decaer por luminiscencia o *quenching* físico, o reaccionar con una molécula de agua, con formación de U(V) y radicales $HO^{\bullet}$ (ecuaciones (1.31) a (1.37)). El radical $HO^{\bullet}$ puede reoxidar U(V) para regenerar U(VI) por reoxidación a través de la ecuación (1.38), provocando un cortocircuito en el proceso que implica que no exista transformación fotoquímica global [33,38,56]. Esto explicaría por qué no ocurre la remoción de U(VI) en condiciones QP en ausencia de 2-PrOH (Figura 2.9).

[3] Todos los potenciales de reducción de este capítulo son valores estándar vs. NHE.

$$UO_2^{2+} + h\nu \rightarrow [UO_2^{2+}]^* \quad (1.31)$$

$$[UO_2^{2+}]^* \rightarrow UO_2^{2+} + h\nu_L \quad (1.32)$$

$$[UO_2^{2+}]^* + H_2O \leftrightarrows [UO_2^{2+} \cdots OH^-] + H^+ \quad (1.36)$$

$$[UO_2^{2+} \cdots OH^-] \rightarrow UO_2^{+} + HO^\bullet \quad (1.37)$$

$$UO_2^{+} + HO^\bullet \rightarrow UO_2^{2+} + OH^- \quad (1.38)$$

Aunque el UO_2^{+} resultante puede dismutar fácilmente a UO_2^{2+} y U^{4+} (ecuación (1.23)) [57-61], es bastante estable a pH 3 [34,37].

$$2\ UO_2^{+} + 4\ H^+ \rightarrow U^{4+} + UO_2^{2+} + 2\ H_2O \quad (1.23)$$

De acuerdo con lo anterior, en los experimentos realizados en este Capítulo en ausencia de reductores orgánicos, no se produjo prácticamente remoción de U(VI) de la solución (Figura 2.9 y Tabla 2.1). Las únicas excepciones fueron las condiciones QA y QAN, donde se obtuvo una eliminación de U(VI) de alrededor del 15 y 9%, respectivamente.

El hecho de que no se haya observado remoción cuando se partió de la sal de perclorato (condición QP) se explicaría porque se ha demostrado que el perclorato es un anión estable e inerte (Figura 2.18), cuya presencia no tiene efecto en las reacciones fotoquímicas. Esto concuerda con resultados reportados previamente [56,62], dado que el perclorato sólo puede ser degradado bajo irradiación VUV [63]; de esta manera, el U(V) formado por la irradiación es muy eficientemente reoxidado por los radicales $HO^\bullet$ formados durante el proceso por la ecuación (1.38) [56].

En el caso del nitrato de uranilo (QN), la pequeña remoción observada (4%) en los primeros minutos, con una posterior detención (Figura 2.9) puede estar causada por diferentes procesos que serán explicados más adelante.

La pequeña pero significativa remoción de U(VI) de la solución (16 y 9 %) cuando se parte de la sal de acetato de uranilo (condiciones QA y QAN, respectivamente) en ausencia de un donor de electrones (Figura 2.9 y Tabla 2.1) puede ser explicada considerando que el U(VI) se encuentra formando principalmente el complejo acuoso $UO_2(CH_3COO)_3^-$. En este caso, el ligando actuaría como donor de electrones, aunque con una eficiencia notablemente menor a la de los donores agregados externamente, como el 2-PrOH y el AF, que se discutirán después. En primer lugar, porque su concentración inicial es baja (en el orden de los milimoles por litro) con relación a la concentración de estos compuestos agregados externamente (1 M), y en segundo lugar debido a diferencias en el mecanismo de reacción, como veremos a continuación. Para el caso de la condición

QAN, se observa en los primeros minutos de irradiación un tiempo de inducción que coincidiría con la desaparición del nitrato de la solución (comparar Figuras QA y QAN, Figura 2.9) y luego el sistema se comportaría de la misma manera que en la condición QA, aunque con una concentración de acetato bastante inferior, dado que en la condición QA hay un aporte de acetato proveniente del ácido acético empleado para ajustar el pH; esto explicaría la disminución de la concentración de uranilo observada en condiciones QAN hacia el final de la reacción.

Analizando ahora específicamente el caso QA, como se vio en el Capítulo 1 (sección 1.3.6), la transformación fotoquímica de UO_2^{2+} a pH ácido en presencia de ácido acético ocurriría a través de un primer paso intramolecular de descarboxilación oxidativa del ligando (ecuación (1.57)) [11] con formación de U(V); el radical metilo producido podría ser reducido a CH_4 (E^0 ($CH_3^\bullet$, H^+/CH_4) = 1,72 V [64]) con reoxidación del U(V) [11] (ecuación (2.2)) o podría reaccionar con ácido acético o acetato [65] (ecuación (2.3)), siendo este paso menos importante. Por otra parte, la reducción de U(VI) por $CH_3^\bullet$ no es posible (E^0 ($CH_3^+/CH_3^\bullet$) = 1,5 V [66]).

$$\text{U(VI)-}CH_3CO_2H + h\nu \rightarrow \text{U(V)} + CH_3^\bullet + CO_2 + H^+ \qquad (1.57)$$

$$\text{U(V)} + CH_3^\bullet + H^+ \rightarrow CH_4 + \text{U(VI)} \qquad (2.2)$$

$$CH_3^\bullet + CH_3CO_2H \rightarrow CH_4 + {}^\bullet CH_2CO_2H \qquad (k = 6.0 \times 10^2\ M^{-1}\ s^{-1}\ [65]) \qquad (2.3)$$

El radical ${}^\bullet CH_2CO_2H$ formado en la ecuación (2.3) podría también reoxidar a las especies reducidas de uranio para dar ácido acético (E^0(${}^\bullet CH_2CO_2H$,H^+/CH_3CO_2H) = 1,8 V [67]) sin que ocurriera, en ese caso, reducción neta de U(VI):

$$\text{U(V)} + {}^\bullet CH_2CO_2H + H^+ \rightarrow CH_3CO_2H + \text{U(VI)} \qquad (2.4)$$

El radical ${}^\bullet CH_2CO_2H$ podría también reaccionar a través de pasos no reductivos, como lo es la recombinación con otro radical igual (k = 1,8 × 10^9 M^{-1} s^{-1} [68]) o la reacción con el radical $CH_3^\bullet$ ($k \approx 1.8 \times 10^9\ M^{-1}\ s^{-1}$ [65]), lo cual explicaría la pequeña reducción del U(VI) observada. La disminución del acetato (4 mM, sección 2.4.2.1) fue mucho mayor que el decaimiento del U(VI) (0,04 mM, Fig. 2.9) indicando que la reacción tendría lugar principalmente a través de las reacciones (1.57) y (2.2) o que el radical ${}^\bullet CH_2CO_2H$ oxida muy eficientemente al uranio reducido. Otro mecanismo menor en importancia pero también posible podría ser la oxidación del ácido acético a acetato por el UO_2^{2+*} con formación de UO_2^+. En este caso no se tienen detalles sobre el destino de las especies orgánicas, es decir, cuáles serían los intermediarios o productos de reacción. Otra

posibilidad menor sería la abstracción de un H-α del ácido acético o acetato por el $HO^{\bullet}$ formado en la ecuación (1.37), de acuerdo a las siguientes reacciones [69]:

$$CH_3COOH + h_{BV}^{+}(HO^{\bullet}) \rightarrow {}^{\bullet}CH_2COOH + H^{+}\ (H_2O) \qquad k = 1{,}6 \times 10^{7}\ M^{-1}\ s^{-1} \qquad (2.5)$$

$$CH_3COO^{-} + h_{BV}^{+}/HO^{\bullet} \rightarrow CH_3COO^{\bullet} \rightarrow CH_3^{\bullet} + CO_2 \qquad k = 8{,}7 \times 10^{7}\ M^{-1}\ s^{-1} \qquad (2.6)$$

De acuerdo con lo mencionado, el espectro final del experimento QA (Figura 2.16) revela la formación de U(V), estable al pH de trabajo, probablemente como UO_2^{+}. Dada su estabilidad, que se debería a una dismutación suficientemente lenta, es posible la detección espectral de esta especie a pH entre 2 y 4 [70]. En este caso, no se observó formación de U^{4+} y la regeneración de UO_2^{2+} a través de la ecuación (2.2) sería completa, apoyando la idea de que la vía principal sería la que ocurre a través de la ecuación (1.57).

Reacciones fotoquímicas en presencia de 2-PrOH

En presencia de exceso de 2-PrOH (Figura 2.11 (a) y (b)), la remoción fue notablemente mayor a la observada en ausencia de donor en todas las condiciones estudiadas (comparar Tabla 2.2 y Tabla 2.1).

Por otro lado, los resultados muestran un notable aumento en la eficiencia de la reacción con el aumento de la concentración de uranio (Figuras 2.21 y 2.22), con porcentajes de remoción cercanos a cero, así como un mayor rendimiento de la reacción fotoquímica con el aumento de la concentración de 2-PrOH. Estos resultados también coinciden con los reportados por Venkatarao y Santappa [2].

Se propone, en base a trabajos previos [2,5,38,39,71-73], que ocurre una eficiente reacción del estado excitado del uranilo (UO_2^{2+*}) con el alcohol, a través de la formación de un complejo de encuentro (ecuación (1.49)) seguido de la descomposición del complejo excitado por *quenching* físico y químico (ecuaciones (1.50) y (1.51)) [38]. El *quenching* químico lleva a la formación de un radical α-hidroxilo a partir del alcohol por abstracción de H de la unión α-CH ($((CH_3)_2{}^{\bullet}COH)$), el cual es un fuerte radical reductor (el valor de E^0 se encuentra entre -1,8 y -1,39 V [74]), y de acuerdo a los potenciales mostrados en la Figura 1.4 (sección 1.3.1 , Capítulo 1) sería capaz de reducir al UO_2^{2+} a UO_2^{+} (ecuación (1.52)) [48,75], U(V) a U(IV) e incluso de U(IV) a U(III) [75].

$$[UO_2^{2+}]^{*} + (CH_3)_2CHOH \rightarrow [UO_2^{2+}\cdots(CH_3)_2CHOH]^{*} \qquad k = 8{,}5 \times 10^{7}\ M^{-1}\ s^{-1} \qquad (1.49)$$

$$[UO_2^{2+}\cdots(CH_3)_2CHOH]^{*} \rightarrow UO_2^{2+} + (CH_3)_2CHOH \qquad (\textit{quenching}\ \text{físico}) \qquad (1.50)$$

$$[UO_2^{2+}\cdots(CH_3)_2CHOH]^{*} \rightarrow UO_2^{+} + (CH_3)_2{}^{\bullet}COH + H^{+} \qquad (\textit{quenching}\ \text{químico}) \qquad (1.51)$$

$$(CH_3)_2{}^{\bullet}CHOH + UO_2^{2+}/UO_2^{+}/U(IV) \rightarrow UO_2^{+}/U(IV)/U(III) + (CH_3)_2CO + H^{+} \quad (1.52)$$

$$(CH_3)_2CHOH + HO^{\bullet} \rightarrow (CH_3)_2{}^{\bullet}COH + H_2O \rightarrow (CH_3)_2CO \quad (1.53)$$

En los experimentos bajo la condición QN, pudo comprobarse la formación de U(IV) a través de la obtención, al final de la reacción, de un precipitado gris, que a través de un análisis de DRX comprobó la existencia de un óxido de uranio reducido (Figura 2.14). El espectro, por otra parte, evidencia la presencia de U(V) comprobando que esta especie es un intermediario en el mecanismo de reducción. También se observó la formación de un depósito gris para la condición GN (Tabla 2.2). En el caso de QA y GA, el U(IV) permanece en solución (Tabla 2.2), como lo permite comprobar el espectro de la muestra final para la condición QA (Figura 2.16). La influencia de los distintos iones presentes en el sistema determina la producción de cada especie y será analizado en detalle más adelante. Dado que el U(VI) reacciona mas lentamente con radicales orgánicos [38], $(CH_3)_2{}^{\bullet}COH$ reaccionaría preferentemente por recombinación (k = 1,6 x 10^7 M^{-1} s^{-1} [76])

La mayor eficiencia de remoción en presencia de donor se obtuvo en la condición QN y también en las primeras etapas de la condición QAN (Figura 2.11 (a)). En ambos casos esta presente el nitrato en el sistema, aunque debido a que la fotólisis del NO_3^- se generan las llamadas especies NO_x. [77-80] altamente oxidantes, que pueden causar la reoxidación de uranio [13], en estas condiciones se obtuvieron los mejores rendimientos. Se observa también que, en ambos casos, tanto el nitrato como el uranio (VI) se agotan completamente al mismo tiempo a medida que avanza la reacción fotoquímica (Figuras 2.12 y 2.17), lo cual indica que ambas transformaciones están relacionadas. Sin embargo, en las mismas condiciones de estudio pero en ausencia de uranio, no se observó fotólisis del nitrato en el fotoreeactor de cuarzo, ni siquiera en presencia de 2-PrOH (ver condición QN, sección 2.4.2.2). El excelente rendimiento observado en la condición QN, puede ser atribuido a la reducción del NO_3^- ($E^0(NO_3^-/NO_3^{2-})$ = -0,89 V [81] por el $(CH_3)_2{}^{\bullet}COH$ (ecuación (2.7)), para formar NO_3^{2-}, una especie que puede reducir U(VI) a U(V), luego a U(IV) y también a U(III) (ecuaciones (2.8) a (2.10)); este efecto del NO_3^{2-}, actuando como un intermediario en la reducción de iones inorgánicos por radicales orgánicos ha sido también anteriormente reportado [82], pero no para uranilo.

$$NO_3^{-} + (CH_3)_2{}^{\bullet}COH \rightarrow NO_3^{2-} + (CH_3)_2CO + H^{+} \qquad k = 28\ M^{-1}\ s^{-1}\ [83] \quad (2.7)$$

$$NO_3^{2-} + U(VI) \rightarrow NO_3^{-} + U(V) \quad (2.8)$$

$$NO_3^{2-} + U(V) \rightarrow NO_3^{-} + U(IV) \quad (2.9)$$

$$NO_3^{2-} + U(IV) \rightarrow NO_3^{-} + U(III) \quad (2.10)$$

El NO_3^{2-} también puede descomponerse en $NO_2^{\bullet}$ (ecuación (2.11)), el cual puede oxidar a las especies de uranio reducido (ecuación (2.12), $E^0(NO_2^{\bullet}/NO_2^-)$ = 1,03 V [84]), dimerizar y dismutar en NO_3^- y NO_2^- (ecuaciones (2.13) y (2.14), [85,86]) o reaccionar $(CH_3)_2{}^{\bullet}COH$ (ecuación (2.15)) [87]; esta especie es también oxidada a acetona por el nitrito (ecuación (2.16)). Otro posible camino de degradación para el NO_3^{2-} es la reacción con NO_2^-, para dar finalmente $NO^{\bullet}$, el cual reacciona con $(CH_3)_2{}^{\bullet}COH$ para dar $(CH_3)_2C(OH)NO$ [87] (ecuaciones (2.17) – (2.19)). Estos productos nitrogenados, $(CH3)_2C(OH)NO_2$, $(CH_3)_2C(OH)NO$ y $NO^{\bullet}$ pueden ser algunos de los mencionados como PNIN, y estos mecanismos explicarían la baja concentración obtenida de nitrito y amonio (Figuras 2.12). De hecho, la importante desaceleración en el decaimiento de la concentración inicial de U(VI) observada en el sistema QN en los primeros 15 min (Figura 2.11 (a)), junto con la disminución de la luz absorbida debido al decrecimiento de la concentración de uranilo a lo largo de la reacción (llevando a una menor velocidad de generación de U(V) y $(CH_3)_2{}^{\bullet}COH$), pueden ser atribuidos al incremento de las concentraciones de NO_2^- y PNIN, los cuales son compuestos altamente oxidantes [88].

$$NO_3^{2-} + H^+ \rightarrow NO_2^{\bullet} + OH^-, \qquad k = 4{,}5 \times 10^{10}\ M^{-1}\ s^{-1} \qquad (2.11)$$

$$NO_2^{\bullet} + U(V)/U(IV) \rightarrow NO_2^- + U(VI)/(V) \qquad \text{(postulado)} \qquad (2.12)$$

$$2\ NO_2^{\bullet} \leftrightarrows N_2O_4 \qquad k = 6 \times 10^4\ M^{-1}\ s^{-1} \qquad (2.13)$$

$$N_2O_4 + H_2O \rightarrow NO_3^- + NO_2^- + 2H^+ \qquad k = 1 \times 10^3\ s^{-1} \qquad (2.14)$$

$$NO_2^{\bullet} + (CH_3)_2{}^{\bullet}COH \rightarrow (CH_3)_2C(OH)NO_2 \qquad k = 2{,}4 \times 10^9\ M^{-1}\ s^{-1} \qquad (2.15)$$

$$(CH_3)_2{}^{\bullet}COH + NO_2^- \rightarrow (CH_3)_2CO + NO^{\bullet} + H^+ \qquad k = 1{,}6 \times 10^6\ M^{-1}\ s^{-1} \qquad (2.16)$$

$$NO_3^{2-} + NO_2^- \rightarrow NO_3^- + NO_2^{2-} \qquad k \leq 5 \times 10^4\ M^{-1}\ s^{-1} \qquad (2.17)$$

$$NO_2^{2-} + H_2O \rightarrow {}^{\bullet}NO + 2\ OH^- \qquad k = 1{,}6 \times 10^6\ s^{-1} \qquad (2.18)$$

$$(CH_3)_2{}^{\bullet}COH + NO^{\bullet} \rightarrow (CH_3)_2C(OH)NO \qquad k = 2{,}4 \times 10^9\ M^{-1}\ s^{-1} \qquad (2.19)$$

La pequeña remoción de U(VI) observada en condiciones QN en ausencia de donor (4%) (Figura 2.9) puede ser causado por diferentes procesos. En primer lugar, el NO_3^- podría reducir a UO_2^{2+*} ($E^0(NO_3^{\bullet}/NO_3^-)$ = 2,3-2,6 V [74,89]).

$$UO_2^{2+*} + NO_3^- \rightarrow UO_2^+ + NO_3^{\bullet} \qquad (2.20)$$

El $NO_3^{\bullet}$ puede entonces reaccionar con agua o recombinarse con otro radical (ecuaciones (2.21) y (2.22)). Un mecanismo similar se propuso para la fotólisis del complejo Ce(IV)-NO_3^-, para formar Ce(III) y el radical $NO_3^{\bullet}$ con una rápida reacción en sentido inverso para regenerar Ce(IV) y

NO_3^-; el radical $NO_3^\bullet$ decae a través de su recombinación (ecuación (2.22)) dando una reducción neta de Ce(IV). Sin embargo, esta ruta podría ser minoritaria. La oxidación de algunas impurezas o algunos productos de la fotólisis del nitrato podrían ser otra razón para explicar el decaimiento del U(VI). La reacción (2.20) no es importante en presencia de 2-PrOH [38].

$$NO_3^\bullet + H_2O \rightarrow NO_3^- + HO^\bullet \qquad k = 5{,}3 \times 10^5\ M^{-1}\ s^{-1} \quad (2.21)$$

$$2\ NO_3^\bullet \rightarrow N_2O_6 \qquad k = 7{,}9 \times 10^5\ M^{-1}\ s^{-1} \quad (2.22)$$

La Figura 2.12 muestra que el nitrato es fotoquímicamente consumido en los primeros minutos de la reacción QN, por lo que, la participación de un complejo soluble U(VI)-NO_3^- ($[UNO_3(H_2O)_4]^{3+}$), el cual se forma en presencia de altas concentraciones de iones nitrato y a pH ácido [90-92], podría ser descartado, lo que explica la precipitación del U(IV) como un óxido gris (Tabla 2.2).

La posibilidad de remover simultáneamente al uranilo y al nitrato de soluciones acuosas es una ventaja tecnológica del sistema fotoquímico y contrasta con otros sistemas de remoción de uranio (VI). Por ejemplo, en tratamientos biológicos realizados empleando microorganismos reductores de metales, se ha reportado que el nitrato es perjudicial debido a que los microorganismos reducen preferentemente al nitrato en lugar de uranio (VI) [93]. El sistema QN es, entonces, excelente debido a que remueve no sólo al U(VI) sino también al nitrato, y ambos contaminantes pueden estar presentes en residuos nucleares e industriales.

El sistema QA presentó el rendimiento de remoción más bajo comparado con las otras condiciones analizadas; particularmente, la eliminación de U(VI) fue sólo dos veces mayor a la obtenida en ausencia de donor (Figuras 2.9 y 2.11 (a) y Tabla 2.2), indicando que el acetato, el cual también se degrada, interfiere con la reducción del uranilo. De acuerdo con las constantes de reacción, el acetato no podría competir con el 2-PrOH por los radicales $HO^\bullet$; sin embargo, la degradación del acetato es observada claramente y, además, este valor es mayor en presencia de 2-PrOH que en su ausencia (7,8 y 4 mM, respectivamente). Esto indica que la transformación de U(VI) en el sistema QA en presencia de 2-PrOH es iniciada por las reacciones (1.57) y (2.3), pero incluyendo la reacción (2.23) en lugar de la (2.4) debido a que el radical metilo ($CH_3^\bullet$) es más eficientemente atrapado por el 2-PrOH para dar metano y $^\bullet CH_2CO_2H$ (ecuación (2.3) que por el acetato [94], causando el aumento en la velocidad observado.

$$CH_3^\bullet + (CH_3)_2CHOH \rightarrow CH_4 + (CH_3)_2{}^\bullet COH \quad (2.23)$$

Dado que el U(VI) reacciona lentamente con los radicales orgánicos [38], el $(CH_3)_2{}^{\bullet}COH$ reaccionaría preferentemente por recombinación (k = 1,6 × 10^7 M^{-1} s^{-1} [95]). El U(V) generado puede decaer por las reacciones (1.23) o (1.52) para dar U(IV), el cual permanece, como se dijo, como una forma de U(IV) soluble [96]. Esto se comprueba en el espectro obtenido al final de la irradiación para esta condición, donde se observan las señales correspondientes a U(IV) (Figura 2.16). Es posible también que, después de la reacción fotoquímica, el uranio reducido sea rápidamente oxidado a U(VI) durante la filtración, traduciéndose esto en la observación de una menor fracción de uranilo eliminada que la real. A partir de lo expuesto, se podría decir que la presencia de acetato debería evitarse en los procesos fotoquímicos para remoción de uranilo de solución acuosa.

Todas las consideraciones realizadas para el sistema QN, valen también para las primeras etapas de la condición QAN. En ese caso, después de una importante disminución de la concentración de U(VI) en los primeros minutos, se observa que a partir de los 30 min de reacción, se observa un aumento de la concentración de uranilo en solución (Figuras 2.11 (a) y 2.17), que se asocia a una reoxidación del U(IV) producido previamente. Este decrecimiento inicial en la concentración del uranilo coincide con la desaparición completa del nitrato, quedando el acetato proveniente de la sal de uranio utilizada en solución, aunque en una concentración mucho menor a la del nitrato presente inicialmente en el sistema; por lo que, al igual que lo mencionado para la condición QA, se sugiere que la presencia de acetato es perjudicial para remoción del uranilo en estas condiciones experimentales, posiblemente por la formación de un complejo U(IV)-acetato soluble que favorece la reoxidación del U^{4+} a U(VI) en el momento de filtración cuando la muestra toma contacto con una atmósfera óxica [96]. Por otra parte, también se observó (Figura 2.17) que la concentración de nitrito aumenta hasta alcanzar su máximo cuando la concentración de nitrato llega a su valor mínimo. El nitrito sería luego reducido a amonio, que como puede verse en este caso, alcanza valores de concentración importantes, a diferencia de la condición QN, donde no se había registrado la formación de amonio durante la reacción (Figura 2.12), aumentando durante el avance del experimento (Figura 2.17). Esta diferencia observada en relación a la formación de amonio en QAN, estaría relacionada con la presencia del ion acetato. En un trabajo realizado por González y Braun [88] sobre fotólisis de nitrato, se comprobó que la reducción del nitrato en presencia de metanol, favorece la formación de amonio, mientras que en su ausencia, el producto mayoritario sería N_2O. El mismo comportamiento se observó en presencia de compuestos aromáticos, por lo que puede generalizarse que la reducción de NO_3^- a NH_4^+ estará favorecida en presencia de sustancias orgánicas, como el 2-PrOH, empleado como donor en este caso.

En cuanto al sistema QP, se observa inicialmente una importante remoción de uranilo (50% en 15 min) pero luego la reacción se desacelera (Figura 2.11 (a)). Por otro lado, se demostró que el perclorato es un anión inerte que no tiene efecto sobre la reacción (Figura 2.20) y, a diferencia de lo que ocurre con otros iones, no hay evidencia de la formación de complejo entre el UO_2^{2+} y el ClO_4^- [97]. El perclorato no es reactivo incluso con especies sumamente reactivo como el hidrogeno atómico y el radical hidroxilo [16,98], y sólo puede ser degradado bajo irradiación UVV [63,99]. Algunos trabajos como el realizado por Moriyasu y col. reportan una baja influencia de la concentración de perclorato en el *quenching* de la luminiscencia o sobre el tiempo de vida de la luminiscencia del uranilo [56], mientras que Bouby y col. reportan una pequeña influencia del perclorato sobre la luminiscencia del U(VI) en presencia de concentraciones superiores a 4,5 M, tres ordenes de magnitud mayores que el usado en los experimentos de este capítulo [62]. Por otro lado, se ha reportado la existencia de dos compuestos sólidos de U(IV) y perclorato: $U(ClO_4)_4$ y el anión $[U(ClO_4)_6]^{2-}$, los cuales no son muy estables dado que el ClO_4^- es un agente oxidante [100], lo que podría explicar la rápida oxidación observada al filtrar la solución en los experimentos partiendo de perclorato de uranilo y la obtención al final del proceso de un precipitado color amarillo que indica la presencia de U(VI) en el depósito, así como la detención de la reacción luego de los 15 min de irradiación (Figura 2.20 y Tabla 2.2).

En los experimentos de esta Tesis, la remoción de uranilo fue mayor y siempre más rápida cuando se trabajo con el fotorreactor de cuarzo en lugar del de vidrio (Figura 2.11 a y b). Este mayor rendimiento en el fotorreactor de cuarzo se puede explicar simplemente por una mayor intensidad de irradiación. Esto concuerda con el trabajo de Heckler y col. donde concluyen que la velocidad de fotodescomposición del uranilo es proporcional a la intensidad de irradiación [1]. La mayor remoción empleando el fotorreactor de vidrio se observó nuevamente en el sistema nitrato (aproximadamente 63% en 120 min). Mecanismos similares a los presentados anteriormente para el respectivo sistema Q explican también estos resultados. La mayor energía de irradiación transmitida en el sistema Q, con una mayor absorción de luz por el uranilo [11] ($A_{in} = 3{,}0 \times 10^{-2}$ a 300 nm, $A_{in} = 0{,}2 \times 10^{-2}$ a 400 nm, Fig. 2.10, 2.13 y 2.16) y un aumento en la cantidad de fotones incidiendo en la solución aumentan notablemente la transformación del U(VI) [2], lo que explica el mayor rendimiento de la reacción en estas condiciones. En particular, se observó que la eliminación total del nitrato es un requisito fundamental para obtener una remoción completa del uranilo, lo que no ocurre en condiciones GN.

Un punto importante es el U(III). El pico característico del U(III) a 900 nm [30] no se observó en este trabajo bajo ninguna condición. La razón de la falta de detección de esta especie no

es clara y podría atribuirse a la elevada inestabilidad de U(III) en solución acuosa al pH de trabajo [101], o a una baja velocidad de reacción entre U(IV) y $(CH_3)_2{}^{\bullet}COH$, dato no reportado en la literatura.

El destino del nitrato en los sistemas QN, QAN, GN y GAN debe ser analizado y lo será en trabajos futuros. Es necesario realizar la identificación de los productos nitrogenados formados, ya que muchos de ellos pueden ser tóxicos y su presencia en aguas o aire podrían significar un problema. Por ejemplo, si se produjeran sustancias tóxicas gaseosas como los NO_x, deberían desarrollarse estrategias para su remoción o tratamiento, tales como adsorción sobre materiales adecuados, fotocatálisis heterogénea u otras, etc. Sin embargo, bajo condiciones anóxicas, se ha reportado que ciertos radicales, como los $^{\bullet}CH_2OH$, pueden actuar como agentes reductores de intermediarios nitrogenados para dar finalmente compuestos gaseosos tales como N_2O y N_2 [102,103]; esto podría sugerir que los radicales derivados del 2-PrOH podrían jugar un papel similar, lo cual constituiría otra ventaja del sistema.

Los experimentos realizados con mayor concentración de uranio inicial, mostraron altos porcentajes de remoción para las dos condiciones testeadas (Figuras 2.21 y 2.22), observándose un incremento en la eficiencia de la reacción cuando mayor fue la concentración de donor en la solución. Esto concuerda con lo reportado por Venkatarao y Santappa, quienes en un trabajo sobre fotoquímica del uranilo en presencia de 2-PrOH concluyeron que la velocidad de reacción así como también el rendimiento cuántico para la producción de U^{4+} aumentó con el incremento de la concentración de donor [2].

Reacciones fotoquímicas en presencia de ácido fórmico

Desde el siglo XIX, varios trabajos han descripto la fotoquímica del sistema uranilo - ácido fórmico. Por un lado, se ha reportado la formación de un complejo formiato-uranilo (log K_{ML1} = 2.61 [104]) de mayor absorbancia que el uranilo libre en la región del visible. En la literatura, se indican diferentes mecanismos para la transformación fotoquímica del uranilo en presencia de AF, pero el predominante es la reducción a UO_2^{+} a través del complejo con formación del anión radical $CO_2^{\bullet-}$ (ecuaciones (2.24) y (2.25)):

$$UO_2^{2+} + HCO_2^{-} \leftrightarrows UO_2^{2+}.HCO_2^{-} \quad (2.24)$$

$$UO_2^{2+}.HCO_2^{-} + h\nu \rightarrow UO_2^{+} + CO_2^{\bullet-} + H^{+} \quad (2.25)$$

Existen discrepancias con respecto a si el *quenching* del estado excitado ocurre por abstracción del hidrógeno [13] o por transferencia electrónica intramolecular [105]. En cualquier

caso, se forma una especie U(V) inestable, la cual podría dismutar o reaccionar con el radical orgánico altamente energético ($^{\bullet}$COOH, identificado por EPR [106]) para generar U(IV) y CO_2 [105]. El potencial de reducción estándar del $CO_2^{\bullet-}$ se encuentra alrededor de –2,0 V [107], lo cual permite la reducción del uranilo a diferentes estados de oxidación, siendo el producto estable el complejo formiato-U(IV), soluble en agua [107]. En nuestros experimentos, pudimos comprobar que cuando el uranio se reduce en presencia de altas concentraciones de AF, no precipita sino que permanece en solución, como quedó evidenciado en el espectro final mostrado en la Figura 2.28; este es un aspecto muy importante a tener en cuenta si se quiere extraer o recuperar uranio de la solución acuosa. Ha sido reportado en la literatura un método muy eficaz donde el AF, en concentraciones entre 0,01 y 3 M, puede emplearse como eluyente eficiente del uranio (IV) adsorbido en columnas de intercambio aniónico y que la velocidad de elución aumenta con el aumento de la concentración de ácido fórmico; además, se comprobó la formación de un complejo de U(IV) con $HCOO^-$ y las evidencias mostraron que el complejo formado U(IV)-$HCOO^-$ es neutro o catiónico [107]. Esto coincide con otros trabajos donde, en el caso de bajas concentraciones de formiato, [$HCOO^-$]:[UO_2^{2+}] ≤ 5:1, se formaron precipitados durante la irradiación (pH 3,5), mientras que en presencia de altas concentraciones de formiato [$HCOO^-$]:[UO_2^{2+}] = 5,6:1 a 17:1, estos precipitados no fueron observados [13]. El U(IV) puede ser fácilmente precipitado como UO_2 por aumento de pH con NaOH, como se expresa en la ecuación (2.26)

$$U(IV) + 4\ OH^- \rightarrow UO_2(s) + 2\ H_2O \qquad (2.26)$$

2.6. Conclusiones

La transformación fotoquímica del uranilo en presencia de donores orgánicos, tales como, 2-PrOH o AF es un proceso eficaz para la remoción de U(VI) de solución acuosa, como aguas de desecho nuclear, permitiendo la formación de U(IV) en solución o como un sólido. La estabilidad del precipitado y su eliminación de la fase acuosa dependen de las condiciones experimentales dependiendo esencialmente de la sal de uranio y la longitud de onda de irradiación.

En ausencia de donores orgánicos no se registró transformación del uranio (VI), excepto en presencia de acetato, el cual podría estar actuando como donor en esas condiciones.

La mayor eficiencia se registró en los sistemas que contenian nitrato bajo irradiación UV-Vis (98% en 60 min). Los resultados obtenidos en este capítulo no concuerdan con las conclusiones de trabajos previos [13] con respecto al uso de fotones del rango del espectro correspondiente a luz

visible para evitar la interferencia negativa del nitrato. En este caso, la presencia de nitrato no solo no perjudicó la remoción de uranilo, sino que favoreció la reducción del U(VI) aumentando notablemente el rendimiento de la reacción comparado con los sistemas donde no estuvo presente. La importancia del nitrato como agente reductor en las reacciones con uranio no ha sido reportada previamente. La posibilidad de remover simultáneamente al nitrato y al uranilo de una solución acuosa es otra ventaja tecnológica del sistema fotoquímico y contrasta con otros métodos de remoción como, por ejemplo, los tratamientos biológicos con microorganismos reductores de metales, donde la presencia del nitrato es perjudicial debido a que los microorganismos reducen preferentemente al nitrato en lugar del uranilo [93]. El sistema QN, es entonces, excelente, teniendo en cuenta que el U(VI) y el nitrato son contaminantes que usualemente están presentes juntos en aguas de desecho industriales y nucleares.

La posibilidad de generar N_2 durante la reacción, no fue evaluada. Esto podría ser otra ventaja importante del sistema. Sin embargo, los productos nitrogenados formados a partir del nitrato pueden ser altamente oxidantes; por lo que es necesario desarrollar estrategias que permitan su identificación y remoción, en eso se trabaja actualmente en el grupo. De todas maneras, se ha reportado, que los radicales como $^{\bullet}CH_2OH$, bajo condiciones anóxicas, pueden actuar como un agente reductor para varios intermediarios nitrogenados [78] y su comportamiento podría ser extendido a $(CH_3)_2{}^{\bullet}COH$.

El 2-PrOH resultó más eficaz que el AF (en las condiciones analizadas), debido a que en presencia de altas concentraciones de AF, si bien el U(VI) se reduce a U(IV), se dificulta la remoción debido a la formación de un complejo U(IV)-formiato soluble. En cambio, en las reacciones realizadas en presencia de 2-PrOH, el uranio tetravalente precipita como óxido de U(IV), favoreciéndose su separación de la solución.

Los mejores resultados, independientemente del donor utilizado, fueron obtenidos cuando se empleó el fotorreactor de cuarzo, evidenciando que a mayor intensidad de luz mayor es la eficiencia fotolítica. De todas maneras es importante resaltar, sobre todo para los sistemas conteniendo nitrato en solución que la eliminación de las emisiones de la lámpara por debajo de 300 nm afecta significativamente la transformación del nitrato y como consecuencia de ello, la reducción del ion uranilo.

2.7. Bibliografía

[1] G.E. Heckler, A. E. Tylor, C. Jensen, D. Percival, R. Jensen y P. Fung, Uranyl sensitized

photodescomposition of organic acids in solution. J. Phys. Chem. 67 (1963) 1-6.

[2] K. Venkatarao y M. San tappa, Photo-oxidation of isopropanol by Uranyl Perchlorate in Aqueous Acid Medium, Indian J. Chem. 5 (1967) 304-306.

[3] S.L. Suib, A. kostapapas y D. Psaras, Photoassisted Catalytic Oxidation of Isopropyl Alcohol by Uranyl-Exchanged Zeolites. J. Am. Chem. Soc. 106 (1984) 1614-1620.

[4] R. Nagaishi, Y. Katsumura, K. Ishigure, H. Aoyagi, Z. Yoshida, T. Kimura y Y. Kato, Photoreduction of the uranyl ion, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 146 (2002) 157-161.

[5] R. Nagaishi, Y. Katsumura, K. Ishigure, H. Aoyagi, Z. Yoshida y T. Kimura, Photoreduction of uranyl ion in aqueous solution. I. With ethanol in sulphuric acid solutions. J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 96 (1996) 45-50.

[6] M.S. Sidhu, K.B. Kohli, P.V.R Bhatia, y S.S Sandhu, Photochemical reduction of uranyl with triethylamine. J. Radioanal. Nucl. Chem. Letters 187, 5 (1994) 375-383.

[7] C. Ouellet, Désensibilisation de la photolyse du formiate d'uranyle, Helv. Chim. Acta 14 (1931) 936–966.

[8] M. Goldstein, J.J. Barker y T. Gangwer, A photochemical technique for reduction of uranium and subsequent plutonium in the PUREX process. Informal report, Dept. of Appl. Sci, Brookhaven National Laboratory Associated Universities, Inc., BNL 22443, September 1976. Available at: http://www.osti.gov/bridge/servlets/purl/7294803/7294803.pdf.

[9] A.J. Francis y C.J. Dodge, Remediation of Soils and Wastes Contaminated with Uranium and Toxic Metals. Environ. Sci. Technol. 32 (1998) 3993–3998.

[10] A.J. Francis y C.J. Dodge, Separation Science and Technology (SESTEC-2008) Conference Center, University of Delhi, Delhi 110 007, March 12-14, 2008, Environmental Sciences Department/Environmental Research & Technology Division Brookhaven National Laboratory, www.bnl.gov

[11] H.D. Burrows y T. J. Kemp, The Photochemistry of the Uranyl Ion. Chem. Soc. Rev. 3 (1974) 139–165.

[12] H. Jingxin, Z.H. Xianye, D. Yunfu, Z. Zhihong y X. Honggui, Studies of the photochemical reduction of uranyl nitrate in aqueous solution, J. Less-Common Metals 122 (1986) 287 – 294.

[13] T.M. McCleskey, T.M. Foreman, E.E. Hallman, C.J. Burns, N.N. Sauer, Approaching Zero Discharge in Uranium Reprocessing: Photochemical Reduction of Uranyl. Environ. Sci. Technol. 35 (2001) 547–551.

[14] R.G. Zepp, Nitrate-induced photooxidation of trace organic chemicals in water. Environ. Sci. Technol. 21 (1987) 443-450.

[15] Y. Zuo y Y. Deng, The near UV absorption constants for nitrite ion in aqueous solutions. Chemosphere, 36, 1 (1998) 181-188.

[16] V. Eliet y G. Bidoglio, Kinetics of the Laser-Induced Photoreduction of U(VI) in Aqueous Suspensions of TiO_2 Particles. Environ. Sci. Technol. 32 (1998) 3155–3161.

[17] Method 4500-NO_3^- E. Cadmium reduction method en Standard methods for the examination of water and wastewater. APHA, AWWA, y WEF, Editors. (2005).

[18] A.I. Vogel, Textbook of Quantitatil~e Inorganic Analysis, 5th Edn, p. 410. Longman, New York (1989).

[19] C.G. Hatchard, C. A. Parker, A new sensitive chemical actinometer. II. Potassium ferrioxalate as a standard chemical actinometer, Proc. Roy. Soc. A. 235 (1956) 518–536.

[20] T.M. Florence y Y. Farrar, Spectrophotometric Determination of Uranium with 4-(2-pyridy1azo)resorcinol, Anal. Chem. 35 (1963) 1613–1616.

[21] Standard Methods 4500-NH_3 F. Phenate Method, in Standard methods for the examination of water and wastewater, APHA, AWWA, and WEF, Editors. (2005).

[22] Standard Methods 4500-NO_2^- B. Colorimetric Method, in Standard methods for the examination of water and wastewater, APHA, AWWA, and WEF, Editors. (2005).

[23] J.T Bell y R.E. Biggers, The absorption spectrum of the uranyl ion in perchlorate media. Part I. Mathematical Resolution of the overlapping band structure and studies of the environmental effects. J. Molec. Spect. 18 (1965) 247-275.

[24] J.T. Bell y R.E. Biggers, The absorption spectrum of the uranyl ion in perchlorate media. Part II. The effects of hydrolysis on the resolved spectral bands. J. Molec. Spect. 22 (1967) 262-271.

[25] J.T. Bell y S.R. Buxton, Photoreduction of uranyl ion with laser light and etanol-I. Quantum yields and medium effects. J. Inorg. Nucl. Chem. 36 (1975) 1575-1579.

[26] H.D. Burrows y J.D. Pedrosa de Jesus, A flash photolytic study of the photo-oxidation of some inorganic anions by the uranyl ion. J. Photochem. 5 (1976) 265-275.

[27] S.N. Guha, P.N. Moorthy y K.M. Rao, Radiation induced redox reactions in the U(VI)-U(IV) system in aqueous H_2SO_4 solutions, Radiat. Phys. Chem. 29 (1987) 425-428.

[28] J. Bell, H.A. Friedman, y M.R. Billings, Spectrophotometric Studies of dioxouranium(V) in aqueous media I. The perchlorate medium. J. Inorg. Nucl. Chem. 36 (1974) 2563-2567.

[29] S.S. Sandhu, R. J. Singh y S. K. Chawla, Uranium (V) as an intermediate in the photochemical reduction of the uranyl ion with dicyclohexylsulphide. J. of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry, 52 (1990) 65-68.

[30] D. Cohen y W.T. Carnall, Absorption spectra of uranium (III) and uranium (IV) in $DClO_4$

solution. J. Phys. Chem. 64 (1960) 1933-1936

[31] C. Nguyen-Trung, G. M. Begun, Donald A. Palmer, Aqueous Uranium Complexes. 2. Raman Spectroscopic Study of the Complex Formation of the Dioxouranium(VI) Ion with a Variety of Inorganic and Organic Ligands. Inorg. Chem. 31 (1992), 5280–5287.

[32] E.H. Bailey, J.F.W. Mosselmans y P.F. Schofield, Uranyl acetate speciation in aqueous solutions- An XAS study between 25°C and 250°C. Geochim. Cosmoschim. Acta, 68 (8) (2004) 1711–1722.

[33] S.J. Formosinho, H.D. Burrows, M.G. Miguel, M.E.D.G. Azenha, I.M. Saraiva, A.C.D.N. Ribeiro, I.V. Khudyakov, R.G. Gasanov, M. Bolte y M. Sarakha, Deactivation processes of the lowest excited state of $[UO_2(H_2O)_5]^{2+}$ in aqueous solution. Photobiol. Sci. 2 (2003) 569–575.

[34] R. Steudtner, T. Arnold, K. Großmann, G. Geipel, V. Brendler, Luminescence spectrum of uranyl(V) in 2-propanol perchlorate solution. Inorg. Chem. Comm. 9 (2006) 939–941.

[35] K.R. Howes, A. Bakac y J.H. Espenson, Electron-Transfer Reactions of Uranium(V): Kinetics of the Uranium(V)-Uranium(V1) Self-Exchange Reaction. Inorg. Chem., 27 (1988) 791-794.

[36] J. Selbin, D. Ortego. The chemistry of Uranium(V). Chem. Rev. 69 (1969) 657–671.

[37] C. Miyake, Y. Yamana, S. Imoto, H. Ohya-Nishiguchi, Direct evidence of uranium(V) intermediates by electron spin resonance in photo- and electrolytic reduction processes of uranyl complexes in organic Solutions. Inorg. Chim. Acta 95 (1984) 17–21.

[38] Y. Katsumura, H. Abe, T. Yotsuyanagi y K. Ishigure, Photochemical reactions of uranyl ion in nitric acid - quantum yields of photoemission and photoreduction with ethanol, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 50 (1989) 183–197.

[39] T.W. Newton y F.B. Baker, A Uranium (V)-Uranium (VI) Complex and Its Effect on the Uranium(V) Disproportionation Rate. Inorg. Chem, 4 (1965) 1166–1670.

[40] S.S. Sandhu, M.S. Sidhu y R.J. Singh, Study of the Photoreduction of Uranyl Ions by Triphenylphosphine, Triphenylarsine, Tri-p-tolylphosphine and Tri-p-tolylarsine in Acetone. J. Photochem. 39 (1987), 229–237.

[41] S.S. Sandhu, M.S. Sidhu y R.J. Singh, Photochemical Reduction of Uranyl Ion by Trimethylphosphite and Triethylphosphite. J. Photochem. Photobiol. A 46 (1989) 213–219.

[42] M. Bühl, R. Diss y G. Wipff, Coordination Mode of Nitrate in Uranyl(VI) Complexes: A First-Principles Molecular Dynamics Study. Inorg. Chem. 46 (2007) 5196−5206.

[43] The International Centre for Diffraction Data® (ICDD®), Ref. Code ICDD 00-036-0089.

[44] R.T. Cooper y B.T.M. Willis, Refinement of the structure of beta (U_4O_9). Acta Crystallographica A, 60 (2004) 322-325.

[45] G.C. Allen, J.A. Crofts y A.J. Griffiths, Infrared spectroscopy of the uranium/oxygen system. J. Nucl. Mater. 62 (1976) 273–281.

[46] S.N. Guha, P.N. Moorthy y K.N. Rao, Radiation induced redox reactions in the U(VI)-U(IV) system in aqueous H_2SO_4 solutions. Radiat. Phys. Chem. 29 (1987) 425–428.

[47] L.J. Heidt y K.A. Moon, Evidence for pentavalent uranium as an intermediate in the reaction in water between photoactivated uranyl ions and sucrose and closely related substances, and quantum yields for these reactions. J. Am. Chem. Soc. 75 (1953) 5803–5809.

[48] A. Satô y S. Suzuki, Studies of the Behaviour of Trivalent Uranium in an Aqueous Solution. II. Absorption Spectra and Ion Exchange Behaviour in Various Acid Solutions. Bull. Chem. Soc. Japan 41 (1968) 2650–2656.

[49] A. Adams y T.D. Smith, The Formation and Photochemical Oxidation of Uranium(IV) Citrate Complexes. J. Chem. Soc. (1960) 4846-4850.

[50] J. Selbin, M. Schober y J.D. Ortego, The Chemistry of Uranium(IV) - II Some new Compounds wiht Oxygen and Nitrogen Donor Ligand, J. Inorg. Nucl. Chem. 28 (1966), 1385–1395.

[51] M. Singh, G. Singh y R.C. Paul, Oxidation of uranium (IV) acetate. Indian J. Chem. 13 (1975) 90-91.

[52] M. Amme, B. Renker, B. Schmid, M.P. Feth, H. Bertagnolli y W. Döbelin, Raman microspectrometric identification of corrosion products formed on UO_2 nuclear fuel during leaching experiments. J. Nucl. Mat. 306 (2002) 202–212.

[53] D.L. Singleton, G. Paraskevopoulos y R.S. Irwin, UV absorption cross-sections of the monomer and dimer of formic acid. J. Photochem. 37 (1987) 209-216.

[54] L. Martinot y J. Fuger. The actinides, in: Standard potentials in aqueous solution (Bard, A.J., Parsons, R., Jordan, J., eds.), New York: Marcel Dekker (1985} 631–674.

[55] V. Balzani y V. Carasiti. Photochemistry of Co-ordination compounds, Academic Press, London (1970) 287–305.

[56] M. Moriyasu, Y. Yokoyama y S. Ikeda, Quenching of uranyl luminescence by water molecule. J. Inorg. Nucl. Chem. 39 (1977) 2211–2214.

[57] M. Sarakha, M. Bolte y H.D. Burrows, The photo-oxidation of 2,6-dimethylphenol and monophenylphenols by uranyl ion in aqueous solution. J. Photochem. Photobiol. A 107 (1997) 101–106.

[58] M. Sarakha, M. Bolte y H.D. Burrows, Electron-Transfer Oxidation of Chlorophenols by Uranyl Ion Excited State in Aqueous Solution. Steady-State and Nanosecond Flash Photolysis Studies. J. Phys. Chem. A. 104 (2000) 3142–3149.

[59] A. Ekstrom, Kinetics and Mechanism of the Disproportionation of Uranium(V). Inorg. Chem. 13 (1974) 2237–2241.

[60] K.A. Kraus, F. Nelson y G.L. Jonson, Chemistry of aqueous Uranium (V) solutions .I. Preparation and properties. Analogy between Uranium (V), Neptunium (V) and Plutonium (V). J. Am. Chem. Soc. 71 (1949) 2510–2517.

[61] K.R. Weisbrod, A.R. Schkke, A.N. Morgan, G.M. Purdy, H.E. Martinez y T.O. Nelson. Transpassive Electrodissolution of Depleted Uranium in Alkaline Electrolytes. LA-13416-MS UC-711 and UC-732, March 1998, Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, New Mexico.

[62] M. Bouby, I. Billard, A. Bonnenfant y G. Klein, Are the changes in the lifetime of the excited uranyl ion of chemical or physical nature?. Chem. Phys. 240 (1999) 353–370.

[63] A.A. Mofidi, J.H. Min, L.S. Palencia, B.M. Coffey, S. Liang y J.F. Green, Advanced Oxidation Processes and UV Photolysis for Treatment of Drinking Water, California Energy Commission, Sacramento, California. 1–89 (2002). Available at: http://www.energy.ca.gov/reports/2004-04-02_500-02-019/500-02-019_A1.PDF,

[64] D.J. Schiffrin, Application of the photo-electrochemical effect to the study of the electrochemical properties of radical: $CO_2^{-\bullet}$ and $^{\bullet}CH_3$, Faraday Discuss. Chem. Soc. 56 (1973) 75–95.

[65] M.J. Davies, B.C. Gibert, B.C. Thomas, J. Young, Electron spin resonance, Part 69, Oxidation of some aliphatic carboxylic acids, carboxylate anions, and related compounds by the sulphate radical anion ($SO_4^{-\bullet}$). J. Chem. Soc., Perkins Trans. 2 (1985) 1199–1204.

[66] P. Toffel y A. Henglein, Polarogram of the Free Hydrogen Atom and of some Simple Organic Radicals. Faraday Discuss. Chem. Soc. 63 (1977) 124–133.

[67] D. Yu, A. Rauk y D.A. Armstrong, Radicals and ions of formic and acetic acids: an ab initio study of the structures and gas and solution phase thermochemistry, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 (1994), 2207–2215.

[68] P. Neta, M. Simic y E. Hayon, Pulse Radiolysis of Aliphatic Acids in Aqueous Solutions. I. Simple Monocarboxylic Acids. J. Phys. Chem. 73 (1969) 4207–4213.

[69] G.V. Buxton, C.L. Greenstock, W.P. Helman y A.B. Ross, Critical Review of Rate Constants for Reactions of Hydrated Electrons, Hydrogen Atoms and Hydroxyl Radicals (.OH/$.O^{\bullet}$) in Aqueous Solution. J. Phys. Chem. Ref. Data 17 (1988) 513–886.

[70] P.L. Arnold, J.B. Love y D. Patel, Pentavalent uranyl complexes. Coordination Chemistry Reviews. 253 (2009) 1973–1978.

[71] R. Matsushima, Mechanism of Quenching of the Uranyl Fluorescence by Organic Compounds. J. Am. Chem. Soc. 94 (1972) 6010–6016.

[72] S.L. Suib, J.F. Tanguay y M.L. Occellil, Comparison of the Photochemical and Photophysical Properties of Clays, Pillared Clays, and Zeolites. J. Am. Chem. Soc. 108 (1986) 6972–6977.

[73] M.D. Marcantonatos. The Exciplex Formation between Uranyl Species Further Evidenced by Quenching Data Luminescence. Inorg. Chim. Acta. 24 (1977) L37–L39.

[74] P.Y. Jiang, Y. Katsumura, J. K. Ishigure, y Y. Yoshida, Reduction Potential of the Nitrate Radical in Aqueous Solution. Inorg. Chem. 31 (1992) 5135–5136

[75] A.J. Elliot, S. Padamshi y J. Pika, Free-radical redox reactions of uranium ions in sulphuric acid Solutions. Can. J. Chem. 64 (1986) 314–320.

[76] R.E. James, F. Sicilio, Kinetics of Isopropyl Alcohol Radicals by Electron Spin Resonance-Flow Techniques. J. Phys. Chem. 74 (1970) 1166–1173

[77] G. Mark, H.G. Korth, H.P. Schuchmann y C. Von Sonntag, The photochemistry of aqueous nitrate ion revisited. J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 101 (1996) 89–103.

[78] J. Mack y J.R. Bolton, Photochemistry of nitrite and nitrate in aqueous solution: a review. J. Photochem. Photobiol. A. 128 (1999) 1–13.

[79] M.G. González, A.M. Braun, VUV photolysis of aqueous solutions of nitrate and nitrite, Res. Chem. Intermed. 21 (1995) 837–859..

[80] M.G. González, E. Oliveros, M.Wörner y A.M. Braun, Vacuum ultraviolet photolysis of aqueous reaction systems. J. Photochem. Photobiol. C: Rev. 5 (2004) 225–246.

[81] A.R. Cook, N. Dimitrijevic, B.W. Dreyfus, D. Meisel, L.A. Curtiss y D.M. Camaioni, Reducing Radicals in Nitrate Solutions, The NO_3^{2-} System Revisited. J. Phys. Chem. A 105 (2001) 3658–3666.

[82] W.W. Lukens, Jr., J.J. Bucher, N.M. Edelstein y D.K. Shuh, Radiolysis of TcO_4^- in Alkaline, Nitrate Solutions: Reduction by NO_3^{2-}. J. Phys. Chem. A 105 (2001) 9611–9615.

[83] A. Henglein, Colloidal silver catalyzed multielectron-transfer processes in aqueous solution. Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem. 84 (1980) 253–259.

[84] P. Wardmann, Reduction potentials of one-electron couples involving free radicals in aqueous Solutions. J. Phys. Chem. Ref. Data, 18 (1989) 1637–1755

[85] J.L. Cheung, Y.Q. Li, J. Boniface, Q. Shi, P. Davidovits, D.R. Worsnop, J. T. Jayne y C.E. Kolb, Heterogeneous Interactions of NO_2 with Aqueous Surfaces. J. Phys. Chem. A 104 (2000) 2655–2662.

[86] M.G. González, E. Oliveros, M.Wörner y A.M. Braun, Vacuum-ultraviolet photolysis of aqueous reaction Systems. J. Photochem. Photobiol. C: Rev. 5 (2004) 225–246.

[87] P. Filipiak, D.M. Camaioni, R.W. Fessenden, I. Carmichael y G.L. Hug, Reactions of 1-Hydroxy-1-methylethyl Radicals with NO_2^-: Time-Resolved Electron Spin Resonance. J. Phys.

Chem. A 110 (2006) 11046–11052.

[88] M.G. González y A.M. Braun, VUV photolysis of aqueous solutions of nitrate and nitrite. Res. Chem. Intermed., 21 (1995) 837–859.

[89] P.-Y. Jiang, Y. Katsumura, J. K. Ishigure, y Y. Yoshida, Reduction Potential of the Nitrate Radical in Aqueous Solution. Inorg. Chem. 31 (1992) 5135–5136.

[90] S. Cotton. Lanthanide and Actinide Chemistry. John Wiley & Sons, Ltd., Chichester (2006) 173–199.

[91] K.W. Bagnall, P.S. Robinson y M.A.A. Stewart, The uranium(IV) nitrates. J. Chem. Soc. (1961) 4060–4063.

[92] R.S. Ondrejcin, Preparation of uranium (IV) nitrate solutions, dp – 602 chemical separations processes for plutonium and uranium (TID-45OO, 16th Ed.), July 1961 E. I. du Pont de Nemours & Co. Explosives Department - Atomic Energy Division Technical Division - Savannah River Laboratory Printed for The United States Atomic Energy Commission Contract AT(07-2)-l.

[93] K.T. Finneran, T. Meghan E. Housewright y D.R. Lovley, Multiple influences of nitrate on uranium solubility during bioremediation of uranium contaminated subsurfaces sediments. Environ. Microbiol. 4(9) (2002) 510-516.

[94] J.K. Thomas, Pulse radiolysis of aqueous solutions of methyl iodide and methyl bromide. The reactions of iodine atoms and methyl radicals in water. J. Phys. Chem. 71 (1967) 1919–1925.

[95] R.E. James y F. Sicilio, Kinetics of Isopropyl Alcohol Radicals by Electron Spin Resonance-Flow Techniques. J. Phys. Chem. 74 (1970) 1166–1173.

[96] R.C. Paul, J.S. Ghetra, M.S. Bains y H.R. Hoekstra, Uranium(IV) Acetate, in Inorganic Syntheses, Volume 9 (Ed. S. Y. Tyree), John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA. (2007) 41–43.

[97] M.H. Brooker, C.H. Huang y J. Sylwestrowicz, Raman spectroscopic studies of aqueous uranyl nitrate and perchlorate Systems. J. inorg. Nucl. Chem. 42 (1980) 1431-1440.

[98] C. Ouellet, Désensibilisation de la photolyse du formiate d'uranyle, Helv. Chim. Acta. 14 (1931) 936–966.

[99] A.A. Mofidi, J.H. Min, L.S. Palencia, B.M. Coffey, S. Liang y J.F. Green, Advanced Oxidation Processes and UV Photolysis for Treatment of Drinking Water. Metropolitan Water District of Southern California, La Verne, California (2002) 1-89.

[100] M.J. Crawford, A. Ellern y P. Mayer, Nitrate and perchlorate complexes of uranium (IV). Inorg. Chem. 48 (2009) 10877-10879.

[101] M. Gavrilescu, L.V. Pavel y I. Cretescu, Characterization and remediation of soils contaminated with uranium. J. Hazard. Mater. 163 (2009) 475–510.

[102] M.C. Gonzalez y A.M, Braun, Vacuum UV photolysis of aqueous solutions of nitrate. Effect of organic matter I. Phenol. J. Photochem.Photobiol. A: Chemistry. 93 (1996) 7-19.

[103] M.C. Gonzalez y A.M. Braun, Vacuum UV photolysis of aqueous solutions of nitrate. Effect of organic matter II. Methanol. J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry. 95 (1996) 67-72.

[104] S. Ramamoorthy y M. Santappa, Stability of some uranyl complexes, II. Bull. Chem. Soc. Japan, 42 (1969) 411–416.

[105] A.G. Brits, R. Van Eldik y J.A. Van Den Berg, The Photolysis of the Uranyl Formic Acid/Formate System in Acidic Aqueous Solution, Inorg. Chim. Acta. 30 (1978) 17–22.

[106] D. Greatorex, R.J. Hill, T.J. Kemp y T.J. Stone, Electron spin resonance studies of photo-oxidation by metal ions in rigid media at low temperatures. Part 4. Survey of photo-oxidation by the uranyl ion. J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 68 (1972) 2059–76.

[107] T. Arai, Y. Wei y M. Kumagai, An efficient elution method of tetravalent uranium from anion exchanger by using formic acid solution. J. of Alloys Comp. 451 (2008) 400–402.

Capítulo 3

Tratamiento de U (VI) por Fotocatálisis Heterogénea bajo irradiación UV y UV-Vis en presencia de 2-propanol

3.1. Resumen

Se evaluó la eficiencia de la fotocatálisis heterogénea con TiO_2 bajo luz UV y UV-Vis (FH) en la remoción del ion uranilo (UO_2^{2+}) a pH 3 y a dos concentraciones distintas (0,25 y 1,25 mM) en presencia de distintas concentraciones de 2-propanol (2-PrOH). También se analizó el efecto, sobre la eficiencia de remoción, del contraión de la sal de uranio utilizada o de aniones presentes en el sistema fotocatalítico (perclorato, nitrato y/o acetato) y de la longitud de onda de empleada, utilizando dos sistemas de irradiación, *Sistema de Irradiación*

I (SI) y *Sistema de irradiación II* (SII) provisto con fotorreactor de cuarzo o vidrio (ya descripto en el capítulo anterior).

Las mayores eficiencias de remoción se obtuvieron en presencia de 2-PrOH, alcanzándose, para la mejor condición, el 100% de eliminación de U(VI) en 60 min de reacción cuando se partió de nitrato de uranilo (0,25 mM) empleando el SII con el fotorreactor de cuarzo (condición QN). Comparativamente, la remoción en ausencia de 2-PrOH, fue notablemente menor observándose sólo un 50% en 120 min bajo las mismas condiciones. El rendimiento fotocatalítico fue similar cuando la reacción se realizó a partir de perclorato de uranilo; sin embargo, cuando el acetato estuvo presente, la remoción observada fue menor tanto en ausencia como en presencia de 2-PrOH.

Se realizaron análisis cinéticos y mecanísticos y comparaciones con los sistemas fotoquímicos en ausencia de TiO_2. Los resultados indicaron que el sistema de nitrato de uranilo en presencia de 2-PrOH dio resultados similares con y sin catalizador, pero los otros sistemas arrojaron rendimientos de eliminación más altos cuando se utilizó TiO_2. El mecanismo propuesto sugiere que la reducción de U(VI) a U(IV) está mediada por los electrones de la banda de conducción y no por los radicales formados a partir del 2-PrOH, una característica distintiva del sistema. Para todas las condiciones estudiadas, el tratamiento fotocatalítico permite una mejor recuperación del uranio precipitado.

La transformación fue también muy eficiente partiendo de una mayor concentración de uranio (1,25 mM), alcanzándose valores cercanos al 100% con las concentraciones de 2-PrOH más elevadas en 120 min. Sin embargo, en estas condiciones, la contribución de la transformación fotoquímica homogénea de U(VI) fue muy significativa.

La eficiencia obtenida con el SI fue significativamente menor que con el SII. Los rendimientos obtenidos empleando el fotorreactor de cuarzo (SII) fueron siempre superiores a los registrados con el reactor de vidrio, indicando que los procesos son favorecidos por un mayor número de fotones. No se observan, sin embargo, cambios en el mecanismo involucrado. Los datos experimentales se ajustaron, en todos los casos, a decaimientos de tipo monoexponencial.

El análisis de los precipitados depositados sobre la superficie del catalizador empleando diferentes técnicas (TXRF, DRX y XPS) confirman la formación de especies de uranio reducidas, demostrando que el proceso fotocatalítico ocurre por reducción del uranio hexavalente seguido de precipitación. El análisis de DRX de los depósitos producidos sobre la superficie del catalizador en un experimento de FH (*Sistema de irradiación II*, 1 U(VI) 1,25 mM y 2-PrOH 3 M mostró la formación de paraschoepita ($UO_3.2H_2O$) e ianthinita

($UO_2.5UO_3.10H_2O$), mientras que con 2-PrOH 6,5 M, se identificó un óxido de estequiometría U_2O_5. El análisis por XPS del depósito obtenido con U(VI) 0,25 mM y 2-PrOH 10 M confirmó la presencia de U(IV) sobre el fotocatalizador.

Se concluye que es más apropiado el uso de la FH frente a la transformación fotoquímica homogénea como método de remoción de uranio de aguas, debido a que, en presencia del catalizador, se facilita la recuperación del uranio reducido (U(IV)) por su deposición sobre el TiO_2, lo que hace más estable los depósitos generados y menos dificultosa su separación de la fase líquida.

3.2. Introducción

De acuerdo a las conclusiones de los trabajos realizados en fotocatálisis heterogénea del sistema de uranilo (Capítulo 1, sección 1.3.7), y como se ha visto en la sección 1.2 del Capítulo 1, los e_{BC}^- formados al irradiar una partícula de TiO_2 con luz de longitud de onda apropiada (ecuación (1.1)) pueden reducir especies aceptoras como metales y metaloides si éstas tienen un potencial rédox más positivo que el nivel de la banda de conducción (ecuación (1.7)) (Figura 1.1).

$$TiO_2 + h\nu\ (UV\text{-}A,B,C) \rightarrow e_{BC}^- + h_{BV}^+ \qquad (1.1)$$

$$e_{BC}^- + h_{BV}^+ \rightarrow \text{recombinación} \qquad (1.2)$$

$$h_{BV}^+ + HO^-\ (H_2O) \rightarrow HO^\bullet\ (+ H^+) \qquad (1.5)$$

$$e_{BC}^- + A \rightarrow A^{\bullet -} \qquad A\text{: aceptor } (O_2, M^{n+}) \qquad (1.7)$$

Para el caso del uranio, los potenciales se mostraron en la Figura 1.4. Como también se ha dicho en el primer capítulo (sección 1.2.2), en la FH en condiciones normales de iluminación (empleando lámparas), las reacciones rédox no son procesos multielectrónicos y, por lo tanto, la reducción de U(VI) ocurriría a través de dos pasos monoelectrónicos consecutivos que transformarían el U(VI) en U(V) y éste en U(IV). Este mecanismo ha sido propuesto anteriormente por Eliet y Bidoglio [4], quienes señalan el primer paso de la reducción como el determinante de la velocidad de reacción debido al cambio estructural involucrado al pasar de un estado de oxidación al otro. Termodinámicamente, de acuerdo a la Figura 1.4, los e_{BC}^- del TiO_2 son capaces de promover la transformación de U(VI) hasta U(IV) debido a que los potenciales necesarios son mayores o iguales al del TiO_2 (-0,3 V) [3]. De todas maneras, la recombinación del par h^+/e^- (ecuación (1.2)) competirá fuertemente con las reducciones mencionadas, dado que en ausencia de un compuesto con alta capacidad de atrapar huecos o $HO^\bullet$ la reacción conjugada será la oxidación del agua (ecuación (1.5)), que es un proceso muy lento, como se ha detallado en la sección 1.2 (Capítulo 1).

La adición de donores o aceptores de electrones externos a la suspensión mejora notablemente la degradación fotocatalítica debido a que evita la recombinación del par h^+/e^-, y genera radicales y otras especies reactivas que favorecen también la reducción de las especies de uranio (ecuaciones (1.15) y (1.16)).

En estos casos, dependiendo del reductor presente, podría ser posible la reducción a U(III) e incluso U metálico. Amadelli y col. [1] evaluaron la eficiencia de la FH en presencia de diferentes compuestos orgánicos y observaron que las velocidades de transformación del

uranilo seguían el orden formiato > acetato > 2-PrOH, reafirmando el rol de los agentes atrapadores de huecos, ya que este orden coincide con la reactividad de los compuestos orgánicos con los h_{BV}^{+} obtenida por los autores a través de resultados de experimentos de electroquímica. Mientras más rápido sean atrapados los h_{BV}^{+}, menor será la velocidad de recombinación y por lo tanto mayor será el tiempo de vida de los e_{BC}^{-}, lo cual favorece finalmente las reacciones de reducción.

Por otra parte, la reducción de U(VI) será mucho más difícil en un ambiente oxigenado, ya que el O_2 sobre la superficie del TiO_2 puede competir con U(VI) por los e_{BC}^{-}, formando $O_2^{\bullet -}$ (ecuación (1.8)), y además puede reoxidar a las especies reducidas de uranio (ecuaciones (1.24) – (1.25)).

$$e_{BC}^{-} + O_2 \rightarrow O_2^{\bullet -} \quad (1.8)$$

$$U^{4+}_{(ac)} + 1/2O_2 + H_2O \rightarrow UO_2^{+} + 2H^{+}_{(ac)} + e^{-} \quad (1.24)$$

$$UO_2^{+} + O_2 \rightarrow UO_2^{2+} + O_2^{\bullet -} \quad (1.25)$$

Puede ocurrir también la reoxidación de las especies reducidas de uranio (U(IV) y U(V)) por los radicales $HO^{\bullet}$ (ecuaciones (3.1) y (3.2)). La constante de velocidad de la mayoría de las especies químicas, tanto orgánicas como inorgánicas en su reacción con el radical $HO^{\bullet}$ en solución acuosa se encuentra en el orden de 10^6 - 10^{10} M^{-1} s^{-1} en medios homogéneos y es esperable que sea mayor sobre la superficie del semiconductor donde la especie adsorbida y el radical fotogenerado están en contacto directamente [4]. Esto conduce a un cortocircuito que transforma improductivo al proceso global.

$$U(IV)_{ac} + HO^{\bullet} (h_{BV}^{+}) \rightarrow U(V) \quad (3.1)$$

$$U(V) + HO^{\bullet} (h_{BV}^{+}) \rightarrow U(VI) \quad (3.2)$$

Como se mencionó en el Capítulo 1 (sección 1.3.7), existen numerosos trabajos en la literatura que proponen la fotocatálisis heterogénea como tratamiento para remover U(VI) de aguas [1-8]. Los experimentos fotocatalíticos realizados por los distintos autores se llevaron a cabo en condiciones experimentales muy variables, y el efecto del contraión de la sal de uranilo utilizada (u otros aniones presentes en el sistema) y de la longitud de onda de irradiación no fue analizada claramente en la mayoría de los trabajos.

En el Capítulo 2, se describió la transformación fotoquímica homogénea de U(VI) bajo luz UV-vis y se analizó el efecto de ciertos aniones en el sistema reaccionante que afectan de manera significativa la remoción del U(VI), ya sea porque bajo irradiación UV

generan especies reactivas, porque complejan al U(VI) o a sus especies reducidas y las mantienen en solución, impidiendo su precipitación, o porque reoxidan las especies reducidas de uranio. Por lo tanto, es esperable que en la FH estos aniones también tengan un rol importante.

En este Capítulo, se retomó la investigación de la FH del ion uranilo y se comparó con las reacciones en ausencia de TiO_2, realizando además un estudio sistemático del efecto de las diferentes variables experimentales antes mencionadas, buscando dilucidar los mecanismos involucrados en la remoción fotocatalítica de U(VI).

3.3. Desarrollo experimental

3.3.1. Materiales y reactivos

Las sales de uranio utilizadas para los experimentos de FH fueron las mismas de los experimentos fotoquímicos del Capítulo 2 (sección 2.3.1) [9], al igual que el resto de los reactivos. Todos los reactivos empleados fueron de calidad analítica. El TiO_2 (AEROXIDE TiO_2 P25, Evonik) fue proporcionado por Degussa AG, Alemania y utilizado sin modificación.

3.3.2. Preparación de las soluciones y suspensiones de uranio hexavalente

Las soluciones concentradas de nitrato, acetato y perclorato de uranilo fueron preparadas como en el Capítulo 2 (sección 2.3.2).

Las suspensiones de TiO_2 (1 g L^{-1}) conteniendo 0,25 mM (≡ 59 mg L^{-1}) ó 1,25 mM (≡ 295 mg L^{-1}) de UO_2^{2+} se prepararon a partir de las soluciones concentradas de U(VI) por agregado del catalizador y ajuste del pH a 3 con solución concentrada de NaOH (2 M) ó $HClO_4$ (70%), según correspondiera. Cuando los experimentos se realizaron en presencia de 2-PrOH, se agregó un volumen puro del alcohol correspondiente a la concentración final requerida en la suspensión final y luego se ajustó el pH a 3. Se usaron diferentes concentraciones de 2-PrOH (rango 0,1 a 10 M).

3.3.3. Dispositivo de irradiación

Los experimentos fueron realizados utilizando dos dispositivos de irradiación diferentes. El primer sistema (*Sistema de irradiación I*, SI) consistió en una celda *batch* irradiada desde arriba por una lámpara de alta presión de xenón provista de un filtro de agua y un filtro de corte BG12 ($300 < \lambda < 500$, $\lambda_{máx.} = 400$ nm, aproximadamente) (Figura 3.1). El espectro del filtro BG12 se muestra en la Figura 3.2. El flujo fotónico incidente en la solución por unidad de volumen se midió por actinometría con ferrioxalato de potasio ($q^0_{n,p}/V = 12{,}5$ μeinstein $s^{-1}\,L^{-1}$).

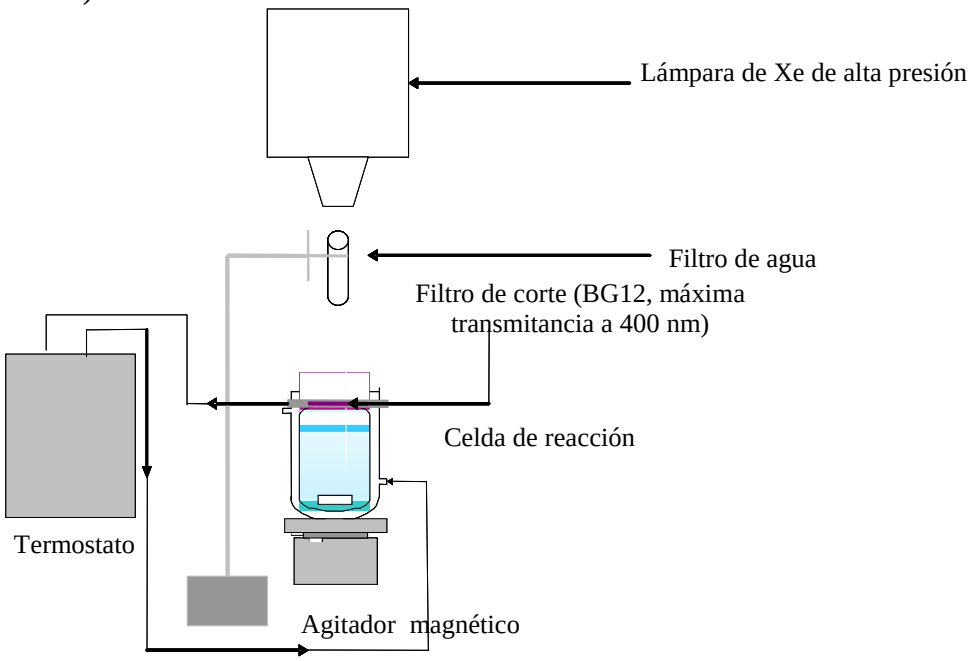


Figura 3.1. Esquema del dispositivo de irradiación *batch* irradiado desde arriba por la lámpara de alta presión de Xe y provisto de un filtro de corte (SI).

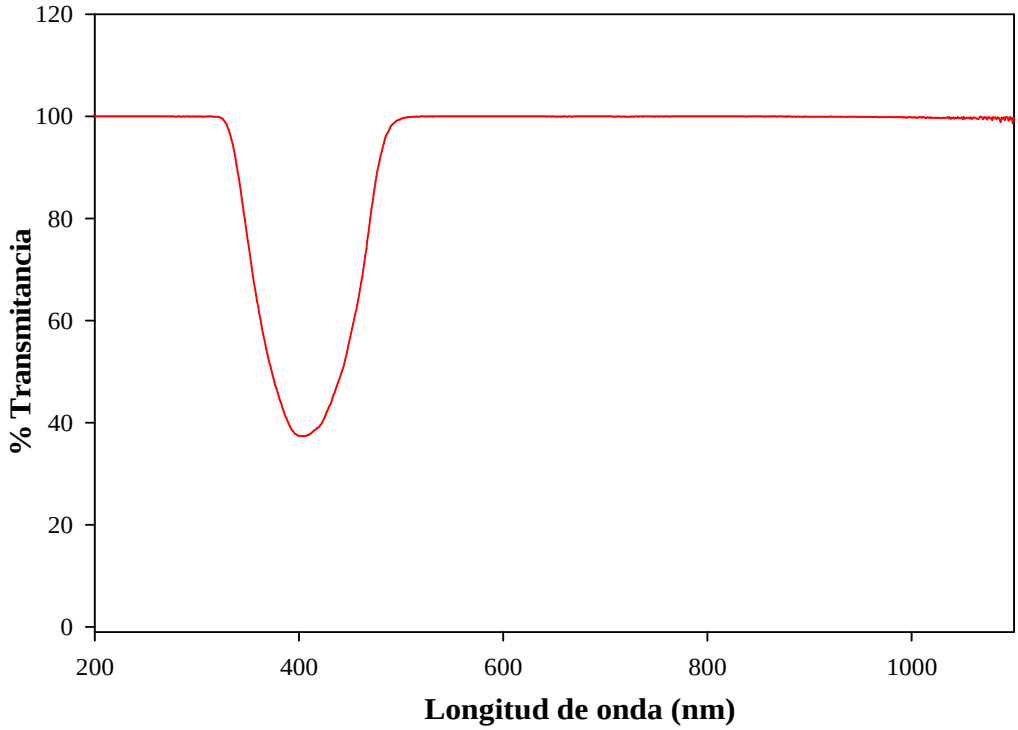


Figura 3.2. Espectro del filtro BG 12 utilizado en el SI.

El otro sistema de irradiación empleado, denominado *Sistema de irradiación II* (SII) fue el descripto en el Capítulo 2 (Sección 2.3.3), es decir, un fotorreactor comercial de inmersión de cuarzo (fotorreactor Q, Photochemical Reactors Ltd.) provisto de una lámpara de Hg de media presión (125 W, $230 < \lambda/\text{nm} < 450$, $\lambda_{max} = 365$ nm) con emisiones a 245, 254, 265, 280, 302, 313, 408, 436 y 546 nm. El flujo fotónico incidente por unidad de volumen ($q^0_{n,p}/V$) en la solución irradiada, medido por actinometría con ferrioxalato de potasio [10], fue de 121 μeinstein s^{-1} L^{-1}. En algunos experimentos seleccionados, se reemplazó la camisa de cuarzo por una de vidrio (fotorreactor G) con lo cual las emisiones se restringieron a $\lambda >$ 310 nm ($q^0_{n,p}/V$ = 44 μeinstein s^{-1} L^{-1}).

3.3.4. Experimentos de irradiación

En la mayoría de los experimentos, las suspensiones fueron irradiadas bajo atmósfera de nitrógeno, burbujeando N_2 directamente en la solución (flujo 0,5 L min^{-1}) durante todo el experimento. El volumen de suspensión irradiado varió con el sistema de irradiación utilizado, siendo de 15 mL en el SI y de 200 mL en el SII. Para los experimentos realizados en

el SI, se empleó únicamente la sal acetato de uranilo disuelta en ácido nítrico. En el caso del SII se emplearon las siguientes condiciones: i) nitrato de uranilo en ácido nítrico en el fotorreactor de cuarzo (QN, $[nitrato]_0$ = 2,1 mM), ii) acetato de uranilo en ácido nítrico en el fotorreactor de cuarzo (QAN, $[nitrato]_0$ = 22,0 mM, $[acetato]_0$ = 0,5 mM), y iii) perclorato de uranilo con ácido perclórico en el fotorreactor de cuarzo (QP, $[perclorato]_0$ = 1,5 mM). Para los experimentos realizados en el fotorreactor de vidrio, los sistemas serán llamados G (por ejemplo GP para perclorato de uranilo con ácido perclórico en el fotorreactor de vidrio). Algunos experimentos fueron realizados con el reactor abierto al aire, permitiendo el contacto de la solución con la atmósfera o bajo burbujeo directo de aire en la suspensión (atmosfera óxica). La lámpara fue previamente encendida y estabilizada 30 min en otra camisa termostatizada antes de ser colocada en la celda del fotorreactor. Las suspensiones fueron cuidadosamente agitadas en la oscuridad durante 30 min bajo atmósfera anóxica u óxica, dependiendo del tipo de experimento, con el objetivo de alcanzar el equilibrio de adsorción del U(VI) y del 2–PrOH sobre el TiO_2. Después de ese período en la oscuridad, se tomó la muestra inicial y se determinó el valor de U(VI) para conocer la cantidad que podría haber sido removida por adsorción, y el decrecimiento fue descontado para evaluar cambios solamente bajo irradiación. Luego se realizó la irradiación de las suspensiones. Periódicamente, se tomaron alícuotas de 250 μL, que se filtraron por membranas de acetato de celulosa Millipore (0,2 μm) para el análisis posterior de las mismas. En los primeros experimentos, se utilizó una única membrana para filtrar todas las muestras extraídas. Sin embargo, dado que este procedimiento conducía a reoxidar parte del uranio que había sido reducido a U(IV) y depositado sobre el TiO_2 en las filtraciones previas, el cual se redisolvía y pasaba a solución en la filtración siguiente, produciéndose un aumento de la concentración de U(VI) en la solución, en los experimentos siguientes se empleó una membrana distinta para el filtrado de cada una de las muestras. En ninguna de las condiciones ensayadas se observaron cambios significativos de pH al final de la irradiación, y sólo se registró un leve aumento (ΔpH = 0,3). Los experimentos en ausencia de TiO_2 se realizaron bajo las mismas condiciones.

En los experimentos en los cuales se obtuvieron depósitos sobre la superficie del fotocatalizador al término de la irradiación, los filtros fueron cuidadosamente conservados en desecador al vacío para el posterior análisis.

Todos los experimentos fueron realizados al menos por duplicado y los resultados fueron promediados. El error experimental nunca fue mayor al 10%, calculado como la desviación estándar entre las réplicas.

3.3.5. Determinaciones analíticas y ajustes cinéticos

La concentración de U(VI) en las soluciones filtradas fue medida por la técnica espectrofotométrica del 4-(2-piridilazo)-resorcinol (PAR) [11] a 530 nm, como se mencionó en el capítulo 2 (sección 2.3.5).

La actinometría fue realizada como se mencionó en la sección 2.3.5 del Capítulo 2, empleando, para cada determinación, el dispositivo de irradiación correspondiente y el mismo volumen de solución actinométrica que en los experimentos.

Las concentraciones de nitrato, acetato y perclorato se midieron por cromatografía iónica (IC) empleando un cromatógrafo iónico Dionex ICS-5000, con una columna ION PACK AS19 - Analytical - 4 × 250 mm y una precolumna ION PACK AG19 - Guard - 4 × 50 mm, como se detalla en la sección 2.3.5 del Capítulo 2.

Los depósitos sólidos formados sobre las partículas de TiO_2 fueron analizados por diferentes técnicas. El análisis de difracción de rayos X (DRX) se realizó con un difractómetro Philips PW-3710 bajo la supervisión de la Dra. Gabriela Leyva de la Gerencia de Investigación y Aplicaciones (CAC-CNEA). Para la fluorescencia de reflexión total de rayos X (TXRF) se usó un equipo modular, con un generador Seifert de rayos X, y un detector Canberra bajo la supervisión de la Lic. Graciela Custo de la Gerencia Química de CNEA.

Se realizaron también medidas de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) con un analizador electrostático de energía hemiesférico (r = 10 cm) usando radiación de energía hν = 1486,6 eV, bajo la supervisión del Dr. Guillermo Zampieri del Centro Atómico Bariloche (CAB-CNEA). La escala de energías de unión (BE) fue calibrada con la posición del pico Ti2p3/2 en TiO_2, ubicado a 458,5 eV [12].

Los espectros UV-vis de las soluciones filtradas antes de irradiar y al final de la reacción fueron registrados como se mencionó en el capítulo 2 (sección 2.3.5).

Para el ajuste de los resultados experimentales de los perfiles cinéticos se utilizó el programa Origin 7.5, el cual permite mediante un proceso iterativo ajustar resultados experimentales a funciones de una sola variable, en este caso, las concentraciones de U(VI) en función del tiempo de reacción. Las funciones pueden seleccionarse de entre las previamente definidas o bien formularse de forma muy simple usando el compilador del programa. Los parámetros utilizados para las iteraciones fueron: tolerancia 1×10^{-9}, iteraciones 100, un delta derivativo de 0,005 con un máximo de 5×10^{30} y un mínimo de 5×10^{-30}, sin emplear factor

de ponderación. Los resultados de los perfiles cinéticos pudieron ser ajustados a un decaimiento monoexponencial de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\frac{[\mathrm{U(VI)}]_t}{[\mathrm{U(VI)}]_0} = A \times \exp^{-k \times t} + (1 - A) \qquad (3.3)$$

Este ajuste sugiere que el decaimiento de U(VI) tendría lugar a través de un mecanismo que involucra un único proceso. $[U(VI)]_0$ es la concentración inicial de uranio (VI) en la suspensión, *t* es el tiempo de reacción, *A* representaría la fracción de uranio ($[U(VI)]/[U(VI)]_0$) que decae durante el proceso, y *k* es la constante cinética de primer orden del mecanismo. (1-*A)* es la fracción de U(VI) inicialmente presente que podría permanecer sin reducirse aun a tiempos infinitos de reacción, es decir, representaría la concentración de U(VI) remanente en solución.

Los errores experimentales nunca fueron mayores al 10% del valor inicial, y se calcularon como la desviación estándar entre las réplicas de los experimentos. Para determinar si las diferencias observadas entre los resultados obtenidos eran significativas o no, se realizó el análisis estadístico de los datos experimentales mediante un ANOVA (test Fisher LSD), con un nivel de confianza de 95%, empleando también el programa Origin 7.5.

3.4. Resultados

3.4.1. Remoción fotocatalítica de U (VI) en solución acuosa

3.4.1.1. Experimentos en el Sistema de irradiación I

Se realizaron experimentos de FH partiendo inicialmente de acetato de uranilo (0,25 mM, pH 3) disuelto en ácido nítrico en diferentes condiciones experimentales, en ausencia y en presencia de distintas concentraciones de 2-PrOH empleando los dos sistemas de irradiación (sección 3.3.3).

En la Figura 3.3, se presentan los resultados de FH utilizando el SI. No se registró reacción en ausencia de luz, indicando que la adsorción sobre el catalizador en estas condiciones no es un proceso significativo. Este resultado concuerda con lo reportado en trabajos previos, la falta de adsorción se justifica porque tanto la superficie del TiO_2 como la del ion uranilo están cargadas positivamente a ese pH [1,2]. En las condiciones de estos experimentos no se observó transformación de U(VI) bajo irradiación en presencia de O_2 ni

reacción en ausencia de 2-PrOH bajo atmósfera de N_2.

Bajo irradiación y atmósfera de N_2, en presencia de diferentes concentraciones de 2-PrOH, se observó una importante disminución de la concentración de U(VI) en solución. En estas condiciones, no se observó diferencia significativa en el rendimiento con las distintas concentraciones de 2-PrOH empleadas, con una variación del decaimiento de U(VI) del 40 y el 60% aproximadamente después de 5 h de irradiación. En todos los casos, la velocidad inicial fue muy alta y luego el proceso se desaceleró y detuvo casi completamente a los 120 min. Las reacciones, en general, mostraron ser muy lentas, lo que sumado al poco volumen de muestra tratado, redundó en un sistema muy poco eficiente (Figura 3.3). Además, la reproducibilidad de los resultados fue baja, indicando que el dispositivo de irradiación no era el adecuado, como se discutirá más adelante.

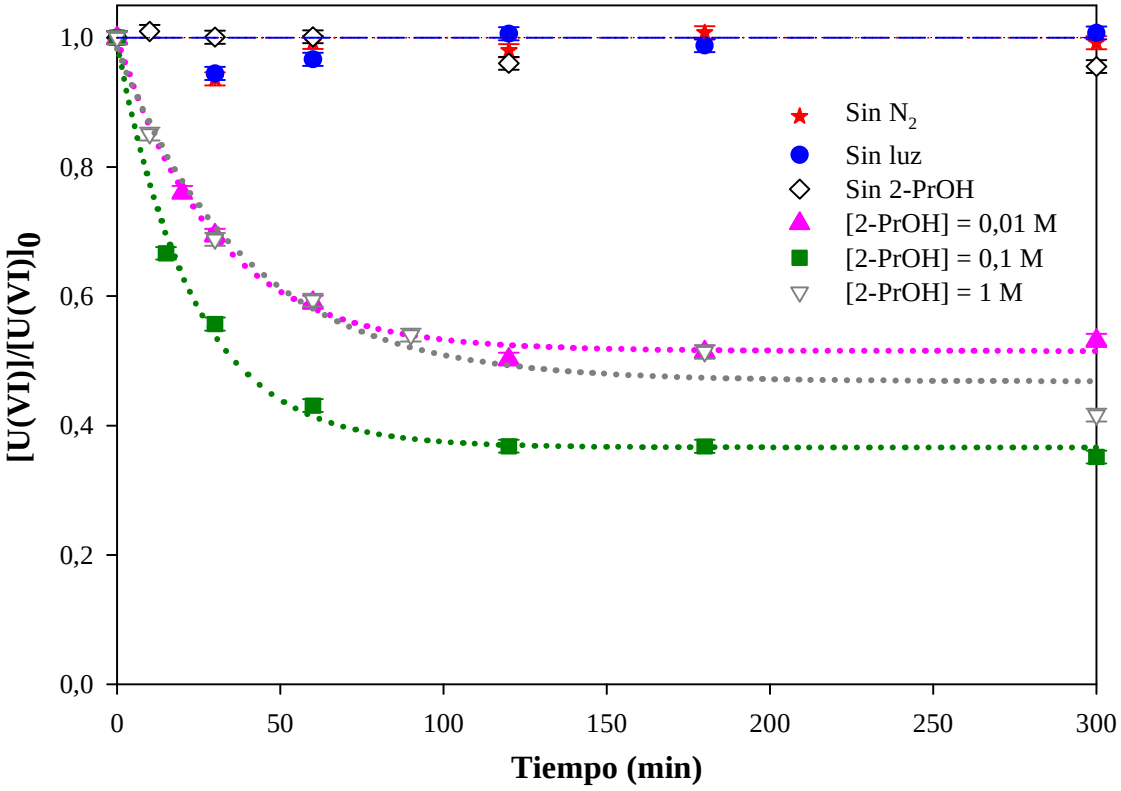


Figura 3.3. Variación temporal de la concentración normalizada de U(VI) en presencia de diferentes concentraciones de 2-PrOH durante experimentos de FH en la condición QAN con TiO_2 (1 g L^{-1}) bajo N_2 (0,5 L min^{-1}) usando el SI. Las líneas punteadas corresponden a las curvas obtenidas a partir de los ajustes monoexponenciales. Condiciones: $[U(VI)]_0$ = 0,25 mM, [2-PrOH] = 0,01; 0,1 y 1 M; pH 3, T = 25 ºC, $q^0_{n,p}/V$ = 12,5 µeinstein L seg^{-1}. En los experimentos en oscuridad y sin N_2, la concentración de 2-PrOH fue 1 M.

Análisis cinéticos

Se realizaron los ajustes cinéticos para los experimentos de la Figura 3.3 empleando el programa Origin 7.5 (ver sección 3.3.5) y los valores de los parámetros cinéticos calculados se muestran en la Tabla 3.1

El ajuste al decaimiento de tipo monoexponencial fue muy bueno, como lo indican los valores de R^2. Dado que se observó que los valores de las constantes cinéticas eran muy similares en las tres condiciones y que la variación en ese parámetro no alteraba el valor de *A* ni el grado de ajuste, se decidió fijar un valor promedio de *k* para facilitar el análisis. La fracción eliminada de uranio (*A*) fue similar para las tres concentraciones de 2-PrOH.

Tabla 3.1. Parámetros cinéticos obtenidos del ajuste de los datos experimentales de la Figura 3.3 con la ecuación (3.3).

[2-PrOH] (M)	***A***	***k* (min^{-1})**	***R*^{2}**
0,01	0,48 ± 0,02	0,033 ± 0,001	0,99
0,1	0,63 ± 0,02	0,043 ± 0,002	0,99
1	0,51± 0,04	0,025 ± 0,001	0,97

Al término de los experimentos fotocatalíticos realizados en el SI tanto en ausencia como en presencia de 2-PrOH (Figura 3.3), no se observó ningún cambio apreciable de color del fotocatalizador, lo cual se debería al bajo rendimiento de remoción de U(VI) y al poco volumen tratado (15 mL), lo que dificultó seguramente la acumulación del depósito, su recuperación y su posterior análisis.

3.4.1.2. Experimentos en el sistema de irradiación II

Debido a las bajas eficiencias de remoción, al bajo volumen tratado y a que los tiempos de reacción fueron muy extensos empleando el SI, se decidió emplear el SII, más compacto y que proveía una intensidad de luz 10 veces mayor ($q^0_{n,p}/V$ = 12,5 vs. 121 μeinstein L seg^{-1}, respectivamente para los SI y SII).

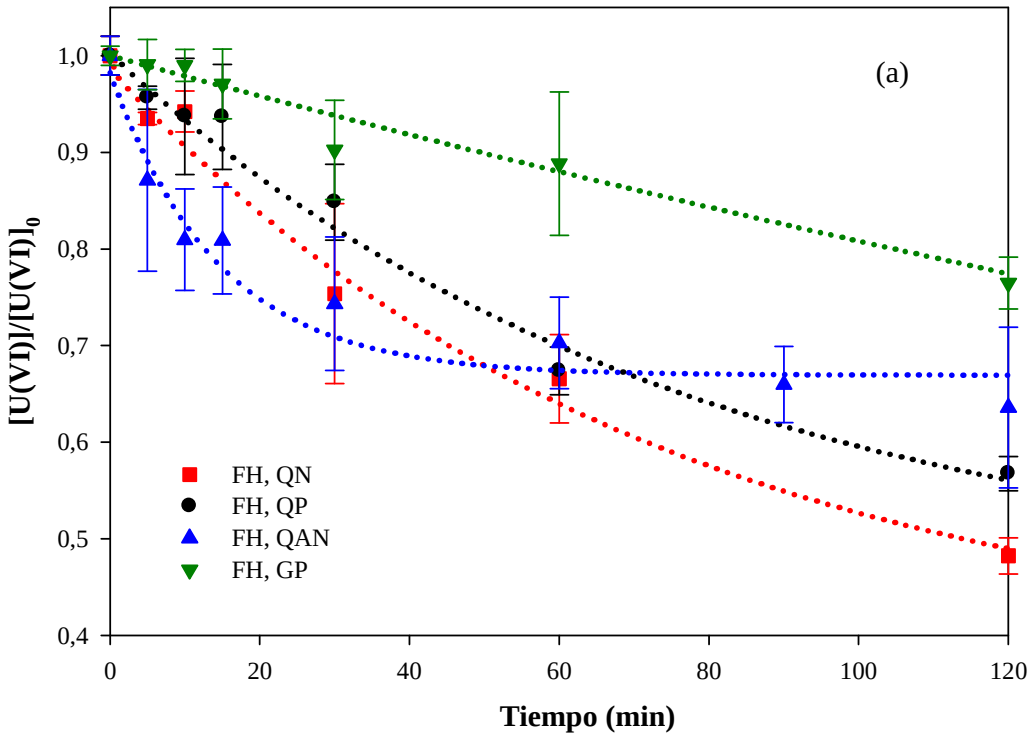
Experimentos de FH en ausencia de 2-PrOH

Se realizaron experimentos en el SII con suspensiones de distintas sales de uranio en ausencia y en presencia de 2-PrOH (0; 1 y 10 M). Se compararon las siguientes condiciones: i) QAN, ii) QN y iii) QP. Dado que en ausencia de TiO_2 y en presencia de 2-PrOH (Capítulo

2) la condición QA (camisa de cuarzo – sal de acetato de uranilo disuelta en ácido acético 1%) había sido la menos eficiente para la remoción de U(VI), no se realizaron experimentos FH con acetato de uranilo.

La Figura 3.4 (a) muestra el decaimiento normalizado de la concentración de U(VI) (0,25 mM, pH 3) durante experimentos fotocatalíticos en ausencia de 2-PrOH y bajo atmosfera de N_2 en diferentes condiciones. Se prefirió en este caso el análisis de QAN, en lugar de QA (decir, el uso de la sal de acetato disuelto en ácido acético), para determinar el efecto de la presencia de nitrato y acetato, en conjunto, basados de los resultados del Capítulo 2 y ref. [13**¡Error! Marcador no definido.**], donde se reconoció el efecto negativo del acetato en la transformación fotoquímica de U(VI). Los resultados en ausencia de TiO_2 extraídos del Capítulo 2 se muestran en la figura. 3.4 (b).

La transformación fotocatalítica del uranilo ocurre lentamente en todos los sistemas examinados (QN, QAN y QP), alcanzando una remoción cercana al 50% en 120 min para la condición QN, que mostró el mejor rendimiento (Figura 3.4). El orden de eficiencias fue GP < QAN < QP < QN. Aunque QAN mostró una mayor velocidad inicial de remoción en comparación con QN, la reacción se detuvo después de 30 min, indicando un efecto perjudicial de la presencia de acetato. En ninguna de las condiciones ensayadas se observó depósito sobre el fotocatalizador al final de la irradiación. La eliminación de U(VI) fue bastante mayor en presencia que en ausencia de TiO_2 en las mismas condiciones (Figura 3.4, (b)).


(a)
[U(VI)]/[U(VI)]0
Tiempo (min)
FH, QN
FH, QP
FH, QAN
FH, GP

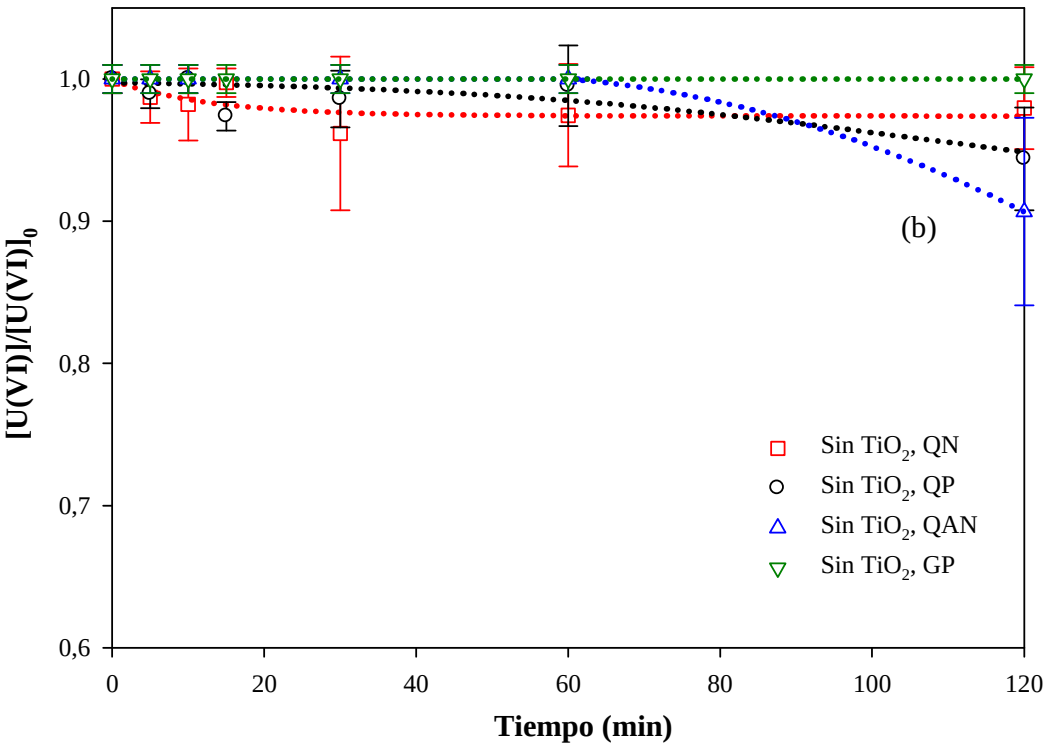
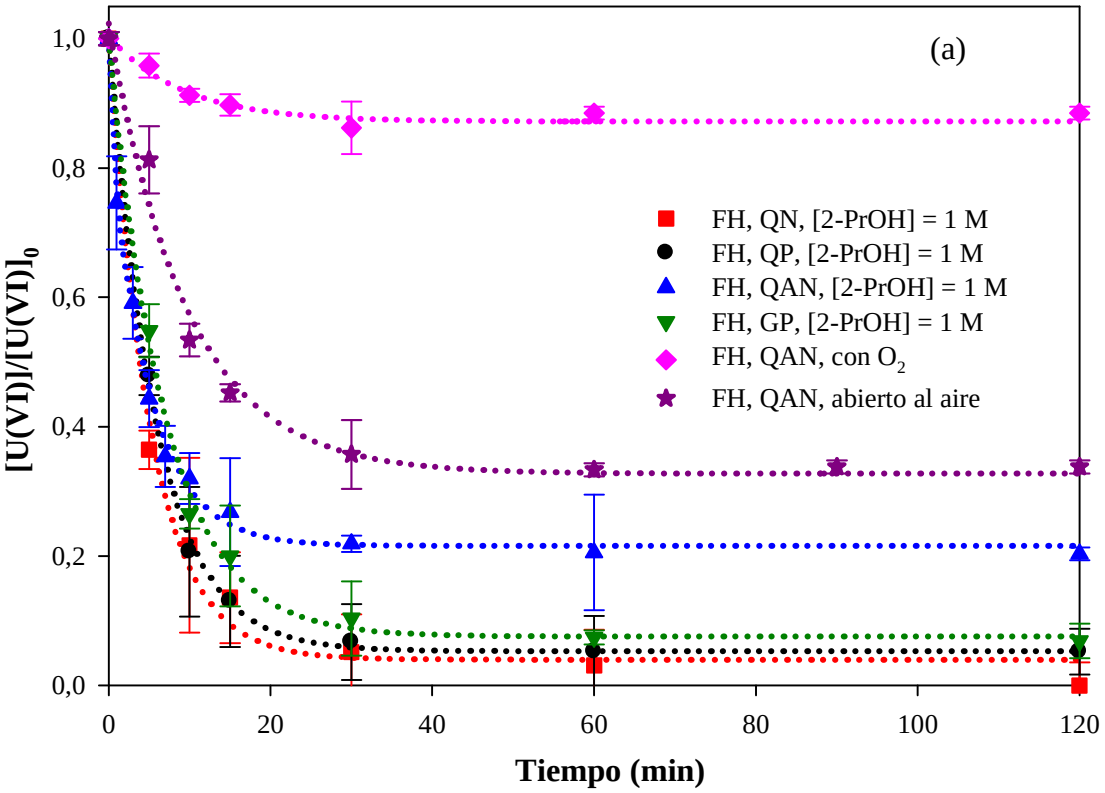

(b)
[U(VI)]/[U(VI)]0
Tiempo (min)
Sin TiO2, QN
Sin TiO2, QP
Sin TiO2, QAN
Sin TiO2, GP

Figura 3.4. (a) Evolución temporal de la concentración normalizada de U(VI) durante experimentos de FH con TiO_2 (1 g L^{-1}) bajo N_2 (0,5 L min^{-1}) en ausencia de 2-PrOH usando el SII provisto de una camisa de cuarzo. (b) Para facilitar la comparación, se incluyen los resultados en ausencia de catalizador (Figura 2.9, Capítulo 2). Las líneas punteadas de la Figura 3.4 (a) corresponden a las curvas obtenidas a partir de los ajustes monoexponenciales, en ausencia de TiO2 no fue posible realizar el ajuste y las lineas punteadas se incluyen para facilitar la visualización de los puntos experimentales. Condiciones: QAN, QP, QN y GP, $[U(VI)]_0$= 0,25 mM, pH 3, T = 25 ºC, $q^0_{n,p}/V$ = 121 μeinstein s^{-1} L^{-1}.

Experimentos de FH en presencia de 2-PrOH

En la Figura 3.5 (a), se muestran los resultados de experimentos de FH en las mismas condiciones de la Fig. 3.4 pero realizados en presencia de 2-PrOH 1 M. En todos los casos, la remoción de U(VI) fue mayor y más rápida en comparación con los sistemas sin 2-PrOH. Para facilitar la comparación, se incluyen como Figura 3.5 (b) los resultados en ausencia de TiO_2, extraídos de la Figura. 2.11 (Capítulo 2).


(a)
FH, QN, [2-PrOH] = 1 M
FH, QP, [2-PrOH] = 1 M
FH, QAN, [2-PrOH] = 1 M
FH, GP, [2-PrOH] = 1 M
FH, QAN, con O2
FH, QAN, abierto al aire
[U(VI)]/[U(VI)]0
Tiempo (min)

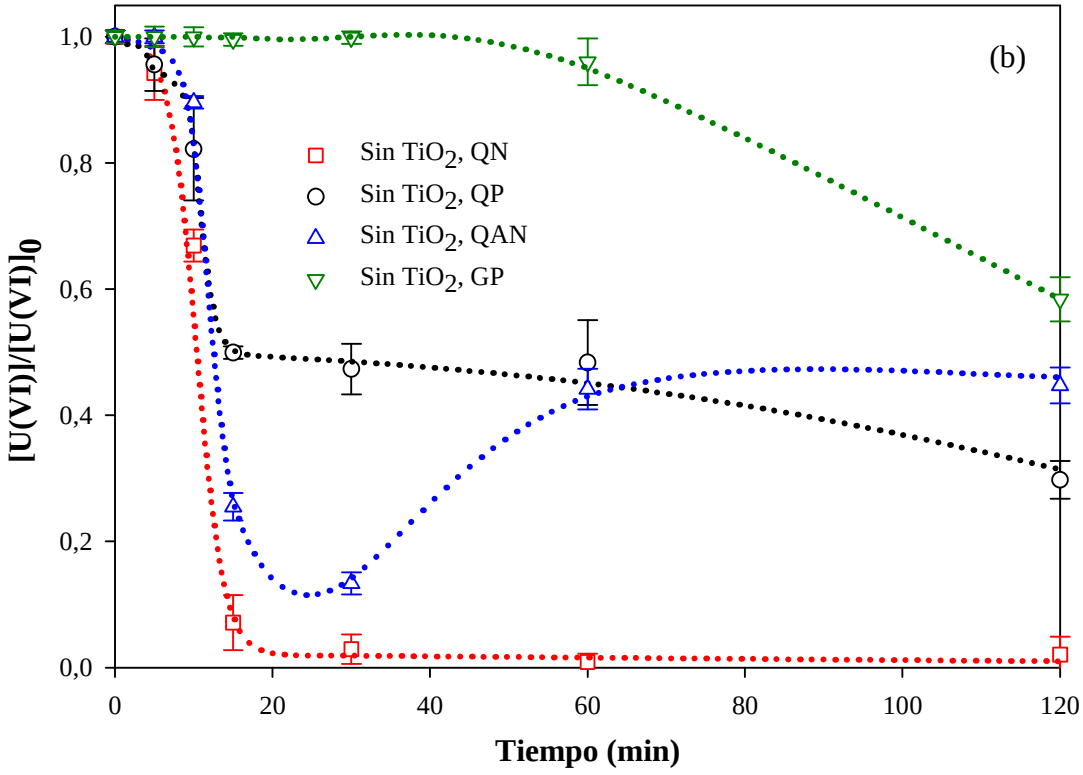

(b)
Sin TiO2, QN
Sin TiO2, QP
Sin TiO2, QAN
Sin TiO2, GP
[U(VI)]/[U(VI)]0
Tiempo (min)

Figura 3.5. (a) Evolución temporal de la concentración normalizada de U(VI) en presencia de 2-PrOH 1 M durante los experimentos de FH con TiO_2 (1 g L^{-1}) en presencia de 2-PrOH bajo N_2 (0,5 L min^{-1}) usando el SII provisto de una camisa de cuarzo. Se incluyen también resultados en ausencia de N_2 y con O_2. Condiciones: QAN, QP, QN y GP, $[U(VI)]_0$ = 0,25 mM, [2-PrOH] = 1 M, pH 3, $q^0_{n,p}/V$ = 121 μeinstein s^{-1} L^{-1}. (b) Resultados en ausencia de catalizador extraídos de la Figura 2.11, Capítulo 2. En la Fig. 3.5(a), las líneas punteadas corresponden a los datos obtenidos a partir del ajuste (ecuación (3.3)); en la Figura 3.5 (b) las líneas pinteadas están solo para favorecer la visualización de los puntos experimentales.

Las reacciones en presencia de TiO_2 bajo burbujeo de N_2 (Figura 3.5(a)) revelaron un rápido decrecimiento de la concentración de U(VI) en la etapa inicial de la reacción, alcanzándose altos valores de remoción (en orden QAN < GP < QP ≈ QN) en comparación con las reacciones en condiciones similares pero en ausencia del catalizador (Figura 3.5 (b)). Para QN, el rendimiento fue similar en presencia y ausencia de TiO_2. Para esa condición y tanto en presencia como en ausencia de TiO_2, se observó la formación de un depósito grisáceo [13], que se atribuyó a un óxido de uranio del tipo UO_{2+x} (x = 0-0,25). Para QAN, como se discutió en el Capítulo 2, en ausencia de TiO_2, después de una rápida remoción inicial, alrededor de los 25 min, tiene lugar una reoxidación y la reacción se detiene (55% de transformación) sin formación de ningún precipitado. En contraste, en presencia del fotocatalizador, además de una remoción mucho más eficiente (80%), no se observó redisolución, aunque si se observó un detenimiento de la reacción a los 30 min de reacción y la formación de un depósito gris sobre la superficie del TiO_2. Para el sistema del perclorato, en contraste con los resultados en ausencia de TiO_2, la remoción fue muy significativa, tanto con el fotorreactor Q como con G, indicando la importancia de la presencia del fotocatalizador en la reacción (Figura 3.5 (b) y ref. [13]). Para los sistemas QP y GP en ausencia de TiO_2, como se indicó en el Capítulo 2 (Tabla 2.2), se había observado la formación de un depósito amarillo después de la irradiación, mientras que el producto de la fotocatálisis fue un precipitado grisáceo. En las reacciones con 2-PrOH 1 M en presencia de O_2 (bajo burbujeo de aire, 0,5 L min^{-1}), se observó una fuerte inhibición de la transformación de uranilo, con un decaimiento de la concentración de U(VI) de sólo el 12% en 30 min bajo irradiación, sin la formación de depósitos de uranio sobre el catalizador. Sin embargo, cuando el experimento se realizó con el reactor abierto al aire (sin burbujeo de N_2), la remoción de U(VI) fue notoriamente superior, alcanzando 66% en 30 min. Esto podría explicarse por el hecho de que si bien el O_2 presente al inicio de la reacción inhibe la reacción, sería consumido rápidamente en los primeros minutos del proceso, volviéndose luego el sistema prácticamente

anóxico; esto permitiría la reducción de U(VI) y su precipitación sobre el semiconductor. Estos resultados indican que sería necesario evitar el ingreso del aire al sistema para que la reducción, precipitación y separación del uranio de la solución fuera eficiente.

Los espectros de las soluciones filtradas antes y después de la reacción fotocatalítica para el sistema QN se muestran en la Figura 3.6. El espectro de la solución inicial presenta una fuerte absorción en el rango de la UV corta [14], con picos de absorción característicos de U(VI) en el intervalo 350-500 nm [15]. En el espectro de la solución filtrada después de la reacción fotocatalítica, no hay señales correspondientes a especies reducidas de uranio (U(V), U(IV) o U(III)), en contraste con los resultados ya reportados en ausencia de TiO_2 (Figura 2.17, Capítulo 2 y referencia [13]), donde el U(V) en solución se había detectado claramente con señales a 736, 845 y 963 nm, incluyendo una banda en el UVC [15,16]. No se observaron señales correspondientes a U(IV).

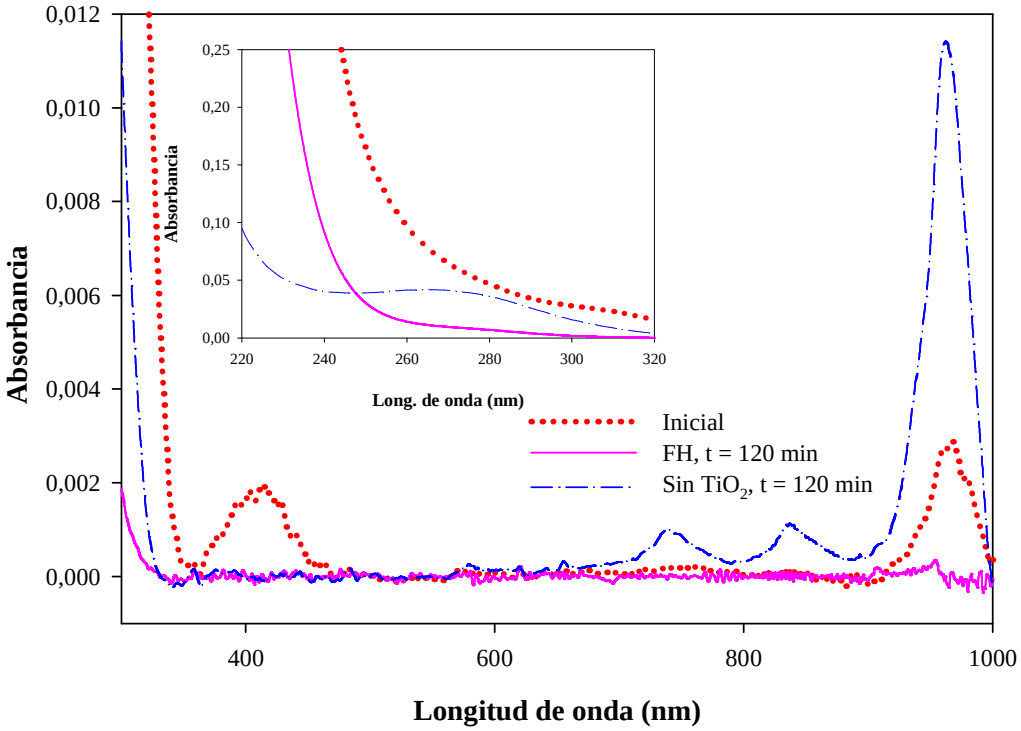


Figura. 3.6. Espectros inicial y final de un experimento de QN en presencia de 2-PrOH con y sin TiO_2. Condiciones de la Figura 3.5. Los datos de la transformación fotoquímica fueron extraídos de la Figura 2.17. El pequeño pico a 963 nm en el espectro inicial puede asociarse a U(V) formado por exposición de la muestra a la luz ambiente.

Se realizaron otros experimentos fotocatalíticos con distintas concentraciones de 2-PrOH. Dado que los valores de remoción para las condiciones QN y QP son similares y para

evitar efectos del contraión o de aniones presentes en el sistema reaccionante usados para acidificar (como el nitrato), se eligió trabajar con perclorato de uranilo, debido a que es un anión inerte en cuanto a los efectos de la luz sobre el sistema en ausencia de TiO_2, tal como se indicó en el Capítulo 2, sección 2.4.1.2. Se realizaron experimentos en condiciones QP y GP, con una concentración mucho mayor de 2-PrOH 10 M. Estos resultados, junto con los obtenidos en ausencia de donor y con 2-PrOH 1 M (Figura 3.4 (a) y 3.5 (a)), se presentan en la Figura 3.7.

En todos los casos, el porcentaje de U(VI) removido fue muy parecido al final de la irradiación, alcanzándose valores superiores al 90% a los 120 min de reacción. La eficiencia en los primeros minutos de irradiación fue más dependiente de la concentración de 2-PrOH, observándose una mayor remoción a mayor concentración del reductor tanto con el reactor de cuarzo como con el de vidrio. Como se esperaba, la transformación de U(VI) fue mayor con el fotorreactor Q respecto del fotorreactor G; este efecto también fue más evidente al inicio de la reacción, con diferencias poco significativas hacia el final de la reacción.

En todos los experimentos de la Figura 3.7 realizados en presencia de 2-PrOH (1 y 10 M), se observó la precipitación de óxidos de uranio de color gris intenso sobre la superficie del TIO_2.

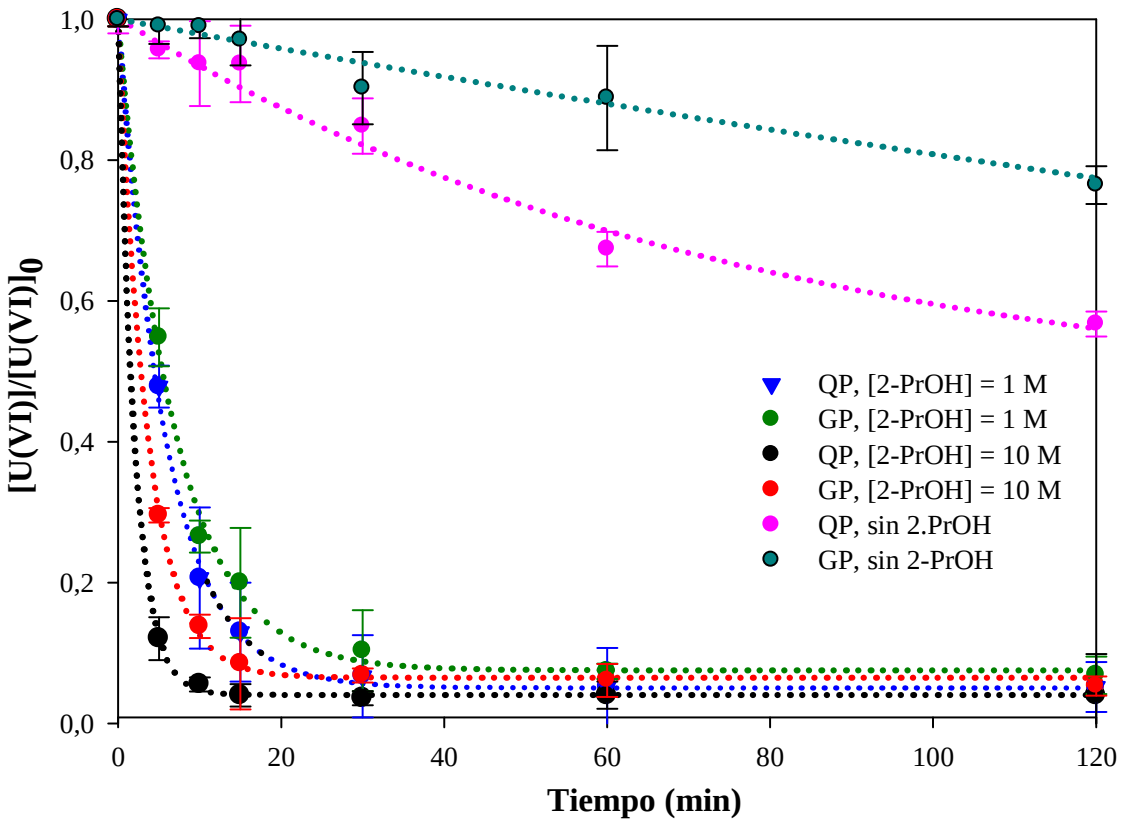


Figura 3.7. Efecto de la longitud de onda e intensidad de irradiación sobre la evolución temporal de la concentración normalizada de U(VI) en presencia de 2-PrOH 1 M y 10 M durante los experimentos de FH con TiO_2 (1 g L^{-1}) bajo N_2 (0,5 L min^{-1}) usando el SII provisto de una camisa de cuarzo o vidrio, condiciones QP y GP. Las líneas punteadas corresponden a las curvas obtenidas a partir de los ajustes monoexponenciales. Condiciones: $[U(VI)]_0$ = 0,25 mM, [2-PrOH] = 1 y 10 M, pH 3, T = 25 ºC, $q^0_{n,p}/V$ = 121 y 12,5 μeinstein s^{-1} L^{-1} respectivamente.

A partir de los resultados en condiciones QP y GP y debido a que las reacciones en presencia de 2-PrOH son muy rápidas (ya sea con 1 ó 10 M), se realizaron experimentos en condiciones QAN, que permitieron evaluar el efecto de la presencia de distintas concentraciones de 2-PrOH (0,1 - 10 M). También se realizaron experimentos en ausencia de luz, y se incluyen los resultados en ausencia de N_2 y bajo atmósfera óxica (Figura 3.5 (a)). Los resultados se muestran en la Figura 3.8. En los experimentos realizados en oscuridad, no se observó variación en la concentración de U(VI) en presencia de TiO_2, mostrando que al igual a lo observado en el SI en las mismas condiciones, la adsorción de uranilo sobre el catalizador a pH 3 no es significativa.

En ausencia de 2-PrOH, la velocidad de remoción de U(VI) de la solución fue lenta, alcanzándose valores cercanos al 20% después de 30 min de irradiación. Sin embargo, cuando los experimentos fueron realizados en presencia de 2-PrOH, se observó un notable y rápido decrecimiento de la concentración inicial de U(VI) en solución, alcanzándose valores de transformación entre 70 y 80% para todas las concentraciones de 2-PrOH. Todas las curvas presentaron una forma similar, con un rápido decrecimiento inicial, seguido de una desaceleración y detención casi total a partir de los 10 min de reacción. Si bien los valores de remoción obtenidos después de 120 min de reacción son bastante parecidos para todas las concentraciones de 2-PrOH, la eficiencia de eliminación de U(VI) aumenta levemente a mayor concentración del alcohol (Tabla 3.2).

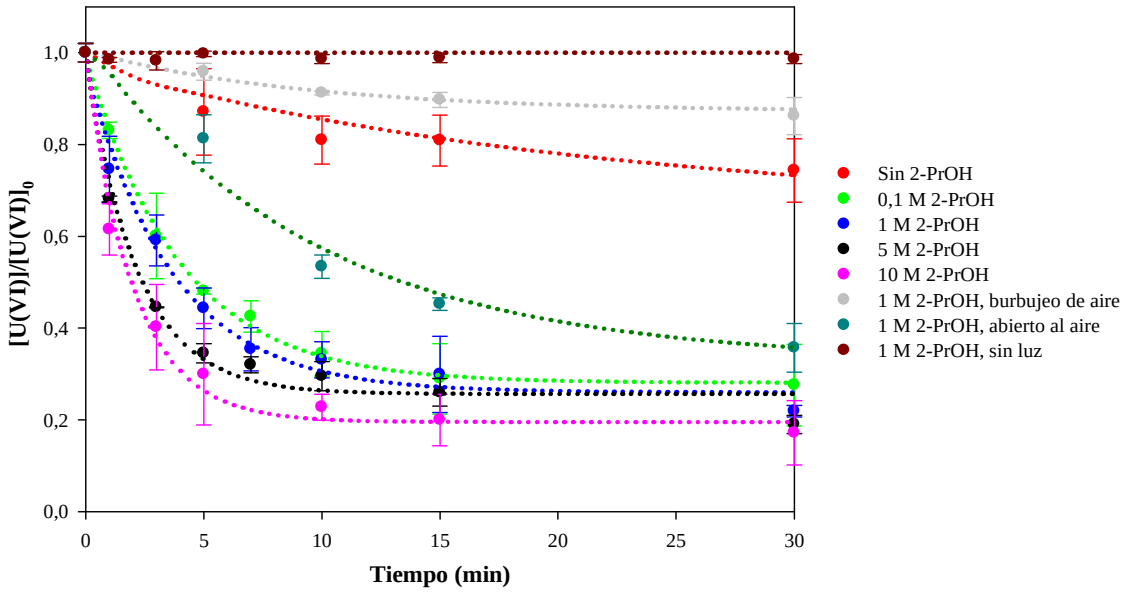


Figura 3.8. Variación temporal de la concentración normalizada de U(VI) en presencia de diferentes concentraciones de 2-PrOH durante experimentos de FH en la condición QAN usando el SII. Las líneas punteadas corresponden a las curvas obtenidas a partir de los ajustes monoexponenciales. Condiciones: $[U(VI)]_0$ = 0,25 mM, $[TiO_2]$ = 1 g L^{-1}, [2-PrOH] = 0; 0,1; 1; 5 y 10 M, pH 3, T = 25 ºC, $q^0_{n,p}/V$ = 121 µeinstein s^{-1} L^{-1}. En los experimentos en oscuridad, en presencia de O_2 (flujo de aire = 0,5 L min^{-1}) y con el reactor abierto al aire la concentración de 2-PrOH fue 1 M.

3.4.1.3. Comparación de resultados

En la Tabla 3.2 se presentan de manera comparativa los resultados de todos los experimentos realizados en el SII, indicándose el porcentaje de remoción de U(VI) después de 120 min de irradiación. También se indica si se observó o no la formación de algún depósito sobre el fotocatalizador al finalizar la reacción. Se incluyen los resultados en ausencia de TiO_2 ya reportados en el Cap. 2 para enriquecer la discusión.

Tabla 3.2. Porcentajes de remoción de uranio y tipo de precipitado obtenido para todas las condiciones experimentales de las Figuras 3.4, 3.5, 3.7 y 3.8.

Condiciones	**% de U(VI) removido**	**Formación de precipitado**
TiO_2, QN sin 2-PrOH	52	No
TiO_2, QP sin 2-PrOH	43	No

TiO_2, GP sin 2-PrOH	24	No
TiO_2, QAN sin 2-PrOH	36	No
TiO_2, QAN [2-PrOH] = 0,1 M	73	Sí (gris claro)
TiO_2, O_2, QAN [2-PrOH] = 1 M	12	No
TiO_2, sin N_2, QAN [2-PrOH] = 1 M	66	No
TiO_2, QN [2-PrOH] = 1 M	100	Sí (gris oscuro)
TiO_2, QP [2-PrOH] = 1 M	95	Sí (gris oscuro)
TiO_2, GP [2-PrOH] = 1 M	93	Sí (gris oscuro)
TiO_2, QAN [2-PrOH] = 1 M	80	Si (gris claro)
TiO_2, QAN [2-PrOH] = 5 M	81	Sí (gris oscuro)
TiO_2, QP [2-PrOH] = 10 M	96	Si (gris oscuro)
TiO_2, GP [2-PrOH] = 10 M	95	Si
TiO_2, QAN [2-PrOH] = 10 M	84	Sí (gris oscuro)
Sin TiO_2, QN [2-PrOH] = 0 M	4	No
Sin TiO_2, QP [2-PrOH] = 0 M	5	No
Sin TiO_2, QAN [2-PrOH] = 0 M	9	No
Sin TiO_2, GP [2-PrOH] = 0 M	≈ 0	No
Sin TiO_2, QN [2-PrOH] = 1 M	98	Sí (gris oscuro)
Sin TiO_2, QP [2-PrOH] = 1 M	70	Si (amarillo)
Sin TiO_2, QAN [2-PrOH] = 1 M	55	No
Sin TiO_2, GP [2-PrOH] = 1 M	42	Si (amarillo claro)

Análisis cinéticos

Los resultados de la Figuras 3.4, 3.5, 3.7 y 3.8 pudieron ser ajustados a un decaimiento de tipo monoexponencial (ecuación 3.3). Los valores de los parámetros cinéticos calculados para los experimentos se muestran en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3. Parámetros cinéticos obtenidos del ajuste de los datos experimentales de las Figuras 3.4, 3.5, 3.7 y 3.8.

Condición/[2-PrOH] (M)	***A***	***k* (min^{-1})**	R^2
QN/0	0,62 ± 0,09	0,014 ± 0,003	0,98
QP/0	0,56 ± 0,08	0,013 ± 0,003	0,98

GP/0	0,45 ± 0,04	0,010 ± 0,04	0,90
QAN/0	0,32 ± 0,03	0,068 ± 0,005	0,95
QN/1	0,96 ± 0,02	0,19 ± 0,01	0,99
QP/1	0,95 ± 0,03	0,17 ± 0,01	0,99
QP/10	0,96 ± 0,02	0,49 ± 0,02	1
GP/1	0,93 ± 0,02	0,14 ± 0,01	1
GP/10	0,93 ± 0,01	0,27 ± 0,01	1
QAN/0,1	0,72 ± 0,01	0,25 ± 0,01	1
QAN/1	0,74 ± 0,04	0,24 ± 0,04	0,98
QAN/1 (aire)	0,15 ± 0,01	0,08 ± 0,003	0,97
QAN/1 (abierto al aire)	0,70 ± 0,03	0,10 ± 0,02	0,95
QAN/5	0,73 ± 0,02	0,45 ± 0,07	0,98
QAN/10	0,80 ± 0,04	0,47 ± 0,06	0,98

Los ajustes fueron excelentes, observándose valores de $R^2 \geq 0,90$. En ausencia del alcohol, la fracción de U(VI) removida, dada por el valor *A*, decrece en el orden QN > QP > GP > QAN. Los valores confirman que el acetato afecta significativamente la transformación del uranilo y que alrededor del 70% del uranio permanece en solución. Los valores de las constantes cinéticas *k* para las 4 condiciones son similares y pequeños, indicando una muy lenta remoción inicial, con excepción de QAN, donde el valor de *k* es mayor, de acuerdo con los observado en la Figura 3.4 (a).

En presencia de 2-PrOH 1 M, los valores de *A* son mayores y similares para todas las condiciones, con excepción de QAN, cuyo menor valor pone nuevamente en evidencia el efecto perjudicial del acetato; los valores de las constantes cinéticas *k* son similares para las 4 condiciones y reflejan la mayor remoción inicial en presencia del alcohol.

Los resultados con mayores concentraciones de 2-PrOH indican que la cantidad de 2-PrOH afecta más significativamente la velocidad de reacción (*k*) que la fracción removida de U(VI) (*A*).

Cuando la reacción ocurre en presencia de O_2, mediante burbujeo de aire en la suspensión, la remoción de U(VI) es notablemente más lenta, y se observa un fuerte decrecimiento en el valor de *A* y *k*, indicando que, en estas condiciones, una gran fracción del U(VI) inicial no se reduce y permanece en solución, tal como se observa en la Fig. 3.5 (a). En los experimentos realizados con el reactor abierto al aire, los parámetros cinéticos señalan

que, en estas condiciones, fue removida una mayor fracción de U(VI), lo cual se evidenció en el mayor valor de *A*; pero a una menor velocidad (el valor de *k* fue similar al obtenido con burbujeo de O_2).

Selli y col. [7], al estudiar la reducción fotocatalítica de U(VI) en presencia de ácidos húmicos, propusieron un modelo biexponencial para la reacción, con un término exponencial asignado a la reducción del U(VI) adsorbido por los e_{BC}^-, y otro relacionado a la reducción del U(VI) en solución; el término constante en la ecuación del ajuste fue atribuido a la concentración de U(VI) en el estado estacionario debido a la competencia entre la reducción del U(VI) y la reoxidación del U(IV). Bajo nuestras condiciones experimentales, la adsorción del U(VI) sobre el TiO_2 es insignificante (ver Figura 3.8), por lo que el mecanismo biexponencial propuesto en [7] se convierte en un decaimiento simple de tipo monoexponencial, tal como el indicado en la ecuación (3.3).

Análisis de los residuos sólidos

En la Tabla 3.2 se indica la formación o no de un precipitado al final de los experimentos de fotocatálisis, incluyendo también los resultados en ausencia de TiO_2.

En los experimentos realizados en ausencia de 2-PrOH, no se observó al finalizar la reacción, la formación de ningún precipitado o cambio de color en la superficie del TiO_2, lo cual coincide con la baja remoción de U(VI) de la suspensión (ver Fig. 3.4). Lo mismo se observó en los experimentos realizados en oscuridad o bajo atmósfera óxica (con burbujeo de aire). En presencia del alcohol, para QN, QP y GP, al final de la reacción, se obtuvo un depósito de color gris oscuro sobre el fotocatalizador, sugiriendo la formación de UO_2 (uraninita) y U_3O_8 [17]. Para el sistema fotocatalítico QAN, en presencia de distintas concentraciones de 2-PrOH, se obtuvieron precipitados de diferentes intensidades de color gris, el más oscuro se obtuvo con 10 M 2-PrOH; la mayor intensidad indica predominancia de uranio reducido.

Se realizaron los análisis por difracción de rayos X de algunos de los depósitos obtenidos de los experimentos de FH en presencia de 2-PrOH (Tabla 3.2). En estos casos y a pesar de una notable transformación de U(VI), alcanzándose más del 80% de remoción con la concentración de 2-PrOH más alta, no fue posible detectar uranio en los difractogramas y sólo se observaron las señales correspondientes a la fase anatasa y rutilo del TiO_2 Degussa P25 (no mostrado) [18]. La falta de señales de especies de uranio se debería a la poca cantidad depositada o a la baja cristalinidad de los precipitados. De todas maneras, la formación del precipitado gris en todos los casos indica que se ha generado algún óxido de uranio reducido

cuya estequiometría sería UO_{2-x} (x = 0,25) [17]. El análisis de los mismos precipitados por TXRF confirmó la presencia de uranio en los depósitos (datos no mostrados) aunque esta técnica no permite conocer el estado de oxidación del compuesto.

Para corroborar la presencia de especies reducidas de uranio en los depósitos y determinar con precisión el estado de oxidación del uranio en el depósito, se examinó por XPS el precipitado de uno de los experimentos de FH que presentó mejor porcentaje de eliminación de U(VI), el realizado con 2-PrOH 10 M.

La Figura 3.9 corresponde a las porciones amplias de los espectros tomados en el polvo de TiO_2 antes (abajo) y después del tratamiento de FH (arriba). Los dos picos que se observan en ambos espectros alrededor de los 460 eV corresponden a la separación spin – órbita de los niveles del núcleo del $Ti2p_{3/2,1/2}$ [19]. La presencia de uranio en el sólido después del tratamiento es evidente por la aparición de nuevos picos en la región comprendida entre 380 y 400 eV correspondientes a los niveles nucleares $U4f_{7/2,5/2}$ [20,21].

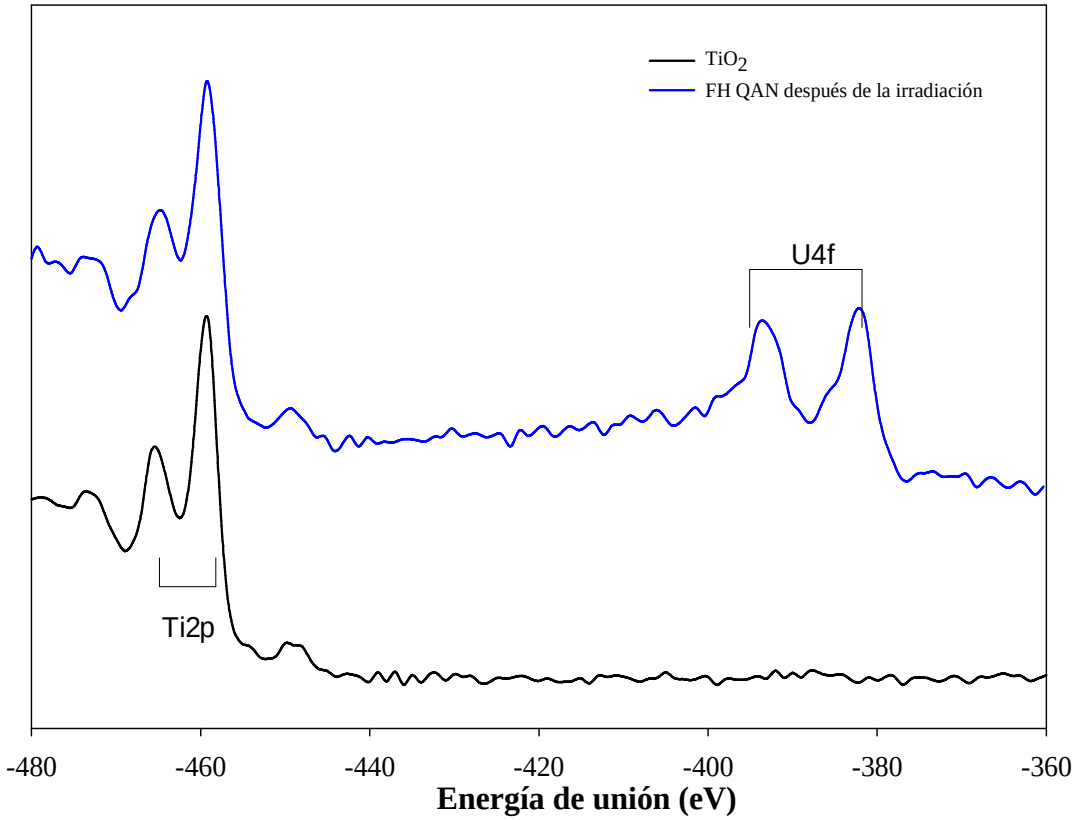


Figura 3.9. Porción del espectro XPS amplio de una muestra obtenida al finalizar una FH de U(VI). Condiciones: SII, QAN, $[U(VI)]_0$ = 0,25 mM, TiO_2 (1 g L^{-1}) bajo N_2 (0,5 L min^{-1}), [2-PrOH] = 10 M, pH 3, T = 25 ºC. Se incluye el espectro de una muestra de TiO_2 P25 puro.

La relación entre las intensidades de los picos Ti2*p* y U4*f* permite estimar la cantidad de uranio atrapado en la superficie del catalizador, también llamado cubrimiento (θ), tal como

se indica a continuación. Si se supone que todos los átomos de uranio están adsorbidos sobre el TiO_2, la relación de intensidades puede ser escrita como:

$$\frac{I(U4f)}{I(Ti2p)} = \frac{\sigma(U4f)}{\sigma(Ti2p)} \times \frac{N_{Surf}(U)}{N_{Vol}(Ti)\lambda} \quad \Rightarrow N_{Surf}(U) = \frac{I(U4f)/\sigma(U4f)}{I(Ti2p)/\sigma(Ti2p)} \times N_{Vol}(Ti)\lambda \qquad (3.4)$$

donde σ(U4*f*) y σ(Ti2*p*) corresponden a la sección eficaz de fotoemisión de cada pico, N_{surf} y N_{vol} son los números de átomos por unidad de superficie y volumen, respectivamente, y λ es el camino libre medio de los fotoelectrones del nivel Ti2*p* en la matriz del TiO_2, Entonces, empleando $\lambda \approx 20$ Å [22] y un cociente de sección eficaz de 0,16 [23], se puede obtener $N_{surf}(U) = 0{,}75 \times 10^{15}$ at/cm^2, el cual es comparable con la densidad superficial de átomos de Ti (y O) en planos típicos de TiO_2 (por ejemplo, $1{,}04 \times 10^{15}$ at/cm^2 en un plano (110)). Con estos valores de los parámetros y las medidas de intensidad, se calculó el cubrimiento, obteniéndose $\theta = 0{,}78$, es decir, casi un átomo de U por cada átomo de Ti en la superficie.

Para determinar el estado de oxidación de los átomos de uranio se comparó la posición de los picos de U4$f_{7/2}$ en la muestra con la posición de este mismo pico en las referencias. En la Figura 3.10, se observa la porción correspondiente a los picos U4*f* con mayor resolución. Para facilitar la comparación, se incluyen también los espectros de las muestras puras de UO_2 y UO_3, que muestran los picos U4$f_{7/2}$ centrados en 380,4 eV (UO_2) y 381,9 eV (UO_3), que están de acuerdo con datos publicados [6,12,19], con un ancho del pico a la mitad de su altura máxima (fwhm) de 2,8 eV. En el espectro U4*f* de la muestra, los datos indican que el estado de oxidación de los átomos de uranio es intermedio entre los de los óxidos de referencia, lo que sugiere que el espectro sería una superposición de los otros dos; de hecho, el espectro puede descomponerse con gran precisión en una combinación lineal de los espectros de referencia. La cuantificación indica que la señal del 39% de los átomos de U en la muestra puede asignarse a U(VI) y el 61% restante a U(IV). Debe, sin embargo, tenerse en cuenta que la muestra fue medida varios días después de obtenida, con posibilidad de oxidación por el oxígeno del aire de parte del U(IV) a U(VI) durante el tiempo transcurrido antes de la medición, por lo que el porcentaje de uranio reducido en la muestra podría ser mayor.

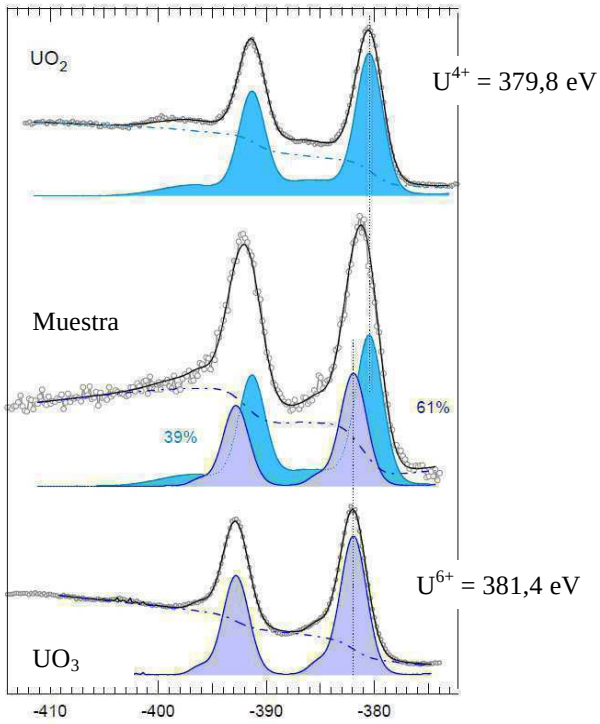


Figura 3.10. Espectros de XPS de muestras puras de UO_2 (arriba) y de UO_3 (abajo) y de una muestra después de un experimento de FH en condiciones QAN, bajo atmósfera de N_2 ($[U(VI)]_0$ = 0,25 mM, [2-PrOH] = 10 M, pH 3) (medio).

La Figura 3.11 presenta los espectros de O1s correspondientes a muestras de TiO_2 antes y después del tratamiento. De acuerdo con lo mencionado en la ref. [6], el espectro de la muestra sin tratar pudo descomponerse en tres componentes que representan el componente óxido (O1 a 529,9 eV), los grupos hidroxilo (O2 a 531,7 eV), y el agua adsorbida u oxígeno quimisorbido (O3 a 533,1 eV). Después del tratamiento, el espectro exhibió dos cambios importantes: i) un componente más amplio en la posición del óxido, que denota la presencia de otras especies oxidadas en la superficie, y ii) una pérdida de intensidad en la región del OH y H_2O, lo que indica que después de la adsorción en la superficie hidratada de TiO_2, el U(VI) se ha reducido sobre la superficie para formar UO_{2+x}.

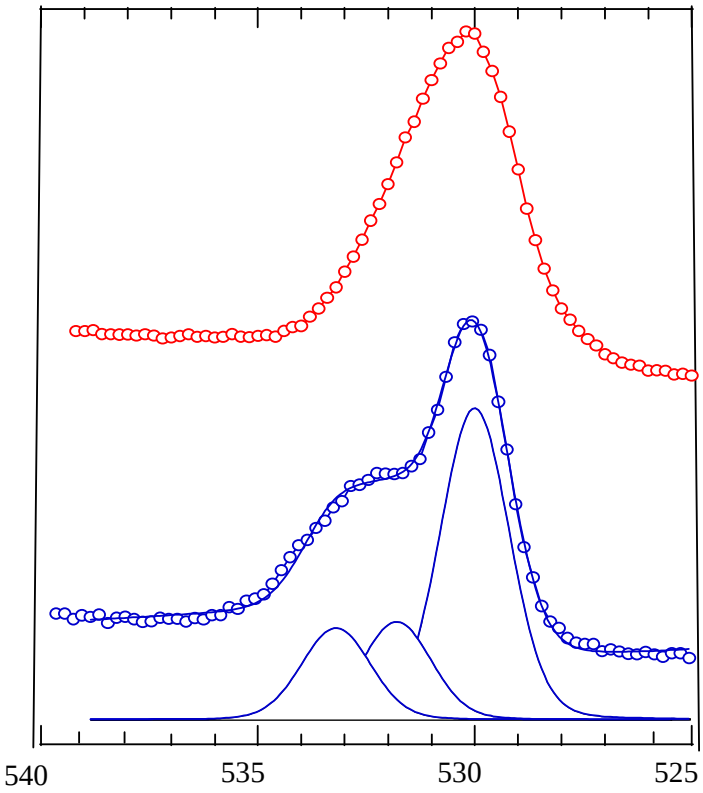


Figura 3.11. Espectros de fotoemisión O1s de una muestra de TiO_2 antes (inferior) y después del tratamiento de FH. El espectro de la muestra de TiO_2 ha sido ajustado considerando tres componentes que representan el óxido, los OH y el H_2O (en orden creciente de energía de enlace).

3.4.1.4. Experimentos con concentraciones mayores de uranio (VI)

Para estudiar el efecto de la concentración inicial de uranio, se realizaron experimentos en la condición QAN empleando una concentración de uranio (VI) inicial 5 veces mayor a la empleada en las secciones anteriores, es decir, 1,25 mM. Los experimentos se realizaron en ausencia y en presencia de diferentes concentraciones de 2-PrOH (3, 6,5 y 7,5 M). Los resultados se muestran en la Figura 3.12, donde se incluyen experimentos realizados en ausencia del fotocatalizador en condiciones similares (Figura 2.21, Capítulo 2, sección 2.4.2.3) para estimar el aporte de la transformación fotoquímica homogénea.

En ausencia de 2-PrOH, la remoción fue sólo del 30%, un valor levemente mayor al obtenido con U(VI) 0,25 mM (20%) (Figura 3.5, sección 3.4.1.1). En presencia del alcohol, se alcanzó una remoción cercana al 90% con todas las concentraciones de 2-PrOH empleadas. Sin embargo, se observa un incremento en la remoción en los primeros minutos de la reacción a mayores concentraciones de 2-PrOH, de forma similar a lo que ocurría en el caso de los

experimentos con U(VI) 0,25 mM. Hay que destacar que, en estas condiciones, la transformación de uranio (VI) en ausencia de TiO_2 es muy importante; con la concentración de 2-PrOH más baja (2,5 M), se observa una transformación de casi el 80% en 120 min de reacción, mientras que con 2-PrOH 7,5 M, el porcentaje asciende a más del 90%, valores muy superiores a los obtenidos con baja concentración de uranio (Capítulo 2, sección 2.4.2.3).

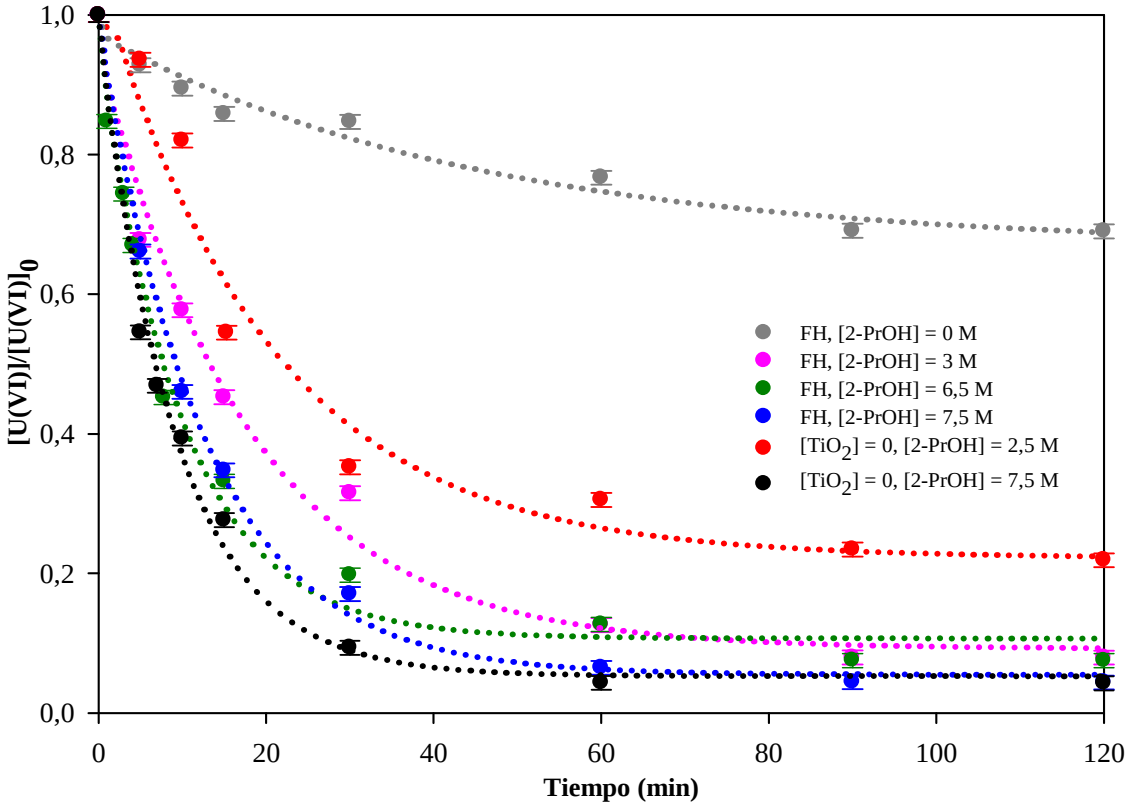


Figura 3.12. Evolución temporal de la concentración normalizada de U(VI) en presencia de diferentes concentraciones de 2-PrOH durante los experimentos de FH con TiO_2 (1 g L^{-1}) SII usando un reactor de cuarzo. Las líneas punteadas corresponden a las curvas obtenidas a partir de los ajustes monoexponenciales. Condiciones: QAN, $[U(VI)]_0$ = 1,25 mM, N_2 (0,5 L min^{-1}), [2-PrOH] = 0; 3; 6,5 y 7,5 M, pH 3, T = 25 ºC.

En contraste a lo observado en el análisis de DRX de los precipitados de los experimentos partiendo de U(VI) 0,25 mM, en el difractograma del depósito al final del experimento de FH con U(VI) 1,25 mM (2-PrOH 3 M, Figura 3.12) se vieron señales coincidentes con las de paraschoepita ($UO_3.2H_2O$) e ianthinita ($UO_2.5UO_3.10H_2O$) (Figura 3.13), además de las señales de anatasa y rutilo correspondientes al TiO_2 P25. En este caso, como se dijo anteriormente, la remoción de uranio de la solución al final de la reacción fue casi completa, obteniéndose a los 120 min un precipitado de color gris intenso mucho más

estable en el tiempo y a la exposición al aire que los formados a partir de suspensiones preparadas con baja concentración de uranio (Figura 3.14).

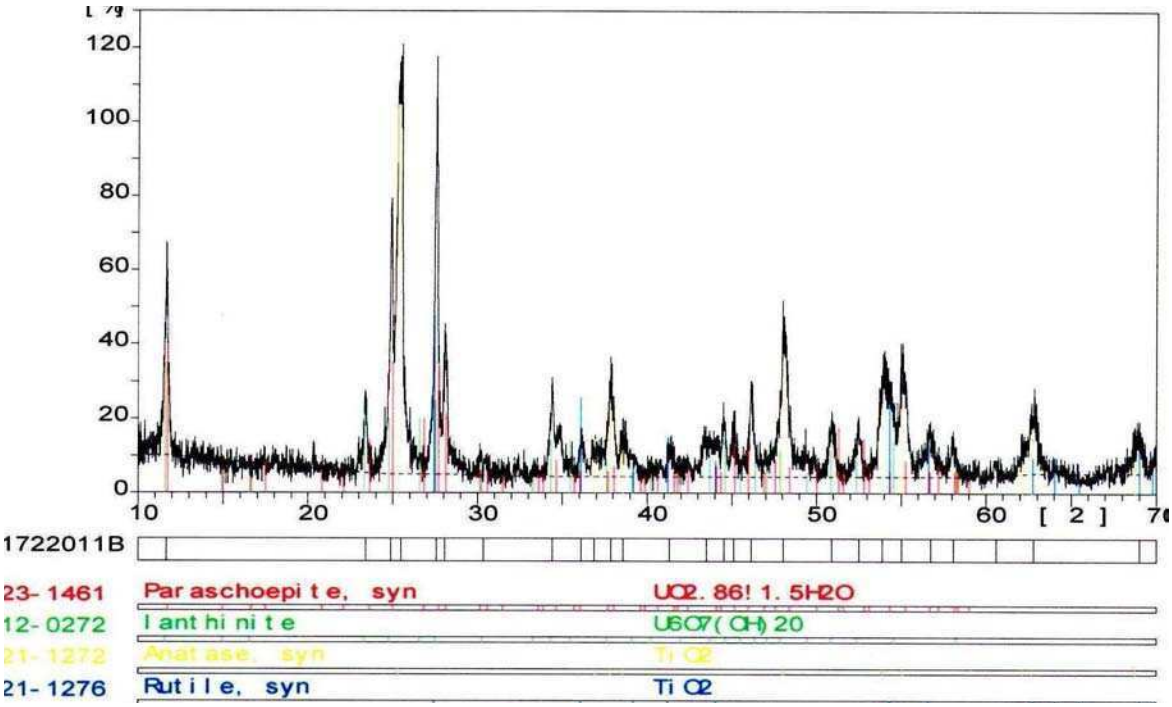


Figura 3.13. Difractograma de DRX de un precipitado final de un experimento de FH con 2-PrOH. Condiciones: QAN, $[U(VI)]_0$ = 1,25 mM, TiO_2 (1 g L^{-1}) bajo N_2 (0,5 L min^{-1}) utilizando el SII, [2-PrOH] = 3 M; pH 3, T = 25 ºC.

Figura 3.14. Precipitado obtenido al final de un experimento de FH, condición QAN en presencia de 2-PrOH 3 M.

El análisis de otro de los depósitos obtenidos en un experimento de FH en el SII partiendo de 1,25 mM de U(VI) pero con una concentración mayor de 2-PrOH (6,5 M) (resultados correspondientes a la Figura 3.12), mostró la formación sobre la superficie del catalizador de un óxido de uranio de estequiometría U_2O_5 (Figura 3.15). Esto indica que, bajo distintas condiciones experimentales, los depósitos obtenidos pueden contener diferentes proporciones de uranio reducido (U(IV)).

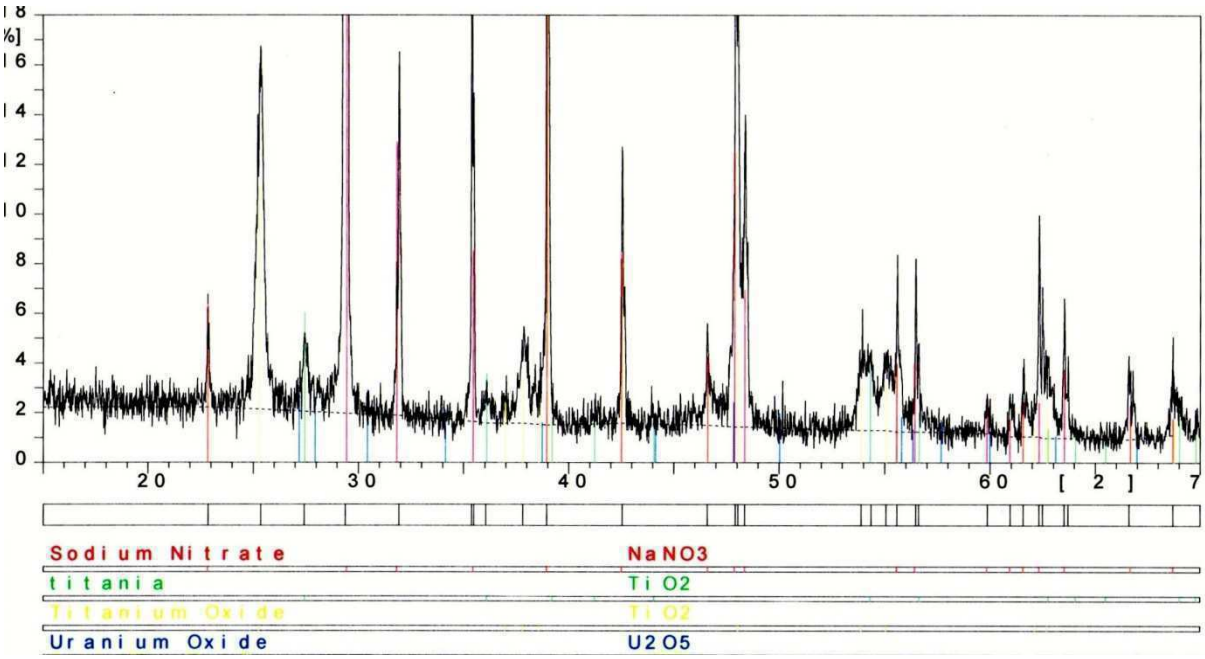


Figura 3.15. Difractograma de DRX de un precipitado final de un experimento de FH con 2-PrOH. Condiciones: QAN, $[U(VI)]_0$ = 1,25 mM, TiO_2 (1 g L^{-1}) bajo N_2 (0,5 L min^{-1}) utilizando el SII, [2-PrOH] = 6,5 M; pH 3, T = 25 ºC.

Para evaluar el aporte de la transformación fotoquímica (ausencia de TiO_2), se realizaron experimentos con la condición GP, es decir partiendo de la sal de perclorato de uranilo para eliminar posibles efectos fotoquímicos de otros aniones como nitrato o acetato. La Figura 3.16 muestra que en ausencia de 2-PrOH y sin TiO_2 no ocurre transformación fotoquímica, tal como sucedía a menor concentración de uranio (Figura 2.27, Capítulo 2, sección 2.4.2.3). No se realizaron experimentos de FH en condiciones GP en ausencia de 2-PrOH, dado que a baja concentración inicial de U(VI) el porcentaje de eliminación obtenido había sido cercano al 24% (Figura 3.12), y se estimaba que en estas condiciones sería similar. Sin embargo, en presencia de 2-PrOH, la reacción fotocatalítica es un proceso sumamente rápido y eficiente con una remoción final de U(VI) cercana al 100%. Sin embargo, el rendimiento de la transformación fotoquímica de uranio en ausencia del fotocatalizador es similar, aunque en presencia de TiO_2 la velocidad inicial es notablemente mayor. De todas maneras, en ambos casos, a 60 min de reacción, se alcanza prácticamente la remoción total.

Al final de ambas reacciones, tanto de la FH como de la transformación fotoquímica en presencia de 2-PrOH (Figura 3.16), se obtuvieron precipitados de uranio de color grisáceo intenso. Si bien en ambos casos se podría separar el uranio de la solución acuosa, la presencia de las partículas de TiO_2 facilita; sin embargo, la recuperación del uranio reducido debido a que favorece la formación de partículas o agregados de mayor tamaño.

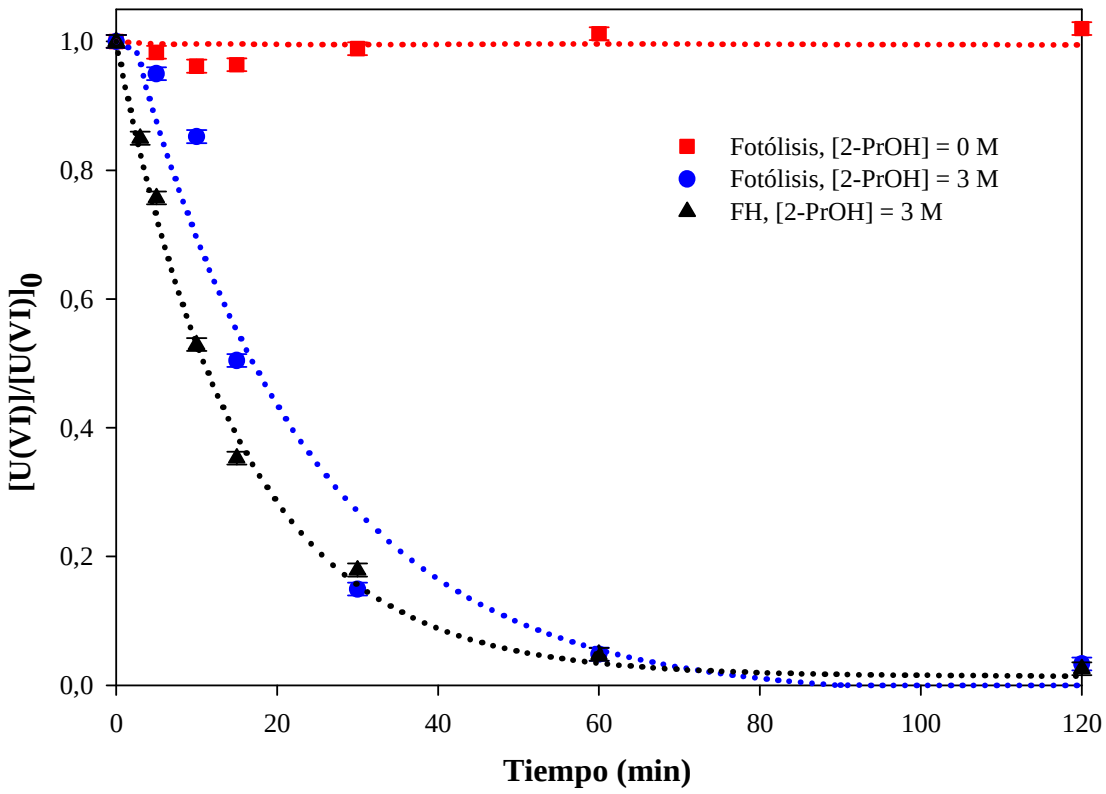


Figura 3.16. Evolución temporal de la concentración normalizada de U(VI) en presencia de 2-PrOH 3 M durante los experimentos de fotólisis y FH con TiO_2 (1 g L^{-1}), SII usando un reactor de vidrio. Las líneas punteadas corresponden a las curvas obtenidas a partir de los ajustes monoexponenciales. Condiciones: GP, $[U(VI)]_0$ = 1,25 mM, N_2 (0,5 L min^{-1}), [2-PrOH] = 0 y 3 M, pH 3, T = 25 ºC.

Análisis cinéticos

Los resultados de los perfiles cinéticos de las Figuras 3.12 y 3.16 pudieron ser ajustados a un decaimiento monoexponencial de acuerdo con la ecuación (3.3). En la Tabla 3.4, se muestran los valores de los parámetros cinéticos calculados:

Tabla 3.4. Parámetros cinéticos obtenidos del ajuste de los datos experimentales de las Figuras 3.12 y 3.16.

Condiciones	*A*	*k* (min^{-1})	R^2
QAN, FH, [2-PrOH] = 0 M	0,30 ± 0,04	0,022 ± 0,001	0,95
QAN, FH, [2-PrOH] = 3 M	0,86 ± 0,05	0,065 ± 0,001	0,98
QAN, FH, [2-PrOH] = 6,5 M	0,86 ± 0,03	0,100 ± 0,010	0,99
QAN, FH, [2-PrOH] = 7,5 M	0,93 ± 0,02	0,079 ± 0,003	0,99

QAN, [TiO_2] = 0, [2-PrOH] = 2,5 M	0,84 ± 0,07	0,050 ± 0,004	0,95
QAN, [TiO_2] = 0, [2-PrOH] = 7,5 M	0,93 ± 0,04	0,11 ± 0,01	0,99
GP, [TiO_2] = 0, [2-PrOH] = 3 M	1,00 ± 0,13	0,045 ± 0,002	0,92
GP, FH, [2-PrOH] = 3 M	1,00 ± 0,02	0,068 ± 0,003	0,99

Todas las curvas tuvieron un excelente ajuste al decaimiento monoexponencial, observándose valores de $R^2 \geq 0,92$; incluso los perfiles cinéticos correspondientes a las reacciones en ausencia del catalizador (tanto para QAN como para GP) ajustaron con precisión a ese mecanismo. Esto representa una diferencia significativa y una ventaja respecto de lo observado con menor concentración de U(VI) (Fig. 2.11, sección 2.4.2.1), donde los resultados de la variación temporal de uranilo no pudieron ser ajustados a ningún tipo de decaimiento debido a que presentaban comportamientos irregulares para todas las condiciones, en particular, reoxidación o tiempos importantes de inducción para las condiciones QAN y GP, respectivamente.

En los experimentos de FH para la condición QAN, se observó que el valor de *A* aumenta notablemente cuando la reacción se realiza en presencia de 2-PrOH respecto del valor en ausencia del alcohol. Sin embargo, *A* no varía de manera significativa con las diferentes concentraciones de 2-PrOH. Los valores de las constantes cinéticas (*k*) tampoco difieren de manera significativa al comparar distintas concentraciones de 2-PrOH, aunque la velocidad de eliminación de U(VI) disminuye cuando la reacción se realiza en ausencia del alcohol. Los parámetros cinéticos de las transformaciones fotoquímicas (QAN, ausencia de TiO_2) en presencia de similares concentraciones de 2-PrOH mostraron valores de *k* y *A* similares a las obtenidas en el proceso fotocatalítico en las mismas condiciones experimentales. Esto representa un aporte notable al estudio cinético y demuestra que, a mayores concentraciones de uranio (VI) inicial, la transformación fotoquímica tiene una importancia mayor y los resultados finales de remoción son comparables con los obtenidos en presencia de TiO_2.

En el caso de GP, ambos valores de *A* indican que la transformación de uranilo en estas condiciones es prácticamente completa. Sin embargo, la constante cinética obtenida en presencia de TiO_2 fue mayor, indicando que el proceso ocurre más rápidamente en presencia del catalizador, tal como se observa en la Fig. 3.16.

3.5. Discusión

Experimentos de FH en ausencia de 2-PrOH

En la Figura 3.17, se muestra un diagrama de energía simplificado, donde se observa que el ion uranilo puede ser fotocatalíticamente reducido por los e_{CB}^- a UO_2^+ y a U(IV) a pH 0, ya que las respectivas cuplas tienen potenciales redox más positivos que los e_{CB}^-. La reducción a estados de oxidación menores no sería posible, dado los potenciales de las cuplas involucradas [24].

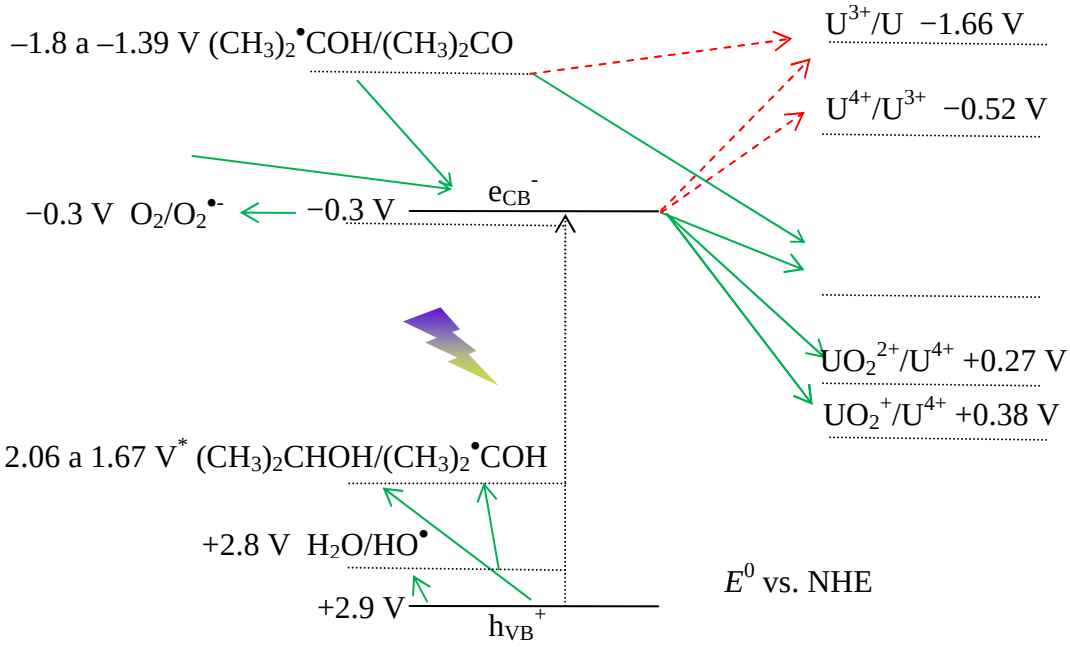


Figura 3.17. Diagrama de energía del sistema fotocatalítico correspondiente al sistema de uranio a pH 0. Líneas verdes: procesos termodinámicamente posibles; líneas rojas: procesos termodinámicamente no posibles. Potenciales rédox extraídos de las referencias [24-27]. *calculado de las referencias [26] y [27].

La reacción conjugada, en ausencia de otro donor de electrones, es la oxidación del agua por los h_{VB}^+ (ecuación (1.5)) para dar $HO^\bullet$, el cual es un proceso lento, dando O_2 como producto final estable (ecuación (3.7)); la reoxidación a U(VI) por h_{VB}^+ o $HO^\bullet$ (ecuación (3.8)) sería un proceso competitivo que conduce a un cortocircuito que puede llevar a la detención de la transformación de U(VI) y, en consecuencia, a la disminución de la eficiencia del proceso.

$$U(VI/V) + e_{CB}^- \rightarrow U(V/IV) \qquad (3.6)$$

$$2HO^{\bullet} \rightarrow H_2O_2 \rightarrow\rightarrow O_2 \quad (3.7)$$

$$U(IV/V) + h_{BV}^{+}/HO^{\bullet} \rightarrow U(VI/V) \quad (3.8)$$

Bajo irradiación UV en presencia de TiO_2, la apreciable transformación de U(VI) que tiene lugar en ausencia de TiO_2 en las condiciones de trabajo (Figura 3.4 (a) contrasta con los resultados en ausencia del fotocatalizador (Figura 3.4 (b)), indicando que el uranilo puede reaccionar con los e_{BC}- a pH 3, aún cuando la reacción conjugada, la oxidación del agua por los h_{BV}^{+} o los radicales $HO^{\bullet}$ es muy lenta. Este resultado difiere de lo observado en ausencia de fotocatalizador (Capítulo 2, Figura 2.9, sección 2.4.2.1) donde, en las mismas condiciones experimentales, no se registró variación de la concentración de uranilo (con excepción de los experimentos realizados en condiciones QA que fueron explicados allí).

Los perfiles de reacción para las condiciones QN y QP son muy similares, pero QN es algo más reactiva (Figura 3.4 (a) y Tabla 3.3). En la transformación fotoquímica homogénea, analizada en detalle en el Capítulo 2 y en la ref. [13], cuando se explicó la mayor eliminación de uranilo en condiciones QN, respecto de los otros sistemas en ausencia de 2-PrOH, se propuso que puede ser causado por la reacción directa entre el uranilo excitado ($[UO_2^{2+}]^{*}$) y el ion NO_3^- ($E^0(NO_3^{\bullet}/NO_3^-)$ = 2.3-2.6 V [26,28], ecuación (2.20)) para dar UO_2^{+}. Esta reacción puede ser descartada durante la fotocatalísis debido a que la remoción de U(VI) es mucho menor en ausencia de TiO_2 (Fig. 3.4 (b)), por el efecto de filtro y la dispersión de la luz UV causado por la presencia del semiconductor. Dado que ni el NO_3^- [29] ni ClO_4^- [30] pueden ser reducidos fotocatalíticamente en ausencia de un eficiente atrapador de huecos, el pequeño pero evidente mayor rendimiento observado para QN (en comparación con QP) puede ser atribuido a una captura más eficiente de los $h_{VB}^{+}/HO^{\bullet}$ por el NO_3^- que por ClO_4^-, como se puede esperar de los respectivos valores de los potenciales de oxidación ($E^0(ClO_4^{\bullet}/ClO_4^-)$ = 2,8 V [31]). Las diferencias entre QP y GP serán discutidas en profundidad más adelante.

El caso de QAN es interesante porque permite analizar de manera simultánea el efecto de la presencia de acetato y nitrato en el sistema. El valor más alto de la constante de velocidad para QAN (Tabla 3.3) refleja una mayor transformación fotocatalítica en los primeros minutos de la reacción, probablemente debido a una captura más eficiente de los h_{VB}^{+} o $HO^{\bullet}$ por el acetato, como también se observó en el Capítulo 2 ($E^0(^{\bullet}CH_2CO_2H, H^+/CH_3CO_2H)$ = 1,8 V, $E^0(^{\bullet}CH_2CO_2, H^+/CH_3CO_2^-)$ = 2,4 V [32], ecuaciones (2.5) y (2.6)), en comparación con el NO_3^- y ClO_4^-.

$$CH_3COOH + h_{BV}^{+}(HO^{\bullet}) \rightarrow {}^{\bullet}CH_2COOH + H^+ (H_2O) \quad (2.5)$$

$$CH_3COO^- + h_{BV}^{+}/HO^{\bullet} \rightarrow CH_3COO^{\bullet} \rightarrow CH_3^{\bullet} + CO_2 \quad (2.6)$$

Como se indicó en el Capítulo 1, una vez que se forman los radicales orgánicos por reacción de los compuestos orgánicos con los $h_{BV}^{+}(HO^{\bullet})$ (ecuaciones (1.16) y (1.17)), estos radicales podrían oxidar a las especies de uranio reducido ($E^0(CH_3^{\bullet}, H^+/CH_4)$ = 1,72 V [33]; $E^0(^{\bullet}CH_2CO_2H, H^+/ CH_3CO_2H)$ = 1,8 V [34], ecuación (3.9)), o reaccionar a través de rutas no reductoras como la auto-recombinación o la reacción entre $CH_3^{\bullet}$ y $^{\bullet}CH_2CO_2H$, y otros mecanismos menos importantes, sin reducción neta de U(VI) [13].

$$U(V)/U(IV) + CH_3^{\bullet}/^{\bullet}CH_2COOH + H^+ \rightarrow U(VI)/U(V) + CH_4/CH_3COOH \qquad (3.9)$$

La ecuación (3.9) explica la detención de la reacción después de la rápida descomposición inicial de U(VI) en condiciones QAN, sumado también a la formación de complejos solubles de U(IV)-acetato, y reoxidación de U(IV) a U(VI) cuando la muestra entra en contacto con el oxígeno durante la filtración [35].

El mayor rendimiento durante la reacción fotocatalítica en ausencia de donor, en condiciones QAN, se debería entonces, al efecto positivo de las pequeñas cantidades de acetato presentes en la suspensión, que actuaría como donor de electrones en ausencia de 2-PrOH (Figura 3.4 (a)). Lo mismo pudo verse en la reacción en condiciones QAN en ausencia de TiO_2, donde la remoción de U(VI) fue mayor en comparación con las otras condiciones (Figura 3.4 (b)), esto fue explicado en el Capítulo 2 y en la ref. [13] al igual que para la condición QA, donde se observó el 16 % de transformación en las mismas condiciones. Esto concuerda con Amadelli y col. [1], en su trabajo sobre fotodeposición de óxidos de uranio mediante FH, donde observaron una alta reactividad de los huecos con el acetato, incluso mayor a la correspondiente para el 2-PrOH, y sugieren que su presencia evita la recombinación del par h^+/e^- y permite que los e_{BC}^- reaccionen con el uranilo, permitiendo su reducción y precipitación..

Experimentos en presencia de 2-PrOH

Como se mencionó en el Capítulo 1, sección 1.2, la reacción fotocatalítica puede ser mejorada considerablemente por la adición de agentes orgánicos reductores como alcoholes o ácidos carboxílicos con un efecto sinérgico neto, como se ha observado para todas las condiciones evaluadas (Figuras 3.4 (a) y 3.5 (a)). En primer lugar, disminuyen la probabilidad de recombinación de los electrones y huecos, permitiendo así que estas especies reaccionen con los compuestos presentes en la suspensión y, adicionalmente, producen poderosos agentes reductores que podrían contribuir a la reducción del U(VI) y otras formas

de U. En este caso, el 2-PrOH origina el radical $(CH_3)_2{}^{\bullet}COH$ (ecuación (1.16)), con un potencial muy reductor (entre -1,8 a -1,39 V vs. NHE [26],), que podría reducir sucesivamente UO_2^{2+} a UO_2^{+} [36,37], U(V) a U(IV) y por último U(IV) a U(III) [37] (ecuación (3.10) y Figura 3.17). Como hemos visto, este radical también se produce durante la transformación fotoquímica homogénea (Capítulo, sección 1.2.2.).

$$(CH_3)_2CHOH + h_{vb}^{+}\ (HO^{\bullet}) \rightarrow (CH_3)_2{}^{\bullet}COH + H^{+}\ (H_2O) \qquad (1.16)$$

$$(CH_3)_2{}^{\bullet}CHOH + U(VI)/U(V)/U(IV) \rightarrow (CH_3)_2CO + H^{+} + U(V)/U(IV)/U(III) \qquad (3.10)$$

Como se observó en la sección 3.4.1.1, Figuras 3.3 y 3.8, en presencia de 2-PrOH y TiO_2 y ausencia de luz , no ocurrió reacción en ninguno de los sistemas, demostrando que ni la adsorción de U(VI) sobre TiO_2 a pH ácido ni la reacción térmica entre 2-PrOH y U(VI) en estas condiciones son procesos relevantes, en concordancia con lo observado en otros trabajos [1,2,13].

Los rendimientos en presencia de 2-PrOH tanto en el SI como en el SII fueron buenos (Figuras 3.3 y 3.5), siendo más eficientes y rápidas las reacciones en el último reactor, como muestran claramenete los porcentajes de remoción y las velocidades de *k,* los cuales son 10 veces más altos con 2-PrOH 1 M comparados con los valores e ausencia del alcohol (Tablas 3.1 y 3.2). Además del aumento en la cantidad de U(VI) reducido durante la reacción, dado por el valor *A*, se observa también que el alcohol promueve la remoción debido a la formación de un precipitado sobre el TiO_2.

Dado que la fracción eliminada de uranio durante la reacción con este sistema de irradiación fue muy similar en presencia de las distintas concentraciones de 2-PrOH, esto indicaría que la velocidad de reacción del sistema no estaría limitada por la concentración de 2-PrOH, sino posiblemente por el sistema en sí mismo, es decir por el diseño del reactor, el número de fotones incidiendo en la suspensión, etc. El bajo rendimiento de este sistema se observa también en los largos tiempos de reacción involucrados (300 min) y en las altas fracciones de uranilo que quedarían sin remover aun permitiendo que la reacción continúe mayores períodos de tiempo, dado por los valores de *A* (Figura 3.3 y Tabla 3.1). En el SII, la remoción es mucho mayor y los resultados mostraron también mayor reproducibilidad, por lo que éste resultó el sistema más eficaz. Esto puede explicarse por un mayor número de fotones incidentes en la suspensión, dada la mayor intensidad lumínica de la lámpara empleada en ese caso y al diseño del reactor, en el cual es posible controlar más eficientemente la atmósfera de trabajo, manteniendo las condiciones anóxicas durante todo el experimento (SI: Figuras 3.1 y 3.2 y SII: Figuras 2.1 y 2.3, sección 2.3.3). En presencia de O_2 y 2-PrOH, tanto en el SI como

en el SII (condición QAN, Figuras 3.3 y 3.8), se observa una inhibición en la remoción de U(VI). Esto indicaría que la reacción fotocatalítica estaría inhibida en presencia de O_2, ya que se competiría con el U(VI) por los e^- generados durante la irradiación. Sin embargo, el mayor problema sería la rápida reoxidación del uranio reducido en presencia de aire (ecuaciones (1.24) y (1.25)), que detiene la reducción y evita la deposición del metal.

Debemos resaltar, además, que si bien el empleo del fotorreactor de vidrio podría haber provocado un cambio en el mecanismo de eliminación de uranilo en comparación con el fotorreactor de cuarzo, con los experimentos realizados hasta aquí no tenemos evidencia de que esto ocurra, y consideraremos que los mecanismos con las longitudes de onda incidentes han sido los mismos.

Al comparar las Figuras 3.5 (b), y 3.7 se puede apreciar que la eliminación de U(VI) para los sistemas fotocatalíticos QP y GP con 1 M 2-PrOH es mucho mayor que en el sistema homogéneo. Esto puede ser explicado por las mismas razones dadas para los sistemas en ausencia de 2-PrOH. Como se mencionó en el Capítulo 2 y en la Tabla 3.2 para la condición QP en ausencia de TiO_2, el residuo sólido es de color amarillo, indicando la presencia en el óxido de una especie de uranio más oxidada [38], generalmente más soluble. En contraste, en la misma reacción en presencia del fotocatalizador, se obtuvo un sólido de color gris oscuro, que correspondería a un óxido con mayor proporción de U(IV) por lo tanto menos soluble y más estable, lo cual es una ventaja adicional de los sistemas fotocatalíticos respecto de los fotoquímicos homogéneos. A mayor concentración de 2-PrOH (10 M, Figura 3.7), la velocidad de reacción (k) para los sistemas con perclorato mejora; sin embargo, el valor de A es casi independiente de la concentración de 2-PrOH (Tabla 3.3).

Para el sistema homogéneo, el menor rendimiento observado con el fotorreactor de vidrio (G) fue explicado (Capítulo 2 y ref. [13]) por la menor cantidad de fotones que llegan a la solución, la menor energía de radiación transmitida por el vidrio y la menor absorción del U(VI). Sin embargo, en el sistema fotocatalítico, la diferencia en la eficiencia entre los sistemas QP y GP es mucho menor que en ausencia de TiO_2, como puede verse en la Figura 3.7 (comparar con Figura 3.5 (b) y en los valores de k (30% inferior para GP, sin y con 1 M de 2-PrOH). En presencia de TiO_2, a $\lambda \leq 365$ nm, el fotocatalizador es la principal especie que absorbe luz [39], y, en contraposición con el sistema homogéneo, la cantidad de luz absorbida es independiente del grado de conversión de U(VI). Por otra parte, la absorbancia total de U(VI) en el sistema de cuarzo es mucho más alta que cuando se utiliza vidrio [13]; estos dos hechos explican el mayor aumento en la tasa de eliminación del sistema fotocatalítico G. En presencia de 10 M 2-PrOH, el valor de la constante cinética es aproximadamente 50% más

alto para QP que para GP; este aumento en la velocidad de reacción con el aumento en la intensidad lumínica y una mayor concentración de donor fue previamente reportada para la fotocatálisis de fenol [40].

En cuanto a QN, este es el único sistema en el que las eficiencias en presencia y en ausencia de TiO_2 son similares (Figuras 3.5 (a) y (b)). En el sistema homogéneo (Capítulo 2 y ref. [13]), la mayor conversión y velocidad de reacción de QN con 2-PrOH en comparación con las otras condiciones estudiadas fueron explicadas por un importante efecto fotoquímico del NO_3^-, debido a su reducción por $(CH_3)_2{}^{\bullet}COH$ (ecuación (2.7)), que produce NO_3^{2-}, especie capaz de reducir U(VI) hasta U(III). Sin embargo, casi no hay diferencias en los parámetros cinéticos obtenidos en los sistemas fotocatalíticos para QN y QP (Tabla 3.3). Esto sólo se puede explicar teniendo en cuenta que $(CH_3)_2{}^{\bullet}COH$ reacciona más rápido a través de la inyección de e_{CB}^- (ecuación (1.17) [41], ver también Figura 3.17) que con NO_3^-. Por lo tanto, la reacción del uranio con e_{BC}^- (ecuación (3.6)) es la principal responsable del proceso reductivo y explica las eficiencias similares cuando están presentes NO_3^- o ClO_4^-. El hecho de que la reducción U(VI)/U(V) está mediada por los electrones de la banda de conducción y no por la reacción con los radicales orgánicos es una característica distintiva del sistema.

$$NO_3^- + (CH_3)_2{}^{\bullet}COH \rightarrow NO_3^{2-} + (CH_3)_2CO + H^+ \qquad k = 28\ M^{-1}\ s^{-1}\ [42] \quad (2.7)$$

$$(CH_3)_2{}^{\bullet}COH \rightarrow (CH_3)_2CO + e_{CB}^- + H^+ \quad (1.17)$$

Como se mencionó anteriormente, la eliminación y/o recuperación de uranio de aguas implica la reducción a U(IV) y su precipitación. En trabajos previos, se ha sugerido que el U(V) es un intermediario en las reacciones fotocatalíticas [43,44]. Como se ha comentado, al final de la reacción fotoquímica homogénea pudieron detectarse espectroscópicamente especies de U(V), estables a pH 3, como se observa en la Figura 2.13 y Figura 3.6. Sin embargo, no pudo detectarse U(V) en el espectro de la solución al final de la FH (Figura 3.6), lo cual puede atribuirse a una rápida reducción fotocatalítica de U(V) a U(IV) en presencia de TiO_2. En cuanto al U(IV), su estabilidad depende de las condiciones reductoras del medio, debido a que pueden ser fácilmente reoxidado por O_2 u otro oxidante que pueda estar presente [45], y esto explica los distintos resultados observados. Por otra parte, el hecho de que la reacción (1.17) sea mucho más rápida que la reacción (3.10), explica también por qué nunca pudo observarse U(III) en estas condiciones.

Volviendo al sistema fotocatalítico QAN, la evolución de la reacción es inicialmente similar a las condiciones QP y QN (valores de *k* similares, Tabla 3.3); sin embargo, el menor valor de *A* puede estar relacionado con la formación de especies solubles de U(IV)-acetato. En

el sistema homogéneo QAN (Figura 2.11 y 3.5 (b)), la mayor eliminación de U(VI) (≈90%) se registró a los 30 minutos, coincidiendo con el agotamiento total del nitrato (Figura 2.17). Luego de esta importante disminución en la concentración de U(VI), ocurre la redisolución del U^{4+} por el acetato presente en la solución y luego una reoxidación a U(VI) por el O_2, tal como se describió anteriormente para el sistema en ausencia de 2-PrOH (discusión de los experimentos en ausencia de donor) (Tabla 3.2),.

Amadelli y col. [1] observaron, en el sistema fotocatalítico del uranilo, una mayor reactividad en presencia de acetato que de 2-PrOH. Esto puede explicarse por la mayor adsorción del U(VI) sobre la superficie del TiO_2 al pH de trabajo utilizado por los autores debido a la presencia del acetato. Como se ha indicado antes, a pH 3, la adsorción del U(VI) sobre la superficie del fotocatalizador no es significativa, por lo que se puede descartar el efecto positivo de la presencia de acetato en el sistema fotocatalítico aquí estudiado.

El efecto de la presencia de diferentes concentraciones de 2-PrOH en la suspensión (Figura 3.8) para el caso QAN se explica por las mismas razones dadas para QP y GP. Dado que la remoción final observada es similar para todas las concentraciones de alcohol, la mayor intensidad del color de los depósitos con las concentraciones más altas de alcohol se atribuiría a un predominio de las formas reducidas de uranio que a una mayor cantidad de óxidos depositados sobre el TiO_2.

Experimentos con mayor concentración de uranio (VI) inicial

Los experimentos realizados con mayor concentración inicial de uranio (QAN, 1,25 mM) en presencia de 2-PrOH mostraron altas eficiencias de remoción alcanzándose valores de U(VI) en solución cercanos a cero (Figura 3.12). Sin embargo, en esas condiciones experimentales, la transformación fotoquímica produjo también una elevada eliminación de U(VI). Esto puede explicarse por una mayor absorción de luz cuando se incrementa la concentración inicial de uranilo. Si comparamos los resultados del análisis cinético de las Figuras 3.12 y 3.16 (Tabla 3.4), podemos observar que, en condiciones GP, tanto en la transformación fotoquímica homogénea como en la FH, se registran valores de *k* mayores que en condiciones QAN, aun incluso cuando el flujo fotónico fue menor (debido al uso del fotorreactor de vidrio), indicando que la presencia de acetato interferiría con la remoción, como fue explicado anteriormente.

Otro punto a discutir, respecto de los ajustes, es que las constantes cinéticas de primer orden, obtenidas a partir de los decaimientos monoexponenciales para las dos concentraciones de uranio estudiadas en ausencia de donor, varían, siendo los valores de *k* 0,068 min^{-1} y 0,022

min^{-1} para 0,25 mM y 1,25 mM de U(VI) inicial, respectivamente (Tablas 3.3 y 3.4). Este comportamiento, frecuentemente observado en las reacciones fotocatalíticas [46], estaría indicando que, en realidad, no se trata de cinéticas de primer orden, sino de un pseudo-primer orden, y revela la ocurrencia de un mecanismo más complejo. Este comportamiento podría explicarse por la adsorción del U(IV) sobre la superficie del fotocatalizador y/o por la cantidad limitada de e^- que esta dada por la cantidad de TiO_2 en la suspensión.

En cuanto a la similitud en los rendimientos en condiciones GP entre la FH y la transformación fotoquímica (Figura 3.16), debe decirse que este último proceso es inicialmente más lento, por lo que, podría decirse que la FH resulta más eficiente al comienzo de la reacción: hacia el final no hay diferencias significativas entre ambos sistemas en cuanto a porcentaje de eliminación de uranilo. Esto también puede ser discutido a partir de los parámetros cinéticos, donde se observa que si bien no hay diferencias en la fracción removida de uranio, la hay en cuanto a la velocidad de reacción (Tabla 3.4), siendo *k* mayor para la FH. Entonces, a pesar de que los rendimientos observados en las Figuras 3.12 y 3.16 son similares para la FH y transformación fotoquímica, la FH presenta algunas ventajas frente al otro proceso, como ya se mencionó anteriormente con menores concentraciones de uranio.

Con ambos reactores (Q y G), los resultados mostraron que el U(VI) se reduce a U(IV) y precipita sobre el fotocatalizador en forma de óxidos de uranio de color gris de variada intensidad de color según el sistema empleado y el porcentaje de transformación alcanzado al final de la reacción (ejemplo Figura 3.14). En algunos casos fue posible confirmar la precipitación reductiva del uranio a través del análisis de los depósitos. Con la concentración de U(VI) más baja, fue posible confirmar la presencia de U(IV) en los depósitos por XPS; sin embargo, cuando se realizaron los experimentos a partir de una concentración inicial mayor de uranilo fue posible por DRX comprobar las formación de distintos óxidos de uranio como resultado de la reducción y precipitación durante la reacción (Figuras 3.13 y 3.15), El tipo de óxido formado depende de la eficiencia de la reacción y del tiempo de contacto con el O_2 del aire y su estado de oxidación al momento de ser analizada la muestra. En el mejor de los casos (Figura 3.15), se obtuvo un óxido con mayor proporción de U(IV) (U_2O_5, O/U = 2,5 [17]) que el propuesto por Amadelli y col. [1] y Chen y col. [3] quienes sugieren la formación de un óxido mixto de estequiometría cercana a U_3O_8 (O/U = 2,67 [17]), donde la relación indicaría que el uranio se encuentra, en ese óxido, en un estado mayor de oxidación.

3.6. Conclusiones

La fotocatálisis heterogénea con TiO_2 bajo irradiación UV en presencia de 2-PrOH a pH ácido bajo atmósfera de N_2, es un proceso eficiente para reducir la concentración de U(VI) en agua. En ausencia de donores de electrones, tales como 2-PrOH, la eficiencia es baja, pero se obtuvieron altos porcentajes de remoción de U(VI) en presencia del alcohol. .Como era esperado, la transformación de uranilo esmuy baja (pero posible) en presencia de oxígeno, debido a la competencia con el uranio por los e_{BC}^- y a que puede favorecer a la oxidación del uranio reducido.

Los dos sistemas de irradiación evaluados mostraron diferencias significativas. Las reacciones en el *Sistema de irradiación I* fueron más lentas, en comparación con las realizadas en el *Sistema de irradiación II*, requiriendo un tiempo de reacción notablemente mayor para alcanzar porcentajes de remoción similares. La eficiencia de ese sistema fue baja, además de que el volumen de solución tratado fue mucho menor que en el caso del SII. Por otra parte, mostró cierta desventajas operativas, por ejemplo, debido a su diseño y aunque se burbujeo nitrógeno directamente en la celda de reacción durante todo el tiempo que duró el experimento fue difícil mantener las condiciones anóxicas requeridas para los procesos reductivos. En cambio, el *Sistema de irradiación II* se comportó más eficientemente y las concentraciones de oxígeno disuelto en solución fueron cercanas a cero permitiendo valores de remoción más altos en tiempos muy cortos.

La presencia de diferentes contraiones en la suspensión por el uso de distintas sales de uranio para preparar las soluciones de partida afectó el rendimiento de la reacción. A diferencia de lo observado en el sistema fotoquímico (Capítulo 2) se obtuvieron resultados excelentes y similares cuando se partió de nitrato o perclorato de uranilo en presencia de TiO_2. Contrariamente, el acetato juega un papel negativo en la transformación de U(VI) tanto en el sistema fotoquímico como en la reacción fotocatalítica, traduciéndose en un menor rendimiento de remoción.

Dado que se obtuvieron resultados similares partiendo de perclorato o nitrato de uranilo, se propone que el principal mecanismo de reducción de uranio (tanto en ausencia como en presencia de 2-propanol) es a través del ataque de los e_{CB}^-, y que los radicales reductores no estarían directamente involucrados.

No se habían reportado hasta el momento análisis cinéticos en trabajos previos de remoción de uranio por FH, por lo que esto resulta novedoso y de gran valor. El ajuste cinético, aunque no permite predecir mecanismos, nos permite predecir tiempos de reacción adecuados y porcentajes de eliminación. Los datos experimentales se ajustaron con alto grado de fiabilidad a decaimientos de tipo monoexponencial.

Por último, se debe destacar que la fotocatálisis heterogénea presenta numerosas ventajas sobre la transformación fotoquímica.. En la mayoría de los casos estudiados se obtuvieron altas eficiencias de remoción, con excepción del sistema nitrato en presencia de 2-PrOH, donde la remoción fue muy similar en presencia y ausencia de TiO_2. Además, los fotorreactores Q y G pueden ser usados indistintamente observándose resultados similares, lo que indicaría que podría emplearse luz solar. En el mejor de los casos, el uranilo es fotocatalíticamente reducido a U(IV), generándose un precipitado gris oscuro, probablemente una mezcla de UO_2 y U_3O8. El uranio depositado sobre la superficie del TiO_2, puede ser fácilmente extraído del sistema, ofreciendo una manera de concentrar uranio a partir de soluciones diluidas. Con el aumento de la concentración del 2-PrOH, se observó un depósito de color gris más oscuro, atribuido a la predominancia de formas de uranio reducido sobre la superficie del catalizador. Dado que las especies de uranio (IV) son menos solubles, su formación representa una ventaja adicional del sistema fotocatalítico debido a que se favorece la estabilización del depósito.

Se concluye finalmente que la fotocatálisis heterogénea bajo estas condiciones experimentales podría ser un método no sólo útil y eficiente para la remoción del uranio (VI) de solución acuosa sino también una forma sencilla de recuperar y concentrar uranio.

3.7. Bibliografía

[1] R. Amadelli, A. Maldotti, S. Sostero y V. Carassiti, Photodeposition of uranium oxides onto TiO_2 from aqueous uranyl solutions, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 87 (1991) 3267–3273.

[2] C. Cerrillos y D.F. Ollis. Photocatalytic reduction and removal of uranium from a uranium-EDTA solution. J. Adv. Oxid. Technol. 3 (2) (1998) 167-173.

[3] J. Chen, D.F. Ollis, W.H. Rulkens y H. Bruning, Photocatalyzed deposition and concentration of soluble uranium(VI) from TiO_2 suspensions. Colloids and Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects. 151 (1999) 339-349.

[4] C.J. Evans, G.P. Nicholson, D.A. Faith, M.J. Kan, Photochemical removal of uranium from a phosphate waste solution. Green Chem. 6 (2004) 196–197.

[5] C. Boxall, G. Le Gurun, R.J. Taylor, S. Xiao, The Applications of Photocatalytic Waste Minimisation in Nuclear Fuel Processing, P. Boule, D.W. Bahnemann, P.K.J. Robertson

(Eds.), Vol. 2, Part M, 2005, Environmental Photochemistry Part II. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2005, pp. 451–481.

[6] M. Bonato, G.C. Allen y T.B. Scott. Reduction of U(VI) to U(IV) on the surface of TiO_2 anatase nanotubes. Micro & Nano Letters. 3 (2) (2008) 57–61.

[7] E. Selli, V. Eliet, M.R. Spini, G. Bidoglio, Effects of humic acids on the photoinduced reduction of U(VI) in the presence of semiconducting TiO_2 partcles. Environ. Sci. Technol. 34 (2000) 3742–3748.

[8] V. Eliet y G. Bidoglio, Kinetics of the Laser Induced Photoreduction of U(VI) in aqueous suspensions of TiO_2 particles. Environ. Sci. Technol. 32 (1998) 3155-3161.

[9] A.D. Eaton, L.S. Clesceri, A. E. Greenberg (Ed.). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, (1995) 4–87.

[10] C.G. Hatchard, C.A. Parker, A new sensitive chemical actinometer. II. Potassium ferrioxalate as a standard chemical actinometer. Proc. Roy. Soc. A. 235 (1956) 518–536.

[11] T.M. Florence y Y. Farrar. Spectrophotometric determination of uranium with 4-(2-pyridylazo)resorcinol. Anal. Chem. 35 (1963) 1613–1616.

[12] C. Wagner, W. Riggs, L. Davis, J.F. Moulder, Handbook of XPS (1978).

[13] V.N. Salomone, J.M. Meichtry, G. Schinelli, A.G. Leyva and M.I. Litter. Photochemical reduction of U(VI) in aqueous solution in the presence of 2-propanol. J. Photochem Photobiol A Chem. submitted.

[14] J.T. Bell, R.E. Biggers, Absorption Spectrum of the Uranyl Ion in Perchlorate Media. III. Resolution of the Ultraviolet Band Structure; Some Conclusions Concerning the Excited State of UO_2^{2+}. J. Mol. Spectrosc. 25 (1968) 312–329.

[15] H. D. Burrows, T. J. Kemp, The Photochemistry of the Uranyl Ion. Chem. Soc. Rev. 3 (1974) 139–165.

[16] R. Steudtner, T. Arnold, K. Großmann, G. Geipel, V. Brendler, Luminescence spectrum of uranyl(V) in 2-propanol perchlorate solution. Inorg. Chem. Comm. 9 (2006) 939–941.

[17] G.C. Allen, J.A. Crofts y A.J. Griffiths, Infrared spectroscopy of the uranium/oxygen system, J. Nucl. Mater. 62 (1976) 273–281.

[18] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi y D. W. Bahnemann. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. Chem. Rev. 95 (1995) 69–96.

[19] C.D. Wagner, L.E. Davis, M.V. Zeller, J.A. Taylor, R.H. Raymond y L.H. Gale. Empirical atomic sensitivity factors for quantitative analysis by electron spectroscopy for chemical analysis. Surf. Interface Anal. 3 (5) 211-225.

[20] S.D. Senanayake, G.I.N. Waterhouse, A.S.Y. Chan, T.E. Madey, D.R. Mullins y H.

Idriss. The reactions of water vapor on the surfaces of stoichiometric and reduced uranium dioxide: A high resolution XPS study. Catalysis Today. 120 (2007) 151-157.

[21] G.C. Allen, P.M. Tucker y J.W. Tyler. Oxidation of uranium dioxide at 298 K studied by using X-ray photoelectron spectroscopy. J. Phys. Chem. 86 (1982) 224-228.

[22] A. Jablonski y C.J. Powell. Surf. Science Reports. 47 (2002) 33.

[23] J.J. Yeh, I. Lindau, Atomic Subshell Photoionization Cross Sections and asymmetry parameters. Atomic Data and Nuclear Data Tables 32 (1985) 1–155.

[24] L. Martinot y J. Fuger, The actinides, in: Standard potentials in aqueous solution (Bard, A.J., Parsons, R., Jordan, J., eds.), New York: Marcel Dekker (1985) 631–674.

[25] S.T. Martin, H. Herrmann, M. R. Hoffmann, Time resolved microwave conductivity. Part 2. Quantum-sized TiO_2 and the effect of adsorbates and light intensity on charge carrier dynamics. J. Chem. Soc. Faraday Trans. 90 (1994) 3323-3330.

[26] P.J. Wardman, Reduction potentials of one-electron couples involving free radicals in aqueous solution. Phys. Chem. Ref. Data 18 (1989) 1637–1755.

[27] R.A. Alberty, Thermodynamics of Biochemical Reactions, John Wiley & Sons, Inc. Hoboken, New Jersey, USA, (ed.), 2003 pp. 160.

[28] P.-Y. Jiang, Y. Katsumura, J. K. Ishigure, Y. Yoshida, Reduction Potential of the Nitrate Radical in Aqueous Solution, Inorg. Chem. 31 (1992) 5135–5136.

[29] K. Doudrick, O. Monzón, A. Mangonon, K. Hristovski, P. Westerhoff, Nitrate Reduction in Water Using Commercial Titanium Dioxide Photocatalysts (P25, P90, and Hombikat UV100). J. Environ. Eng. 138 (2012) 852–861.

[30] L. Ye, S. Wang, H. You, J. Yao, X. Kang, Photocatalytic reduction of perchlorate in aqueous solutions in UV/Cu–TiO_2/SiO_2 system. Chem. Eng. J. 226 (2013) 434–443.

[31] Q. Mi, A. Zhanaidarova, B. S. Brunschwig, H. B. Gray, N. S. Lewis, A quantitative assessment of the competition between water and anion oxidation at WO_3 photoanodes in acidic aqueous electrolytes, Energy Environ. Sci. 5 (2012) 5694–5700.

[32] D. Yu, A. Rauk, D.A. Armstrong, Radicals and ions of formic and acetic acids: an ab initio study of the structures and gas and solution phase thermochemistry. J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2 (1994) 2207–2215.

[33] D.J. Schiffrin, Application of the photo-electrochemical effect to the study of the electrochemical properties of radical: $CO_2^{-\bullet}$ and $^{\bullet}CH_3$. Faraday Discuss. Chem. Soc. 56 (1973) 75–95.

[34] D. Yu, A. Rauk, D.A. Armstrong, Radicals and ions of formic and acetic acids: an ab initio study of the structures and gas and solution phase thermochemistry. J. Chem. Soc.,

Perkin Trans. 2 (1994) 2207–2215.

[35] R.C. Paul, J.S. Ghetra, M.S. Bains, H.R. Hoekstra. Uranium(IV) Acetate, in Inorganic Syntheses, Vol. 9, S. Y. Tyree (Ed.), John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2007, pp. 41–43.

[36] A. Satô, S. Suzuki, Studies of the Behaviour of Trivalent Uranium in an Aqueous Solution. II. Absorption Spectra and Ion Exchange Behaviour in Various Acid Solutions. Bull. Chem. Soc. Japan 41 (1968) 2650–2656.

[37] A.J. Elliot, S. Padamshi, J. Pika, Free-radical redox reactions of uranium ions in sulphuric acid solutions. Can. J. Chem. 64 (1986) 314–320.

[38] M. Amme, B. Renker, B. Schmid, M.P. Feth, H. Bertagnolli, W. Döbelin, Raman microspectrometric identification of corrosion products formed on UO_2 nuclear fuel during leaching experiments. J. Nucl. Mater. 306 (2002) 202–212.

[39] M.I. Cabrera, O.M. Alfano, A.E. Cassano, Absorption and Scattering Coefficients of Titanium Dioxide Particulate Suspensions in Water. J. Phys. Chem. 100 (1996) 20043–20050.

[40] A.V. Emeline, V.K. Ryabchuk, N. Serpone, Dogmas and Misconceptions in Heterogeneous Photocatalysis. Some Enlightened Reflections. J. Phys. Chem. B 109 (2005) 18515–18521.

[41] J. M. Warman, M. P. de Haas, P. Pichat, N. Serpone, Effect of Isopropyl Alcohol on the Surface Localization and Recombionation of Conduction-Band Electrons in Degussa P25 TiO_2. A Pulse-Radiolysis Time-Resolved Microwave Conductivity Study. J. Phys. Chem. 95 (1991) 8858–-8861.

[42] A. Henglein, Colloidal silver catalyzed multielectron-transfer processes in aqueous solution, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 84 (1980) 253–259.

[43] A. Ekstrom. Kinetics and Mechanism of the Disproportionation of Uranium(V). Inorg. Chem. 13 (1974) 2237–2241.

[44] K.R. Weisbrod, A.R. Schkke, A.N. Morgan, G.M. Purdy, H.E. Martinez y T.O. Nelson, Transpassive Electrodissolution of Depleted Uranium in Alkaline Electrolytes, LA-13416-MS UC-711 and UC-732, March 1998, Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, New México.

[45] L.J. Heidt y K.A. Moon, Evidence for Pentavalent Uranium as an Intermediate in the Reaction in Water between Photoactivated Uranyl Ions and Sucrose and Closely Related Substances, and Quantum Yields for these Reactions. J. Am. Chem. Soc. 75 (1953) 5803–5809.

[46] M.A. Ferguson, M.R. Hoffmann, J.G. Hering, TiO_2-photocatalyzed As(III) oxidation in aqueous suspensions: reaction kinetics and effects of adsorption. Environ. Sci. Technol. 39 (2005) 1880–1886.

Capítulo 4

Tratamiento de U (VI) por Fotocatálisis Heterogénea bajo irradiación UV y UV-Visible en presencia de ácido fórmico

4.1. Resumen

Se evaluó la eficiencia de la fotocatálisis heterogénea con TiO_2 bajo luz UV y UV-Visible (FH) en la remoción del ión uranilo (UO_2^{2+}) (0,25 mM, pH 3) tanto en ausencia como en presencia de distintas concentraciones de ácido fórmico (AF) (0,00025 – 1 M). Se analizó, también, el efecto del contraión de la sal de uranio y de otros aniones presentes en el medio de reacción (perclorato y nitrato-acetato) y de la longitud de onda de irradiación utilizando dos sistemas de irradiación, *Sistema de Irradiación I* (SI) y *Sistema de irradiación II* (SII) provisto con fotorreactor de cuarzo o vidrio (ya descripto en el Capítulo 2).

La transformación de U(VI) en ausencia de AF fue baja, alcanzando sólo el 43% en 120 min para el mejor sisitema evaluado (perclorato, fotorreactor de cuarzo). Se obtuvieron, inicialmente, altas eficiencias de remoción para todas las concentraciones de AF testeadas. La mayor eficiencia (94% de remoción en 120 min) se observó para perclorato de uranilo con 0,001 M de AF. Sin embargo, concentraciones más altas de AF empleadas (0,1 y 1 M), resultaron perjudiciales debido a que favorecen la reoxidación del uranio. Comparados con los experimentos realizados en ausencia de TiO_2, los experimentos fotocatalíticos mostraron un mejor rendimiento. Se realizaron análisis cinéticos. Los datos experimentales se ajustaron, en todos los casos, a decaimientos de tipo monoexponencial.

Para seguir la transformación del U(VI) por espectrofotometria directa, con el objetivo de profundizar el estudio de los mecanismos involucrados en la remoción fotocatalítica de U(VI) en presencia de AF, se realizaron experimentos usando nanopartículas de TiO_2 en presencia de AF 1 M a pH < 2. En este caso, y debido a que el contacto de la muestra con el O_2 del aire se eliminó completamente, fue posible detectar la generación de U(III) por primera vez en un sistema fotocatalítico.

El mecanismo propuesto sugiere que la reducción de U(VI) a U(III) está mediada por los electrones de la banda de conducción y también, por los radicales formados a partir del AF. Esto difiere de lo planteado para el sistema en presencia de 2-PrOH.

4.2. Introducción

Como se mencionó en capítulos previos (Capítulos 1 y 3), la fotocatálisis heterogénea de los sistemas acuosos de U(VI) ha sido bastante estudiada [1-5]. Sin embargo, el análisis de ciertas variables como la naturaleza del contraión de la sal de uranio empleada, la longitud de onda de irradiación y el tipo de donor de electrones, debe ser profundizado ya que se ha observado que pueden tener gran efecto en la eficiencia de la reacción fotocatalítica. En el Capítulo anterior y ref. [6], se evaluó la eficiencia de la FH en la remoción de U(VI) en presencia de 2-propanol (2-PrOH). Allí se estudió el efecto del contraion de la sal de uranio empleada y del tipo de fotorreactor empleado. Se obtuvieron altos rendimientos de transformación de U(VI) (0,25 mM, pH 3), alcanzando el 100% de remoción cuando se partió de nitrato de uranilo y 1 M de 2-PrOH después de 60 min en el fotorreactor de cuarzo. El rendimiento de la reacción fotocatalítica fue similar cuando la reacción se realizó a partir de perclorato de uranilo; sin embargo, en presencia de acetato, el sistema fue menos eficiente. El rendimiento con el fototrreactor de cuarzo siempre fue mayor al obtenido con el reactor de vidrio. Aunque en algunos casos, el tratamiento fotocatalítico y la reacción fotoquímica homogénea (en ausencia de TiO_2) alcanzaron eficiencias similares, la FH mostró un mejor desempeño, permitiendo una mejor recuperación del uranio precipitado. El mecanismo propuesto, en ese caso, sugiere que la reducción del U(VI) está mediada por los electrones de la banda de conducción y no por los radicales orgánicos formados a partir del ataque de los huecos/$OH^{\bullet}$ al 2-PrOH, una característica distintiva de ese sistema [6].

Este capítulo pretende profundizar la investigación de la FH del sistema de uranilo, investigando la reacción en presencia de AF como donor de electrones, únicamente estudiado por Amadelli y col. en un trabajo muy antiguo [1]. En este caso, adicionalmente a los experimentos con TiO_2 Degussa P25 a pH 3, se realizaron experimentos con soluciones de TiO_2 nanoparticulado transparentes preparadas en el laboratorio a pH ácido (< 2), con el objetivo de ampliar la dilucidación de los mecanismos involucrados en la remoción fotocatalítica de U(VI). También se efectuaron algunos estudios comparativos en ausencia del fotocatalizador.

4.3. Desarrollo experimental

4.3.1. Materiales y reactivos

Las sales de uranio utilizadas para los experimentos de FH con TiO_2 Degussa p-25 fueron las

mismas empleadas en los experimentos fotoquímicos del Capítulo 2 (sección 2.3.1) [7].

Se realizaron también experimentos con nanopartículas de TiO_2. En estos casos, la sal de uranio utilizada fue acetato de uranilo (Fluka) disuelto en una solución de ácido perclórico 0,88%. El TiO_2 nanoparticulado fue sintetizado de acuerdo a la literatura [8]. Brevemente, una solución (A) de 200 mL de agua a pH 1,5 con $HClO_4$ se colocó en un baño de hielo. Se preparó otra solución (B) disolviendo 1 mL de isopropóxido de titanio en 20 mL de 2-propanol (puro). Se agregó muy lentamente la solución B a la solución A bajo agitación continua y baño de hielo. La solución final se dejó agitando en frío entre 2 y 3 días hasta la obtención de una solución translúcida. La concentración de TiO_2 obtenido fue 0,012 M (1 g L^{-1}) y fue estimada mediante cálculos realizados a partir de la cantidad de isopropóxido de titanio empleada en la síntesis.

Todos los reactivos empleados fueron de calidad analítica. El AF y el $HClO_4$ utilizados fueron Carlo Erba y el isopropóxido de titanio fue Aldrich, todos empleados tal como fueron provistos. El agua fue purificada como se mencionó en el Capítulo 2 (sección 2.3.1).

4.3.2. Dispositivo de irradiación

Se emplearon los dos sistemas de irradiación (SI y SII, con fotorreactor de cuarzo o de vidrio) descriptos y utilizados en los Capítulos 2 (SII, sección 2.3.3) y 3 (SI, sección 3.3.2).

El dispositivo de irradiación para los experimentos FH con nanopartículas de TiO_2 consistió en una celda cilíndrica de reacción de 10 mL con paredes de cuarzo que se irradió con una lámpara de xenón de 150 W, libre de ozono (Newport). En algunos experimentos, se colocó un filtro de vidrio, justo antes de la celda, para limitar el rango de longitudes de onda de irradiación a aquellas por encima de 300 nm, aproximadamente. El esquema del dispositivo se observa en la Figura 4.1 y el espectro de emisión de la lámpara en la Figura 4.2, siendo importante destacar que la emisión es continua desde el UV-A hasta el IR. La intensidad de luz o irradiancia (E^0), medida con un radiómetro Spectroline DM-365 XA colocado a 10 cm de la lámpara fue de 3700 $\mu W\ cm^{-2}$.

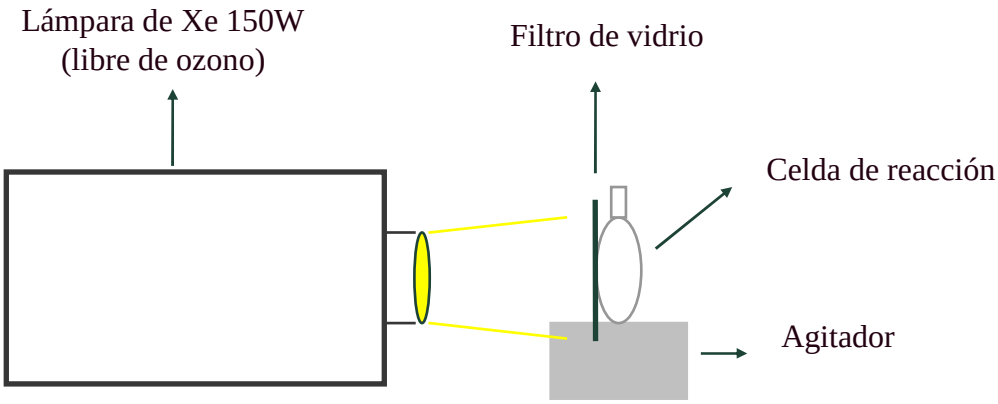


Figura 4.1. Esquema del dispositivo de irradiación utilizado para los experimentos de transformación fotoquímica y fotocatálisis heterogénea con TiO_2 nanoparticulado.

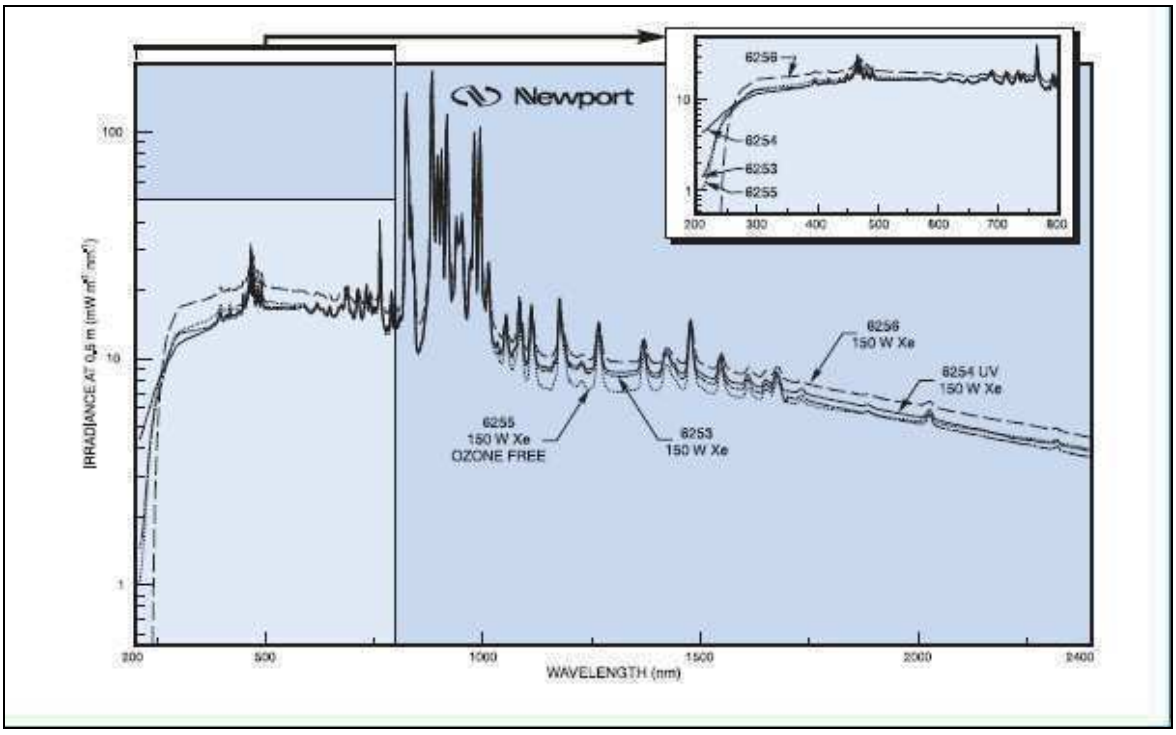


Figura 4.2. Espectro de emisión de la lámpara provisto por el vendedor [9].

4.3.3. Experimentos de irradiación

Para los experimentos de FH con TiO_2 P25, se prepararon diferentes soluciones concentradas de uranio de igual manera que en el Capítulo 2 (sección 2.3.2). A partir de ellas, se prepararon soluciones 0,25 mM (≡ 59 mg U L^{-1}) como se detallo en el Capítulo 3 (3.3.4). Cuando los experimentos se realizaron en presencia de AF, se adicionó a la solución un volumen del ácido puro (99%) correspondiente a la concentración final requerida y luego se ajustó el pH a 3 con una

solución de NaOH concentrada (2 M) como se explicó en el Capítulo 2. El AF fue agregado en diferentes concentraciones (0,00025; 0,001; 0,01; 0,1 y 1 M).

Las condiciones experimentales de irradiación, la preparación de las suspensiones y el tratamiento de las muestras fueron las mismas que las empleadas en el Capítulo 3 (sección 3.3.4).

En los experimentos en los que se obtuvo un depósito sobre la superficie del fotocatalizador, los filtros fueron conservados bajo atmósfera inerte (vacío) para su posterior análisis.

Para los experimentos de FH con TiO_2 nanoparticulado, se prepararon soluciones 1 mM de UO_2^{2+} a partir de la solución concentrada mencionada en la sección 4.3.1. La concentración de nanopartículas de TiO_2 fue 0,010 M. Se realizaron también experimentos de transformación fotoquímica en iguales condiciones pero en ausencia de nanopartículas. El AF fue adicionado siempre en una concentración 1 M. El pH de trabajo, en todos los casos, fue inferior a 2. Las suspensiones fueron burbujeadas directamente con nitrógeno (flujo 0,5 L min^{-1}) antes de comenzar los experimentos de irradiación y luego se selló la celda. El volumen de irradiación fue de 10 mL. Todos los experimentos fueron realizados a temperatura ambiente, sin termostatizar. Antes de encender la lámpara, la suspensión fue cuidadosamente agitada en la oscuridad durante 30 min para alcanzar el equilibrio de adsorción del U(VI) y el AF sobre el TiO_2 y luego se comenzó la irradiación bajo agitación constante. Se tomaron espectros periódicamente durante todo el experimento.

Todos los experimentos fueron realizados al menos por duplicado y los resultados promediados. El error experimental nunca fue mayor al 10%, calculado como la desviación estándar entre las réplicas. No se observaron cambios significativos del pH al final de las reacciones.

4.3.4. Determinaciones analíticas y ajustes cinéticos

La concentración de U(VI) en las soluciones filtradas fue medida a lo largo del tiempo de reacción por la técnica espectrofotométrica PAR [10] a 530 nm, como se mencionó en el capítulo 2 (sección 2.3.5).

La actinometría fue realizada como se mencionó en la sección 2.3.5 del Capítulo 2, empleando, para cada caso, el dispositivo de irradiación correspondiente, y con el mismo volumen de solución actinométrica que en los experimentos.

Los depósitos sólidos formados sobre las partículas de TiO_2 fueron analizados mediante la aplicación de diferentes técnicas. Para la fluorescencia de reflexión total de rayos X (TXRF) se usó un equipo modular, con un generador Seifert de rayos X, y un detector Canberra bajo la supervisión de la Lic. Graciela Custo de la Gerencia Química de CNEA. También se realizaron análisis por DRX bajo la supervisión de la Dra. Gabriela Leyva, como se mencionó en la sección 3.3.5 del Capítulo 3.

Los espectros de las soluciones filtradas antes de irradiar y al final de la reacción fueron registrados como se mencionó en el capítulo 2 (sección 2.3.5).

En los experimentos de transformación fotoquímica y de FH (con nanopartículas de TiO_2) se siguió la evolución de las señales del U(VI) y de otras especies de uranio que se generaron en la suspensión durante la irradiación por espectroscopía UV directa, utilizando un espectrofotómetro UV-vis Hewlett Packard 8453.

Para el ajuste de los resultados experimentales de los perfiles cinéticos se utilizó el programa Origin 7.5 (como se detalló en el Capítulo 3, sección 3.3.5). Los resultados de los perfiles cinéticos pudieron ser ajustados a un decaimiento monoexponencial de acuerdo la ecuación (3.3).

4.4. Resultados

4.4.1. Remoción de U (VI) en solución acuosa por FH con TiO_2 Degussa P-25

4.4.1.1. Experimentos en el Sistema de irradiación I

Se realizaron experimentos de FH partiendo de acetato de uranilo (condición AN, 0,25 mM, pH 3) en presencia de AF. Los resultados se muestran en la Figura 4.3.

No se registró reacción con AF y en ausencia de luz, indicando que la adsorción sobre el catalizador en estas condiciones no es un proceso significativo. Este resultado concuerda con lo reportado en trabajos previos [1.3] y con lo mencionado en el capítulo anterior en presencia de 2-PrOH (sección 3.4.1.1). La falta de adsorción se justifica porque tanto la superficie del TiO_2 como la del ion uranilo están cargadas positivamente a ese pH [1,3]. En las condiciones de estos experimentos no se observó transformación de U(VI) bajo irradiación en presencia de O_2 ni reacción en ausencia de 2-PrOH bajo atmósfera de N_2.

En presencia de distintas concentraciones de AF bajo irradiación y atmósfera de N_2, se observó un notable decaimiento de la concentración de U(VI) en solución, llegando a casi el 80% de remoción en las mejores condiciones ([AF] = 0,01 M). Es importante destacar que, si bien al inicio de la reacción se observan decaimientos similares, el rendimiento a tiempos largos es notablemente menor al incrementar la concentración de AF. Para las tres concentraciones de donor evaluadas la reacción se detienen aproximadamente a los 60 min.

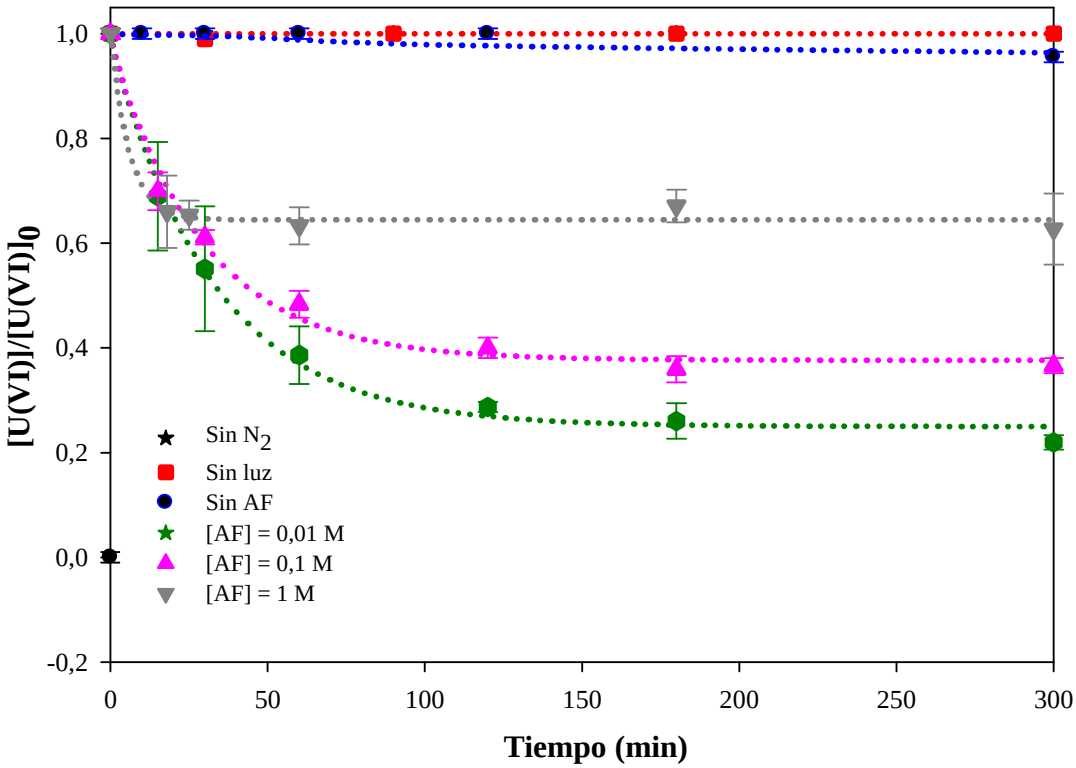


Figura 4.3. Variación temporal de la concentración normalizada de U(VI) en presencia de diferentes concentraciones de AF durante experimentos de FH con TiO_2 (1 g L^{-1}) bajo N_2 usando el SI, provisto con filtro BG 12. Las líneas punteadas corresponden a las curvas obtenidas a partir de los ajustes monoexponenciales. Condiciones: $[U(VI)]_0$ = 0,25 mM (partiendo de acetato de uranilo con ác. nítrico), [AF] = 0,01; 0,1 y 1 M; pH 3, T = 25 ºC, 300 < λ < 500 nm, $q^0_{n,p}/V = 1{,}25 \times 10^{-5}$ einstein L seg^{-1}. En los experimentos en oscuridad y en atmósfera óxica la concentración de AF fue 0,1 M.

Análisis cinéticos

Se realizaron los ajustes cinéticos para los experimentos de la Figura 4.3, con excepción de los que no fueron eficientes, empleando el programa Origin 7.5 (ver sección 3.3.5) y los valores de los parámetros cinéticos calculados se muestran en la Tabla 4.1

El ajuste al decaimiento de tipo monoexponencial fue muy bueno, como lo indican los valores de $R^2 \geq 0{,}98$. Los parámetros cinéticos muestran que, por un lado, la fracción de uranio removida disminuye con el incremento de la concentración de AF y por el otro, que la velocidad de reacción, *k*, es 5 veces mayor para la concentración más alta de AF (1 M) comparada con la obtenida para las otras dos condiciones.

Tabla 4.1. Parámetros cinéticos obtenidos del ajuste de los datos experimentales de la Figura 3.3 con la ecuación (3.3).

[AF] (M)	***A***	***k* (min^{-1})**	***R*^{2}**
0,01	0,74 ± 0,03	0,030 ± 0,002	0,99
0,1	0,61 ± 0,03	0,034 ± 0,002	0,98
1	0,36 ± 0,02	0,17 ± 0,004	0,99

En ninguno de los experimentos realizados en el SI, se observó un cambio apreciable de color en la superficie del catalizador, esto principalmente puede deberse al bajo rendimiento de la reacción en estas condiciones y también.al poco volumen tratado (solo 15 mL), lo que dificulta entonces la acumulación del depósito.

4.4.1.2. Experimentos en el sistema de irradiación II

Se realizaron experimentos de FH en el SII, tanto con el fotorreactor de cuarzo como con el de vidrio, de suspensiones conteniendo uranio (VI) partiendo de perclorato de uranilo (condiciones QP y GP respectivamente) y de acetato de uranilo (condición QAN), en ausencia y en presencia de AF.

La Figura 4.4 muestra los resultados de los experimentos fotocatalíticos para las condiciones QP y GP tanto en ausencia como en presencia de AF (0,001 y 1 M). En ausencia de AF después de 120 min de reacción, se obtuvieron valores de remoción de 45 y 25% para el caso del fotorreactor de cuarzo y de vidrio, respectivamente. Los experimentos con las dos concentraciones de AF (0,001 y 1 M) mostraron que el AF aumenta el rendimiento. El porcentaje de transformación fue notablemente mayor cuando se empleó el fotorreactor de cuarzo.

En presencia de AF 0,001 M, la remoción fue muy buena, alcanzándose al final de la reacción, valores de transformación de uranio (VI) superiores al 90% en ambas condiciones de irradiación (cuarzo y vidrio). Si bien, en este caso, inicialmente la eficiencia del proceso fue mayor con el reactor de cuarzo, hacia el final del tratamiento no se observan diferencias significativas entre ambos fotorreactores, mostrando además, perfiles cinéticos de decaimiento muy similares. Con la concentración más alta de AF (1 M), la remoción fue menor y aquí, el rendimiento fue notablemente mayor utilizando el fotorreactor de cuarzo comparado con los resultados en condiciones GP, debido a que en este ultimo caso, después de una rápida disminución inicial de la concentración de U(VI), aproximadamente a partir de los 5 min, ocurre un importante aumento en la concentración de esta

especie en solución. Los experimentos realizados en ausencia de catalizador (reacción fotoquímica homogénea) con AF 1 M, también mostró una menor remoción.

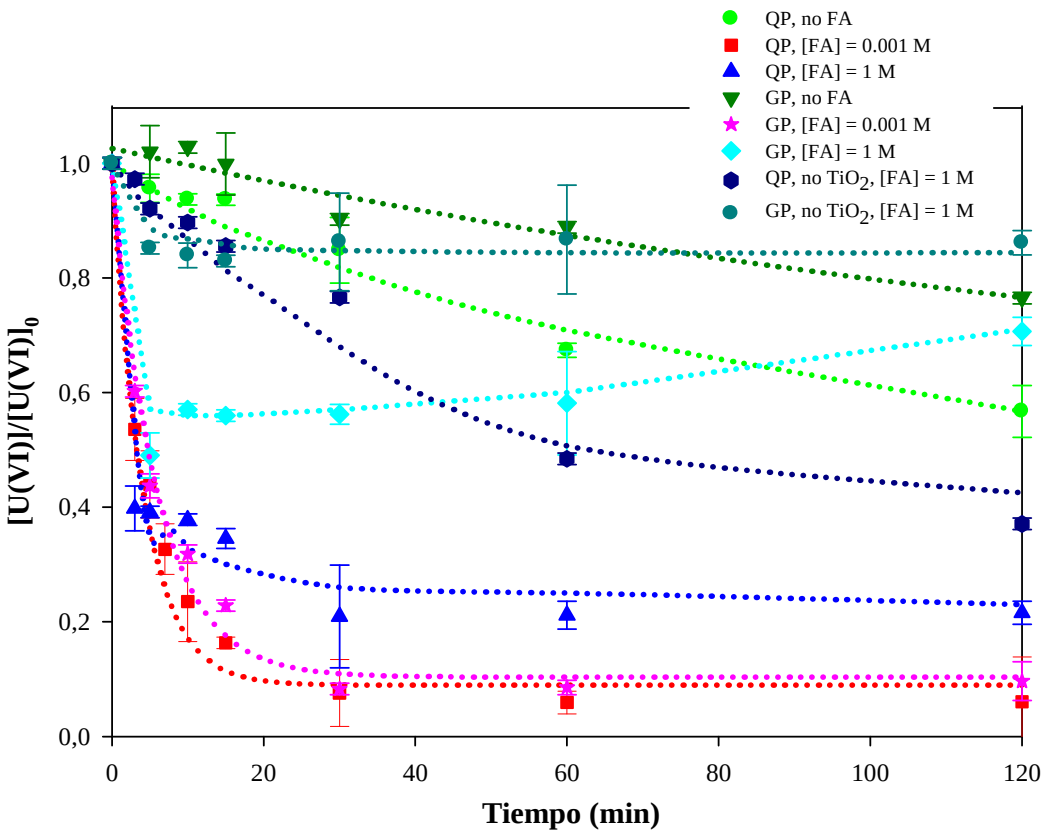


Figura 4.4. Variación temporal de la concentración normalizada de U(VI) durante experimentos de FH con TiO_2 (1 g L^{-1}) bajo N_2 en presencia de diferentes concentraciones de AF usando el SII. Las líneas punteadas corresponden a las curvas obtenidas a partir de los ajustes monoexponenciales Condiciones: QP y GP, $[U(VI)]_0$ = 0,25 mM, [AF] = 0; 0,001 y 1 M, pH 3, N_2 (0,5 L min^{-1}), T = 25 ˚C. Los datos de los experimentos realizados en ausencia de TiO_2 fueron extraídos de la Figura 2.23 del Capítulo 2.

Al final de los experimentos con AF 0,001 M, se observó la formación de un depósito grisáceo sobre la superficie del fotocatatlizador. Sin embargo, el análisis por DRX de los precipitados, no reveló señales de uranio en el depósito, lo cual podría explicarse por la baja concentración presente respecto al TiO_2 y/o a la poca cristalinidad de los depósitos.

Se realizaron experimentos de FH similares pero partiendo de acetato de uranilo disuelta en ácido nítrico (condición QAN, 0,25 mM, pH 3), en diferentes condiciones experimentales y en ausencia y en presencia de distintas concentraciones de AF (0,00025 – 1 M). Esto permitió evaluar simultáneamente, el efecto de la presencia de acetato y nitrato en el sistema. Los resultados se

muestran en la Figura 4.5. Se incluyen en la figura, los decaimientos en ausencia de AF y con AF 0,1 M en ausencia de luz y en atmósfera oxigenada.

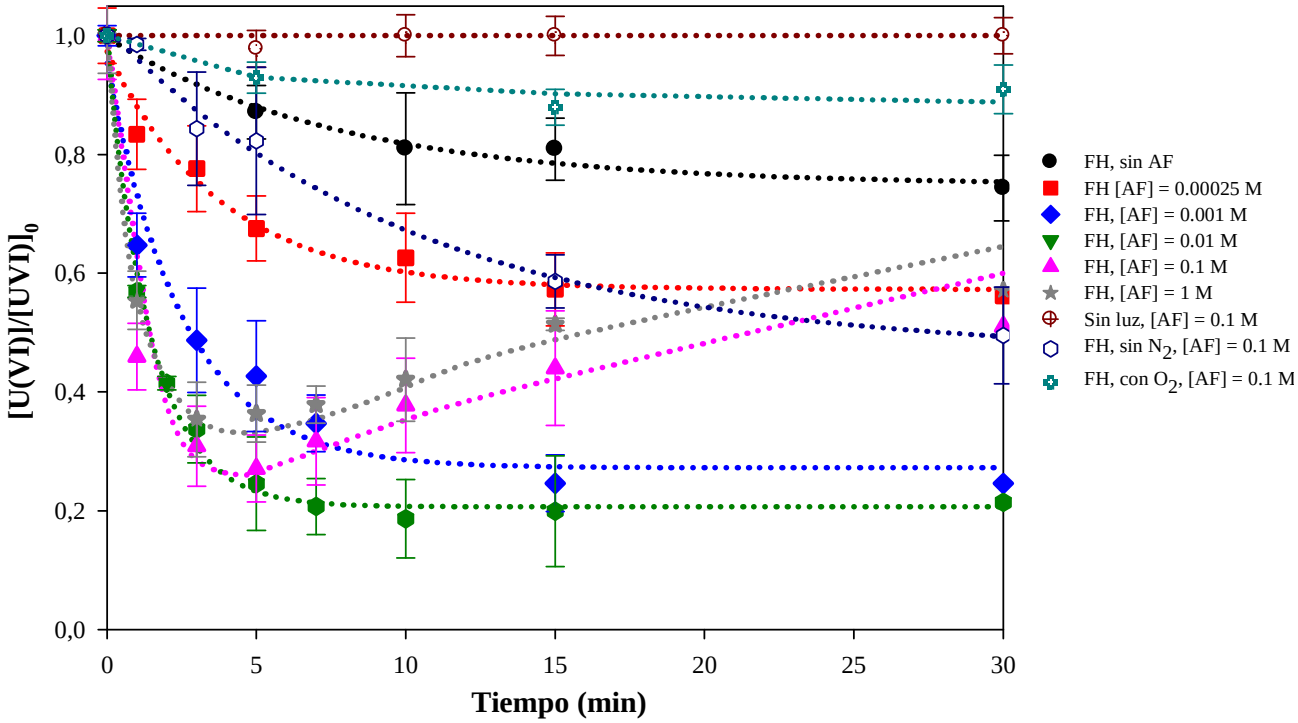


Figura 4.5. Variación temporal de la concentración normalizada de U(VI) en presencia de diferentes concentraciones de AF durante experimentos de FH con TiO_2 (1 g L^{-1}) bajo N_2 (0,5 L min^{-1}) usando el SII con camisa de cuarzo. Las líneas punteadas corresponden a las curvas obtenidas a partir de los ajustes monoexponenciales, con excepción de las curvas con las concentraciones más altas de AF (0,1 y 1 M), donde las líneas estpan sólo para facilitar la visualización de los puntos experimentales. Condiciones: QAN, $[U(VI)]_0$ = 0,25 mM, [AF] = 0; 0,00025; 0,001; 0,01; 0,1 y 1 M, pH 3, N_2 (0,5 L min^{-1}), T = 25 ˚C. En los experimentos realizados en oscuridad, sin N_2 y con burbujeo de O_2, la concentración de AF fue 0,1 M.

Como se observa en la Figura 4.5, después de 30 min de reacción en presencia de TiO_2 y AF, en ausencia de luz y bajo atmósfera de N_2, no se registró ninguna variación importante de la concentración de U(VI), con valores de remoción cercanos al 10%. Estos resultados muestran que, en estas condiciones, la adsorción de U(VI) sobre el catalizador no es un proceso muy significativo. Esto concuerda con datos previamente reportados [1,3], y con los presentados en el capítulo anterior (ver también ref. [6]), debido a que, tanto la superficie del TiO_2 como el ion uranilo están cargados positivamente a pH 3, entonces, en estas condiciones no está favorecida la adsorción.

Cuando se trabajó bajo irradiación, con el reactor abierto al aire y AF 0,1 M, se observó una disminución de la concentración de U(VI) cercana al 50% después de 30 min, con un decaimiento más importante al comienzo de la reacción, seguido de una desaceleración y finalmente la detención del proceso. Sin embargo, cuando se trabajó con una concentración de oxígeno mucho mayor, generada por burbujeo directo de aire en la suspensión, no se registró variación alguna de la concentración de U(VI).

Con distintas concentraciones de AF y bajo atmósfera de N_2, se produjo una considerable y rápida disminución de la concentración de U(VI) en los primeros 7 minutos de reacción, llegando a valores de remoción de entre 60 y 80% en todos los casos. En los experimentos con las menores concentraciones de AF (0 a 0,01 M) después de un rápido decaimiento inicial, la remoción del U(VI) en solución se detiene completamente, sin observarse cambios significativos hasta el final de la reacción (30 min). En los experimentos realizados con mayor concentración de AF (0,1 y 1 M), después de una rápida disminución inicial de la concentración del uranilo, se observa, aproximadamente a partir de los 7 min un importante aumento en la concentración de U(VI), indicando reoxidación y redisolución del uranio reducido durante el proceso fotocatalítico.

Únicamente, en los experimentos con 0,001 y 0,01 M de AF, al filtrar la suspensión al final de la irradiación, se observó la formación de un depósito grisáseo sobre la superficie del TiO_2, evidenciando la presencia de uranio. El análisis por TXRF de algunos de los depósitos obtenidos en condiciones QAN confirmó la presencia de uranio sobre la superficie del catalizador, ya que se identificó uranio en las muestras (Figura 4.6); sin embargo, este método no permite obtener información sobre el estado de oxidación del uranio identificado. Como ejemplo, en la Figura se presenta el caso del experimento en presencia de AF 0,01 M.

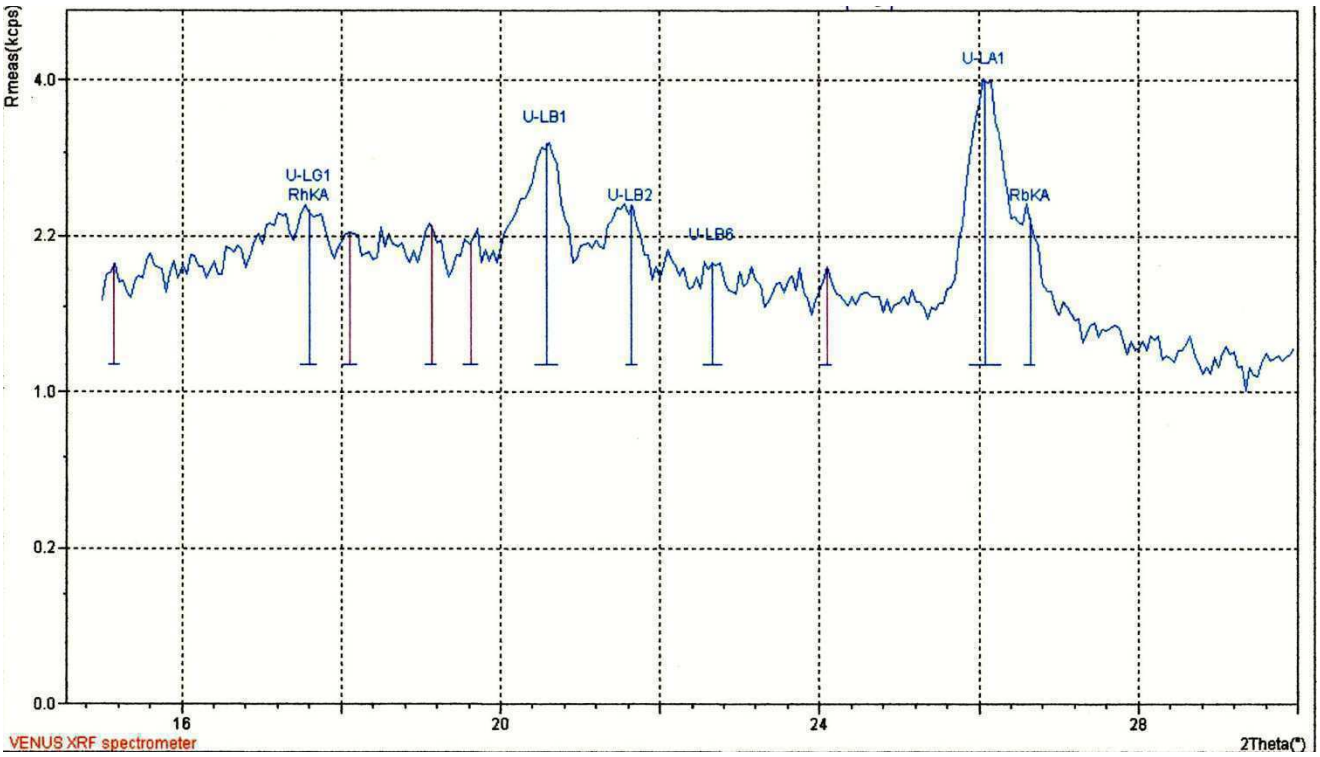


Figura 4.6. Espectro obtenido por TXRF de un precipitado final de un experimento de FH con AF en el SII. Condiciones: QAN, $[U(VI)]_0$ = 0,25 mM, TiO_2 (1 g L^{-1}) bajo N_2, [AF] = 0,01 M; pH 3.

4.4.1.3. Comparación de resultados

La Tabla 4.2 presenta los resultados comparativos de todos los experimentos de las Figuras 4.4 y 4.5, indicando el porcentaje de uranio removido a 120 min de reacción y la formación o no de precipitado.

Tabla 4.2. Porcentaje de uranio (VI) removido a los 120 min de reacción de los experimentos de las Figuras 4.4 y 4.5 y el tipo de precipitado obtenido.

Condición	% de U(VI) removido	Precipitado
TiO_2, QP sin AF	43	No
TiO_2, GP sin AF	24	No
TiO_2, QAN sin AF	36	No
TiO_2, QAN [AF] = 0,00025 M	44	No
TiO_2, QP [AF] = 0.001 M	94	Si (gris oscuro)
TiO_2, GP [AF] = 0.001 M	90	Si (gris oscuro)
TiO_2, QAN [AF] = 0.001 M	75	Si (gris claro)
TiO_2, QAN [AF] = 0.01 M	79	Si (gris claro)

TiO_2, QAN [AF] = 0.1 M	49	No
TiO_2, O_2, QAN [AF] = 0.1 M	25	No
TiO_2, sin N_2, QAN [AF] = 0.1 M	53	No
TiO_2, sin luz, QAN [AF] = 0.1 M	≈ 0	No
TiO_2, QP [AF] = 1 M	78	No
TiO_2, GP [AF] = 1 M	29	No
TiO_2, QAN, [AF] = 1 M	43.	No
Sin TiO_2, QP, [AF] = 1 M	63	No
Sin TiO_2, GP, [AF] = 1 M	14	No

En ausencia de AF, la remoción fue baja y más eficiente para la condición QAN comparada con QP, este comportamiento fue explicado en el Capítulo 3 (sección 3.4.1.2) y en la ref. [6]. Lo contrario ocurrió en presencia de AF, donde se alcanzaron altos porcentajes de remoción. Sin embargo, el incremento de la concentración de AF, dismunuyó significativamente el rendimiento de la reacción.

Para ambos sistemas QP y GP se obtuvo, al final de la reacción, con la menor concentración de AF empleada (0,001 M), un precipitado de color gris oscuro sobre el TiO_2. La intensidad del color del depósito decreció con el aumento de la relación [FA]:[UO_2^{2+}], siendo máxima cuando la concentración de AF fue 0,001 M ([FA]:[UO_2^{2+}] = 4). En presencia de concentraciones mayores de AF ([FA]:[UO_2^{2+}] entre 400 a 4000), no se registró la formación de ningún precipitado, aunque se observó un cambio de color en la suspensión (a rojizo). El color desapareció cuando la muestra tomó contacto con el aire durante la filtración, éste aspecto será discutido más adelante. En el caso de QAN, con excepción de los experimentos con 0,1 y 1 M de AF, en ausencia de donor y los realizados en atmósfera oxigenada, se observó la deposición de un precipitado gris, sobre el fotocatalizador, el cual puede ser asignado a la formación de UO_2 (uraninita) mezclado con U_3O_8 [11].

Estos resultados coincidieron con los extraídos a partir de los espectros de las soluciones iniciales y finales de experimentos con AF 0,001 y 1 M (Figura 4.7). Los perfiles de absorbancia iniciales mostraron las señales características de U(VI) en la región entre 300 y 500 nm [12-14]. El espectro al final de la irradiación, para el caso de AF 0,001 M, no mostró señales de uranio en solución (datos no mostrados). En contraste, en el espectro final de los experimentos con AF 1 M (Figura 4.6), se observaron señales a 435, 490, 554 y 663 nm [15], junto con una amplia banda entre los 800 - 900 nm correspondientes a U(IV) en solución [16-20]. Esto indicaría que el uranio se reduce durante la reacción pero permanece en solución probablemente debido a la formación de un

complejo U(IV)-formiato [21], tal como se mencionó en la discusión del Capítulo 2. Por esta razón, se produce la reoxidación del uranio reducido durante la etapa de filtración (por contacto con el aire), lo que explica el aumento de la concentración de U(VI) durante la reacción (Figura 4.5). El U(V) fue claramente detectado a 963 nm [15-17]. El pico pequeño a 963 nm presente en el espectro inicial, puede estar asociado a algo de U(V) formado por exposición de la muestra a la luz ambiente.

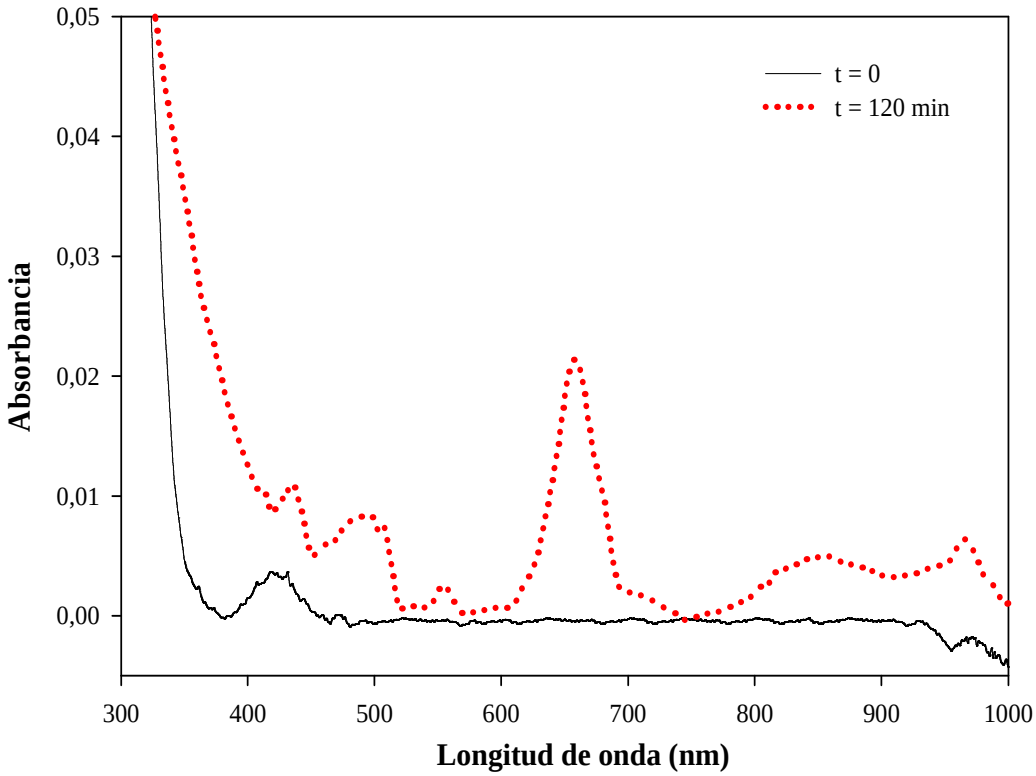


Figura 4.7. Espectros de la solución inicial y final de un experimento de FH en presencia de AF 1 M. Condiciones de la Fig. 4.5

Análisis cinéticos

En la Tabla 4.3, se muestran los valores de los parámetros cinéticos y sus errores para los experimentos de las Figuras 4.4 y 4.5. Los resultados de los perfiles cinéticos pudieron ser ajustados a un decaimiento monoexponencial de acuerdo con la ecuación (3.3).

Es importante decir que los experimentos realizados con las concentraciones más altas de AF, donde se observó la redisolución del U(VI), fueron excluidos del ajuste y, solo para facilitar la comparación, se realizó un ajuste a un decaimiento monoexponencial (con la ecuación (3.3)), considerando solamente los primeros minutos de reacción antes de que la redisolución tenga lugar.

Tabla 4.3. Parámetros cinéticos obtenidos del ajuste de los datos experimentales de las Figuras 4.4 y 4.5.

Condición	***A***	***k* (min^{-1})**	R^2
TiO_2, QP sin AF	0,56 ± 0,08	0,013 ± 0,003	0,98
TiO_2, GP sin AF	0,45 ± 0,04	0,010 ± 0,004	0,90
TiO_2, QAN sin AF	0,32 ± 0,03	0,068 ± 0,005	0,95
TiO_2, QAN [AF] = 0,00025 M	0,40 ± 0,03	0,26 ± 0,02	0,96
TiO_2, QP [AF] = 0.001 M	0,90 ± 0,03	0,19 ± 0,02	0,99
TiO_2, GP [AF] = 0.001 M	0,87 ± 0,05	0,17 ± 0,01	0,98
TiO_2, QAN [AF] = 0.001 M	0,68 ± 0,07	0,39 ± 0,01	0,95
TiO_2, QAN [AF] = 0.01 M	0,78 ± 0,02	0,68 ± 0,02	0,99
* TiO_2, QAN [AF] = 0.1 M	0,72 ± 0,02	1,39 ± 0,10	0,99
TiO_2, sin N_2, QAN [AF] = 0.1 M	0,55 ± 0,02	0,10 ± 0,01	0,99
TiO_2, O_2, QAN [AF] = 0.1 M	0,17 ± 0,04	0,032 ± 0,001	0,90
TiO_2, QP [AF] = 1 M	0,72 ± 0,09	0,48 ± 0,03	0,91
* TiO_2, GP [AF] = 1 M	0,39 ± 0,04	3,49 ± 0,10	0,97
* TiO_2, QAN [AF] = 1 M	0,65 ± 0,02	1,17 ± 0,04	0,99
* Sin TiO_2, QP, [AF] = 1 M	0,16 ± 0,01	0,43 ± 0,02	0,99
* Sin TiO_2, GP, [AF] = 1 M	0,77 ± 0,09	0,016 ± 0,002	0,98

* El ajuste fue realizado solo considerando los primeros minutos de la reacción.

El ajuste al régimen monoexponencial fue muy bueno en todos los casos, como lo indican los valores de $R^2 > 0{,}90$. Como fue mencionado en el Capítulo 3 (y ref [6]), en ausencia del alcohol, la fracción de U(VI) removido, dado por el valor de *A*, disminuye en el siguiente orden QP > GP > QAN, y los valores de las constantes cinéticas *k* son similares y pequeños para todos los experimentos, indicando una muy baja remoción inicial, con excepción del sistema QAN, donde *k* fue mayor. Los parámetros cinéticos confirman que, la presencia de acetato afecta de manera significativa la transformación del uranilo, y como se observa después de 120 min, alrededor del 70% del U(VI) inicial permanece en solución, como se ha discutido en el capítulo anterior y en la ref. [6].

Tanto *A* como *k* aumentan en presencia de AF comparados con los valores registrados en ausencia de donor. Los valores de *A* son similares para todas las condiciones, con excepción del

sistema QAN con 0,00025 M de AF. Comparando los sistemas con perclorato, no se encontraron diferencias significativas en los valores de los parámetros *A* y *k* para los experimentos realizados con el fotorreactor de cuarzo o vidrio.

Cuando la reacción se realizó bajo atmosfera de O_2, con burbujeo directo de aire en la suspensión, se observó una importante disminución tanto en el valor de *A* como de *k*, indicando que una gran fracción del uranio (VI) inicialmente presente no se reduce y permanece en solución, como se ve en la Figura 4.5. En los experimentos con el reactor abierto al aire (sin burbujeo de N_2), los parámetros cinéticos muestran que una gran porción de uranio puede ser reducido pero a una baja velocidad (el valor de k es similar al obtenido en la reacción con burbujeo de O_2).

4.4.2. Experimentos de irradiación a pH < 2 en ausencia y en presencia de TiO_2 nanoparticulado

4.4.2.1. Experimentos de transformación fotoquímica de uranio (VI) en presencia de AF a pH < 2

Se realizaron experimentos de irradiación de soluciones de perclorato de uranilo en presencia de 1 M de AF a pH muy ácido (< 2) en el dispositivo de la Figura 4.1, descripto en la sección 4.3.2. Los espectros de la solución inicial y final de los experimentos de transformación fotoquímica, sin filtro de vidrio (es decir permitiendo la incidencia del espectro de emisión completo de la lámpara) y con filtro, se muestran en las Figuras 4.8 y 4.9, respectivamente. Como puede observarse, en el espectro de la muestra inicial aparecen los picos característicos de uranio (VI) entre los 300 - 500 nm [12-14]. Luego de 90 min de irradiación directa, se observa la aparición e intensificación de las señales a 450, 500, 550, 650 y 850 nm correspondientes a U(IV) [16-18,22], mientras que el pico a 963 nm corresponde a uranio pentavalente [15-17]. Luego de los 120 min de irradiación, se dejó la celda abierta al aire en la oscuridad, observándose la desaparición del pico a 963 nm después de 30 min.

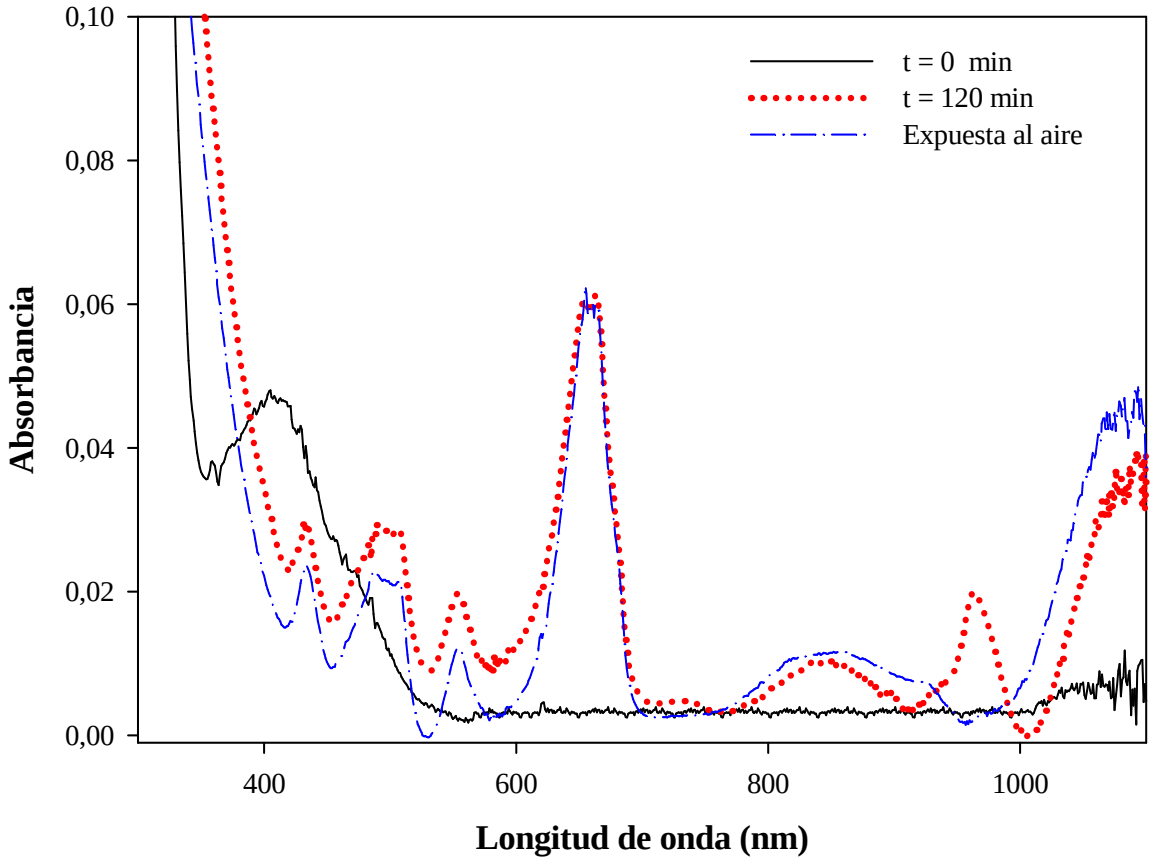


Figura 4.8. Evolución temporal del espectro de una solución de U(VI) (perclorato de uranilo) en presencia de AF (1 M) durante un experimento de transformación fotoquímica (en ausencia de TiO_2) bajo el espectro de emisión completo de la lámpara. Condiciones: $[U(VI)]_0$ = 1 mM, [AF] = 1 M, pH 1,86; se burbujeó N_2 antes de comenzar a irradiar y luego se tapó la celda, E^0 = 3700 μW cm^{-2}.

Se obtuvieron resultados muy similares cuando se realizó el experimento en iguales condiciones pero empleando un filtro de vidrio (> 300 nm). Los espectros se muestran en la Figura 4.10.

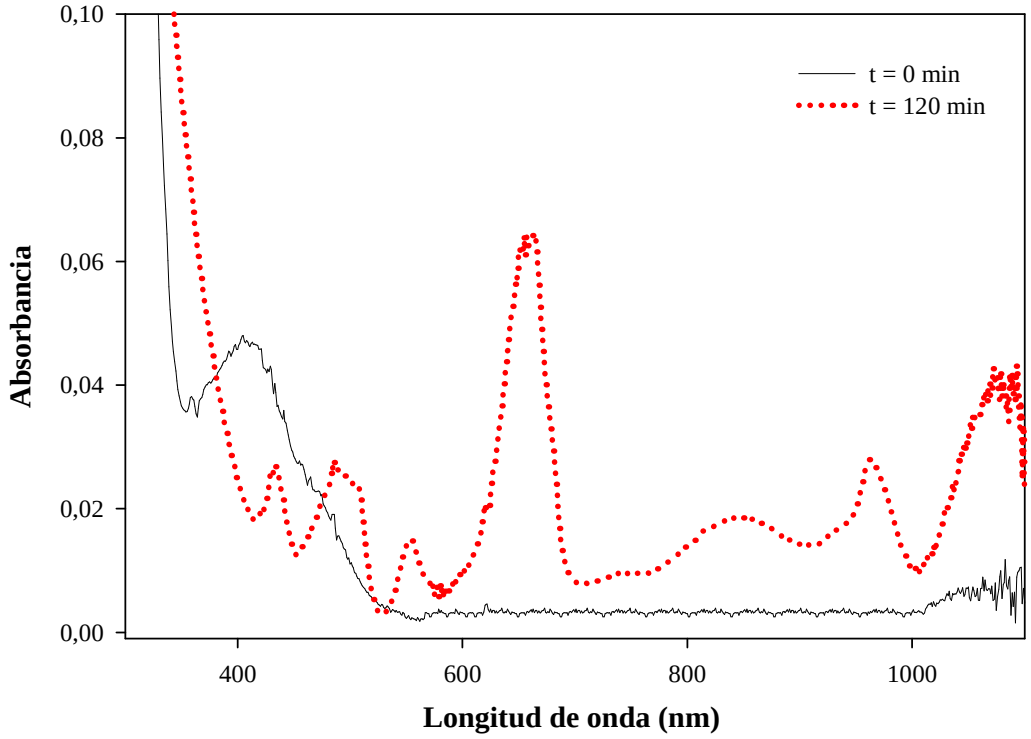


Figura 4.9. Variación del espectro de una solución de U(VI) partiendo de perclorato de uranilo en presencia de AF (1 M) durante un experimento de transformación fotoquímica (ausencia de TiO_2) empleando un filtro de vidrio ($\lambda \geq 300$ nm). Condiciones: $[U(VI)]_0$ = 1 mM, [AF] = 1 M, pH 1,67; se burbujeó N_2 antes de comenzar a irradiar y luego se tapó la celda.

4.4.2.2. Experimentos de fotocatálisis heterogénea de uranio (VI) en presencia de AF a pH < 2

Se realizaron similares experimentos de FH partiendo de perclorato de uranilo a pH < 2 empleando nanopartículas de TiO_2 0,010 M en ausencia y en presencia de AF como donor orgánico, en atmósfera de N_2, bajo el espectro de emisión completo de la lámpara. La Figura 4.10, muestra el espectro de la solución antes de la irradiación y al final (120 min) de un experimento de FH en ausencia de AF. El espectro de las nanopartículas (con 1 M de AF) también fue incluido, mostrando una importante absorbancia en el rango de longitudes de onda entre 190 – 400 nm, atribuido a la absorción del TiO_2 en la región UV. Es importante aclarar, que si bien el experimento se realiza en ausencia de AF, existe en el sistema una cantidad apreciable de 2-PrOH, proveniente del proceso de síntesis de las nanoparticulas.

. El espectro inicial de la solución de uranilo muestra las señales de U(VI), las cuales desaparecen luego de la irradiación. En el espectro, luego de 120 min de reacción, se observan tres nuevas señales a 737, 836 y 963 nm, correspondientes a U(V) [15-17]. No se observaron en el espectro final picos correspondientes a especies de uranio más reducido (U(IV) o U(III)).

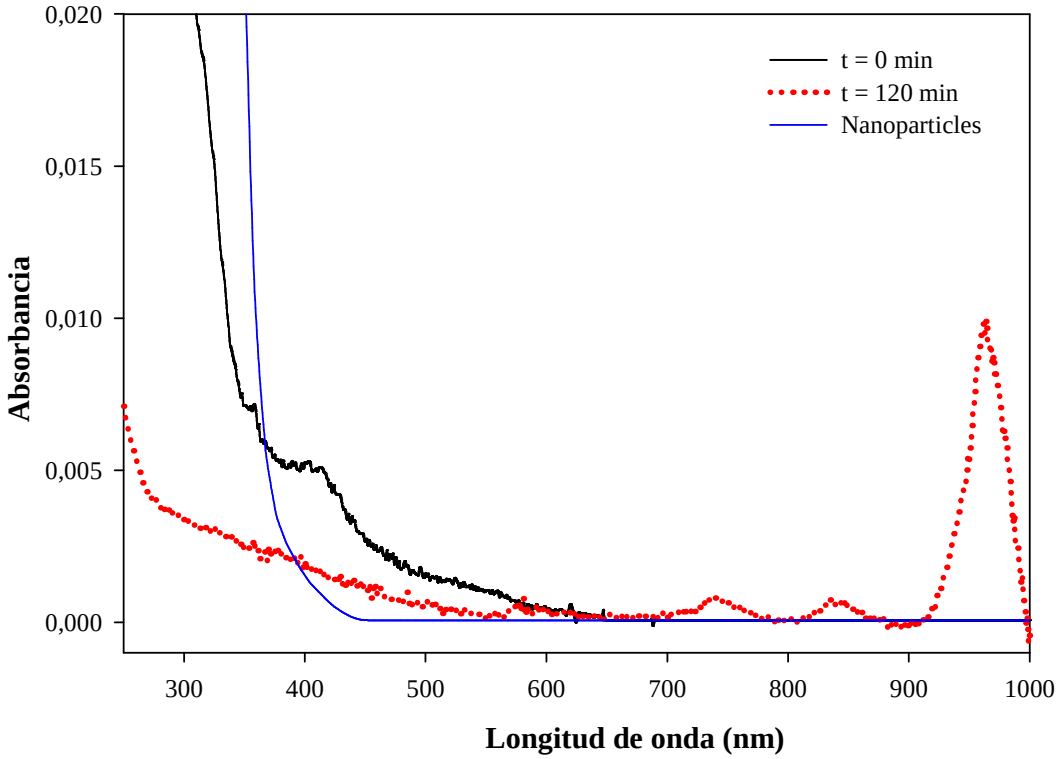


Figura 4.10. Variación temporal del espectro de una solución de U(VI) (perclorato de uranilo) en presencia de TiO_2 nanoparticulado (0,010 M) y en ausencia de AF. Condiciones: $[U(VI)]_0$ = 1 mM, [AF] = 0 M, $[TiO_2]$ = 0,010 M, pH 1,80; se burbujeó N_2 antes de comenzar a irradiar y luego se tapó la celda. E^0 = 3700 μW cm^{-2}. Se incluye el espectro de las nanopartículas en ausencia de U(VI) y en presencia de 1 M de AF.

La Figura 4.11 muestra el espectro amplio, inicial y final de un experimento de FH de uranio (VI) partiendo de perclorato en presencia de AF 1 M, realizada con nanopartículas de TiO_2 sin filtro de vidrio a pH ácido y en atmósfera anóxica. La Figura 4.12 muestra el detalle de la Figura 4.11. Se incluye también el espectro de las nanopartículas. En el espectro inicial, se observan las señales correspondientes a U(VI) [12-14] superpuestas con el espectro de las nanopartículas. Después de 120 min de irradiación, se observa una nueva señal a 663 nm [16], junto con una amplia banda a 800-900 nm correspondientes a U(IV) [16-18] y un pico a 963 nm correspondiente a U(V) [15-17] puede distinguirse claramente. De modo interesante, pudo observarse al final de la irradiación, un

importante aumento en la absorbancia, en el rango de longitudes de onda entre 350 – 600 nm, junto con un cambio de color en la suspensión, de transparente a color naranja intenso. El aumento en la absorbancia, alrededor de los 400 nm, coincide con la significativa absorbancia del U(III) en esa región del espectro [19,20]. Además, se ha vinculado ese color con la presencia de esa forma de uranio [23]. Otras señales importantes correspondientes a U(III) pueden estar enmascaradas por las fuertes señales del uranio tetravalente también presente en la solución [19,20].

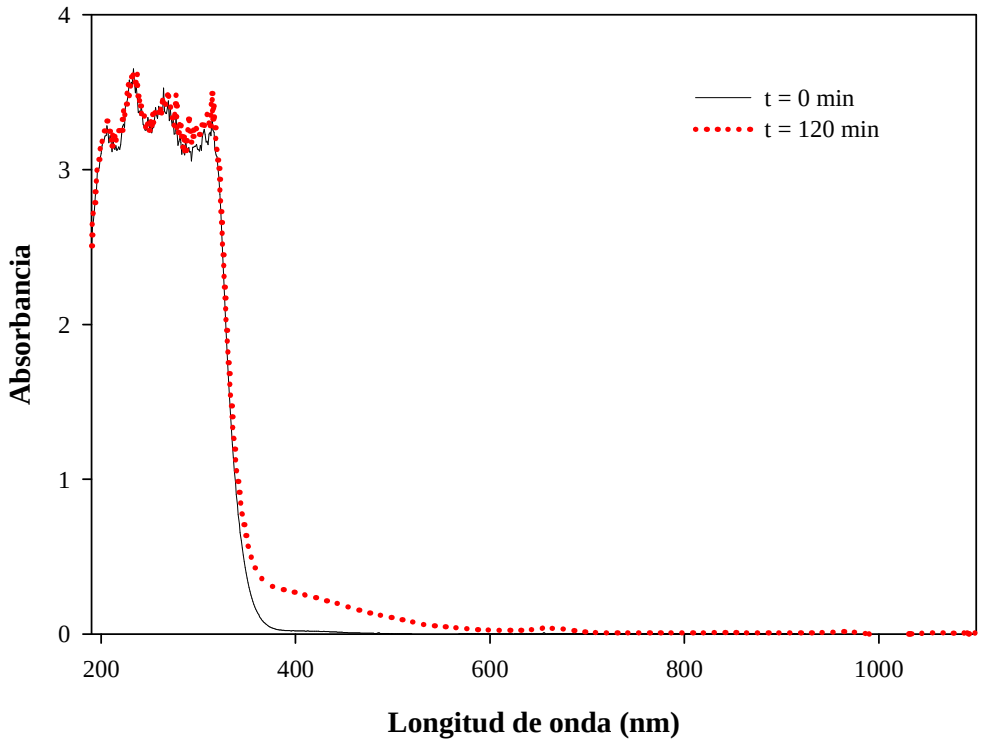


Figura 4.11. Variación temporal del espectro de una solución de U(VI) (perclorato de uranilo) en presencia de AF (1 M) durante un experimento de FH. Condiciones: $[U(VI)]_0$ = 1 mM, $[TiO_2]$ = 0,010 M, [AF] = 1 M; pH 1,27; se burbujeó N_2 antes de comenzar a irradiar y luego se tapó la celda. E^0 = 3700 μW cm^{-2}.

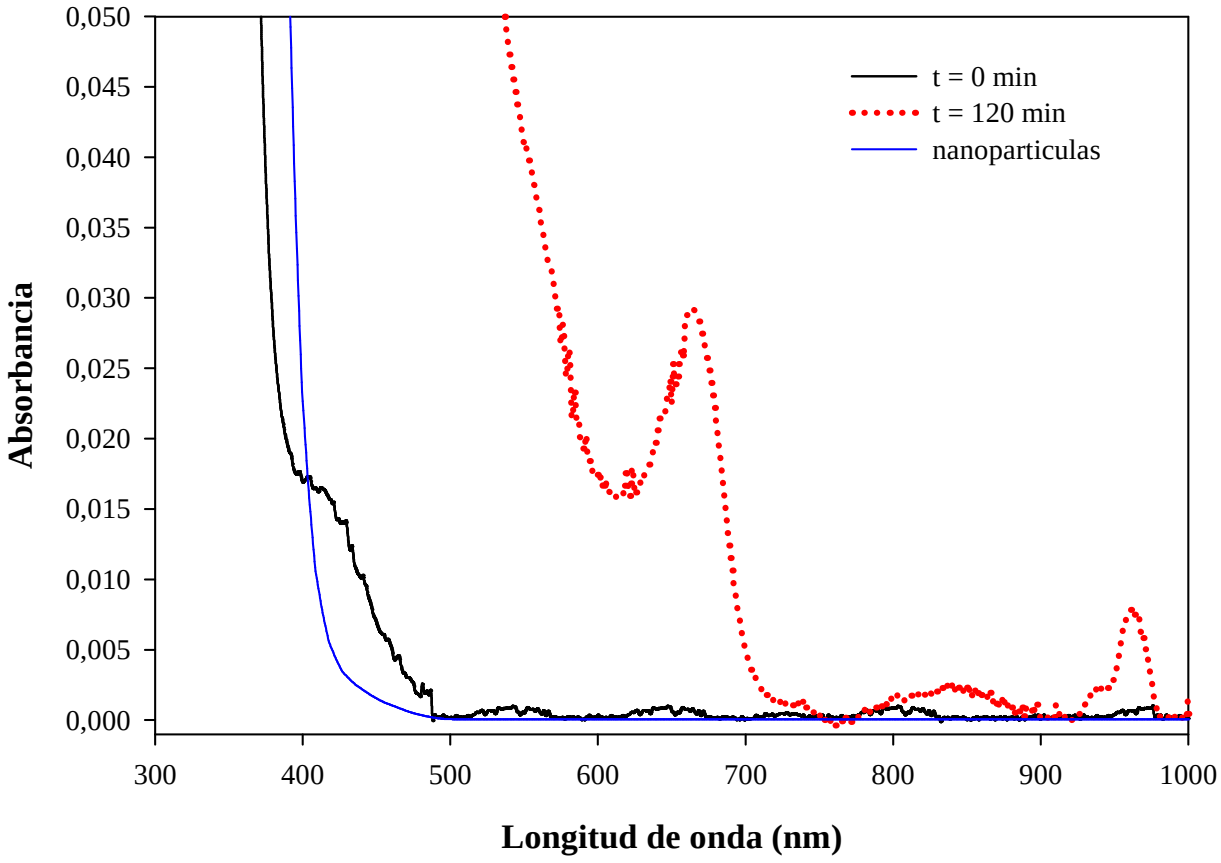


Figura 4.12. Detalle del espectro de la Figura 4.11. Pueden verse los picos característicos del U(VI) (entre los 300 - 500 nm), en la muestra inicial, y las señales correspondientes a U(IV) y U(V) en la muestra final.

La Figura 4.13 muestra los espectros diferencia (respecto del espectro inicial a t = 0 min) para distintos tiempos a lo largo del avance de la reacción bajo las condiciones de la Figura 4.11. La variación temporal de los perfiles de absorbancia muestra el crecimiento de las señales a 550, 650 y 850 nm pertenecientes a U(IV) y a 963 nm correspondientes a U(V), junto con un aumento en la absorbancia en la porción inicial del espectro (360 nm) como se detalló anteriormente en las Figuras 4.11 y 1.12. Esto indica que especies nuevas de uranio están siendo generadas durante la reacción, al mismo tiempo que el U(VI) es consumido. Otro punto para destacar, fue el gradual cambio de color que sufrió la suspensión desde transparente, inicialmente, pasando por diferentes intensidades de amarillo a naranja intenso hacia el final de la reacción.

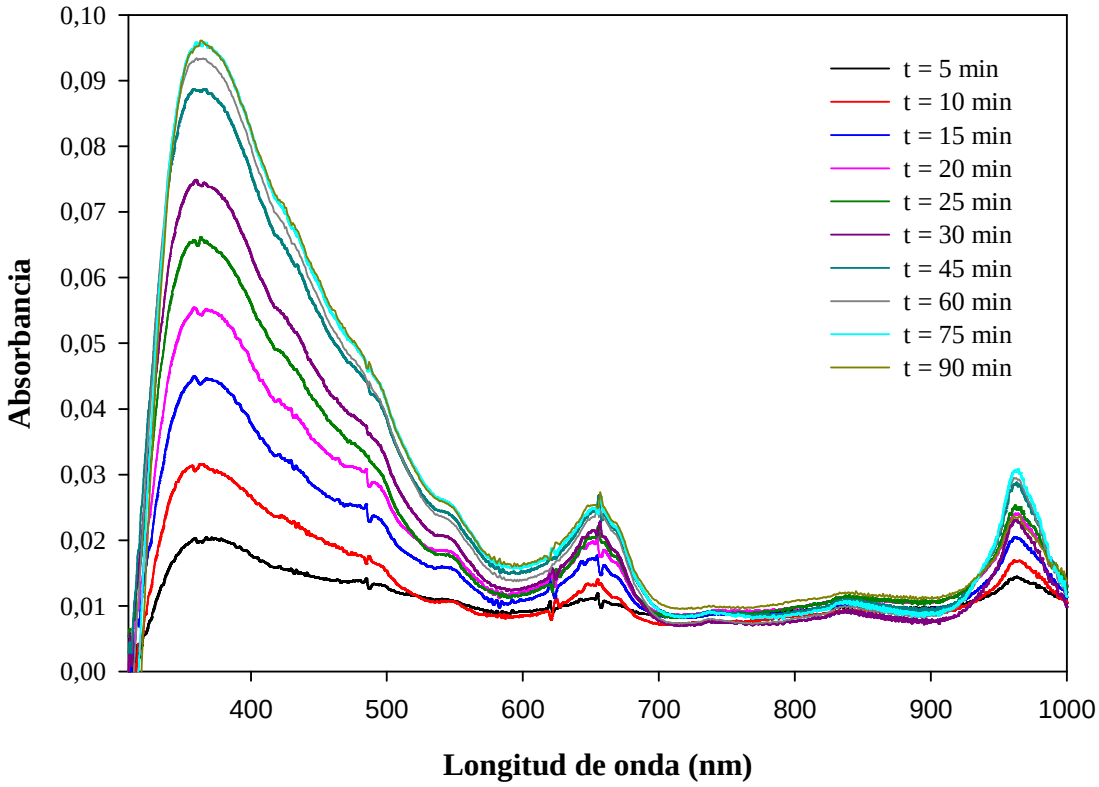


Figura 4.13. Evolución temporal de los espectros diferencia (respecto del espectro inicial). Condiciones de la Fig. 4.11.

En la Figura 4.14 se muestra la variación temporal de los valores de absorbancia de la Figura 4.13. Los resultados confirman que hay tres especies de uranio diferentes generándose en solución durante la reacción, además del U(VI) el cual está siendo consumido, basado en una variación en el tiempo distinta en la absorbancia de cada una. El ajuste de los puntos se realizó con la ecuación (4.1).

$$A = a(1 - \exp^{-k_1 \times t}) \qquad (4.1)$$

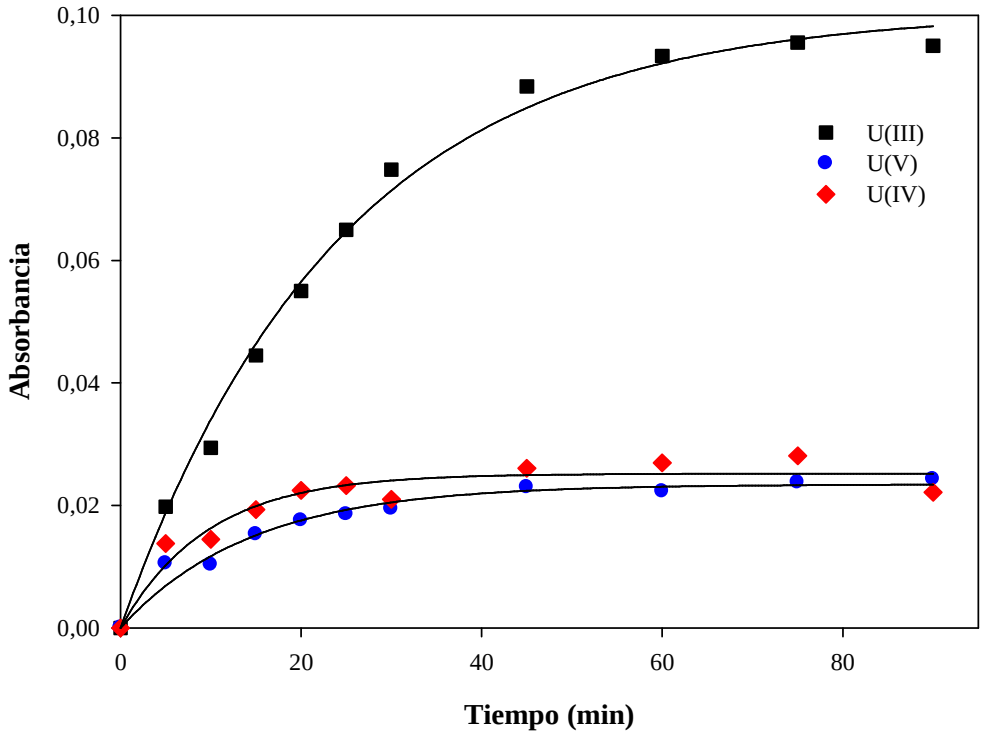


Figura 4.14. Variación temporal de la absorbancia a 3860, 663 y 970 nm extraidas de la Fig. 4.13, correspondientes a U(III), U(IV) y U(V) respectivamente. Las curvas corresponden al ajuste realizado con la ecuación (4.1).

Tabla 4.4. Parámetros cinéticos obtenidos a partir del ajuste de los datos de la Figura 4.14 con la ecuación (4.1).

Especies	*a*	*k* (min^{-1})	R^2
U(III)	0.101 ± 0.003	0.041 ± 0.002	0.99
U(IV)	0.023 ± 0.001	0.069 ± 0.008	0.97
U(V)	0.025 ± 0.001	0.104 ± 0.018	0.93

Los datos de la Tabla 4.4 muestran los parámetros cinéticos obtenidos del ajuste de los datos experimentales de la Figura 4.14, con la ecuación (4.1). Los valores de las constantes cinéticas indican claramente que se trata de tres especies diferentes y señalan que la velocidad de formación

del U(III) es mucho mayor a la velocidad de generación de las otras dos especies. En todos los casos, se alcanza una concentración estacionaria.

Cuando se realizó un experimento similar al de la Fig. 4.14 pero empleando un filtro de vidrio, se observó de igual manera un aumento en la absorbancia entre los 350 y 600 nm, y el cambio de color de la suspensión, hacia el naranja intenso lo que podría estar relacionado con la presencia de U(III) (datos no mostrados). En el detalle de los espectros (datos no mostrados), puede verse en la muestra inicial el pico a 420 nm correspondiente a U(VI) y en el espectro final los picos nteriormente mencionados correspondientes a U(IV) (650 nm y 850 nm) y U(V) (963 nm). Esas señales, si bien pueden observarse claramente son menos intensos, comparados con los obtenidos sin filtro de vidrio (Figura 4.14).

Los espectros de una muestra tomada al inicio y al final de un tratamiento de FH de U(VI) en las mismas condiciones de la Figura 4.11, pero empleando el filtro de vidrio mostraron resultados similares comparados con aquellos en ausencia del mismo (datos no mostrados), aunque las señales fueron menos intensas.

4.4.2.3. Comparación de los resultados de la transformación fotoquímica y FH de uranio (VI) en presencia de AF

En la Figura 4.15, se muestran la comparación de los espectros obtenidos al final de la transformación fotoquímica y de una FH empleando las nanopartículas de TiO_2 a pH < 2. En el espectro obtenido luego de un experimento en ausencia de nanopartículas de TiO_2, se observan señales más claras de las especies de uranio formadas que cuando está presente el fotocatalizador. Así, pueden notarse los picos a 400, 450, 550, 650 y 850 nm correspondientes a U(IV) y el de 963 nm, característico de U(V) [12-16]. En presencia de TiO_2, dada la gran absorbancia en la región inicial del espectro hasta los casi 400 nm, propia de las nanopartículas, y el aumento observado al final de la reacción en esa región, las señales por debajo de los 600 nm no pueden ser claramente observadas. Sin embargo, pueden identificarse las señales de las especies de uranio mencionadas que se encuentran a mayores longitudes de onda aunque presentan menor intensidad respecto de las observadas al final de la transformación fotoquímica, debido al incremento en la absorbancia en todo el espectro. Lo mismo ocurrió en el caso de los experimentos realizados con filtro de vidrio.

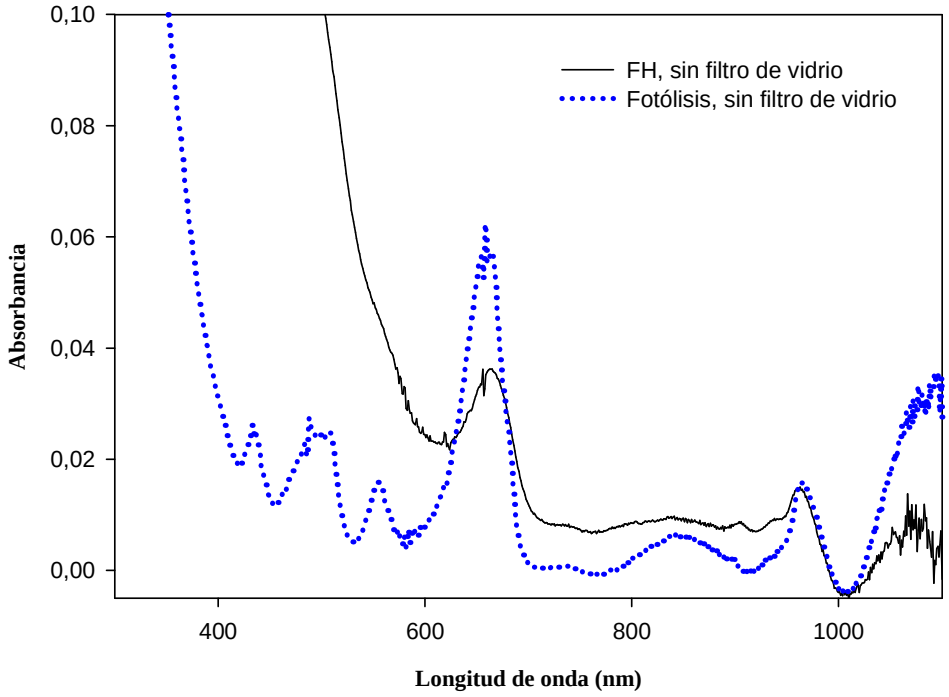


Figura 4.15. Detalle del espectro final de una transformación fotoquímica (extraído de la Figura 4.9) y una FH con nanopartículas de TiO_2 (extraído de la Figura 4.12), en presencia de AF 1 M, en las mismas condiciones de las figuras mencionadas sin filtro de vidrio.

4.4. Discusión

Como se mencionó en el Capítulo 2 y ref. [6], a pH 3 y bajo irradiación, los electrones de la banda de conducción generados al irradiar al TiO_2 P25 (e_{BC}^-) son capaces de transformar fotocatalíticamente el UO_2^{2+} en UO_2^+ y U(IV), a estados de oxidación menores, la reducción no sería posible, de acuerdo a los potenciales de reducción del uranio (Figura 1.4, sección 1.3.1) [24], y a los valores de la banda de conducción (CB) y la banda de valencia (VB), que a pH 0 han sido calculados como -0,3 y +2,9 V vs. NHE, respectivamente [25].

En ausencia de donores orgánicos de electrones, la remoción del uranilo de agua es lenta debido a que la recombinación del par e^-/h^+ es muy rápida, y dificulta la reacción de estas especies con otros compuestos presentes en la suspensión. Además, aunque la reducción del uranilo ocurra, la reoxidación del uranio reducido a U(VI/V) por los h_{BV}^+ o los $HO^\bullet$ (ecuaciones (3.1) y (3.2)) sería un proceso competitivo que, como se dijo en el Capítulo 3 (sección 3.2), lleva a un cortocircuito en el sistema, que detiene la transformación de U(VI) y disminuye notablemente la eficiencia de la

reacción. Estos resultados concuerdan con lo reportado por Cerrillos y Ollis [2**¡Error! Marcador no definido.**].

$$U(IV)_{ac} + HO^{\bullet} (h_{BV}^{+}) \rightarrow U(V) \quad (3.1)$$

$$U(V) + HO^{\bullet} (h_{BV}^{+}) \rightarrow U(VI) \quad (3.2)$$

En ausencia de AF, el rendimiento de la reacción en condiciones QAN fue mayor que el correspondiente para QP (Figuras 4.4 y 4.5). La discusión de estos resultados fue realizada en detalle en el capítulo anterior (y ref. [6]), brevemente, el acetato presente en el sistema QAN puede actuar como donor, favoreciendo la conversión del U(VI).

En presencia de compuestos orgánicos, donores de electrones, tales como alcoholes o ácidos carboxílicos en altas concentraciones, disminuye la recombinación del par h^{+}/e^{-} y evita la reoxidación de las especies de uranio reducido, ya que estas especies son oxidadas por los huecos o por los $HO^{\bullet}$ con mayor preferencia respecto de las especies de uranio, dado que se encuentran en mayor concentración. Así, los electrones quedan disponibles para reaccionar al U(VI). Por otra parte, los atrapadores de huecos pueden generar también radicales altamente reactivos, por ataque de los h^{+} o $HO^{\bullet}$ (el potencial redox de los h_{VB}^{+} generados en el TiO_2 P25 es E^0 = +2,9 V [25], mientras que el potencial de reducción del $HO^{\bullet}/H_2O$ es E^0 = +2,8 V [26]. Estos radicales reductores pueden contribuir a la reducción del uranilo (ecuaciones (1.15) y (1.16)). Sin embargo, en el capítulo anterior, donde se utilizó 2-PrOH como donor de electrones, se demostró que aunque, los radicales reductores formados por el ataque de los $h_{BV}^{+}/HO^{\bullet}$ al 2-PrOH, $(CH_3)_2{}^{\bullet}COH$), son especies altamente reductoras (E^0 desde –1,8 a –1,39 V [26]), no están involucradas en el proceso fotocatalítico y son los electrones de la banda de conducción, quienes intervienen en el proceso reductivo.

$$RR´CHOH + h_{VB}^{+} \{HO^{\bullet}\} \rightarrow RR´^{\bullet}COH + H^{+} \{H_2O\} \quad (1.15)$$

$$RCOOH + h_{VB}^{+} \{HO^{\bullet}\} \rightarrow RCOO^{\bullet} + H^{+} \{H_2O\} \quad (1.16)$$

En este capítulo, se evaluó la eficiencia del AF como donor de electrones en la reducción fotocatalítica de U(VI), partiendo de distintas sales de uranilo. Como se mencionó en el Capítulo 1 (sección 1.3.6), el ácido fórmico es un fuerte agente reductor pero su velocidad de oxidación es muy lenta [27] y es un caso interesante para analizar. De acuerdo con el trabajo de Brits y col. [28], no existen evidencias de la formación de un complejo AF – uranilo a pH 1,7. En contraste, a pH 3,5 (donde aproximadamente el 50% del ácido fórmico esta presente como formiato, pka = 3,75), se detecta, por medidas espectroscópicas y polarográficas, la formación de un complejo, que se

evidencia por la aparición de dos señales nuevas y muy débiles a 470 y 488 nm. En nuestro caso, estas señales no fueron observadas, en primer lugar se debe a la baja intensidad de los picos y también a que la concentración de uranio empleada en este trabajo es 15 veces menor a la utilizada por Brits y col. Algunos trabajos existentes sobre transformación fotoquímica del uranilo en presencia de AF [29-31], indican que bajo luz UV – vis la reducción del U(VI) ocurre, con U(IV) y CO_2 como únicos productos detectables (ecuación (4.2)) y U(V) como intermediario de la reacción [29,30]. La reacción de la ecuación (4.2) es irreversible y mostró ser lenta con lámpara incandescente pero mucho más rápida bajo irradiación con lámpara de mercurio [31].

$$UO_2^{2+} + 3\ H^+ + HCOO^- + h\nu \rightarrow U^{4+} + CO_2 + 2\ H_2O \qquad (4.2)$$

Ha sido reportado que la fotólisis del sistema uranilo-formiato depende fuertemente del pH y que no se observan cambios en este parámetro durante la reacción [28]. Lo primero, está relacionado con el pka del ácido fórmico, el cual es 3,75, entonces dependiendo del pH de trabajo, encontraremos distintas proporciones de ácido fórmico/ formiato en nuestro sistema. Por ejemplo, a pH 3 comparado con pH inferiores a 2, una porción mayor del ácido estará disociada, lo que puede afectar sensiblemente la eficiencia de la reacción.

En presencia de TiO_2 y bajo luz UV, los h^+ y los $HO^\bullet$ reaccionan rápidamente con $HCOOH/HCOO^-$ sobre la superficie del catalizador con una alta velocidad de reacción (10^8 / 3,2 x 10^9 M^{-1} s^{-1}, ecuación (1.15)) generando radicales $^\bullet COOH$ y $^\bullet COO^-$ con un alto potencial reductor (E^0 $^\bullet COOH/COO$, H^+ = -1,9 a -1,7 V), y luego CO_2 a través de su oxidación por los h^+ (ecuación (4.3)) [30]. La presencia de AF hace al sistema reductor, debido a que atrapa a los huecos rápidamente lo cual reduce la velocidad de recombinación del par h^+/e^-, dejando a los electrones libres para reaccionar con los solutos presentes en la suspensión como el uranilo, y adicionalmente, genera radicales que contribuyen adicionalmente a la reducción del U(VI) a U(IV) y de acuerdo a la Figura 1.4 [24], podría dar U(III) (ecuación (4.4)).

$$HCOOH/HCOO^- + h_{bv}^+/HO^\bullet \rightarrow {}^\bullet COOH/{}^\bullet C\,OO^- + H_2O \qquad (1.15)$$

$$^\bullet COOH/{}^\bullet COO^- + h_{bv}^+/HO^\bullet \rightarrow CO_2 + H_2O \qquad (4.3)$$

$$U(VI)/U(V)/U(IV) + {}^\bullet COOH/{}^\bullet COO^- \rightarrow U(V)/U(IV)/U(III) + CO_2 \qquad (4.4)$$

. El $HCCO^-$ podría reaccionar con los e^- pero lo hace muy lentamente (8 x 10^3 M^{-1} s^{-1}), por lo que este proceso no es significativamente importante. El CO_2 formado podría reaccionar también con los e^- para dar radical reductor $CO_2^{\bullet-}$ (E^0 = -2,0 V vs. ENH) (ecuaciones (4.5) – (4.7)) [30].

$$e^- + CO_2 \rightarrow CO_2^{\bullet-} \quad (4.5)$$

$$CO_2^{\bullet-} + e^- + CO_2 \rightarrow CO + CO_3^{2-} \quad (4.6)$$

$$e^- + CO_2 \rightarrow CH_4 \text{ (vía formación de CO)} \quad (4.7)$$

Amadelli y col. [1] evaluaron la eficiencia fotocatalítica de la transformación de uranilo en presencia de diferentes compuestos orgánicos., y encontraron que la velocidad de conversión del U(VI) sigue el orden formiato > acetato > 2-PrOH; de acuerdo a los autores, este orden coincide con la reactividad de esos compuestos con los h_{BV}^+. En las condiciones de este trabajo, la adsorción del U(VI) sobre el TiO_2 en presencia de AF fue insignificante (Fig. 4.5); estos resultados contrastan con los indicados por Amadelli y col. [1], quienes observaron una mayor adsorción del U(VI) en presencia de AF que en ausencia del ácido; sin embargo, los autores trabajaron a pH mayor (6) donde el complejo entre el ácido y el U(VI) puede ser adsorbido eficientemente sobre el fotocatalizador, de manera similar a lo que ocurre en presencia de acetato.

En la reacción fotocatalítica con AF, el mecanismo involucra tanto la reducción de uranilo por los e_{CB}^- como por $^{\bullet}COO^-$ (o COOH, dependiendo del pH, as pK_a = 1.4 [32]). Esto contrasta con los resultados en presencia de 2-PrOH, donde, cono se dijo anteriormente, los radicales reductores no están involucrados en el mecanismo de reducción. Los experimentos fotoquímicos a pH ácido con y sin nanopartículas de TiO_2 (Figuras 4.8 – 4.12) permitieron dilucidar el mecanismo de reducción del uranilo por detección directa de las especies de uranio en solución. Las condiciones experimentales (atmósfera estrictamente anóxica y pH más ácido) fueron apropiadas para la detección de U(III) en solución. Se formación fue confirmada a partir del importante aumento en la absorbancia observada en la región inicial del espectro (entre 350 y 600 nm), donde no absorben otras especies de uranio; además, los cambios de color de la suspensión durante la reacción también confirman la formación de U(III). La generación de U(III) durante la reacción fotocatalítica no había sido previamente reportada y representa una contribución muy importante a la dilucidación del mecanismo.

En esos experimentos a pH ácido, se observó que en ausencia de un donor de electrones, sólo se observan señales correspondientes a U(V) (Figura 4.10). En el capítulo anterior, se concluyó que la transformación fotocatalitica del U(VI) a U(III) con Degussa P25 en presencia de 2-PrOH y a pH 3, no era posible y esto podía ser explicado debido a que los radicales reductores formados a partir del 2-PrOH no estuvieron involucrados en el mecanismo. Los experimentos con nanopartículas aportan una nueva evidencia sobre el comportamiento diferente del sistema con AF y 2-PrOH, y deriva del hecho de que los experimentos realizados a pH ácido con nanopartículas de TiO_2 en

ausencia de AF fueron realizados en presencia de una pequeña cantidad de 2-PrOH (proveniente del proceso de síntesis de las nanopartículas). Esto confirma que aún a pH más ácido, el U(III) no puede ser generado en presencia de 2-PrOH. Por lo tanto, la formación de U(III) en el sistema de nanopartículas puede explicarse unicamente por la participación del radical reductor $CO_2^{\bullet-}$ formado a partir del AF.

Los resultados mostraron que el incremento en la concentración de AF desde 0,00025 a 0,01 M aumentó tanto la cantidad de uranio removido así como también la velocidad de remoción (Tabla 4.2), además promovió la precipitación del uranio, lo que facilita su recuperación (Figura 4.6). Esto es consistente con lo reportado por Brits y col. [28] para la reacción fotoquímica homogénea, quienes encontraron que a bajas concentraciones de formiato ($[HCOO^-]:[UO_2^{2+}] \leq 5:1$, pH 3,5) está favorecida la precipitación. En el caso de los experimentos con concentraciones más altas de AF (0,1 a 1 M), se forma un complejo entre U(IV) y formiato [21], el cual evita la deposición del uranio sobre el fotocatalizador, y facilita la reoxidación de uranio tetravalente, cuando la muestra entra en contacto con aire, durante la filtración, que conduce finalmente a un aumento de U(VI) en la suspensión después de 10 min de irradiación (Figura 4.5 y Tabla .2). Esto concuerda con los resultados de Brits y col. [28] para la reacción fotoquímica, quienes reportaron que la masa del precipitado, cuyo análisis indicó que se trata principalmente de U(IV), decrece significativamente con el aumento de la relación $[HCOO^-]:[UO_2^{2+}]$. El espectro registrado bajo estas condiciones experimentales confirmó la presencia de uranio tetravalente soluble en la solución (Figura 4.7). Curiosamente, se observó un color rojizo en la suspensión de los experimentos fotocatalíticos con perclorato de uranilo a pH 3 con TiO_2 P25 y altas concentraciones de AF ($[FA]:[UO_2^{2+}]$ entre 400 a 4000), el cual desapareció cuando la muestra fue filtrada en contacto con el aire. Este cambio de color podría ser atribuido a la formación de U(III).

El análisis por DRX y TXRF de los precipitados obtenidos en las condiciones indicadas en la Tabla 4.2 no permitió identificar el tipo de óxido de uranio formado sobre la superficie del TiO_2. Sin embargo, fue posible confirmar la deposición de uranio sobre el catalizador a través de medidas de TXRF del precipitado de un experimento con 0,01 M de AF (Figura 4.6). El aspecto de los depósitos, de color gris, coincidió en su apariencia con los que se habían obtenido en presencia de 2-PrOH (Capítulo 3 y ref. [6]) y con los reportados en otros estudios [1,3], indicando una predominancia de U(IV) en el óxido de uranio.

El mayor rendimiento de la reacción fotocatalítica en presencia de AF cuando se partió de la sal de perclorato de uranilo comparado con la sal de acetato (condición QAN) (Figuras 4.4 y 4.5). El menor valor de *A* puede estar relacionado con la formación de una especie soluble acetato-U(IV). En

presencia de AF, los h_{BV}^+ o $HO^\bullet$ preferentemente reacciona con AF ($E^0(^\bullet CH_2CO_2H, H^+/CH_3CO_2H)$ = 1,8 V y $E^0(HCOO^\bullet, H^+/HCOOH)$ = 1,3 V [33]), ecuaciones (2.5) y (2.6) comparadas con ecuación (1.15). La pequeña pero significativa cantidad de acetato compleja al U(IV), el cual permanece en solución. Esto fue discutido también en el Capítulo 3 y ref. [6], cuando la reacción se realizó en presencia de 2-PrOH.

$$CH_3COOH + h_{BV}^+(HO^\bullet) \rightarrow {}^\bullet CH_2COOH + H^+ (H_2O) \quad (2.5)$$

$$CH_3COO^- + h_{BV}^+/HO^\bullet \rightarrow CH_3COO^\bullet \rightarrow CH_3^\bullet + CO_2 \quad (2.6)$$

Al igual que en el caso del 2-PrOH (Capítulo 3 y ref. [6]), el rendimiento de la reacción fotocatalítica fue menor cuando se empleó el fotorreactor de vidrio comparado con el de cuarzo (Figura 4.4), debido a una menor cantidad de fotones llegando a la solución, la menor radiación transmitida por el vidrio y una menor absorción del U(VI).

Comparando ahora, el rendimiento de la FH en la transformación de uranilo en presencia de los dos donores evaluados, el AF en este caso y el 2-PrOH en el Capítulo 3 (y ref. [6]), a pesar del efecto negativo de la presencia de altas concentraciones de AF (Figuras 4.4 y 4.5), el AF parece ser más beneficioso que el 2-PrOH; por otra parte, pequeñas cantidades de AF (relación molar [AF]/[U(VI)] = 4) provoca una enorme remoción de uranio con altas velocidades iniciales. En el caso del 2-PrOH, se requiere el uso de concentraciones muy superiores (relación molar [2-PrOH]/[U(VI)] $\geq 4 \times 10^3$, calculado con la concentración de donor más baja empleada, 1 M). Esto puede ser atribuido al alto poder reductor de los radicales $^\bullet COOH/^\bullet COO^-$ y el hecho de que, en este caso, están involucrados en el proceso fotocatalitico, a diferencia de los radicales formados a partir de 2-PrOH. Es importante el uso de la menor cantidad de donor posible, ya que tanto el remanente de estos compuestos como los de los productos de reacción (acetona en el caso del 2-PrOH) en grandes cantidades podrían ser muy perjudiciales en tratamientos donde después debe disponerse la solución tratada.

Pro último, los experimentos empleando el *sistema de irradiación I*, condiciones AN, presentaron una eficiencia en la remoción de U(VI) creciente al disminuir la concentración de AF (Figura 4.3), en concordancia con lo observado en el SII. Con concentraciones de AF 1 M, el sistema evidenció una leve reoxidación y una detención de la reacción en los primeros minutos, indicando también la presencia del complejo entre el uranio tetravalente y el donor antes mencionado.

4.5. Conclusiones

A partir de los resultados de este trabajo, podemos concluir que la Fotocatálisis Heterogénea bajo irradiación UV en presencia de donores es un proceso muy eficiente para la reducción de la concentración del ion uranilo en agua.

La ausencia de oxígeno fue requisito obligado para que ocurra la reacción en presencia de ácido fórmico. Esto se condice con los resultados previamente publicados [1-3,6].

Se obtuvieron altos porcentajes de remoción de U(VI) a todas las concentraciones de donores evaluadas. Las mayores eficiencias se registraron con AF 0,01 y 0,001 M (70% en 10 min). En exceso de AF, a pesar de una muy alta conversión de U(VI) a U(IV) inicial, la formación de un complejo U(IV)-formiato soluble fácilmente reoxidable en presencia de O_2, impediría la remoción de U(VI) de la solución. Esto lleva a la conclusión de que el AF es un eficaz donor de electrones en concentraciones relativamente bajas.

El color grisáceo de los depósitos obtenidos indica que el ion uranilo (UO_2^{2+}) es fotocatalíticamente reducido a U(IV). De todas maneras, aun cuando existe evidencia visual de la presencia de uranio depositado sobre el fotocatalizador, no fue posible identificar el tipo de óxido de uranio formado en el tratamiento.

Los experimentos con nanopartículas permitieron detectar y confirmar espectrofotométricamente la generación de U(III) en presencia de alta concentración de AF a pH < 2. Este resultado es muy importante y novedoso, debido a que es la primera vez que se reporta la formación de U(III) por FH.

Se concluye que, a bajas concentraciones, el AF es muy efectivo para remover U(VI), aunque la formación de U(III) no es deseada durante el proceso. El uso de AF tiene como ventaja adicional que el único producto de reacción es CO_2, en contraste con el 2-PrOH, cuyo producto, la acetona, puede ser producido en gran cantidad y puede ser muy tóxico.

4.6. Bibliografía

[1] R. Amadelli, A. Maldotti, S. Sostero, V. Carassiti, Photodeposition of uranium oxides onto TiO_2 from aqueous uranyl solutions. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 87 (1991) 3267–3273.

[2] C. Cerrillos y D.F. Ollis. Photocatalytic reduction and removal of uranium from a uranium-EDTA solution. J. Adv. Oxid. Technol. 3 (2) (1998) 167-173.

[3] J. Chen, D.F. Ollis, W.H. Rulkens y H. Bruning, Photocatalyzed deposition and concentration of soluble uranium(VI) from TiO_2 suspensions. Col. Surf. A: Physicochem.Engin. Aspects. 151 (1999) 339-349.

[4] V. Eliet y G. Bidoglio, Kinetics of the Laser Induced Photoreduction of U(VI) in aqueous suspensions of TiO_2 particles. Environ. Sci. Technol. 32 (1998) 3155-3161.

[5] M. Bonato, G.C. Allen y T.B. Scott, Reduction of U(VI) to U(IV) on the surface of TiO_2 anatase nanotubes. Micro & Nano Letters. 3 (2) (2008) 57–61.

[6] V.N. Salomone, J.M. Meichtry, G. Schinelli, Ana G. Leyva, M.I. Litter, Photochemical reduction of U(VI) in aqueous solution in the presence of 2-propanol, enviado a J. Photochem. Photobiol. A

[7] Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, A. D. Eaton, L. S. Clesceri, A. E. Greenberg (Ed.) (1995) 4–87.

[8] C. Kormann, D.W. Bahnemann y M.R. Hoffmann, Preparation and characterization of quantum-size titanium dioxide. J. Phys. Chem. 92 (1988) 5196-5201.

[9] http://search.newport.com/?x2=sku&q2=6255

[10] T.M. Florence, Y. Farrar, Spectrophotometric determination of uranium with 4-(2-pyridylazo)resorcinol. Anal. Chem. 35 (1963) 1613–1616.

[11] .C. Allen, J.A. Crofts and A.J. Griffiths, Infrared spectroscopy of the uranium/oxygen system. J. Nuclear Mat. 62 (1976) 273–281.

[12] H. D. Burrows y T. J. Kemp, The Photochemistry of the Uranyl Ion. Chem. Soc. Rev. 3 (1974) 139–165.

[13] J.T. Bell y R.E.Biggers, The absorption spectruym of the uranyl ion in Perchlorate. Part I. Mathematical Resolution of the Overlapping Band Structure and Studies of the Environmental Effects. J. Molec. Spectrosc. 18 (1965) 247-275.

[14] J.T. Bell y R.E.Biggers, The absorption spectruym of the uranyl ion in Perchlorate. Part II. The Effect of hydrolysis on the resolved spectral bands. J. Molec. Spectrosc. 22 (1967) 262-271.

[15] L.J. Heidt, K.A. Moon, Evidence for pentavalent uranium as an intermediate in the reaction in water between photoactivated uranyl ions and sucrose and closely related substances, and quantum yields for these reactions. J. Am. Chem. Soc. 75 (1953) 5803–5809.

[16] R. Steudtner, T. Arnold, K. Großmann, G. Geipel y V. Brendler, Luminescence spectrum of uranyl(V) in 2-propanol perchlorate solution. Inorg. Chem. Comm. 9 (2006) 939–941.

[17] K.R. Howes, A. Bakac y J.H. Espenson, Electron-Transfer Reactions of Uranium(V): Kinetics of the Uranium(V)-Uranium(V1) Self-Exchange Reaction. Inorg. Chem. 27 (1988) 791-794.

[18] Y. Katsumura, H. Abe, T. Yotsuyanagi, K. Ishigure, Photochemical reactions of uranyl ion in

nitric acid - quantum yields of photoemission and photoreduction with ethanol. J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 50 (1989) 183–197.

[19] A. Satô, S. Suzuki, Studies of the Behaviour of Trivalent Uranium in an Aqueous Solution. II. Absorption Spectra and Ion Exchange Behaviour in Various Acid Solutions. Bull. Chem. Soc. Japan 41 (1968) 2650–2656

[20] D. Cohen, W.T. Carnall, Absorption spectra of uranium(III) and uranium(IV) in $DClO_4$ solution. J. Phys. Chem. 64 (1960) 1933–1936

[21] T. Arai, Y. Wei y M. Kumagai. An efficient elution method of tetravalent uranium from anion exchanger by using formic acid solution. J. Alloys Comp. 451 (2008) 400–402.

[22] S.N. Guha, P.N. Moorthy, K.N. Rao, Radiation induced redox reactions in the U(VI)-U(IV) system in aqueous H_2SO_4 solutions. Radiat. Phys. Chem. 29 (1987) 425–428.

[23} M.F. Burriel. Química Analítica Cualitativa. Ed Paraninfo, Madrid (1992) 609-618.

[24] L. Martinot y J. Fuger, The actinides, in: Standard potentials in aqueous solution (Bard, A.J., Parsons, R., Jordan, J., eds.), New York: Marcel Dekker (1985) 631–674.

[25] S.T. Martin, H. Herrmann, M. R. Hoffmann, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 90, 3323– (1994

[26] P.J. Wardman, Reduction potentials of one-electron couples involving free radicals in aqueous solution, Phys. Chem. Ref. Data 18 (1989) 1637–1755.

[27] S. Garbarino y L.D. Burke, The surface active site model for formic acid electrooxidation at palladium in aqueous acid solution. Int. J. Electrochem. Sci. 5 (2010) 828-851.

[28] A.G. Brits, R.Van Eldik y J.A. Van Der Berg, The photolysis of the uranyl formic acid/formate system in acidic aqueous solution. Inorg. Chim. Acta, 30 (1978) 17-22.

[29] G.E. Heckler, A.E. Taylor, C. Jensen, D. Percival, R. Jensen y P. Fung, Uranyl sensitized photodecomposition of organic acids in solution. J. Phys. Chem. 67, 1 (1963) 1-6.

[30] G.R. Dey, K.N.Nair y K.K. Pushpa, Photolysis studies on HCOOH and $HCOO^-$ in presence of TiO_2 photocatalyst as suspension in aqueous medium. J. Nat. Gas Chem. 18 (2009) 50-54.

[31] E. Rabinowith, ¨Photochemistry of uranyl compounds¨Pergamon Press., Oxford, (1954) 2-96.

[32] G.V. Buxton and R.M. Sellers, Acid dissociation constant of the carboxyl radical. Pulse radiolysis studies of aqueous solutions of formic acid and sodium formate. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 69 (1973) 555-559.

[33] D. Yu, A. Rauk, D.A. Armstrong, Radicals and ions of formic and acetic acids: an ab initio study of the structures and gas and solution phase thermochemistry. J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2 (1994) 2207–2215.

Capítulo 5

Conclusiones generales

El objetivo general de esta Tesis fue evaluar la eficiencia de la transformación fotoquímica y la fotocatálisis heterogénea en la remoción de uranio (VI) en distintas condiciones experimentales.

Se investigaron dos procesos avanzados en fase acuosa:

- ✓ La eliminación de U(VI) mediante transformación fotoquímica (en ausencia de catalizador) bajo irradiación UV-vis en presencia de 2-propanol y ácido fórmico.
- ✓ La fotocatálisis heterogénea reductiva con TiO_2 bajo luz UV (FHR) para la transformación de U(VI) en una especie menos soluble (U(IV)) en presencia de donores orgánicos tales como el 2-propanol y el ácido fórmico.

Al inicio de esta Tesis, se abordó el estudio de la eficiencia de la fotocatálisis heterogénea en la remoción de U(VI). Los resultados preliminares de los experimentos fotocatalíticos mostraron que, a diferencia de lo observado en otros casos de remoción de metales analizados en el grupo de investigación [1,2,3,4], la reacción en ausencia del catalizador era muy importante. Por ello, se decidió estudiar primero la transformación fotoquímica como tratamiento de eliminación de U(VI) bajo distintas condiciones

experimentales. Esto permitió revisar, íntegramente, el sistema fotoquímico del ion uranilo en solución acuosa, y retomar el estudio iniciado por otros autores mucho tiempo atrás. Para recordar, el primer trabajo sobre el comportamiento del U(VI) bajo irradiación se registró en el año 1931 [5]. Por ello, resultaba interesante reanudar y profundizar el análisis de este sistema tan complejo.

La transformación fotoquímica del uranilo, a pH ácido, bajo atmósfera de N_2 y en presencia de donores orgánicos, como el 2-PrOH o el AF, evaluados en esta Tesis, es un proceso eficiente para la remoción de U(VI) de solución acuosa, como aguas de desecho nuclear, permitiendo la transformación del U(VI) y la posterior formación de U(IV), permaneciendo en solución o precipitando como un sólido. La estabilidad del depósito y su recuperación de la fase acuosa dependen de las condiciones de trabajo, esencialmente de la sal de uranio.

En ausencia de 2-PrOH y AF no se registró conversión del uranio (VI), excepto en presencia de acetato, el cual estaría actuando como donor en esas condiciones, la transformación de U(VI) ocurriría principalmente por descarboxilación oxidativa del ligando (U(VI)-CH_3CO_2H) con la formación de U(V). El espectro de la solución al final de la reacción mostró la formación de uranio pentavalente.

En presencia de 2-PrOH y AF, se obtuvieron altos porcentajes de transformación. La mayor eficiencia se registró en los sistemas que contenían nitrato bajo irradiación UV-Vis en presencia de 2-PrOH 1 M (98% en 60 min). Esto se contradice con lo reportado en trabajos previos [5], con respecto al uso de fotones en el rango visible para evitar la interferencia negativa del nitrato. En este caso, la presencia de nitrato, no solo, no perjudicó la remoción de uranilo, sino que favoreció la reducción del U(VI) aumentando significativamente el rendimiento de la reacción comparado con los sistemas donde no estuvo presente. El excelente rendimiento observado puede ser atribuido a la reducción del nitrato por el radical formado a partir del 2-PrOH ($(CH_3)_2{}^{\bullet}COH$), para formar NO_3^{2-}, una especie que puede reducir U(VI). La importancia del nitrato como agente reductor en las reacciones con uranio no había sido reportada previamente. La posibilidad de remover simultáneamente al nitrato y al U(VI) de una solución acuosa representa una ventaja tecnológica del sistema fotoquímico, respecto de otros, teniendo en cuenta que el U(VI) y el nitrato son contaminantes que usualmente pueden estar presentes juntos en aguas de desecho industriales y nucleares. En este caso, el uranio fue extraído de la solución como un precipitado grisáceo; su análisis comprobó la presencia principalmente de U(IV). El espectro, por otra parte, evidenció la presencia

de U(V) confirmando que, esta especie, es un intermediario en el mecanismo de reducción. Por otra parte, el menor rendimiento en presencia de 2-PrOH, se registró en el sistema con acetato. Si bien la reducción ocurre, la menor eficiencia observada se asoció con la formación de un complejo de U(IV)-acetato altamente hidrolizable y fácilmente reoxidable en contacto con aire. Es interesante observar que bajo irradiación en presencia de uranilo, el nitrato y el acetato fueron consumidos durante la reacción, causando importantes efectos sobre la conversión, mientras que el perclorato resultó ser inerte. Sin embargo, como será evidente más adelante, cuando se discutan los resultados de la FH, a pesar de que la reacción fotoquímica del uranilo representa una alternativa simple y atractiva para disminuir la concentración de U(VI) en solución, el rendimiento de la reacción es superior en presencia de TiO_2.

En el caso de las reacciones en presencia de AF (1 M), si bien los resultados espectroscópicos de la solución al final de la reacción indican que se produce efectivamente la reducción del uranio (VI), la especie resultante es un complejo de U(IV)-formiato que es soluble en agua, por lo cual no es posible, en este sistema, separar al uranio de la solución acuosa.

Los resultados obtenidos sugieren que el sistema fotoquímico más eficiente de los estudiados es el que usa 2-PrOH en lugar de AF empleando el fotorreactor de cuarzo, condición lumínica que mostró mejores rendimientos en ambos casos A pesar de que con la misma concentración de donor (1 M) y partiendo de perclorato de uranilo, se obtienen porcentajes de remoción similares (Tabla 2.3), en presencia de ácido fórmico, el uranio reducido permanece en solución y no puede ser extraído y recuperado de la solución. En cambio, en las reacciones realizadas en presencia de 2-PrOH, el uranio tetravalente precipita como óxido de U(IV), favoreciéndose la separación de la solución. Es importante decir, que a la vista de los resultados de FH, hubiera sido interesante analizar la reacción homogénea en presencia de concentraciones más bajas de AF, para comprobar si también bajo esas condiciones, la redisolución del U(VI) no ocurre y la eficiencia del proceso mejora.

Los mejores resultados, independientemente del donor utilizado, fueron obtenidos cuando se empleó el fotorreactor de cuarzo, evidenciando que a mayor intensidad de luz mayor es la eficiencia fotolítica. De todas maneras es importante resaltar, sobre todo para los sistemas conteniendo nitrato en solución, que la eliminación de las emisiones de la lámpara por debajo de 300 nm, afectó significativamente la

transformación del nitrato y como consecuencia de ello, la reducción del ion uranilo también se vio perjudicada.

Los resultados obtenidos arrojaron nuevas evidencias sobre la transformación fotoquímica del U(VI), contribuyeron a su investigación y fueron importantes en el posterior estudio de las reacciones fotocatalíticas como tratamiento para eliminar U(VI).

Los resultados obtenidos en presencia de TiO_2 permitieron confirmar resultados reportados por otros autores, en cuanto que la fotocatálisis heterógenea con TiO_2 bajo irradiación UV, atmósfera anóxica y en presencia de donores orgánicos adecuados, como el 2-propanol y el ácido fórmico, es un método muy eficaz para reducir la concentración de U(VI) de solución acuosa y removerlo eficientemente de la suspensión.

Los resultados fotocatalíticos indicaron que la sal de uranio empleada y la longitud de onda de irradiación tienen, al igual que en la reacción fotoquímica en ausencia de fotocatalizador, un fuerte impacto sobre el rendimiento de la reacción, tanto en presencia como en ausencia del donor. Estas variables experimentales no habían sido consideradas hasta el momento o analizadas en trabajos publicados anteriormente sobre fotocatálisis heterogénea de U(VI) [6-13]. Sin embargo, en el presente estudio, se ha comprobado que los resultados y la eficiencia del proceso de recuperación de U(VI) pueden variar sensiblemente dependiendo de qué iones estén presentes en el sistema, como se discutirá más adelante.

La reacción de transformación de U(VI) en ausencia de un donor orgánico adecuado fue lenta en todas las condiciones evaluadas; sin embargo, comparado con los resultados en ausencia de TiO_2 (Capítulo 2), la FH resultó mucho más eficiente en todas las condiciones evaluadas, indicando que el U(VI) puede ser reducido por los electrones generados por irradiación del TiO_2. De todas maneras, los trabajos existentes sobre fotocatálisis heterogénea de U(VI) mencionan, que si bien sería posible la reducción directa por parte de los e_{BC}^-, la conversión no ocurre en ausencia de donores orgánicos [6-8], debido a que en esas condiciones la recombinación del par h^+/e^- ocurre muy rápidamente y además, el uranio reducido podría ser oxidado por los huecos libres. Al igual que en la reacción homogénea en presencia de acetato, en ausencia de 2-PrOH o AF, durante la FH en condiciones QAN, el decaimiento de la concentración de uranilo fue inicialmente más rápido. La presencia de acetato favoreció la remoción del U(VI), indicando que el acetato, presente en el sistema, puede reaccionar con los h^+ y funcionar como donor de electrones, como había sido reportado por Amadelli y col. [6].

La presencia de 2-PrOH o AF resultó indispensable para una rápida y significativa remoción de U(VI). Esto se debe, como ya se ha dicho, a que disminuyen la velocidad de recombinación del par h^+/e^- y a que pueden formarse radicales altamente reductores que favorezcan la reducción del uranilo. En presencia de 2-PrOH, al igual que lo observado en la reacción homogénea, las mayores eficiencias de remoción se obtuvieron partiendo de nitrato de uranilo empleando el fotorreactor de cuarzo (condición QN)., de hecho, fue el único sistema en el que las eficiencias en presencia y en ausencia de TiO_2 fueron similares. Sin embargo, dado que los rendimientos fotocatalíticos para las condiciones QN y QP fueron similares, se comprueba que la reacción del uranio con los e_{BC}^- es la principal responsable del proceso reductivo, y no NO_3^{2-} como en el caso de la reacción homogénea, lo que explica las eficiencias similares cuando están presentes NO_3^- o ClO_4^-. Los menores rendimientos se observaron en presencia de acetato (condición QAN), confirmando, como en el caso de las reacciones en ausencia de TiO_2, que la presencia de este ion afecta negativamente la eliminación de uranio (VI), debido a que el uranio reducido queda en solución y no puede ser recuperado, tal como se comprobó espectrofotométricamente.

Se observó, además, para el caso de los experimentos con 2-PrOH, una conversión más eficiente del uranilo al aumentar su concentración que se reflejó más intensamente en el incremento del valor de la velocidad de reacción que en las fracciones removidas de U(VI) Contrariamente a lo observado con 2-PrOH, los experimentos con AF mostraron un rendimiento notablemente mayor con bajas concentraciones. El incremento, en la suspensión, de la concentración de AF (0,1 y 1 M) resultó, menos favorable para la reacción, porque benefició la reoxidación del uranio reducido, por formación de un complejo soluble U(IV)-formiato, tal como se había observado en los experimentos de transformación fotoquímica en presencia de 1 M de AF.

Comparando los resultados de FH en presencia de 2- PrOH y AF, se concluye que el AF resultó ser el donor más conveniente, porque empleando muy bajas concentraciones se obtuvieron altos porcentajes de remoción de U(VI), e incluso, mayores velocidades de reacción comparadas a las registradas con concentraciones, por lo menos, 100 veces mayores de 2-PrOH. Adicionalmente, el uranio puede ser recuperado como un sólido, principalmente conformado por U(IV). Esto coincide con lo reportado por Amadelli y col. [6], quienes encontraron que la velocidad de conversión del U(VI) es mayor en presencia de AF que de 2-PrOH, asociando este orden con la

reactividad de estos compuestos con los h_{BV}^{+}. Otro aspecto importante es que el AF puede ser degradado directa y completamente durante el proceso fotocatalítico, hasta su mineralización total, generando como único producto CO_2; en cambio, la oxidación del 2-PrOH genera compuestos intermediarios, como la acetona, que no son convenientes, ya que pueden ser perjudiciales en altas concentraciones.

Los resultados fotocatalíticos arrojaron luz sobre los posibles mecanismos involucrados e indicaron que el principal camino de reducción de uranio (tanto en ausencia como en presencia de 2-propanol) es a través del ataque de los e_{CB}^{-}, y que los radicales reductores ($(CH_3)_2{}^{\bullet}COH$), en ese caso, no estarían directamente involucrados. Sin embargo, la presencia del donor es necesaria porque, como se mencionó anteriormente, disminuye la velocidad de recombinación del par h^{+}/e^{-}, favoreciendo las reacciones de reducción. Esto se verifica por una mayor velocidad de reacción cuando se compara el sistema con 2-PrOH y en su ausencia. En contraste, se demostró que, además de la reducción directa por los e_{CB}^{-}, los radicales formados a partir de ácido fórmico ($^{\bullet}COOH/^{\bullet}COO^{-}$), participan activamente en la reacción. Esta hipótesis se verificó por la formación de U(III) en solución cuando se usaron nanopartículas de TiO_2 a pH < 2 en presencia de 1 M de AF. En ese caso, como se dijo, se observó un importante cambio de color de la suspensión hacia el naranja y un notorio aumento de la absorbancia en la porción del espectro entre los 350 - 600 nm, ambos aspectos vinculados con la presencia de uranio trivalente en solución [14,15]. Como ya se ha dicho, el uranio (VI) puede ser reducido a U(V) y a U(IV) directamente por los electrones de la banda de conducción del TiO_2; sin embargo, la reducción a estados de oxidación inferiores por ataque de los e_{BC}^{-} no sería posible debido a los potenciales de las especies participantes. En este caso, la detección de U(III) indica una contribución adicional de los radicales reductores del ácido fórmico, $^{\bullet}COOH/^{\bullet}COO^{-}$ y $CO_2{}^{\bullet-}$. La detección de uranio trivalente es un resultado es muy importante y novedoso. No había sido reportada anteriormente la formación de U(III) por FH.

Los datos experimentales de las reacciones fotocatalíticas de U(VI) en presencia de 2-PrOH y AF a pH 3 se ajustaron en todos los casos, con excepción de los experimentos con exceso de AF donde se observó reoxidación, a decaimientos de tipo monoexponencial. Es importante resaltar que es la primera vez que se reportan análisis cinéticos de los sistemas de remoción de uranio por FH. Los parámetros cinéticos

representan valores útiles para un posible cambio de escala y aplicación, ya que nos permite predecir tiempos de reacción adecuados y porcentajes de eliminación

Con respecto al efecto de la concentración inicial de uranilo en la eficacia de la reacción fotocatalítica en presencia de 2-PrOH, la remoción mostró ser más rápida con la concentración más alta de U(VI) (1,25 mM) en comparación con la registrada a 0,25 mM. Esto podría deberse a que la contribución de la transformación fotoquímica homogénea es más significativa cuando la concentración de uranio es mayor. Se sugiere entonces que ambos procesos participan y favorecen la eliminación del U(VI).

Como fue reportado en trabajos previos [6-8], la remoción es notablemente mayor bajo atmósfera de N_2. Esto se debe a que el O_2 es un fuerte competidor del uranilo por los electrones fotogenerados, que, además, puede oxidar a las especies de uranio reducido. Aunque esto podría representar un problema para la aplicación industrial, hoy en día no es difícil realizar reacciones en medios desoxigenados. Además, se ha visto a partir de los resultados de los experimentos en ausencia de N_2 (sin burbujeo de aire directo al sistema) que es suficiente con evitar el ingreso de oxígeno al medio de reacción para que una ocurra remoción importante, o bien eliminar inicialmente el aire y mantener el sistema cerrado en etapas posteriores, empleando un dispositivo muy sencillo como fue el caso de las nanoparticulas de TiO_2 y AF (Figura 4.1, Capítulo 4).

Un punto importante a destacar respecto del trabajo realizado en esta Tesis, es que los pocos trabajos existentes sobre tratamiento fotocatalítico de uranio (VI) proponían como productos de reducción ciertos óxidos de uranio reducido (U(IV)) pero no presentaban evidencias claras sobre el tipo de óxido o su estequiometría [6,8]. Parte de este estudio consistió, entonces, en analizar con diferentes técnicas (TXRF, DRX y XPS), los precipitados obtenidos sobre la superficie del TiO_2 para dilucidar los productos de reacción. A través del análisis por XPS y DRX de algunos de los depósitos, fue posible confirmar la presencia de U(IV) sobre el fotocatalizador, demostrando que el proceso fotocatalítico ocurre por reducción del uranio hexavalente seguido de precipitación. En algunos casos fue posible, también, determinar la estequiometría del óxido. Los resultados indicaron que los óxidos obtenidos corresponden a mezclas de U(VI) y U(IV) en distintas proporciones, dependiendo de las condiciones experimentales, en particular del tipo de sal de U(VI) inicial y la concentración de donor, las cuales determinan en gran medida la eficiencia de remoción, el tipo de tratamiento y el tiempo y la conservación de la muestra hasta el

momento de ser analizada. Se ha observado que estos óxidos son fácilmente oxidables en presencia de aire, por lo que la estequiometría del depósito va cambiando, con el tiempo, hasta transformarse en UO_3, un óxido de uranio (VI).

A pesar de que la transformación fotoquímica fue muy eficiente, es más apropiado el uso de la FH como método de remoción de uranio de aguas, debido a que, en presencia del catalizador, se facilita la recuperación del uranio reducido (U(IV)) por su deposición sobre el TiO_2, lo que hace más estable los depósitos generados y menos dificultosa su separación de la fase líquida.

El uso de la FH para remover uranio disuelto en solución acuosa presenta numerosas ventajas. En primer lugar, el tratamiento de aguas contaminadas con uranio (VI) requiere dos procesos: la reducción y la precipitación del uranio. La FH permite esos dos pasos al mismo tiempo, además de que es posible extraerlo y concentrarlo por redisolución en presencia de O_2.

Con el objetivo de avanzar hacia una posible aplicación de la FHR de U(VI), es muy importante tener en cuenta el efecto de algunos componentes que podrían estar presentes en las aguas de desecho a tratar, así como también los rangos de concentraciones de uranio existentes. Por un lado, observamos que la presencia de nitrato favoreció el proceso de eliminación de uranilo; y por otro, se comprobó espectrofotométricamente que el U(IV) puede formar complejos con muchos iones en solución (como ocurrió en el caso del acetato y el formiato); lo que afectó negativamente el rendimiento del tratamiento para eliminar o recuperar al uranio de solución acuosa ya que, en ambos casos mencionados, el U(IV) no queda depositado como producto sólido sobre el fotocatalizador sino que permanece en solución.

En cuanto al costo operacional de los procesos fotoquímicos y fotocatalíticos, los mayores costos provendrían del gasto energético de la lámpara UV. Sin embargo, se observó que los fotorreactores Q y G pueden ser usados indistintamente, con resultados similares o algo menores con el reactor de vidrio, pero aún importantes. Esto implica que también podría emplearse luz solar. o incluso lámparas UV de bajo consumo, lo que reduciría notablemente los costos del tratamiento.

Los sistemas de remoción de uranio estudiados en esta Tesis son, primordialmente, procesos muy interesantes desde el punto de vista de la ciencia básica y, adicionalmente, resultan muy promisorios como base de nuevos métodos de descontaminación de uranio en aguas.

5.4. Bibliografía

[1] J.M. Meichtry, C. Colbeau-Justin, G. Custo, M.I. Litter, TiO_2-photocatalytic transformation of Cr(VI) in the presence of EDTA: comparison of different commercial photocatalysts and studies by Time Resolved Microwave Conductivity. Appl. Catal. B: Environmental 144 (2014) 189–195.

[2] M.I. Litter, Treatment of chromium, mercury, lead, uranium and arsenic in water by heterogeneous photocatalysis, artículo de revisión invitado. Adv. Chem. Eng., 36 - Photocatalytic Technologies, H. De Lasa, B. Serrano (Eds.), (2009) 37-67.

[3] L. Murruni, F. Conde, G. Leyva, M.I. Litter, Photocatalytic reduction of Pb(II) over TiO_2: new insights on the effect of different electron donors. Appl. Catal. B, 84 (2008) 563–569.

[4] E.M. de la Fournière, A.G. Leyva, E.A. Gautier, M.I. Litter, Treatment of phenylmercury salts by heterogeneous photocatalysis over TiO_2. Chemosphere. 69 (2007) 682–688

[5] C. Ouellet, Désensibilisation de la photolyse du formiate d'uranyle. Helv. Chim. Acta 14 (1931) 936–966.

[6] R. Amadelli, A. Maldotti, S. Sostero y V. Carassiti. Photodeposition of uranium oxides onto TiO_2 from aqueous uranyl solutions. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 87 (1991) 3267–3273.

[7] C. Cerrillos y D.F. Ollis, Photocatalytic reduction and removal of uranium from a uranium-EDTA solution. J. Adv. Oxid. Technol. 3 (2) (1998) 167-173.

[8] J. Chen, D.F. Ollis, W.H. Rulkens y H. Bruning, Photocatalyzed deposition and concentration of soluble uranium(VI) from TiO_2 suspensions. Colloids and Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects. 151 (1999) 339-349.

[9] C.J. Evans, G.P. Nicholson, D.A. Faith y M.J. Kan, Photochemical removal of uranium from a phosphate waste solution. Green Chem. 6 (2004) 196–197.

[10] C. Boxall, G. Le Gurun, R.J. Taylor y S. Xiao, The Applications of Photocatalytic Waste Minimisation in Nuclear Fuel Processing, P. Boule, D.W. Bahnemann, P.K.J. Robertson (Eds.), Vol. 2, Part M, 2005, Environmental Photochemistry Part II. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2005, 451–481.

[11] M. Bonato, G.C. Allen y T.B. Scott, Reduction of U(VI) to U(IV) on the surface of TiO_2 anatase nanotubes. Micro & Nano Letters. 3 (2) (2008) 57–61.

[12] E. Selli, V. Eliet, M.R. Spini y G. Bidoglio, Effects of humic acids on the photoinduced reduction of U(VI) in the presence of semiconducting TiO_2 partcles. Environ. Sci. Technol. 34 (2000) 3742–3748.

[13] V. Eliet y G. Bidoglio, Kinetics of the Laser Induced Photoreduction of U(VI) in aqueous suspensions of TiO_2 particles. Environ. Sci. Technol. 32 (1998) 3155-3161.

[14] A. Satô y S. Suzuki, Studies of the Behaviour of Trivalent Uranium in an Aqueous Solution. II. Absorption Spectra and Ion Exchange Behaviour in Various Acid Solutions. Bull. Chem. Soc. Japan 41 (1968) 2650–2656.

[15] D. Cohen y W.T. Carnall, Absorption spectra of uranium (III) and uranium (IV) in $DClO_4$ solution. J. Phys. Chem. 64 (1960) 1933–1936

[16] J.D. Kubicki, G.P. Halada, P. Jha y B.L. Phillips, Quantum mechanical calculation of aqueous uranium complexes: carbonate, phosphate, organic and biomolecular species. Chemistry Central Journal 3-10 (2009) doi:10.1186/1752-153X-3-10.

Lista de Figuras

Figura 1.1. Diagrama simplificado de un proceso fotocatalítico en una partícula de TiO_2 iluminada……...6

Figura. 1.2. Diagrama esquemático de la transformación fotocatalítica heterogénea de iones metálicos sobre TiO_2 y los tres mecanismos posibles: (a) reducción directa, (b) reducción indirecta y (c) oxidación por h^+ o por $HO^\bullet$. El diagrama de niveles de energía es meramente cualitativo…….10

Figura 1.3. Posiciones de los potenciales rédox vs. ENH de los diferentes pares metálicos (1 M) con relación a los niveles de energía de las bandas de conducción y valencia del TiO_2 P-25 a pH 0…….11

Figura 1.4. Diagrama de Latimer. Potenciales para las distintas especies de uranio vs. NHE…….13

Figura 1.5. Diagrama de Pourbaix del uranio…….15

Figura 1.6. Espectro Raman de soluciones de U(VI) a distintos pH. La señal a 853 cm^{-1} corresponde a la forma hidrolizada…….16

Figura 1.7. Distribución de las especies de U(VI) en solución acuosa según el pH en ausencia de CO_2. $[UO_2^{+2}] = 1 \times 10^{-5}$ M a fuerza iónica I 0,1 M $NaClO_4$……17

Figura 1.8. Espectro de absorción del perclorato de uranilo en solución acuosa de $HClO_4$. Los círculos llenos representan el espectro de $UO_2(ClO_4)_2$ obtenido experimentalmente (9,15 mM, $[HClO_4]$ = 1,4 mM); las líneas llenas uniendo los círculos representan el espectro calculado; las curvas observadas (componentes del espectro calculado) representan las 14 bandas de absorción del uranilo…….18

Figura 1.9. Espectro del U(IV) preparado a partir de una solución de sulfato de uranilo 5×10^{-3} M en una solución 0,4 M H_2SO_4 controlado por (- - -) electrólisis, (----) reducción con zinc y (·····) radiólisis……..21

Figura 1.10. Espectro de absorción de U(III) en 1 M de $DClO_4$……22

Figura 1.11. Estructura del complejo bidentado $UO_2(Ac)_2$……30

Figura 1.12. Especiación del uranio en función del pH para una solución de acetato de uranilo a 25 °C (0,05 m U; 1 m de acetato)…….30

Figura 2.1. Esquema del dispositivo de irradiación utilizado en los experimentos fotoquímicos……62

Figura 2.2. Esquema detallado del fotorreactor comercial de inmersión con la lámpara de Hg de media presión utilizada en los experimentos fotoquímicos…….62

Figura 2.3. Espectro de emisión de la lámpara de media presión de mercurio utilizada en el fotorreactor de inmersión comercial. La línea roja corresponde a la filtración de la emisión de la lámpara por el empleo del fotorreactor de vidrio……..63

Figura 2.4. Cromatograma IC del patrón utilizado en la curva de calibración (20 mg L^{-1}) para distintos iones……...65

Figura 2.5. Muestra el espectro de una solución de U(VI), 1000 mg L^{-1}, preparada a partir de disolver la sal acetato de uranilo en una solución acuosa de ácido nítrico (1%)…….67

Figura 2.6. Espectro de U(IV) en solución acuosa obtenido a partir de una solución 1000 mg L^{-1} de U(VI) expuesta por 30 min al reductor de Jones……...68

Figura 2.7. Espectro completo de U(III) en solución acuosa obtenido a partir de una solución concentrada de U(VI) (1000 mg L^{-1}) expuesta por 60 min al reductor de Jones……69

Figura 2.8. Detalle de la región entre 400 y 1100 nm del espectro de U(III) en solución acuosa mostrado en la Figura 2.7……69

Figura 2.9. Variación temporal de la concentración de U(VI) normalizada en ausencia de donor durante los experimentos fotoquímicos bajo condiciones QN, QAN, QA, QP y GP. Condiciones: $[U(VI)]_0$ = 0,25 mM, [2-PrOH] = 0, pH 3 bajo burbujeo de N_2 (0,5 L min^{-1}), *T* = 25°C……..71

Figura 2.10. Espectros inicial y final de un experimento fotoquímico bajo condiciones QA. Condiciones: $[U(VI)]_0$ = 0,25 mM, [2-PrOH] = 0 M, pH = 3…….73

Figura 2.11. Variación temporal de la concentración de U(VI) normalizada en presencia de 2-PrOH durante los experimentos fotoquímicos empleando: (a)

fotorreactor de cuarzo: QN, QAN, QP y QA, y (b) fotorreactor de vidrio: GN, GAN, GP y GA . Condiciones: $[U(VI)]_0$ = 0,25 mM, [2-PrOH] = 1 M, pH 3, bajo burbujeo de N_2 (0,5 L min^{-1})……76

Figura 2.12. Variación temporal de la concentración de uranio (VI), y de los iones nitrato, nitrito y en presencia de 2-PrOH durante los experimentos fotoquímicos bajo las condiciones QN de la Figura 2.11. $[U(VI)]_0$ = 0,25 mM; $[Nitrato]_0$ = 1,77 mM. No se observó formación de amonio durante la reacción……..78

Figura 2.13. Espectros inicial y final de un experimento fotoquímico bajo condiciones QN Condiciones de la Figura 2.12……..79

Figura 2.14. Difractograma de DRX obtenido a partir del análisis del precipitado formado al final del experimento fotoquímico bajo las condiciones QN de la Figura 2.12…….....80

Figura 2.15. Variación temporal de la concentración de U(VI) y acetato en presencia de 2-PrOH durante los experimentos fotoquímicos bajo las condiciones QA de la Figura 2.11. $[U(VI)]_0$ = 0,25 mM; $[Acetato]_0$ = 14,4 mM……..81

Figura 2.16. Espectro de una muestra inicial y final de un experimento fotoquímico bajo las condiciones QA de la Figura 2.15……..82

Figura 2.17. Variación temporal de la concentración de U(VI), nitrato, nitrito y amonio en presencia de 2-PrOH durante los experimentos fotoquímicos bajo las condiciones QAN de la Figura 2.11. $[U(VI)]_0$ = 0,25 mM; $[Nitrato]_0$ = 1,34 mM…….84

Figura 2.18. Variación temporal de la concentración de U(VI) y perclorato en presencia de 2-PrOH durante los experimentos fotoquímicos bajo las condiciones QP de la Figura 2.11. $[U(VI)]_0$ = 0,25 mM; $[Perclorato]_0$ = 1,52 mM……..85

Figura 2.19. Variación temporal de la concentración de U(VI), nitrato, nitrito y amonio durante los experimentos fotoquímicos bajo las condiciones GN de la Figura 2.11. $[U(VI)]_0$ = 0,25 mM; $[Nitrato]_0$ = 1,33 mM……87

Figura 2.20. Variación temporal de la concentración de U(VI) y en presencia de 2-PrOH durante los experimentos fotoquímicos bajo las condiciones GA de la Figura 2.11. $[U(VI)]_0$ = 0,25 mM; $[Acetato]_0$ = 14,7 mM……..88

Figura 2.21. Variación temporal de la concentración de U(VI) normalizada en presencia de 2-PrOH durante los experimentos fotoquímicos empleando fotorreactor de

cuarzo en condiciones QAN. Condiciones: $[U(VI)]_0$ = 1,25 mM, [2-PrOH] = 2,4 y 7,5 M, pH 3, bajo burbujeo de N_2 (0,5 L min^{-1})……90

Figura 2.22. Variación temporal de la concentración de U(VI) normalizada en presencia de 2-PrOH durante los experimentos fotoquímicos empleando: fotorreactor de vidrio en condiciones GP. Condiciones: $[U(VI)]_0$ = 0,25 y 1,25 mM, [2-PrOH] = 0; 1 y 3 M, pH 3, bajo burbujeo de N_2 (0,5 L min^{-1})…….91

Figura 2.23. Variación temporal de la concentración de U(VI) normalizada en presencia de AF durante los experimentos fotoquímicos bajo condiciones QP y GP. Condiciones: $[U(VI)]_0$ = 0,25 mM, [AF] = 1 M, pH 3, T = 25 ºC, bajo burbujeo de N_2 (0,5 L min^{-1}), $q^0_{n,p}/V$ = 121 μeinstein s^{-1} L^{-1} para el reactor de cuarzo (λ > 230, $\lambda_{máx.}$ = 365 nm) y 44 μeinstein s^{-1} L^{-1} para el reactor de vidrio (λ > 320 nm, $\lambda_{máx.}$ = 365 nm). Se agregaron los resultados de variación de la concentración de U(VI) en ausencia de donor tomados de la Figura 2.9……...92

Figura 2.24. Perfiles de absorbancia en función de la longitud de onda de una muestra inicial y final de un experimento fotoquímico bajo las condiciones QP de la Figura 2.23……..93

Figura 3.1. Esquema del dispositivo de irradiación *batch* irradiado desde arriba por la lámpara de alta presión de Xe y provisto de un filtro de corte (SI)……...121

Figura 3.2. Espectro del filtro BG 12 utilizado en el SI……...122

Figura 3.3. Variación temporal de la concentración normalizada de U(VI) en presencia de diferentes concentraciones de 2-PrOH durante experimentos de FH en la condición QAN con TiO_2 (1 g L^{-1}) bajo N_2 (0,5 L min^{-1}) usando el SI. Las líneas punteadas corresponden a las curvas obtenidas a partir de los ajustes monoexponenciales. Condiciones: $[U(VI)]_0$ = 0,25 mM, [2-PrOH] = 0,01; 0,1 y 1 M; pH 3, T = 25 ºC, $q^0_{n,p}/V$ = 12,5 μeinstein L seg^{-1}. En los experimentos en oscuridad y sin N_2, la concentración de 2-PrOH fue 1 M…….126

Figura 3.4. (a) Evolución temporal de la concentración normalizada de U(VI) durante experimentos de FH con TiO_2 (1 g L^{-1}) bajo N_2 (0,5 L min^{-1}) en ausencia de 2-PrOH usando el SII provisto de una camisa de cuarzo. (b) Para facilitar la comparación, se incluyen los resultados en ausencia de catalizador (Figura 2.9, Capítulo 2). Las líneas

punteadas corresponden a las curvas obtenidas a partir de los ajustes monoexponenciales. Condiciones: QAN, QP, QN y GP, $[U(VI)]_0$= 0,25 mM, pH 3, T = 25 ºC, $q^0_{n,p}/V$ = 121 μeinstein s^{-1} L^{-1}……129

Figura 3.5. (a) Evolución temporal de la concentración normalizada de U(VI) en presencia de 2-PrOH 1 M durante los experimentos de FH con TiO_2 (1 g L^{-1}) en presencia de 2-PrOH bajo N_2 (0,5 L min^{-1}) usando el SII provisto de una camisa de cuarzo. Se incluyen también resultados en ausencia de N_2 y con O_2. Condiciones: QAN, QP, QN y GP, $[U(VI)]_0$ = 0,25 mM, [2-PrOH] = 1 M, pH 3, $q^0_{n,p}/V$ = 121 μeinstein s^{-1} L^{-1}. (b) Resultados en ausencia de catalizador extraídos de la Figura 2.11, Capítulo 2. En la Fig. 3.5(a), las líneas punteadas corresponden a los datos obtenidos a partir del ajuste (ecuación (3.3)); en la Fig. 3.5 (b) las líneas pinteadas están solo para favorecer la visualización de los puntos experimentales……...131

Figura. 3.6. Espectros inicial y final de un experimento de QN en presencia de 2-PrOH con y sin TiO_2. Condiciones de la Figura 3.5. Los datos de la transformación fotoquímica fueron extraídos de la Figura 2.17. El pequeño pico a 963 nm en el espectro inicial puede asociarse a U(V) formado por exposición de la muestra a la luz ambiente…….134

Figura 3.7. Efecto de la longitud de onda e intensidad de irradiación sobre la evolución temporal de la concentración normalizada de U(VI) en presencia de 2-PrOH 1 M y 10 M durante los experimentos de FH con TiO_2 (1 g L^{-1}) bajo N_2 (0,5 L min^{-1}) usando el SII provisto de una camisa de cuarzo o vidrio, condiciones QP y GP. Las líneas punteadas corresponden a las curvas obtenidas a partir de los ajustes monoexponenciales. Condiciones: $[U(VI)]_0$ = 0,25 mM, [2-PrOH] = 1 y 10 M, pH 3, T = 25 ºC, $q^0_{n,p}/V$ = 121 y 12,5 μeinstein s^{-1} L^{-1} respectivamente……...135

Figura 3.8. Variación temporal de la concentración normalizada de U(VI) en presencia de diferentes concentraciones de 2-PrOH durante experimentos de FH en la condición QAN usando el SII. Las líneas punteadas corresponden a las curvas obtenidas a partir de los ajustes monoexponenciales. Condiciones: $[U(VI)]_0$ = 0,25 mM, $[TiO_2]$ = 1 g L^{-1}, [2-PrOH] = 0; 0,1; 1; 5 y 10 M, pH 3, T = 25 ºC, $q^0_{n,p}/V$ = 121 μeinstein s^{-1} L^{-1}. En los experimentos en oscuridad, en presencia de O_2 (flujo de aire = 0,5 L min^{-1}) y con el reactor abierto al aire la concentración de 2-PrOH fue 1 M……..136

Figura 3.9. Porción del espectro XPS amplio de una muestra obtenida al finalizar una

FH de U(VI). Condiciones: SII, QAN, $[U(VI)]_0$ = 0,25 mM, TiO_2 (1 g L^{-1}) bajo N_2 (0,5 L min^{-1}), [2-PrOH] = 10 M, pH 3, T = 25 ºC. Se incluye el espectro de una muestra de TiO_2 P25 puro……141

Figura 3.10. Espectros de XPS de muestras puras de UO_2 (arriba) y de UO_3 (abajo) y de una muestra después de un experimento de FH en condiciones QAN, bajo atmósfera de N_2 ($[U(VI)]_0$ = 0,25 mM, [2-PrOH] = 10 M, pH 3) (medio)……143

Figura 3.11. Espectros de fotoemisión O1s de una muestra de TiO_2 antes (inferior) y después del tratamiento de FH. El espectro de la muestra de TiO_2 ha sido ajustado considerando tres componentes que representan el óxido, los OH y el H_2O (en orden creciente de energía de enlace)……..143

Figura 3.12. Evolución temporal de la concentración normalizada de U(VI) en presencia de diferentes concentraciones de 2-PrOH durante los experimentos de FH con TiO_2 (1 g L^{-1}) SII usando un reactor de cuarzo. Las líneas punteadas corresponden a las curvas obtenidas a partir de los ajustes monoexponenciales. Condiciones: QAN, $[U(VI)]_0$ = 1,25 mM, N_2 (0,5 L min^{-1}), [2-PrOH] = 0; 3; 6,5 y 7,5 M, pH 3, T = 25 ºC……...145

Figura 3.13. Difractograma de DRX de un precipitado final de un experimento de FH con 2-PrOH. Condiciones: QAN, $[U(VI)]_0$ = 1,25 mM, TiO_2 (1 g L^{-1}) bajo N_2 (0,5 L min^{-1}) utilizando el SII, [2-PrOH] = 3 M; pH 3, T = 25 ºC……...146

Figura 3.14. Precipitado obtenido al final de un experimento de FH, condición QAN en presencia de 2-PrOH 3 M……..146

Figura 3.15. Difractograma de DRX de un precipitado final de un experimento de FH con 2-PrOH. Condiciones: QAN, $[U(VI)]_0$ = 1,25 mM, TiO_2 (1 g L^{-1}) bajo N_2 (0,5 L min^{-1}) utilizando el SII, [2-PrOH] = 6,5 M; pH 3, T = 25 ºC……147

Figura 3.16. Evolución temporal de la concentración normalizada de U(VI) en presencia de 2-PrOH 3 M durante los experimentos de fotólisis y FH con TiO_2 (1 g L^{-1}), SII usando un reactor de vidrio. Las líneas punteadas corresponden a las curvas obtenidas a partir de los ajustes monoexponenciales. Condiciones: GP, $[U(VI)]_0$ = 1,25 mM, N_2 (0,5 L min^{-1}), [2-PrOH] = 0 y 3 M, pH 3, T = 25 ºC……...148

Figura 3.17. Diagrama de energía del sistema fotocatalítico correspondiente al sistema de uranio a pH 0. Líneas verdes: procesos termodinámicamente posibles; líneas rojas: procesos termodinámicamente no posibles……...150

Figura 4.1. Esquema del dispositivo de irradiación utilizado para los experimentos de transformación fotoquímica y fotocatálisis heterogénea con TiO_2 nanoparticulado….167

Figura 4.2. Espectro de emisión de la lámpara provisto por el vendedor……167

Figura 4.3. Variación temporal de la concentración normalizada de U(VI) en presencia de diferentes concentraciones de AF durante experimentos de FH con TiO_2 (1 g L^{-1}) bajo N_2 usando el SI, provisto con filtro BG 12. Las líneas punteadas corresponden a las curvas obtenidas a partir de los ajustes monoexponenciales. Condiciones: AN, $[U(VI)]_0$ = 0,25 mM, [AF] = 0,01; 0,1 y 1 M; pH 3, T = 25 ºC, 300 < λ < 500 nm, $q^0_{n,p}/V$ = 1,25 $\times 10^{-5}$ einstein L seg^{-1}. En los experimentos en oscuridad y en atmósfera óxica la concentración de AF fue 0,1 M…….170

Figura 4.4. Variación temporal de la concentración normalizada de U(VI) durante experimentos de FH con TiO_2 (1 g L^{-1}) bajo N_2 en presencia de diferentes concentraciones de AF usando el SII. Las líneas punteadas corresponden a las curvas obtenidas a partir de los ajustes monoexponenciales Condiciones: QP y GP, $[U(VI)]_0$ = 0,25 mM, [AF] = 0; 0,001 y 1 M, pH 3, N_2 (0,5 L min^{-1}), T = 25 ˚C. Los datos de los experimentos realizados en ausencia de TiO_2 fueron extraídos de la Figura 2.23 del Capítulo 2……..172

Figura 4.5. Variación temporal de la concentración normalizada de U(VI) en presencia de diferentes concentraciones de AF durante experimentos de FH con TiO_2 (1 g L^{-1}) bajo N_2 (0,5 L min^{-1}) usando el SII con camisa de cuarzo. Las líneas punteadas corresponden a las curvas obtenidas a partir de los ajustes monoexponenciales, con excepción de las curvas con las concentraciones más altas de AF (0,1 y 1 M), donde las líneas estpan sólo para facilitar la visualización de los puntos experimentales. Condiciones: QAN, $[U(VI)]_0$ = 0,25 mM, [AF] = 0; 0,00025; 0,001; 0,01; 0,1 y 1 M, pH 3, N_2 (0,5 L min^{-1}), T = 25 ˚C. En los experimentos realizados en oscuridad, sin N_2 y con burbujeo de O_2, la concentración de AF fue 0,1 M……173

Figura 4.6. Espectro obtenido por TXRF de un precipitado final de un experimento de FH con AF en el SII. Condiciones: QAN, $[U(VI)]_0$ = 0,25 mM, TiO_2 (1 g L^{-1}) bajo N_2,

[AF] = 0,01 M; pH 3……..175

Figura 4.7. Espectros de la solución inicial y final de un experimento de FH en presencia de AF 1 M. Condiciones de la Fig. 4.5……..177

Figura 4.8. Evolución temporal del espectro de una solución de U(VI) (perclorato de uranilo) en presencia de AF (1 M) durante un experimento de transformación fotoquímica (en ausencia de TiO_2) bajo el espectro de emisión completo de la lámpara. Condiciones: $[U(VI)]_0$ = 1 mM, [AF] = 1 M, pH 1,86; se burbujeó N_2 antes de comenzar a irradiar y luego se tapó la celda, E^0 = 3700 μW cm^{-2}……180

Figura 4.9. Variación del espectro de una solución de U(VI) partiendo de perclorato de uranilo en presencia de AF (1 M) durante un experimento de transformación fotoquímica (ausencia de TiO_2) empleando un filtro de vidrio ($\lambda \geq 300$ nm). Condiciones: $[U(VI)]_0$ = 1 mM, [AF] = 1 M, pH 1,67; se burbujeó N_2 antes de comenzar a irradiar y luego se tapó la celda. ……181

Figura 4.10. Variación temporal del espectro de una solución de U(VI) (perclorato de uranilo) en presencia de TiO_2 nanoparticulado (0,010 M) y en ausencia de AF. Condiciones: $[U(VI)]_0$ = 1 mM, [AF] = 0 M, $[TiO_2]$ = 0,010 M, pH 1,80; se burbujeó N_2 antes de comenzar a irradiar y luego se tapó la celda. E^0 = 3700 μW cm^{-2}. Se incluye el espectro de las nanopartículas en ausencia de U(VI) y en presencia de 1 M de AF……..182

Figura 4.11. Variación temporal del espectro de una solución de U(VI) (perclorato de uranilo) en presencia de AF (1 M) durante un experimento de FH. Condiciones: $[U(VI)]_0$ = 1 mM, $[TiO_2]$ = 0,010 M, [AF] = 1 M; pH 1,27; se burbujeó N_2 antes de comenzar a irradiar y luego se tapó la celda. E^0 = 3700 μW cm^{-2}……183

Figura 4.12. Detalle del espectro de la Figura 4.11. Pueden verse los picos característicos del U(VI) (entre los 300 - 500 nm), en la muestra inicial, y las señales correspondientes a U(IV) y U(V) en la muestra final……...184

Figura 4.13. Evolución temporal de los espectros diferencia (respecto del espectro inicial). Condiciones de la Fig. 4.11……..185

Figura 4.14. Variación temporal de la absorbancia a 3860, 663 y 970 nm extraidas de la Fig. 4.13, correspondientes a U(III), U(IV) y U(V) respectivamente. Las curvas corresponden al ajuste realizado con la ecuación (4.1)…….186

Figura 4.15. Detalle del espectro final de una transformación fotoquímica (extraído de la Figura 4.9) y una FH con nanopartículas de TiO_2 (extraído de la Figura 4.12), en presencia de AF 1 M, en las mismas condiciones de las figuras mencionadas sin filtro de vidrio…….188

Lista de Tablas

Tabla 1.1. Tecnologías Avanzadas de Oxidación…….4

Tabla 1.2. Datos de los óxidos de uranio para el rango de composición $UO_{2,00} \rightarrow UO_{2,67}$……...14

Tabla 1.3. Valores permitidos de uranio en solución para aguas con distintos usos…..23

Tabla 2.1. Valores de remoción y concentración de uranio remanente en solución, detección de precipitado y U(IV) en solución para todas las condiciones experimentales de la Figura 2.9……73

Tabla 2.2. Valores de remoción y concentración de uranio remanente en solución, detección de precipitado y U(IV) en solución para todas las condiciones experimentales de la Figura 2.11……..76

Tabla 2.3. Porcentaje de remoción del ion uranilo y concentración de uranio remanente en solución después de 120 min de irradiación para todas las condiciones experimentales de la Figura 2.21, comparado con los resultados obtenidos en presencia de 2-PrOH en las mismas condiciones experimentales (Figuras 2.23 y 2.11)……...……..94

Tabla 3.1. Parámetros cinéticos obtenidos del ajuste de los datos experimentales de la Figura 3.3 con la ecuación (3.3)……127

Tabla 3.2. Porcentajes de remoción de uranio y tipo de precipitado obtenido para todas las condiciones experimentales de las Figuras 3.4, 3.5, 3.7 y 3.8…….136

Tabla 3.3. Parámetros cinéticos obtenidos del ajuste de los datos experimentales de las Figuras 3.4, 3.5, 3.7 y 3.8……..137

Tabla 3.4. Parámetros cinéticos obtenidos del ajuste de los datos experimentales de las Figuras 3.12 y 3.16……147

Tabla 4.1. Parámetros cinéticos obtenidos del ajuste de los datos experimentales de la Figura 3.3 con la ecuación (3.3)……171

Tabla 4.2. Porcentaje de uranio (VI) removido a los 120 min de reacción de los experimentos de las Figuras 4.4 y 4.5 y el tipo de precipitado obtenido……...175
Tabla 4.3. Parámetros cinéticos obtenidos del ajuste de los datos experimentales de las Figuras 4.4 y 4.5……178
Tabla 4.4. Parámetros cinéticos obtenidos a partir del ajuste de los datos de la Figura 4.14 con la ecuación (4.1)…….…….186

Lista de Abreviaturas

2-PrOH……..….2-propanol

Ac..... ……Acuoso, en solución

AF…….Ácido fórmico

BC..... Banda de conducción

BE.....*Binding-energy*, energía de unión

BV.....Banda de valencia

COT……Carbono orgánico total

E^0.....Potencial rédox estándar

E_0……..... Irradiancia

e_{BC}^-..... ……...Electrón de la banda de conducción

E_{BC}……..Potencial del e_{BC}^-

E_{BV}……..Potencial del h_{BV}^+

*E*F……..... Energía de Fermi

Eg.…….... *Band gap,* banda prohibida

FH……..... Fotocatálisis Heterogénea

FHR……..... Fotocatálisis Heterogénea Reductiva

h_{BV}^+.....Hueco de la banda de valencia

HOMO….....*Highest occupied molecular orbital*, orbital molecular ocupado más alto

HPLC……*High performance ionic chromatography*, cromatografía iónica de alto rendimiento

k……..... Constante cinética

LUMO….....*Lowest unoccupied molecular orbital*, orbital molecular no ocupado más bajo

MOD……...Materia orgánica disuelta

PAOs……..... Procesos avanzados de oxidación

PAR…….4-(2-piridilazo)resorcinol

PCC…….....Punto de carga cero

q^0n,p/*V*…….....Flujo fotónico incidente en el sistema

ROS.....*Reactive oxygen species*, especies reactivas de oxígeno

RX…….....Rayos X

s……..Estado sólido

SI……Sistema de irradiación I

SII…….Sistema de irradiación II

SC.....Semiconductor(es)

TAOs……..…Tecnologías avanzadas de oxidación

TF……...Transformación fotoquímica

U(III)……Uranio trivalente

U(IV)…….Uranio tetravalente

U(V)……Uranio pentavalente

U(VI)……Uranio hexavalente

UV.....Ultravioleta

UV-Vis.....Ultravioleta y visible

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

λ.....Longitud de onda

Lista de Publicaciones

Artículos en revistas con referato

1. **V.N. Salomone**, J.M. Meichtry, G. Schinelli, A.G. Leyva, M.I.Litter. ¨Photochemical reduction of U(VI) in aqueous solution in the presence of 2-propanol¨. J. Photochem Photobiol A Chem. 277 (2014) 19-26.

2. **V.N. Salomone**, J.M. Meichtry, A.G. Leyva, G. Zampieri, M.I. Litter. ¨New insights in the heterogeneous photocatalytic removal of U(VI) in aqueous solution in the presence of 2-propanol¨. Chem. Eng. J. En prensa.

3. M.E. Morgada, I.K. Levy, **V.N. Salomone**, S.S. Farías, G. López, M.I. Litter. "Arsenic (V) removal with nanoparticulate zerovalent iron: effect of UV light and humic acids", Catal. Today, 2008, DOI information: 10.1016/j.cattod.2008.09.038, on line.

Capítulos de libros

1. Arsenic (V) removal with zerovalent iron nanoparticles: Effect of UV light and humic acid", M.E. Morgada, I.K. Levy, **V. N. Salomone**, S.S. Farías, G. López, M.I. Litter, en: Arsenic in Geosphere and Human Diseases, J.-J. Shuh Jean, J. Bundschuh, P. Bhattacharya, Taylor and Francis Group, London, 2010, ISBN 978-0-415-57898-1, 535-537.

Artículos en elaboración

1. New insights in the heterogeneous photocatalytic removal of U(VI) in aqueous solution: effect of the presence of formic acid. **Vanesa N. Salomone**, Jorge M. Meichtry, Marta I. Litter.